

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CAMPUS CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CODIGESTÃO DA CAMA DE FRANGO E ÁGUA
RESIDUÁRIA DE ABATEDOURO DE SUÍNOS**

SIMONI SPOHR VENZON

CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL

FEVEREIRO 2017

[Digite aqui]

SIMONI SPOHR VENZON

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CODIGESTÃO DA CAMA DE FRANGO E ÁGUA
RESIDUÁRIA DE ABATEDOURO DE SUÍNOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares

Coorientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare.

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

FEVEREIRO 2017

[Digite aqui]

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Rosângela A. A. Silva – CRB 9ª/1810

Venzon, Simoni Spohr.

V58p

Produção de biogás a partir da codigestão da cama de frango e água
residuária de abatedouro de suínos / Simoni Spohr Venzon. —
Cascavel: UNIOESTE, 2017.

xiii, 87p., anexo: il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Hermínia Ferreira

Coorientador: Prof.^o Dr.^o Laercio Mantovani Frare

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Centro de
Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia

[Digite aqui]

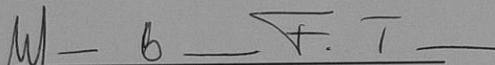
Revisora de Português, inglês e de normas de monografias: Dhandara Capitani

Data da revisão: 19/06/2017

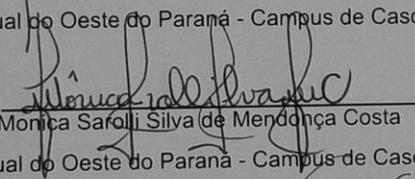
SIMONI SPOHR

Produção de Biogás a partir da Codigestão da Cama de Frango e Água Residuária de Abatedouro de Suínos

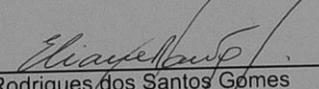
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Maria Hermínia Ferreira Tavares

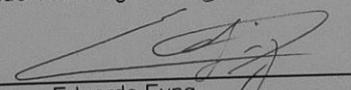
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Moníca Safóli Silva de Mendonça Costa

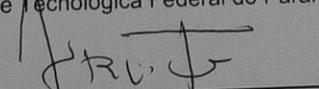
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Eliane Rodrigues dos Santos Gomes

Universidade Tecnológica Federal do Paraná


Eduardo Eyng

Universidade Tecnológica Federal do Paraná


Laercio Mantovani Frare

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Cascavel, 17 de fevereiro de 2017

BIOGRAFIA

Simoni Spohr Venzon, nascida em 1987, natural e residente em Medianeira, PR. Engenheira Química (2011), formada pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Mestre em Tecnologia de Alimentos (2013) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, graduada pelo Programa de Formação de professores – PROFOP da UTFPR com título de licenciatura em Química (2014). Técnica de Laboratório / Química da UTFPR.

Nenhum caminho é longo demais quando bons amigos nos acompanham!

(Autor desconhecido)

Dedico esta tese a um sábio e nobre homem, meu marido, Marcelo José Venzon.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fortaleza obtida em suas palavras e pela proteção divina derramada sobre uma motociclista;

Ao meu marido e também melhor amigo, Marcelo, pelo carinho, a compreensão e a paciência incondicional, e também pelas diversas horas de trabalho e de sono doadas à concretização deste estudo;

À minha mãe, mulher guerreira e forte, pelo exemplo, a educação e os ensinamentos recebidos;

À minha família: meus pais, Sandra e Roque (em memória), meus irmãos Josiane e Volnei, ao meu sogro Darci e à minha sogra Ana Maria, aos meus cunhados e concunhados Marcia, Bruno e Milton, e em especial às minhas sobrinhas Maiara, Eduarda, Letícia e Julia, que com seus sorrisos espontâneos tantas vezes me motivaram. Obrigada por me sustentarem uma vida plena e feliz e por compreenderem a minha ausência;

Aos professores Maria Hermínia Ferreira Tavares e Laercio Mantovani Frare, pela sabedoria compartilhada, pela compreensão e pela amizade;

À Bruna Bazei, pela disposição, a assiduidade, por toda a contribuição a este trabalho; ao técnico de laboratório da Unioeste Edison pela atenção e os favores prestados;

À Gisele, por permitir a coleta dos efluentes na indústria sob sua responsabilidade, e ao proprietário do aviário, Antônio A. Angheben, por fornecer o resíduo cama de frango;

Aos colegas de trabalho Pati, Thiago, Mara e Marci pelo apoio, a compreensão e as substituições; A minha chefia imediata, Paulo, pelo apoio, os rearranjos e as liberações;

Aos amigos: Lili, Talita, Paula, Sirlene, Marcolin, Viviane, Carla, Patricia, Pamela, Marta, Fernando, Fran, Marilete, Ilmo, pelos momentos de lazer, momentos de bobices, momentos de lágrimas e de sorrisos vividos;

Aos colegas de curso: Izabela, Fabio, Betzeck, Elias e Marcio pelos trabalhos em grupos, pelas caronas e desabafos compartilhados; Aos tecnólogos Solles, Roberto e Patrick, que me salvaram nos momentos de bugs em computadores e equipamentos;

Aos apaixonados por vôlei, como eu, e aos meus companheiros de violão: graças a vocês eu possuía remédio para as tensões do dia a dia e tranquilizantes para minha alma;

Ao meu bagunceiro e fiel companheiro de estudo, dia e noite, meu gatinho Mintze;

À UTFPR, Campus Medianeira, por permitir a execução dos experimentos em suas dependências e por conceder o afastamento parcial das atividades pertinentes à minha função como Técnica em Química; À UNIOESTE por disponibilizar reagentes, equipamentos e instrumentos auxiliares necessários à realização do trabalho;

Muito obrigada!

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CODIGESTÃO DA CAMA DE FRANGO E ÁGUA RESIDUÁRIA DE ABATEDOURO DE SUÍNOS

RESUMO

Junto à expansão da atividade avícola, expressivas quantidades de cama de frango são geradas todo ano, podendo chegar a 100 milhões de toneladas. Uma alternativa para a disposição deste resíduo está na sua utilização como substrato para biodigestão anaeróbia, que converte a matéria orgânica em biogás e digestato, com alto valor nutritivo e que pode ser utilizado como biofertilizante. Por ser um resíduo sólido com pouca umidade, para favorecer a digestão, atualmente são utilizadas grandes quantidades de água, a qual foi aqui substituída por outro resíduo líquido: água residuária de abatedouro e indústria de beneficiamento de suínos, evidenciando uma codigestão. A codigestão da cama de frango com efluente suíno foi realizada em um reator anaeróbio tubular horizontal com alimentação semi-contínua, operado à temperatura ambiente. Por meio da aplicação de um DCCR, a produção de biogás foi estudada em função das condições operacionais: sólidos voláteis adicionados, em concentrações que variaram de 2 a 8%, e tempo de retenção hidráulica, em intervalos de 2,95 a 17,05 dias. O efluente com baixas concentrações de nitrogênio, sólidos totais e alcalinidade, junto com as reduzidas concentrações de Ca, K, Zn e ausência de Cu, pode ser utilizado em codigestão com a cama de frango, conferindo umidade e a neutralização da toxicidade de compostos inibitórios. A produção de biogás em todos os biodigestores começou ainda no primeiro dia de operação e estabilizou logo após o período de adaptação (100 h), devido à boa qualidade do inóculo, que havia sido previamente aclimatado. A taxa de produção de biogás variou de 73,69 a 295,26 dm³.kgSVal⁻¹. Um aumento na taxa de produção de biogás pode ser conseguido com elevados tempos de retenção hidráulica e com uma menor concentração de sólidos voláteis adicionados ao biodigestor. A maior taxa de produção de biogás, com 48% de metano, foi obtida em um reator alimentado com 2,87% de sólidos voláteis e tempo de retenção hidráulica de 15 dias, rendendo um potencial energético de 0,034 MJ.dia⁻¹. O modelo estatístico obtido conseguiu explicar em 90% os dados experimentais e pode ser utilizado na previsão da produção de biogás a partir da codigestão com cama de frango e água residuária de abatedouro e indústria de beneficiamento de suínos. Mesmo com a alta alcalinidade proveniente do resíduo cama de frango, esta não foi suficiente para tamponar o acúmulo de ácidos voláteis, ocorrendo a queda do pH. Em todos os reatores, a razão C:N nos substratos permaneceu em torno de 32,04±0,01 e não houve aumento do pH, indicando que não houve inibição por amônia. Em todos os reatores houve redução da carga orgânica e de nitrogênio. Ainda com alta carga orgânica e na presença de nutrientes das plantas e do solo, como S, Ca, Mg e pequenas quantidades de metais pesados, os digestatos podem ser utilizados como fertilizante com benefícios econômicos e ecológicos.

PALAVRAS-CHAVE: Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR; Reator semi-contínuo; Tempo de Retenção.

OPTIMIZATION OF BIOGAS PRODUCTION FROM CO-DIGESTION OF POULTRY LITTER AND SWINE WASTEWATER

ABSTRACT

Along with the expansion of poultry activity, expressive amounts of poultry litter are generated every year, reaching 100 million tons. An alternative for the disposal of this residue is its use as a substrate for anaerobic biodigestion, which converts organic matter into biogas and digestate, with high nutritive value that can be used as biofertilizer. Because it is a solid residue with low humidity, to facilitate digestion, currently, large amounts of potable water are used. In this study, potable water was replaced by another liquid residue, swine wastewater, highlighting a co-digestion. Co-digestion of the poultry litter with the swine effluent was performed in a horizontal tubular anaerobic reactor with semi-continuous feed, operated at room temperature. By means of the application of a central rotational compound design, the biogas production was studied according to the operational parameters: volatile solids fed, in concentrations ranging from 2 to 8%, and hydraulic retention time, in intervals of 2.95 to 17.05 days. The effluent with low concentrations of nitrogen, total solids and alkalinity together with the reduced concentrations of Ca, K, Zn and absence of Cu can be used in co-digestion with the chicken litter, imparting humidity and neutralizing the toxicity of inhibitory compounds. Biogas production in all biodigesters started on the first day of operation and stabilized soon after the adaptation period (100 h), due to the good quality of the inoculum that had previously been acclimatized. The biogas production rate ranged from 73.69 to 295.26 dm³.kgSV_{ai}⁻¹. An increase in biogas production rate can be achieved with high periods of hydraulic retention and with a lower concentration of volatile solids fed to the digester. The highest biogas production rate, with 48% methane, was obtained in a reactor fed with 2.87% volatile solids and hydraulic retention time of 15 days, yielding an energy potential of 0.034 MJ.day⁻¹. The obtained statistical model was able to explain in 90% the experimental data and can be used in the prediction of the biogas production from co-digestion with poultry litter and swine wastewater. Even with the high alkalinity from the poultry litter, it was not enough to buffer the accumulation of volatile acids, occurring decrease in pH. In all reactors the carbon: nitrogen ratio in the substrates remained around 32.04±0.01 and there was no increase in pH, indicating no inhibition by ammonia. In all the reactors there was reduction of organic and nitrogen loads. Even with high organic load and in the presence of plant and soil nutrients, the digestates can be used as fertilizer with economic and ecological benefits.

KEY-WORDS: Retention Time; Central Rotational Compound Design – CRCD; Semi-continuous Reactor;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Avicultura e a geração de resíduos	3
3.1.1 Cama de frango	4
3.2 Biodigestão anaeróbia da CF	6
3.2.1 Equilíbrio na BA	9
3.2.2 Microbiologia da BA	10
3.2.3 Parâmetros chave do processo	11
3.2.3.1 Temperatura.....	11
3.2.3.2 pH	11
3.2.3.3 Umidade	12
3.2.3.4 Alcalinidade	12
3.2.3.5 Amônia	13
3.2.3.6 Razão C:N.....	14
3.2.3.7 Macronutrientes, micronutrientes e compostos tóxicos.....	14
3.2.3.8 Tempo de retenção hidráulica.....	16
3.2.3.9 Carga orgânica	16
3.2.4 Biodigestores.....	17
3.2.5 Codigestão.....	18
3.3 Biogás	19
3.3.1 Histórico, Cronologia e Tendências.....	19
3.3.2 Características gerais do biogás	20
3.3.3 Cromatografia gasosa.....	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Local do experimento	25
4.2 Matérias-primas.....	25
4.2.1 Inóculo.....	25
4.2.2 Cama de frango	25
4.2.3 Água residuária de indústria de abatedouro e beneficiamento de carne suína.....	26
4.3 Delineamento experimental.....	26
4.4 Análises estatísticas	28

4.5 Módulo experimental	28
4.6 Rotina experimental	29
4.6.1 Preparo do substrato	32
4.6.2 Aclimatação	33
4.6.3 Inoculação	33
4.6.4 Adaptação	33
4.6.5 Alimentação semi-contínua	34
4.6.6 Biogás	34
4.6.7 Digestato	35
4.7 Análises físico-químicas	36
4.7.1 Análises físico-químicas gerais	36
4.7.2 Cromatografia Gasosa	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização da matéria-prima	40
5.2 Desempenho, estabilidade e monitoramento dos biodigestores	46
5.3 Qualidade do biogás	52
5.4 Delineamento experimental e análise estatística	55
5.5 Caracterização do digestato	61
6 CONCLUSÕES	67
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
8 REFERÊNCIAS	69
9.1 Gráficos: Taxa de produção de Biogás em função do tempo.....	79
9.2 Cromatogramas.....	85
9.3 Figuras: Gasômetros no início do processo.....	86
9.4 Fluxograma da estação de tratamento de efluentes.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Produção de cabeças de frangos no ano de 2014	3
Tabela 2 Características da cama de frango.....	4
Tabela 3 Concentrações estimuladoras e inibitórias de metais no processo de biodigestão anaeróbia.....	15
Tabela 4 Produção de biogás a partir da codigestão com resíduos da avicultura	18
Tabela 5 Metodologias empregadas na análise de composição do biogás por cromatografia gasosa.....	24
Tabela 6 Fatores e seus níveis para o estudo da superfície de resposta para geração de biogás a partir da codigestão anaeróbia de cama de frango e efluente de suíno	27
Tabela 7 Matriz experimental do delineamento composto central rotacional (DCCR) para estudo da superfície de resposta de cinco níveis-cinco fatores para geração de biogás a partir cama de frango e efluentes de suíno	27
Tabela 8 Alimentação dos biodigestores na fase de adaptação.....	34
Tabela 9 Massa de substratos adicionados aos biodigestores nos horários de abastecimento	34
Tabela 10 Descrição resumida dos métodos físico-químicos utilizados na caracterização das matérias-primas e no monitoramento dos biodigestores	37
Tabela 11 Caracterização físico-química do IN.....	40
Tabela 12 Macronutrientes do IN.....	40
Tabela 13 Micronutrientes do IN	41
Tabela 14 Análise granulométrica da cama de frango (CF)	41
Tabela 15 Caracterização físico-química da CF.....	42
Tabela 16 Macronutrientes da CF.....	42
Tabela 17 Micronutrientes da CF	42
Tabela 18 Caracterização físico-química do ES.....	45
Tabela 19 Macronutrientes do ES.....	45
Tabela 20 Micronutrientes do ES.....	45
Tabela 21 Análise descritiva dos dados de geração de biogás a partir da codigestão da CF com ES.....	49
Tabela 22 Acúmulo/ Redução da Carga Orgânica e de Nitrogênio no processo de codigestão da CF com ES	53
Tabela 23 Concentração de metano, gás carbônico e gás sulfídrico no biogás	53
Tabela 24 Taxa de produção de biogás obtida como variável resposta aos tratamentos do DCCR	55
Tabela 25 Coeficientes de regressão para a resposta taxa de produção de biogás.....	56
Tabela 26 Coeficientes de regressão reparametrizado para a resposta taxa de produção de biogás.....	56
Tabela 27 ANOVA para produção de biogás gerada a partir da CF e ES	57
Tabela 28 Valores de produção de biogás experimentais, previstos pelo modelo e desvios para o DCCR	59
Tabela 29 Caracterização físico-química dos digestatos	61
Tabela 30 Macronutrientes e Micronutrientes dos digestatos.....	62
Tabela 31 Proporções de N:P:K dos digestatos da codigestão da CF e ES.....	64
Tabela 32 Redução/Acúmulo de macro e micronutrientes no processo de codigestão da CF e ES.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Etapas da biodigestão anaeróbia da cama de frango	9
Figura 2 Coleta e armazenamento da cama de frango: (a) Aviário; (b) CF in natura; (c) Armazenamento da CF.....	26
Figura 3 Ilustração do sistema de produção e coleta de biogás.....	28
Figura 4 (a) Sistema de tratamento, (b) reatores, (c) gasômetro, (d) manômetro.....	29
Figura 5 Esquema geral de condução do experimento	31
Figura 6 Curva de calibração do CH ₄	38
Figura 7 Curva de calibração do CO ₂	39
Figura 8 Curva de calibração do H ₂ S.....	39
Figura 9 (a) Produção de Biogás nos reatores 1 a 6; (b) Produção de biogás nos reatores 7 a 11	47
Figura 10 Monitoramento do pH durante a codigestão da CF e ES.	49
Figura 11 Monitoramentos: (a) Relação $AI.AP^{-1}$ versus Tempo, (b) Relação $AV.AT^{-1}$ versus Tempo	51
Figura 12 Gráfico: Diagnósticos residuais do modelo: (a) Gráfico resíduos vs. ensaios.....	58
Figura 13 Gráfico: Valores preditos vs. Valores observados de geração de biogás a partir da CF com ES.	58
Figura 14 (a-b) Superfície de resposta da otimização do DCCR e suas curvas de contorno para a produção de biogás a partir da CF e ES.	60
Figura 15 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 1. ..	79
Figura 16 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 2. ..	79
Figura 17 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 3. ..	80
Figura 18 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 4. ..	80
Figura 19 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 5. ..	81
Figura 20 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 6. ..	81
Figura 21 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 7. ..	82
Figura 22 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 8. ..	82
Figura 23 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 9. ..	83
Figura 24 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 10..	83
Figura 25 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 11..	84
Figura 26 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 12..	84
Figura 27 Cromatogramas referentes a análise em duplicata de Biogás obtido no reator 7.	85
Figura 28 Gasômetros no início da operação e/ou quando zerados.	86
Figura 29 Gasômetros com 36h de operação, quando todos os reatores estavam sendo adaptados, ou seja, todos adicionados com SV 2%.....	86
Figura 30 Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de abatedouro e beneficiamento de carne suína.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

μ Média
AGV Ácido Graxo Volátil
AI Alcalinidade Intermediária
AP Alcalinidade Parcial ou Alcalinidade bicarbonato
AT Alcalinidade Total
AV Alcalinidade dos Ácidos Voláteis
BA Biodigestão Anaeróbia
CF Cama de frango
CG Cromatografia Gasosa
CO Carga Orgânica
Corg Carbono Orgânico
CV Coeficiente de variação
DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO Demanda Química de Oxigênio
DP Desvio Padrão
ES Efluente de indústria de beneficiamento de carne Suína
FID Detector de Ionização de Chamas
IN Inóculo
Nam Nitrogênio Amoniacal
NTK Nitrogênio Total Kjeldahl
SF Sólidos Fixos
SSF Sólidos Suspensos Fixos
SST Sólidos Suspensos Totais
SSV Sólidos Suspensos Voláteis
ST Sólidos Totais
SV Sólidos Voláteis
SV_{ad} Sólidos Voláteis Alimentados
T Temperatura
TCD Detector de Condutividade Térmica
TRH Tempo de Retenção Hidráulica

1 INTRODUÇÃO

A produção de biogás a partir de resíduos da avicultura vem sendo realizada desde a década de 70. Desde então, os elevados níveis de amônia e nitrogênio orgânico e a alta concentração de lignocelulose, associados ao fato de tratar-se de um resíduo sólido com baixa umidade, representam um desafio para a biodigestão anaeróbia com cama de frango.

Pesquisas no intuito de melhorar a biodigestão com cama de frango incluem: redução dos níveis de amoníaco, aumento da hidrólise através de pré-tratamento termoquímico e bioaugmentação, processos de digestão em multi-estágios e codigestão. A codigestão consiste na mistura de dois ou mais resíduos a fim de criar um substrato balanceado para a biodigestão.

A codigestão da cama de frango com outros resíduos vem ganhando destaque devido a uma maior preocupação com a sustentabilidade. Condicionada a utilizar recursos sem custos extras e sem comprometer os recursos naturais das gerações futuras, a água, utilizada para dissolução da alta carga orgânica, diluição de substâncias tóxicas e aumento da umidade da cama, vem sendo substituído por outros resíduos líquidos. Processos de codigestão dos resíduos de aves com lodo de esgoto, dejetos suínos, cascas de frutas, efluentes da indústria de azeite e de vinho, óleo de microalgas e glicerol já foram testados.

Neste trabalho foi estudada a codigestão da cama de aviário com água residuária da indústria de abatedouro e beneficiamento de suínos, com o objetivo de otimizar a produção de biogás em função das condições operacionais do processo, por meio da aplicação de um Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a produção de biogás a partir da codigestão da cama de frango com água residuária de indústria de abatedouro e beneficiamento suíno em um reator anaeróbio com alimentação semi-contínua, operado à temperatura ambiente.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os substratos: cama de frango (CF) e água residuária de indústria de beneficiamento suíno (ES);
- Estudar e avaliar o potencial de produção de biogás a partir da codigestão da CF com ES;
- Otimizar a produção de biogás em função das condições operacionais tempo de retenção hidráulica (TRH) e sólidos voláteis adicionados (SV_{ad}) por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR;
- Monitorar o processo de codigestão por meio do acompanhamento da alcalinidade do meio, do pH e do conteúdo de ácidos graxos voláteis;
- Avaliar a qualidade do biogás;
- Caracterizar o digestato obtido da codigestão;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Avicultura e a geração de resíduos

A avicultura é uma atividade agrícola que reúne tecnologia de ponta, eficiência na produção e diversificação no consumo. Com destaque para criação de frangos, é um dos ramos da indústria agrícola em expansão em todo o mundo, explicada pela incorporação dos consumidores de produtos de menor custo, comparado com a carne bovina e suína.

No mundo todo estima-se uma produção pouco maior que 21 bilhões de cabeças de frango, sendo que o Brasil aparece no ranking dos cinco maiores produtores (Tabela 1) (FAOSTAT, 2017), e foi consolidado como segundo maior produtor de carne de frango do mundo, com uma produção de 13,146 milhões de toneladas em 2015 (GLOBO RURAL, 2016).

Tabela 1 Produção de cabeças de frangos no ano de 2014

País	Produção (10 ³ cabeças)
China	4.539.500,00
Estados Unidos	1.982.900,00
Indonésia	1.923.068,00
Brasil	1.331.054,00
Irã	930.000,00

Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2017).

Atualmente a exploração avícola tem se caracterizado pela produção de frango de corte cada vez mais precoce, com alta densidade de confinamento, gerando expressivas quantidades de resíduos concentrados num mesmo lugar (LYNCH et al., 2013). A quantidade de CF produzida é influenciada por fatores como: número de lotes criados na mesma cama, tipo e quantidade de material de cama que é utilizado, idade de abate dos animais, densidade de confinamento, tipo de alimento dos frangos e umidade do material absorvente, não podendo ser bem definida ao certo.

Nos EUA, a avicultura gerou mais de 10 milhões de toneladas de resíduo no ano de 2010 (SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013), a partir da produção de $1,956 \times 10^9$ de cabeças de frangos (FAOSTAT, 2010), equivalente à geração aproximada de 5,11 kg de CF por cabeça de frango. Índices menores são relatados por Lynch et al. (2013), que calculam 1,4 kg de CF por ave.

Extrapolando estes dados, a nível mundial, haveria uma geração acima de 30-100 milhões de toneladas do resíduo por ano. Somente no Brasil foram gerados perto de 3 milhões de toneladas de CF no ano de 2014, de acordo com as estimativas de Santos e Lucas Jr. (2003), que apontam uma geração de 2,19 kg de CF por frango de corte.

Apesar das incertezas associadas, o volume produzido é bastante alto e questões significativas são levantadas em relação à gestão destes resíduos para minimizar seus impactos ambientais.

3.1.1 Cama de frango

Os resíduos provenientes de aviários de frango de corte incluem uma mistura de esterco, material da cama (casca de arroz, casca de amendoim, serragem de madeira, palha, etc), resíduos da alimentação e penas.

Estes resíduos, denominados como “cama de frango” são constituídos na forma de macromoléculas orgânicas complexas: 24,46% de carboidratos insolúveis (lignocelulose), 5,82% de carboidratos solúveis (sacarose, frutanos, frutose, glucose e lactose), 28,44% de proteínas, 2,70% de lipídeos e 1,49% de amido (SHARMA, ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013). São compostos predominantemente por água e carbono (C), com altas quantidades de nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e traços de elementos como cloro (Cl), cálcio (Ca), magnésio (Mg), Sódio (Na), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Arsênio (Ar) (KELLEHER et al., 2002, GANGAGNI RAO et al., 2011).

As características físico-químicas do resíduo variam conforme o material de cama, a alimentação das aves e o número de lotes criados sobre o resíduo. Zwieten et al. (2013) publicaram a caracterização da cama de frango, conforme resumo na Tabela 2.

Tabela 2 Características da cama de frango

Grandeza	Valor
Carbono (%)	37
Nitrogênio (%)	3,1
Fósforo (%)	1,8
Potássio (%)	1,7
Enxofre (%)	0,66
Valor calorífico (MJ.kg ⁻¹)	17,4
Ph	6,7
Al (%)	0,07
As (mg.kg ⁻¹)	<5
B(mg.kg ⁻¹)	27
Ca (%)	2,6
Cd(mg.kg ⁻¹)	<0,3
Co(mg.kg ⁻¹)	2
Cr(mg.kg ⁻¹)	14
Cu(mg.kg ⁻¹)	160
Fe(%)	0,18
Mg (%)	0,64
Mn(mg.kg ⁻¹)	540
Mo(mg.kg ⁻¹)	5,2
Na (%)	0,4
Ni(mg.kg ⁻¹)	8,2
Pb(mg.kg ⁻¹)	1,9
Se(mg.kg ⁻¹)	<4
Zn(mg.kg ⁻¹)	680

Fonte: Zwieten et al. (2013)

Aires (2009) caracterizou CF a partir de 4 lotes de criação de frango de corte e material de cama casca de amendoim, que apresentou 6,49% N, 1,8% P, 2,76% K, 2,84% Ca, 0,61% Mg, 0,85% Na, 0,14% Fe, 597,89 mg.kg⁻¹ Cu, 383,82 mg.kg⁻¹ Mn e 532,56 mg.kg⁻¹ Zn.

Costa et al. (2012), ao estudarem a hidrólise e produção de metano da cama de frango, realizaram a caracterização do resíduo, que teve $77 \pm 1,3\%$ de sólidos totais (ST) sendo $70 \pm 1,5\%$ de sólidos voláteis (SV), demanda química de oxigênio (DQO) de 915 ± 67 g DQO.kg_{resíduo}⁻¹ e nitrogênio total kjeldahl (NTK) de 21 ± 1 gN.kg_{resíduo}⁻¹ (DQO.N⁻¹ = 44).

Por ter um valor nutritivo elevado, a CF é muito utilizada como fertilizante orgânico (LYNCH et al., 2013). No entanto, o excesso de aplicação do dejetos, geralmente produzido em quantidades maiores que as necessidades das culturas locais e pastagens próximas, pode levar a eutrofização dos corpos d'água, lixiviação de nitratos, elevação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), toxicidade por amônia, propagação de patógenos, produção de substâncias fitotóxicas, poluição do ar e emissão de gases de efeito estufa e perturbações (por exemplo, moscas e odores), que causam impactos ao meio ambiente e nas saúdes humana e animal (KELLEHER et al., 2002).

Uma alternativa para a disposição do resíduo, ambientalmente aceitável e com benefícios financeiros potenciais, pode estar na utilização como substrato para a digestão anaeróbia, compostagem e combustão direta (BILLEN et al., 2015, ZWIETEN et al., 2013), que pode também proporcionar fertilizantes mais estáveis como um subproduto.

Compostagem é um processo biológico aeróbio que degrada matéria orgânica por meio de um consórcio de microrganismos (LIN et al., 2014). Tem como desvantagem a perda de nitrogênio e outros nutrientes (BERNAL; ALBURQUERQUE; MORAL, 2009), o custo de equipamentos e mão de obra, odor desagradável e exigência de disponibilidade de terra. A aeração, conteúdo de ST e razão C:N são fatores que afetam o desempenho do processo de compostagem. Conteúdos de ST na gama de 30-40% (60-70% de teor de umidade) oferecem atividades máximas microbianas (LIANG et al., 2003), enquanto a relação C:N para a compostagem ótima é de 26-35 (FOGARTY; TUOVINEN, 1991).

A combustão direta consiste na incineração a temperaturas elevadas (acima de 750 °C), em sistemas de queima em massa, de larga escala, ou de menor escala como leitos fluidizados, ciclones, forno rotativo, incineração líquida/gasosa (KELLEHER et al., 2002). Parâmetros como temperatura de combustão, mistura de ar e teor de umidade devem estar dentro das especificações ideais para o bom funcionamento de uma instalação de combustão e variam de acordo com o projeto de combustão. Billen et al. (2014), ao estudarem a queima direta da cama de frango em leito fluidizado, destacaram vantagens e desvantagens: Entre as vantagens: eliminação de patógenos, retenção de fósforo e potássio nas cinzas (resíduo final da combustão), podendo ser utilizada como fertilizante, as cinzas tem menor impacto sobre a eutrofização e acidificação da terra por NH₃. Entre as

desvantagens: alta umidade da cama de frango, a alta concentração de P e K nas cinzas é responsável por aglomeração no leito e incrustação das tubulações da caldeira; emissão de N_2O , que é um gás de efeito estufa de alto impacto no aquecimento global, em que 298 kg de CO_2 equivalem a 1 kg de N_2O ; as concentrações de nutrientes principais do fertilizante, N, P e K devem ser corrigidas. O poder calorífico da cama de frango é de aproximadamente $13,5 MJ.kg^{-1}$ (KELLEHER et al., 2002), enquanto que do esterco de galinha está entre 6 e $8 MJ.kg^{-1}$ (BILLEN et al., 2014).

A biodigestão anaeróbia da CF converte a matéria orgânica biodegradável em biogás (energia renovável), e seu resíduo (digestato), ainda com alto valor nutritivo, é utilizado como biofertilizante. Alguns estudos relatam a utilização da cama de frango como substrato para biodigestão anaeróbia (GANGAGNI RAO et al., 2011; SINGH et al., 2011; RIVERA-SALVADOR et al., 2014) e reportam como um processo benéfico, viável e vantajoso no tratamento dos resíduos de aves (SAKAR; YETILMEZSOY; KOCAK-ENTURK, 2009).

Entre os principais desafios para a digestão da CF estão os níveis elevados de amônia e nitrogênio orgânico e a alta concentração de lignocelulose (ABOUELENIEN et al., 2014; BOROWSKI; WEATHERLEY, 2013; KELLEHER et al., 2002; MOSIER et al., 2005b). Pesquisas recentes para melhorar a digestão dos resíduos de aves incluem a redução dos níveis de amoníaco (ABOUELENIEN et al., 2010), o aumento da hidrólise por meio de pré-tratamento termoquímico e bioaugmentação (COSTA et al., 2012), digestão de multi-estágio (RAO et al., 2011), e codigestão com outros resíduos (GÜNGÖR-DEMIRCI; DEMIRER, 2004; SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013; BOROWSKI; WEATHERLEY, 2013; BOROWSKI; DOMANSKI; WEATHERLEY, 2014; KHOUFI; LOUHICHI; SAYADI, 2015; DAHUNSI et al., 2016).

A codigestão vem ganhando destaque devido a uma maior preocupação com a sustentabilidade. Condicionada a utilizar recursos sem custos extras e sem comprometer os recursos naturais das gerações futuras, a utilização de água para diluição de compostos de alta concentração da cama, para separação das frações sólido-líquido no intuito de facilitar a biodigestão anaeróbia (BA) e para o aumento da umidade da CF vem sendo substituída por outros resíduos líquidos.

3.2 Biodigestão anaeróbia da CF

A BA consiste em complexas reações bioquímicas, realizadas por meio de um consórcio de microrganismos, em ambientes isentos de oxigênio livre, nos quais a matéria orgânica é convertida em metano e gás carbônico (biogás) (BORZANI et al., 2001).

O processo global de conversão da matéria orgânica complexa em CH₄ e CO₂ pode ser dividido em quatro passos: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (MOLINO et al., 2013).

No processo de hidrólise, macromoléculas como carboidratos (lignoceluloses, sacarose, frutanos, frutose, glucose, lactose, amido), proteínas e lipídeos são convertidos em moléculas mais simples (menores) e substratos orgânicos solúveis (por exemplo, açúcares monoméricos, aminoácidos e ácidos graxos) que podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas (KOTHARI et al., 2014), sendo realizada por meio da ação de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias acidogênicas (KOTHARI et al., 2014). As reações (1 e 2) químicas da hidrólise dos carboidratos (MADIGAN et al., 2009) e dos lipídeos, de forma simplificada, podem ser escritas como:

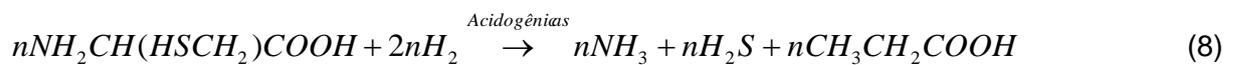
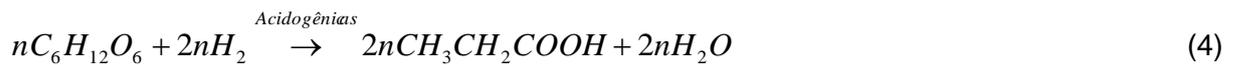
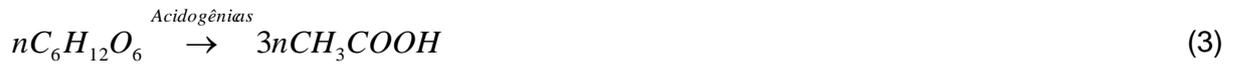


Onde R é um radical orgânico.

Para os resíduos sólidos, a hidrólise é passo limitante da velocidade da BA, uma vez que a enzima deve ser primeiramente adsorvida sobre a superfície do substrato sólido para então realizar a conversão (VEEKEN; HAMELERS, 1999; COELHO; DROSTE; KENNEDY, 2011). Tratando-se da CF composta por maravalha, a forte associação covalente que existe entre os três componentes da lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina) dificulta a utilização desses materiais como matérias-primas para processos biotecnológicos, sendo até desconsiderada como matéria-prima para biodigestão devido a seu aspecto lenhoso (KOTHARI et al., 2014). Portanto, o pré-tratamento é indicado para a utilização dos hidratos de carbono de biomassa lignocelulósica (MISHIMA et al., 2016), que incluem: diluição ácida (SCHELL et al., 2003; MOSIER et al., 2005a), explosão a vapor (CHANDRA et al., 2007), hidrólise enzimática específica (QUINTERO et al., 2012) tratamento à base alcalina com cal (CHANDRA et al., 2007; CHANG; NAGWANI; HOLTZAPPLE, 1998) e amônia (CHANDRA et al., 2007). A principal finalidade do pré-tratamento consiste em remover ou diminuir a cristalinidade da celulose e aumentar a área de superfície de ação microbiana. A redução de tamanho de matéria-prima por moagem ou trituração é uma tecnologia de energia intensiva e dispendiosa.

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples de baixo peso molecular, os quais são excretados pelas células. Os compostos produzidos são ácidos graxos voláteis (AGVs) (ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico)

juntamente com a geração de bioprodutos (alcoóis, gás carbônico, água, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio) (KOTHARI et al., 2014; ZHANG et al., 2014), conforme mostrado nas reações 3 a 8, respectivamente. A amônia e sulfeto de hidrogênio são produzidos pela catálise enzimática dos aminoácidos, dos quais consideram-se a cisteína e a metionina que contêm enxofre, sendo realizada por bactérias fermentativas acidogênicas (KOTHARI et al., 2014).

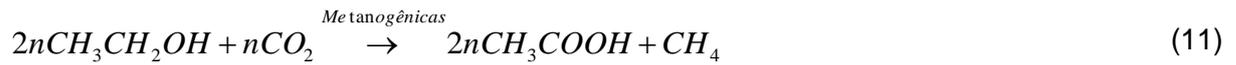


As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas, sendo estes os acetatos (ácidos graxos de cadeia curta C1-C6, sendo o mais simples o ácido acético), H e CO₂ (KOTHARI et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Entre as reações envolvidas nesta fase temos a reação 9:



O CH₄ pode ser gerado em duas vias metabólicas, a principal pela fermentação do acetato para CH₄ e CO₂ por metanogênicas acetoclásticas e pela utilização de CO₂ (fonte de carbono) e de hidrogênio (agente redutor) por metanogênicas hidrogenotróficas, como determinado nas reações 10 a 12 (IZUME et al., 2010; APPELS et al., 2011; MADIGAN et al., 2009).





Na Figura 1 propõe-se um esquema resumido das etapas da BA para a cama de frango. A eficiência da degradação anaeróbia depende de um metabolismo coordenado entre a formação e o consumo de acetato pelas bactérias envolvidas no processo e envolve aspectos básicos fundamentais.

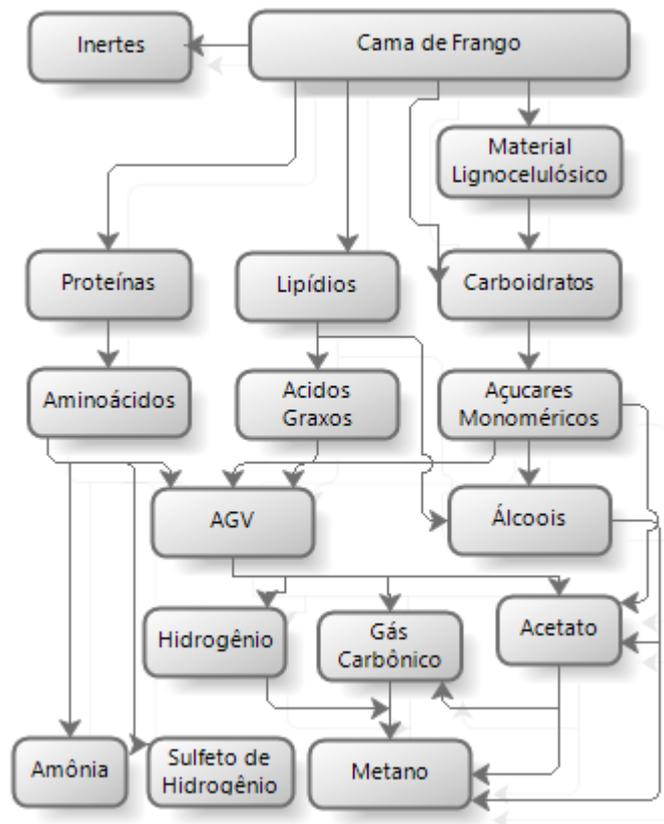


Figura 1 Etapas da biodigestão anaeróbia da cama de frango

3.2.1 Equilíbrio na BA

O equilíbrio ecológico entre os tipos e espécies de microrganismos anaeróbios é de fundamental importância para a eficiência do sistema de tratamento. Para a avaliação desse equilíbrio ecológico utiliza-se com frequência o parâmetro AGV.

Os AGVs são formados durante a degradação anaeróbia e convertidos em metano, por bactérias metanogênicas, tão rapidamente quanto são formados. Neste processo, a alcalinidade do meio neutraliza estes ácidos, o pH é mantido numa faixa favorável e o sistema considerado em equilíbrio. Quando o sistema está em desequilíbrio, devido à baixa

densidade celular de metanogênicas e/ou condições ambientais desfavoráveis, a alcalinidade é consumida rapidamente pelo acúmulo de ácidos e acontece a queda do pH.

A acidificação do meio acontece de duas formas: pela dissociação do ácido carbônico formando íons H^+ (CHERNICHARO, 1997), no qual a presença de ácido carbônico é diretamente proporcional a pressão parcial do gás carbônico, e pela acumulação de ácidos voláteis, formados pela degradação da matéria orgânica.

3.2.2 Microbiologia da BA

A bioconversão de matéria orgânica por microrganismos se realiza por meio de uma série de reações bioquímicas, com a participação de uma classe de catalisadores biológicos chamadas enzimas.

As bactérias são o grupo mais importante na decomposição do resíduo, sendo classificadas como heterotróficas (que utilizam matéria orgânica como fonte de energia e carbono para a síntese) e anaeróbias (que não utilizam o oxigênio livre) (LIU, 2007). Podem ser divididos em três importantes grupos de bactérias, com comportamentos fisiológicos distintos:

- Bactérias acidogênicas, a exemplo das espécies *Clostridium*, *Porphyromonas*, *Fusobacterium*, e *Bacteroids*, produzem enzimas extracelulares como celulase, xilanase, amilase, lipase, e proteolíticas responsáveis pela hidrólise de polímeros em monômeros, e estes em acetato, H_2 , CO_2 , AGVs, aminoácidos, etc (DAHUNSI et al., 2016; KOTHARI et al., 2014; CHERNICHARO, 1997). Possuem crescimento rápido com tempo de duplicação de aproximadamente 30 min (KOTHARI et al., 2014);

- Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, o qual converte os produtos gerados pelo primeiro grupo em acetato, H_2 e CO_2 . Crescem lentamente, com tempo de duplicação de 1,5 a 4 dias (KOTHARI et al., 2014);

- Bactérias metanogênicas. Podem ser metanogênicas acetoclásticas dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (*Methanotrix*), que utilizam o acetato, transformando-o em CH_4 e CO_2 , ou metanogênicas hidrogenotróficas, frequentemente dos gêneros *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*, que produzem CH_4 , por meio de redução do CO_2 (CHERNICHARO, 1997). Também possuem crescimento lento com tempo de duplicação de 2 a 4 dias (KOTHARI et al., 2014)

Os microrganismos envolvem uma potencial habilidade para conseguir quase todas as conversões de substratos orgânicos aquossolúveis e manter a eficiência do processo, desde que em quantidade suficiente de microrganismos e condições ambientais favoráveis. A expressão máxima do crescimento microbiano é dependente do transporte dos nutrientes necessários, fontes de carbono, nitrogênio, vitaminas e sais minerais, que se transferem à

célula, e de parâmetros ambientais, como temperatura (T) e pH, que devem ser mantidos no valor ótimo (BORZANI et al., 2001).

3.2.3 Parâmetros chave do processo

A BA é particularmente suscetível a um controle rigoroso das condições ambientais, uma vez que o processo requer a interação das bactérias fermentativas e metanogênicas, sendo as últimas mais vulneráveis a mudanças e as que governam as faixas apropriadas dos parâmetros chave, como T, AGVs, pH, amônia, nutrientes, elementos traços e outros.

3.2.3.1 Temperatura

As bactérias anaeróbicas podem crescer em diferentes faixas de temperatura: psicrófila (abaixo de 25 °C), mesófila (25-45 °C) e termófila (45-70 °C) (AL SEADI et al., 2008), mas não possuem meios de controlar sua temperatura interna.

Digestores que operam em altas temperaturas favorecem a solubilização dos compostos da CF durante a hidrólise (COSTA et al., 2012), porém resultam em menor rendimento de biogás devido à produção de gases voláteis, tais como amônia, que suprime a atividade metanogênica (KHALID et al., 2011). Sendo assim, biodigestores mesofílicos, além de serem mais populares por questões técnicas e econômicas, são os mais indicados para a biodigestão da CF que tende a sofrer naturalmente com inibição por amônia.

As alterações de temperatura devem ser inferiores a 0,6 °C.dia⁻¹ para manter a digestão estável. Quando excedem 1 °C.dia⁻¹ falhas no processo podem ser obtidas (APPELS et al., 2011).

3.2.3.2 pH

As bactérias anaeróbias envolvidas no processo necessitam de taxas de pH diferentes para seu crescimento. Um intervalo de pH de 4,0 a 8,5 é suportado pelas bactérias fermentativas (ZHANG et al., 2014), enquanto que as bactérias metanogênicas trabalham de forma eficaz entre a faixa de pH 6,5-8,2 com um pH ótimo de 7,0 (YANG; OKOS, 1987; LEE et al., 2009).

O pH afeta diretamente a atividade das enzimas e bactérias e indiretamente a toxicidade de alguns compostos (NH₃, H₂S, biodisponibilidade dos metais). A biodisponibilidade dos metais varia em função do pH e dos teores de C, onde a forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando na forma de cátion ou ligado a cadeias carbônicas (BAIRD, 2002).

Altos valores de pH se dão pela presença de amônia, originalmente presente na CF ou produzida pela degradação das proteínas, enquanto que a acidificação ocorre devido ao

acúmulo de AGVs e pela dissolução do CO₂ (AL SEADI et al., 2008). A estabilidade do processo depende da capacidade tampão do meio, a qual, quando excedida, provoca mudanças drásticas e rápidas no pH, inibindo completamente o processo de BA. Por esta razão, o pH não é recomendado como único parâmetro de monitoramento do processo (AL SEADI et al., 2008).

3.2.3.3 Umidade

Matérias-primas sólidas, como a CF, são pouco utilizadas para a BA devido ao baixo índice de umidade, que prejudica a transferência de massa dentro do reator.

O transporte de massa é governado por dois mecanismos principais: a difusão, fortemente relacionada com a porosidade e a viscosidade do meio (isto é, com o teor de umidade), e a convecção, relacionada com a eficiência de mistura, ambos com papéis cruciais para uma boa operação de BA (ABBASSI-GUENDOZ et al., 2012; BOLLON, 2012), que incluem: transporte de substratos solúveis e metabolitos (gases dissolvidos, AGVs, etc.), promoção do contato entre os microrganismos e a matéria orgânica sólida, também para evitar a sedimentação (ou a formação de uma camada flutuante) de partículas sólidas com densidades diferentes do que o meio digerido.

3.2.3.4 Alcalinidade

A alcalinidade tem a capacidade em neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH na eventualidade de acumulação de AGV. Pode ser do tipo alcalinidade bicarbonato (alcalinidade parcial – AP) e alcalinidade dos ácidos voláteis (AV) (alcalinidade intermediária – AI), sendo a última de pouca importância para a BA. No monitoramento de reatores anaeróbios, a verificação sistemática da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH (CHERNICHARO, 1997).

A alcalinidade do meio (alcalinidade do substrato + alcalinidade gerada pela conversão de AGV e síntese da amônia e ácido carbônico) deve ser suficiente para manter o pH em níveis considerados seguros, em alguns casos sendo necessária a suplementação de alcalinidade bicarbonato pela adição de NaHCO₃, NaOH ou cal.

Altos índices de alcalinidade encontrados no esterco de galinha, 5423 mgCaCO₃.L⁻¹ (KHOUI; LOUHICHI; SAYADI, 2015), sugerem que a digestão da CF tem alta capacidade de neutralização dos AGVs por meio da formação do bicarbonato de amônia, ao mesmo tempo que confere inibição do processo.

De acordo com Rippley e Boyle (1986), valores de AI.AP⁻¹ superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão, concordante com os estudos de Martín-González, Font e Vicent (2013), que recomendam relações menores que 0,3 para manter a digestão estável em resíduos orgânicos sólidos. Na falta de uma razão AI.AP⁻¹ ideal para

controle e monitoramento da BA da CF, estas taxas devem ser usadas com cautela visto que este índice, obtido a partir da digestão de outros substratos, não considera a possibilidade de intoxicação das bactérias para o caso de AP ser equivalente à alcalinidade do cátion amoniacal.

3.2.3.5 Amônia

A amônia é formada durante a biodegradação de proteínas e outros substratos orgânicos ricos em N, podendo existir na forma de amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3) (YENIGUN; DEMIREL, 2013; WHELAN; EVERITT; VILLA, 2010). Na CF, resíduo de caráter básico, a espécie considerada mais tóxica (NH_3) prevalece e sua presença na forma gasosa é evidenciada pelo cheiro desagradável.

Trata-se de um nutriente essencial para o crescimento bacteriano, mas em altas concentrações é tóxica, principalmente às bactérias metanogênicas acetoclásticas. São inibidas na gama de 0,1–1,1 $\text{gNH}_3\cdot\text{L}^{-1}$ levando a falhas da digestão em concentrações de 1,7–1,8 $\text{gNH}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (YENIGUN et al., 2013; CHEN Y et al., 2008; RAO et al., 2008).

Nas condições de pH 7,0 e 35 °C, menos que 1% da concentração total de amônia está na sua forma livre (ZHANG et al., 2014) e a inibição do processo é causada por altas concentrações de amônio. A produção de amônia é desfavorecida em baixas temperaturas (KHALID et al., 2011). Alsouleman et al. (2016) não perceberam efeitos inibitórios significativos na codigestão com dejetos de gado e aves até 4,2 $\text{gNH}_4^+\cdot\text{kg}^{-1}$, valores que excedem os níveis de inibição reportados (acima de 3 $\text{gNH}_4^+\cdot\text{L}^{-1}$) por Cherchinaro (1997).

Para uma BA sem impedimentos, a concentração amoniacal total não deve ser superior a 2,5-3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CHEN et al., 2008; YENIGUN e DEMIREL, 2013).

Alguns autores (WANG X et al., 2012; WANG Q et al. 2013) acreditam que a amônia pode enriquecer a capacidade tampão do sistema, neutralizando os AGVs formados. No entanto, não é fácil definir quais níveis de AGVs em razão da concentração amoniacal total afetam o estado de um processo de digestão anaeróbica, porque diferentes sistemas podem tolerar níveis diferentes de AGVs (FRANKE-WHITTLE, 2014), sendo que esta abordagem deve ser específica para biodigestão da CF.

Para melhorar a performance da BA da CF, técnicas de remoção da amônia vêm sendo aplicadas com sucesso. Markou (2015) realizou um pré-tratamento que consistiu em: uma fase de anaerobiose a fim de acumular nitrogênio amoniacal (Nam), seguido por uma fase de desprendimento da amônia por aquecimento do substrato a 80 °C durante 24 h. O pré-tratamento aumentou o rendimento de biometano de 8 para 124%, com taxas de 196 $\text{LCH}_4\cdot\text{kgDQO}^{-1}_{\text{alimentado}}$, para cargas com 10% ST.

3.2.3.6 Razão C:N

A razão C:N representa a relação entre quantidade de carbono e nitrogênio da matéria orgânica e afeta significativamente o desempenho da BA. Para uma melhor digestão, a razão C:N ótima deve ser de cerca de 20-30 no substrato (LI Y et al., 2011; PUYUELO et al., 2011).

A maior limitação do uso de CF para produção de biogás é a sua baixa relação C:N, cerca de 5-8, que durante a digestão anaeróbia causa acúmulo de amônia e aumento do pH, que é tóxico para a microflora anaeróbia, principalmente às metanogênicas (MARKOU, 2015; KOTHARI et al., 2014). Portanto, codigestão com outros substratos ricos em carbono é muitas vezes recomendado para garantir o sucesso da BA e subsequente melhoria da produção de biogás (KHOUIFI; LOUHICHI; SAYADI, 2015).

Codigestão anaeróbica de três substratos orgânicos (dejetos de laticínios, esterco de aves e palha de trigo) foi realizada por Wang et al. (2012), que explicou que o máximo potencial de metano foi conseguido na relação C:N de 27,2, com pH estável e baixas concentrações de amônia.

3.2.3.7 Macronutrientes, micronutrientes e compostos tóxicos.

A necessidade nutricional dos microrganismos envolvidos na BA foi tipicamente definida em função da composição celular das bactérias metanogênicas, sendo recentes as preocupações em quantificá-las e diferenciá-las por espécie envolvida, assim como determinar níveis de toxicidade dos elementos e suas vantagens para a produção de biogás (KIM et al., 2003a, 2003b; ROMERO-GÜIZA et al., 2016; CHOONG et al., 2016). No que se trata de codigestão, todas as pesquisas se preocupam unicamente em favorecer a razão C:N, e no que se refere à utilização da CF, a única preocupação eminente é com a inibição por amônia.

Os macronutrientes (por exemplo, P, N e S) são componentes indispensáveis da biomassa, mas também desempenham um papel como agentes de tamponamento, enquanto que os micronutrientes (por exemplo, Na, K, Mg, Ca, Al, Cr, Cu, Zn, Fe, Ni, Mo, Co, W e Se) são cofatores cruciais em numerosas reações enzimáticas envolvidas na bioquímica de formação de metano (CHOONG et al., 2016; SCHATTAUER et al., 2011; LO et al., 2012). Contudo, concentrações excessivas de alguns macros e micronutrientes podem levar à inibição do processo de BA (LO et al., 2012).

O enxofre é o caso do composto que passa de concentrações ideais a tóxicas, dentro de uma pequena faixa. Presentes na forma de sulfato, ou como sulfeto, que pode ser reduzido a sulfato, levam à produção de biogás com H₂S, composto inibidor para as bactérias metanogênicas. A inibição pelo sulfato/sulfeto é dependente da concentração de

sulfeto de hidrogênio não dissociado (H_2S) no meio e do pH. Para uma relação $DQO.SO_4^{-1} > 10$, não ocorrerão problemas de toxicidade (CHERNICHARO, 1997).

A incorporação de P no substrato deve ser de aproximadamente 1/5 a 1/7 da concentração de N, e tem como fonte ortofosfatos inorgânicos (CHERNICHARO, 1997).

Na Tabela 3 apresentam-se as concentrações estimuladoras e inibidoras de alguns metais. Os intervalos de concentrações são amplos e até se cruzam porque se baseiam de diferentes estudos que variam em função do: período de análise, tipo e aclimação dos microrganismos anaeróbios, forma química dos metais (dependente do pH, do potencial redox e da presença de compostos quelantes), que pode alterar a sua biodisponibilidade para fins estimuladores e inibidores; e efeitos antagônicos e sinérgicos entre elementos (ROMERO-GÜIZA et al., 2016).

Tabela 3 Concentrações estimuladoras e inibitórias de metais no processo de biodigestão anaeróbia

Metal	Concentração estimuladora (ppm)	Concentração inibitória (ppm)
Al		1000-2500
Ca	100-1035	300-8000
Cd	<1,6	36-3400
Co	0,03-19	35-950
Cr	0,01-15	27-2500
Cu	0,03-2,4	12,5-350
Fe	<0,3	
K	<400	400-28.934
Mg	<720	
Mn	<0,027	
Mo	<0,05	
Na	100-350	3500-8000
Ni	0,03-27	35-1600
Pb	<0,2	67,2-8000
Se	<0,04	
W	<0,04	
Zn	0,03-2	7,5-1500

Fonte: Romero-Güiza et al. (2016).

Chen (2008) reporta a concentração ótima de 350 mg.L^{-1} de Na para as metanogênicas hidrogenotróficas mesofílicas. Yu et al. (2001) apontaram uma concentração ótima de Ca na faixa de $150-300 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os metais pesados são classificados como toxinas inorgânicas altamente tóxicas (CHERNICHARO, 1997), necessários em baixíssimas concentrações; no entanto, a maioria dos substratos possuem níveis insuficientes, levando a pesquisas de biodigestão com enriquecimento de metais no substrato (ZHANG et al., 2013; BANKS et al., 2012). Kim et al. (2003a) relataram que a suplementação dos micronutrientes Fe, Co e Ni influenciaram no processo de hidrólise e acidogênese, aumentando a solubilização de compostos orgânicos e a produção de AGVs. O suplemento de $0,1 \text{ mgNi.L}^{-1}$ aumentou com sucesso a produção de metano em 27% em um reator de silagem de milho (EVANOS; DEMIREL, 2015).

Além disso, na presença de sulfetos, os metais pesados são precipitados, auxiliando na remoção de S, sem efeito adverso sobre o tratamento anaeróbio. Park e Novak (2013) demonstraram que adição direta de Fe (III) a 1,25% (em peso) num sistema de digestão de esgoto diminuiu em 65% os problemas de corrosão associados à presença de H₂S, além de remover os odores causados por este, devido à precipitação do FeS.

O esterco de aves é rico em P, K, Ca, Mg, Cu, Pb e Cd (BOROWSKI; WEATHERLEY, 2013; KHOUFI; LOUHICHI; SAYADI, 2015), além das grandes quantidades de N.

3.2.3.8 Tempo de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica (TRH) pode ser definido como o tempo que a matéria orgânica permanece no digestor, sendo diretamente proporcional a sua taxa de degradação. Varia conforme a temperatura e a composição do resíduo. Kothari et al. (2014) relatam um TRH de 10 a 40 dias para biodigestão em condições mesofílicas. Resíduos compostos por celulose e hemicelulose exigem maior TRH (KOTHARI et al., 2014).

Um menor TRH é conseguido com uma população elevada das bactérias responsáveis pelo processo. Isso pode ser conseguido retendo-as dentro do biodigestor (filtros) ou deixando que saiam e retornem (decantador com retorno do lodo) (BORZANI et al., 2001).

3.2.3.9 Carga orgânica

A carga orgânica (CO) é definida como a capacidade do sistema em converter biologicamente a matéria orgânica alimentada no reator (expressa em DQO ou SV por volume do reator), como descrita na Equação 1. O valor de CO é muito importante, principalmente em sistemas contínuos e semi-contínuos, podendo ocorrer falhas no processo de biodigestão devido à sobrecarga. A sobrecarga de matéria orgânica pode levar à acumulação de substâncias inibitórias.

$$CO = \frac{Q_m \cdot C_{SV}}{V_R} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

CO - Carga orgânica (kg.d⁻¹.m⁻³);

Q_m - Vazão mássica (kg.d⁻¹);

C_{SV} - Concentração de matéria orgânica (%SV);

V_R - Volume do biodigestor (m³).

A quantidade de CO total a ser alimentada no reator vai depender do reator utilizado, dos parâmetros de T, pH e principalmente da composição do resíduo. Pré-tratamentos ao resíduo permitem um aumento na CO de alimentação do reator.

Estudos realizados por Bujoczek et al. (2000), apenas com dejetos de frango, apontaram sucesso na biodigestão com até 10% de ST. Kothari et al. (2014) apontaram 2-15% de ST para serem adicionados em reatores contínuos. Além disso, Costa et al. (2012) também relataram efeitos inibitórios na biodigestão de cama de frango com altas concentrações de sólidos, principalmente acima de 5% de ST.

3.2.4 Biodigestores

Os reatores podem ser classificados em reatores contínuos ou batelada (FOGLER, 2009). Os reatores da BA podem ser classificados como de simples estágio ou multi-estágios. Tradicionalmente são utilizados reatores de único estágio, sendo que os de múltiplos estágios vem sendo desenvolvidos para separar as fases hidrólise, acidogênese e metanogênese. (KOTHARI et al., 2014).

Alguns autores afirmam que o desempenho dos digestores anaeróbios de dois estágios é mais eficiente do que os digestores fase única (BATTIMELLI, CARRÈRE; DELGENÈS, 2009; PALMOWSKI et al., 2006; LISSENS et al., 2001). Muitos outros investigadores (BORJA et al., 2005; ONG et al., 2000; VITURTIA-MTZ et al., 1995) relataram uma única fase é muito melhor do que dois digestores, especialmente para os resíduos proteicos.

Reatores de multi-estágios vêm sendo utilizado para propiciar um pré-tratamento do substrato, facilitando a etapa de hidrólise. Os pré-tratamentos podem ser mecânicos, térmicos, químicos, biológicos ou codigestão (KRISHNA et al., 2014). Resíduos mais finos produzem mais biogás, devido à grande área de superfície de contato com os microrganismos. Tratamento alcalino é uma das melhores práticas para a questão complexa de solubilização, utilizando-se NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ (KIM et al., 2003a). A codigestão é a mistura de dois substratos orgânicos para melhorar suas características de composição a fim de facilitar a BA.

Os reatores de alta taxa são empregados quando se trabalha com alimentação com elevada CO: caracterizam-se pela capacidade em reter grandes quantidades de biomassa, de elevada atividade, com baixos TRH. Os reatores anaeróbios de leito fixo são caracterizados pela presença de um material de empacotamento estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir ou ficar retidos nos interstícios. A massa de microrganismos aderida ao material suporte ou retida em seus interstícios degrada o substrato contido no fluxo. A desvantagem do reator é que pode haver entupimento ou formação de caminhos preferenciais (LIU, 2007; CHERNICHARO, 1997).

3.2.5 Codigestão

A codigestão refere-se ao tratamento combinado de dois ou mais resíduos com características diferentes (KHANAL, 2008). Pode melhorar o processo de BA, porque os cossustratos podem complementar-se, fornecendo um ao outro composições que lhe são deficientes, tendo, assim, um efeito sinérgico global no meio de digestão. Entre os benefícios, tem-se: aumento da carga de compostos orgânicos biodegradáveis, melhor equilíbrio de nutrientes e da relação C:N, diluição das substâncias tóxicas, levando a digestão estável, com aumento da produção de biogás, melhor qualidade do produto digerido e custos reduzidos (NAVANEETHAN et al., 2011; BOROWSKI; WEATHERLEY, 2013).

Entre os principais objetivos da codigestão da CF com outro substrato estão os aumentos da taxa C:N, diluição de compostos tóxicos como a amônia e alguns metais pesados, junto a um aumento da umidade. Na Tabela 4 apresenta-se uma perspectiva geral dos estudos na área de codigestão com resíduos de aves.

Tabela 4 Produção de biogás a partir da codigestão com resíduos da avicultura

Matéria-prima principal	Codigestão com:	Reator	Temperatura	Produção Biogás	Referência
Lodo de esgoto municipal	Esterco de galinha e Dejetos suínos	Semi-contínuo	Mesófila	0,336 (m ³ .kgSV ⁻¹)	Borowski, Domanski e Weatherley (2014)
Esterco de aves sólido	Lodo esgoto municipal	Semi-contínuo	Mesófila	0,384 (m ³ .kgSV ⁻¹)	Borowski e Weatherley (2013)
Esterco de aves	Cascas de mamão carioca	Batelada	Mesófila	397,98 (m ³ .kgSV ⁻¹)	Dahunsi et al. (2016)
Efluente indústria de azeite	Esterco de aves líquido	Semi-contínuo	Termofíla	55,1 (ml.gST ⁻¹)	Khoufi, Louhichi e Sayadi (2015)
Cama de frango	Vinhaça	Contínuo	Termofíla	5024,5 (cm ³ .dia ⁻¹)	Sharma, Espinosa-Solares e Huber (2013)
Cama de frango	Cana de açúcar	Contínuo	Mesófila	18333-23063 (cm ³ .dia ⁻¹)	Sagula (2012)
Cama de frango	Biofertilizante de dejetos suínos	Batelada	Mesófila	0,465 (m ³ .kgSV ⁻¹)	Costa (2009)
Cama de frango	Oléo de microalgas e glicerol	Batelada	Mesófila	131,1 (ml _{CH₄} g _{SVfed} ⁻¹)	Meneses-Reyes et al. (2017)

3.3 Biogás

O biogás é um produto da codigestão anaeróbia, obtido pela fermentação biológica de resíduos produzidos pelas atividades humana e animal quando as bactérias degradam a matéria orgânica na ausência de oxigênio.

3.3.1 Histórico, Cronologia e Tendências

Descoberto ainda no século XVII, o biogás passou a ser considerado fonte de energia quando Louis Pasteur, no século XIX, demonstrou a geração de biogás a partir de uma mistura de estrume e água.

A escassez e a dificuldade de acesso a fontes fósseis de combustível foi impulsionador no interesse de utilização do biogás, que iniciou sua propagação na Índia e na China.

Na América Latina, o entusiasmo com o biogás foi em grande parte estimulado pela crise energética de 1970 e nas experiências asiáticas de aplicação do biogás. Neste cenário, o Brasil foi o país promissor no apoio e na implantação desta tecnologia, no qual na década de 90, abrigou 25% do número total de instituições de pesquisa que trabalharam nesta área, foi responsável por 51% das publicações em matéria de biogás da América Latina e estava no ranking com 8300 biodigestores rurais (NI; HAVEAU; NYNS, 1993).

Já em 1957, Harold Bates conseguiu substituir o uso da gasolina em seu veículo por metano processado a partir do estrume de galinha (LANZELO, 1974), mas foi a partir da década de 70 que se alavancaram os estudos utilizando resíduos da avicultura.

Savery e Cruzan (1972) obtiveram 0,13 m³ de biogás por kg de estrume fresco de frangos. Testes em biodigestores batelada em temperaturas mesofílicas (FARAG et al., 1970; HASSAN et al., 1975 citados por WEBB; HAWKES, 1985a) demonstraram sucesso na biodigestão com excrementos de aves. Webb e Hawkes (1985a) estudaram a BA com cama de maravalha, utilizando TRH entre 11,7 e 29,2 dias e variando os teores de SV nas cargas diárias entre 1 e 5%. Obtiveram produções entre 0,245 e 0,372 m³ de biogás por kg de SV adicionados com teor médio de metano de 59%. Os mesmos autores (WEBB; HAWKES, 1985b), quando trabalharam com chorume de estrume de frangos obtiveram 0,41 a 0,44 m³ de biogás por kg de SV adicionados. Problemas de toxicidade devido à amônia, quando se opera biodigestores com altas COs foram investigados por Webb e Hawkes (1985a), que obtiveram concentração de amônia de 4.275 mg.L⁻¹ sem inibição do processo.

As pesquisas utilizando resíduos da avicultura como substrato vêm sendo aprimoradas, com o uso de diferentes tipos de inóculos para partida dos biodigestores, adaptação e imobilização de bactérias, utilização de biodigestores de alta taxa, inibição por amônia, pré-tratamentos, codigestão e modelagem matemática (ALSOULEMAN et al., 2016;

MARCOU, 2015; RIVERA-SALVADOR et al., 2014; GANGAGNI RAO et al., 2011; SINGH et al., 2011; COSTA et al., 2012).

A CF na sua forma original dificilmente é utilizada por enriquecer o substrato com material de difícil degradação, lignocelulose. No geral, utilizam-se apenas os excrementos de aves, ou, então, uma suspensão obtida do material sobrenadante de uma mistura CF e água, conforme feito por Gangagni Rao et al. (2011).

Os primeiros estudos com codigestão da cama datam de 2001, quando Magbanua et al. (2001) comprovaram a viabilidade da codigestão com resíduos de aves e dejetos da suinocultura. Borowski e Weatherley (2013) investigaram a codigestão de esterco de galinha com lodo de esgoto sem sucesso no aumento do rendimento da produção de biogás. Borowski, Domanski e Weatherley (2014) perceberam uma inibição por amônia na codigestão ternária utilizando esterco de aviário e de suínos com lodo de esgoto. Codigestão anaeróbica mesofílica de excrementos de aves e cascas de mamão *Carica papaya* estudadas por Dahunsi et al. (2016) resultaram em biogás com 66-68% de metano. Sharma, Espinosa-Solares e Huber (2013) confirmaram um aumento na concentração de metano na codigestão anaeróbia termofílica da CF misturada com vinhaça; no entanto, as partículas de madeira (lignocelulose) foram subtraídas por dissolução $0,26 \text{ kg}_{\text{CA} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}}$ e posterior separação sólido-líquido.

Das pesquisas mais antigas às atuais, observa-se um descuido na caracterização do substrato que foi utilizado, nas quais há ausência de dados mais específicos, como dejetos de aves com ou sem material de cama, tipo de cama (maravalha, casca de amendoim, casca de arroz, napier), número de lotes de criação, tipo de armazenamento até o uso, entre outros, o que gera enormes variações nas produções de biogás, implicando incertezas na determinação do seu potencial energético.

Atualmente, além da carência de combustíveis fósseis, o biogás está impulsionado por questões ambientais e de saneamento, intermediando uma nova perspectiva dos combustíveis gasosos, que tem como ponto determinante a era do hidrogênio.

3.3.2 Características gerais do biogás

A composição do biogás pode variar dependendo da matéria-prima e do processo de fermentação. Trata-se de um composto gasoso, constituído principalmente por metano (CH_4) e monóxido de carbono (CO_2) e menores concentrações de gases-traço, entre eles o gás sulfídrico (H_2S), amônia (NH_3), halogênios, compostos orgânicos voláteis, partículas de óleo, metilsiloxanos e trimetilsilanol voláteis, vapor d'água (H_2O), hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2) (AL SEADI et al., 2008; PIECHOTA et al., 2013). O biogás obtido a partir de resíduos agrícolas não apresenta metilsiloxanos e trimetilsilanol voláteis, tipicamente encontrado em biogás de aterros sanitários (PIECHOTA et al., 2013).

Biogás obtido a partir de esgoto geralmente contém CH_4 na faixa de 57,8-65%, CO_2 entre 33,9-38% e menos de 10% de N_2 . No caso do gás de aterro foram encontrados 47-57%, 37-41% e 1-17% para metano, dióxido de carbono e nitrogênio, respectivamente. Biogás a partir de resíduos agrícolas contém 55-58%, 37-38% e menos de 2%, respectivamente (RASI; VEIJANEN; RINTALA, 2007).

A codigestão com resíduos da indústria de azeite e baixas proporções de esterco de aves líquido rendeu biogás com 61-65% de metano, que sofre um declínio quando as proporções ultrapassam 50% (KHOUI; LOUHICHI; SAYADI, 2015). Altas concentrações de metano, 56,76 a 69,12%, foram obtidas pela mistura de CF com até 60% de vinhaça (SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013).

A composição dos gases do biogás é que vão determinar a sua aplicação. O componente de principal interesse no biogás é o metano, ou seja, quanto maior a sua concentração, maior o valor agregado do biogás.

Com densidade relativa de aproximadamente $1,12 \text{ kg.m}^{-3}$ (54% de metano a 15°C) (REDDY; ARAVINDHAN; MALLICK, 2016), é pouco mais leve que o ar atmosférico ($\rho_{15^\circ\text{C}}=1,225 \text{ kg.m}^{-3}$).

O poder calorífico do biogás com 40-80% de CH_4 é aproximadamente $21,5 \text{ MJ.m}^{-3}$ (HOSSEINI; WAHID, 2014), e sua temperatura de ignição está entre 923 e 1023 K para biogás com composição entre 55-70% de metano, 30-45% de dióxido de carbono e vestígios de outros gases (BARIK; MURUGAN, 2012).

O limite de inflamabilidade é definido como a gama de concentrações de combustível, normalmente em percentagem de volume, a temperatura e pressão especificadas, no qual o combustível no ar pode ser inflamado e suportar a propagação da chama (TURNS, 2006). Nas condições ambientais (1 atm e 20°C), os limites de inflamabilidade inferior e superior para o biogás, sem umidade, com 40% de metano são 12,5 e 25% (biogás no ar), respectivamente (PIZZUTI et al., 2016).

3.3.3 Cromatografia gasosa

Matrizes de gases complexos, como o biogás, tornam-se difíceis de serem analisadas devido às grandes diferenças nas concentrações de seus componentes. Atualmente, a composição do biogás vem sendo analisada por cromatografia gasosa com diferentes tipos de detecção: GC-TCD (cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica) para análise de componentes de maior concentração como metano, dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio; GC-ECD (cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons) para análise de compostos halogenados; GC-FID (cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas) para análise de compostos orgânicos voláteis e partículas

de óleo; e GC-MS (cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas) para detecção de metilsiloxanos e trimetilsilanol voláteis (PIECHOTA et al., 2013).

A cromatografia é um método físico-químico de separação na qual os componentes de uma amostra são separados com base em como eles interagem entre duas fases, uma das quais é estacionária e a outra é livre para deslocar-se através do sistema de separação (coluna). A fase estacionária é responsável por retardar o movimento de compostos através de coluna, enquanto que a fase móvel é responsável por movimentar pela coluna os componentes a serem separados.

A cromatografia gasosa (CG) é caracterizada pela fase móvel ser um gás, sendo útil na separação de substâncias como compostos orgânicos voláteis que ocorrem naturalmente como gases ou que podem ser colocados facilmente na forma gasosa (HAGE; CARR, 2012).

Entre os requisitos para o analito a ser separado, tem-se: volatilidade, no geral substâncias com ponto de ebulição abaixo de 500 °C a 1 atm (MAJORS, 2003); baixo peso molecular: menor que 600 g.mol⁻¹ (MCNAIR; LEWIS; JORGENSON, 1997), lembrando que neste caso a presença de grupos funcionais pode dificultar a análise; estabilidade térmica, que não se degrade no decorrer da análise (HAGE; CARR, 2012).

Um volume conhecido de biogás é injetado em uma câmara aquecida e transportado pelo gás de arraste até a coluna de separação, dentro de um forno. A separação pode ser isotérmica ou com gradiente de temperatura. Um detector monitora os componentes que saem da coluna, fornecendo como resposta um cromatograma com picos altos e estreitos.

Os picos simétricos (que obedecem a curva de Gauss) e estreitos indicam alta eficiência do sistema, enquanto que picos não gaussianos ocorrem em colunas sobrecarregadas ou com espaços vazios. Também ocorrem quando o analito possui uma ligação lenta ou quando mais que uma posição na coluna interage com o analito (HAGE; CARR, 2012).

Uma análise cromatográfica, além de isolar os componentes, consegue detectá-los e quantificá-los. O isolamento varia com o tipo de coluna (coluna tubular ou recheada) e o método utilizado no instrumento.

Uma coluna capilar ou coluna tubular aberta tende a apresentar graus mais altos de eficiência e resolução, limites mais baixos de detecção e separações mais rápidas do que as recheadas, sendo o suporte escolhido na maioria das aplicações analíticas (HAGE; CARR, 2012). A Coluna Elite-Plot Q é indicada para análise de gases leves e hidrocarbonetos (da marca Perkin Elmer), e com 0,32mm de diâmetro interno recomenda-se um volume máximo de injeção de 2µL de amostra (HAGE; CARR, 2012).

A quantificação dos compostos é determinada por uma curva de calibração feita com padrões de referência. Trata-se de um gráfico de concentração do composto de interesse em função das áreas dos picos fornecido pelos cromatogramas. Um ajuste linear desta

curva permite a obtenção de uma equação que fornece a concentração do analito em função da área do pico.

Rhoderick (2003) confirmou a necessidade de múltiplos padrões para calibrar a determinação do metano por CG. Para uma análise precisa e consistente, a calibração do instrumento deve ser feita periodicamente e contemplar uma vasta gama de concentrações, o que exige mais de um padrão de referência. Na Tabela 5 retratam-se os métodos que vêm sendo utilizados no isolamento dos principais componentes do biogás.

Tabela 5 Metodologias empregadas na análise de composição do biogás por cromatografia gasosa

Detector	Coluna / Dimensões	Temperatura do forno (Isot./ Rampa/ Isot.)	Gás arraste	Volume injeção	Compostos identificados	Referência
TCD	Aço inox. (9,1m x 0,32 cm) Recheio 23% SP-1700 Suporte 80/100 mesh	40 °C (8 min) 40-105 °C (30°C.min ⁻¹) 105 °C (15 min)	He	0,5 e 0,1mL	CH ₄ , CO ₂ e N ₂	Rhoderick, 2003
TCD	Carboxen (30 m x 0.25 mm) Espessura do filme 0,10 µm	50 °C (5 min) 50-190 °C (10°C.min ⁻¹) 190 °C (5 min)	He	2µL	CH ₄ , CO ₂ , N ₂ e O ₂ .	Piechota, 2013
TCD	Haye SepQ 60/80 (SUPELCO)	6 0°C	He	-	CH ₄ , CO ₂ e N ₂	Khoufi, Aloui e Sayadi, 2009
TCD	Hayesep T (13 m x 0.5 m x 1/8")	40 °C	He	-	CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ , H ₂ S e NH ₃ .	Borowski e Weatherley, 2013.
FID	Hayesep Q (13 m x0.5 m x 1/8")	60–140 °C	N	-	CH ₄	Borowski e Weatherley, 2013.
TCD	HP-PLOT Q	200 °C	He	-	CH ₄	Sharma, Espinosa- Solares e Huber, 2013
FID	Chromosorb 101 (2m x 1/8") Suporte 80–120 mesh.	35	N	500µL	CH ₄	Costa et al., 2012

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

A operação dos biodigestores ocorreu em um laboratório no município de Medianeira-PR (Latitude, 25°17'40" Sul e Longitude, 54°05'30" Oeste). As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Campus Cascavel e também nos laboratórios de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira.

4.2 Matérias-primas

4.2.1 Inóculo

O inóculo (IN) foi coletado de um biodigestor em operação, alimentado com CF e dejetos bovinos, acondicionado em frascos de plástico, preenchidos completamente para evitar o contato com o ar. Após a coleta, o IN imediatamente foi enviado para o laboratório e foi aclimatado a 35 °C, em banho maria, conforme descrito na Seção 4.6.2.

O IN foi caracterizado antes (ST, SV, SF, SST, SSV, SSF e pH) e depois da aclimação (ST, SV, SF, SST, SSV, SSF, pH, DQO, AT, AGV, N, P, S, micro e macronutrientes).

4.2.2 Cama de frango

A matéria prima principal utilizada como substrato foi a CF relativa a 11 lotes de criação, obtida de aviário localizado no município de Medianeira. Neste aviário, o sistema de criação de frango de corte é intensivo, visando a engorda de frangos entre 2,7 kg em 42 dias até 3,1 kg a cada 45 dias e, em média, mais 10 dias de intervalo entre os lotes, para preparação do aviário para receber o próximo lote. Utiliza-se maravalha de pinus como material de cama.

A CF (Figuras 2a e 2b) foi coletada em diferentes pontos do aviário, acondicionada em sacolas plásticas e congelada até o momento de uso (Figura 2c). A CF utilizada como substrato de alimentação não passou por nenhum pré-tratamento.

Uma amostra original da CF foi utilizada para fazer a caracterização granulométrica e a análise de sólidos, enquanto que para análises físico-químicas (C_{org} , AT, AGV, N, P, S, macro e micronutrientes) a amostra foi moída e peneirada, sendo reservada a parte que passou em peneira com abertura de malha de 0,5 mm (ABNT n° 35).

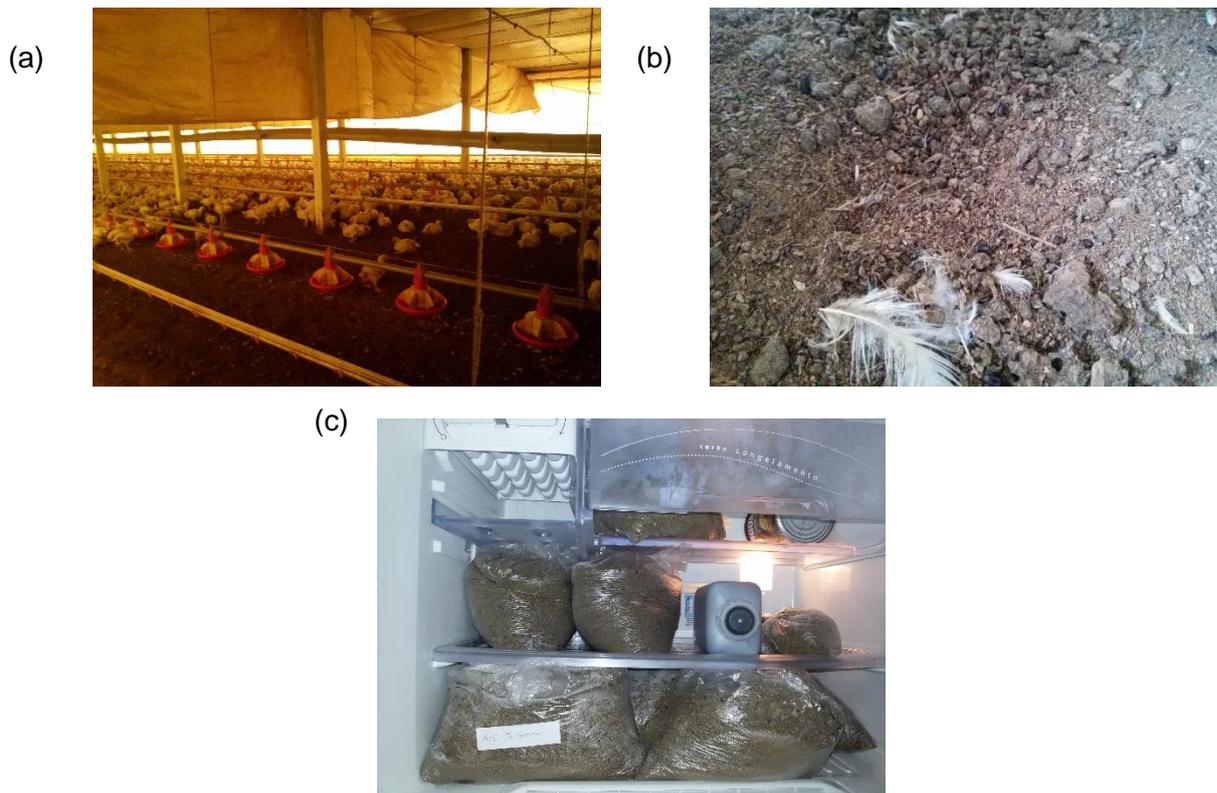


Figura 2 Coleta e armazenamento da cama de frango: (a) Aviário; (b) CF in natura; (c) Armazenamento da CF.

4.2.3 Água residuária de indústria de abatedouro e beneficiamento de carne suína

A água residuária foi obtida em indústria de abatedouro e beneficiamento de carne suína (ES), na linha de tratamento composta por todo o efluente industrial (linha vermelha) e o esterco suíno proveniente das pocilgas (linha verde), após a remoção dos sólidos grosseiros (3º decantador), conforme demonstrado no fluxograma da estação de tratamento da indústria, no Anexo 9.4.

Aproximadamente 130 L foram coletados em frascos de polietileno, armazenados sobre refrigeração e caracterizados (ST, SV, SF, SST, SSF, SSV, DBO, DQO, AT, AGV, N, P, S, micro e macronutrientes).

Este resíduo foi escolhido como matéria-prima secundária pelo baixo teor de sólidos e de nitrogênio, visto que seria utilizado como dissolvente, e também porque está disponível na região em grande quantidade, devido à economia do município onde a pesquisa foi realizada.

4.3 Delineamento experimental

A metodologia da superfície de resposta foi utilizada para otimizar a produção de biogás a partir da codigestão da CA e ES em relação a dois fatores: TRH (dias) e SV_{ad} (%). Estes fatores foram selecionados pelas suas relevâncias para a produção de biogás em

sistema contínuo. Os níveis dos fatores estudados encontram-se detalhados na Tabela 6. É documentado que, para uma eficiente operação da BA em sistemas contínuos, o conteúdo de sólidos totais alimentados deve estar entre 2 a 15% de ST (KOTHARI et al., 2014): este intervalo foi garantido nos níveis estudados de SV. Do ponto de vista econômico, menores TRH são desejáveis e são conseguidos com uma elevada população de bactérias (BORZANI et al., 2001), devido ao processo de aclimação/adaptação. Foi empregado um planejamento fatorial completo com 4 pontos centrais, 4 pontos não-centrais e 4 pontos axiais ($\alpha = \pm\sqrt{2}$), totalizando 12 ensaios, conforme codificado na Tabela 7. A variável resposta obtida foi a produção de biogás em razão de SV_{ad} ($m^3.kgSV_{al}^{-1}$). A Equação 2 representa o modelo de superfície de resposta.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + e \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde Y é a variável resposta da média da produção de biogás em razão de SV_{ad} ($dm^3 kgSV_{ad}^{-1}$), durante o tempo de estabilidade dos reatores; b_0 é o valor de interceptação; b_1 e b_2 são os coeficientes de regressão para os efeitos lineares; b_{12} é o coeficiente de regressão de interação entre os efeitos; b_{11} e b_{22} são coeficientes de regressão para os efeitos quadráticos; x_1 e x_2 são os níveis experimentais codificados das variáveis e e é o erro padrão.

Tabela 6 Fatores e seus níveis para o estudo da superfície de resposta para geração de biogás a partir da codigestão anaeróbia de cama de frango e efluente de suíno

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
TRH (dias)	2,95	5	10	15	17,05
SV_{ad} (%)	2	2,87	5	7,13	8

Tabela 7 Matriz experimental do delineamento composto central rotacional (DCCR) para estudo da superfície de resposta de cinco níveis-cinco fatores para geração de biogás a partir cama de frango e efluentes de suíno

Valores codificados		Reator	Valores reais	
X_1	X_2		TRH (dias)	SV_{ad} (%)
-	-	1	5	2,87
+	-	6	15	2,87
-	+	4	5	7,13
+	+	5	15	7,13
-1,41	0	12	2,95	5
1,41	0	8	17,05	5
0	-1,41	3	10	2
0	1,41	11	10	8
0	0	2	10	5
0	0	7	10	5
0	0	9	10	5
0	0	10	10	5

4.4 Análises estatísticas

Os dados de produção de biogás gerados pelo delineamento foram analisados estatisticamente usando a metodologia de superfície de resposta, sendo ajustados a uma equação polinomial quadrática com o auxílio do software STATISTICA, versão 7 – StatSoft, Inc. (2004). A qualidade do ajuste do modelo estatístico foi avaliada por teste de significância e análise de variância (ANOVA).

4.5 Módulo experimental

Os reatores tubulares (biodigestores) foram construídos, conforme Sagula (2012), com cloreto de polivinila (PVC), nas dimensões 0,60 x 0,15 m (comprimento x diâmetro) com volume total de 10,6 L, sem controle de temperatura. Os reatores estavam acoplados, por meio de mangueiras de silicone, a gasômetros que permitiam a leitura direta do volume de biogás produzido e a medida da pressão por diferencial de altura, conforme esquema ilustrativo na Figura 3. Os gasômetros estavam preenchidos com solução salina – 30 ml de H_2SO_4 ($\rho=1,84 \text{ g.ml}^{-1}$) completados para 1L de água destilada + 200g de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (DIN 38414), também conhecida como solução barreira, na qual há pouca solubilidade dos constituintes biogás.

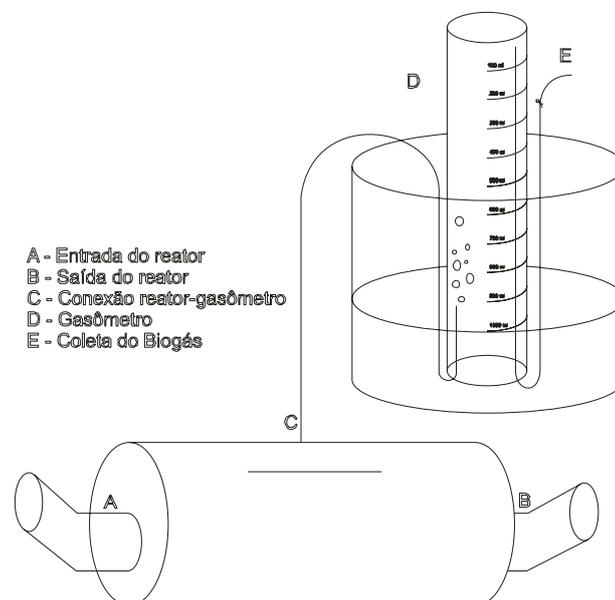


Figura 3 Ilustração do sistema de produção e coleta de biogás

A alimentação de substrato era realizada manualmente por meio da entrada do reator (A), percorrendo o interior do reator com ausência de oxigênio e servindo de alimento para os microrganismos, os quais realizavam a decomposição da matéria orgânica, resultando na produção de biogás e de digestato, coletado na saída do reator (B). A coleta

de biogás era realizada por meio de uma mangueira de silicone (C) acoplada aos reatores, e esta mangueira era ligada a um recipiente contendo solução barreira com uma proveta invertida (sistema de coleta) (D). A entrada de gás na proveta promovia o deslocamento da solução barreira, permitindo assim a leitura direta do volume de biogás produzido, e, pela diferença de altura, o cálculo da pressão de biogás. No interior da proveta localizava-se outra mangueira (E) pela qual era possível coletar amostras do gás e esvaziar o sistema com o auxílio de uma bomba de sucção.

O sistema de tratamento – biodigestores, gasômetros e instrumentos auxiliares, como barômetros digitais (GULbress – 1 01) e termômetros de mercúrio (-10 a 250 °C, Fielp) – são apresentados na Figura 4.

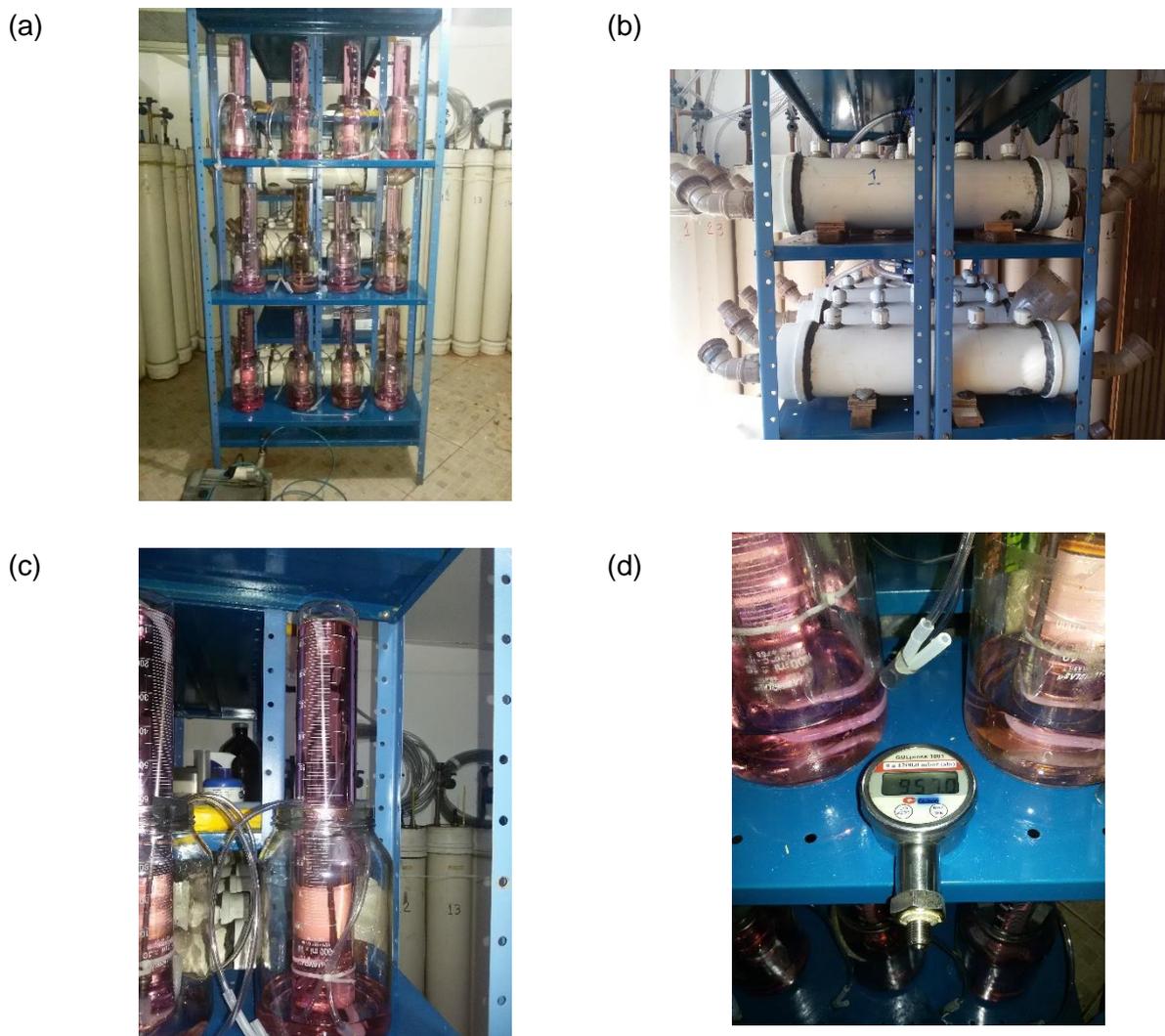


Figura 4 (a) Sistema de tratamento, (b) reatores, (c) gasômetro, (d) manômetro

4.6 Rotina experimental

A condução do experimento foi dividida em etapas, conforme ilustrado na Figura 5. Todos os substratos a serem adicionados aos reatores foram preparados previamente, nos

devidos volumes e concentrações de SV, logo após a coleta e a caracterização das matérias-primas. O IN foi coletado e aclimatado antes da inoculação nos reatores. Dentro do reator, o IN passou por uma fase de adaptação ao novo ambiente e posteriormente recebeu os devidos tratamentos, na fase de alimentação semi-contínua, de acordo com o delineamento experimental. No decorrer dos ensaios, as correções de pH foram feitas pela adição de ácido cítrico ou hidróxido de sódio, em solução.

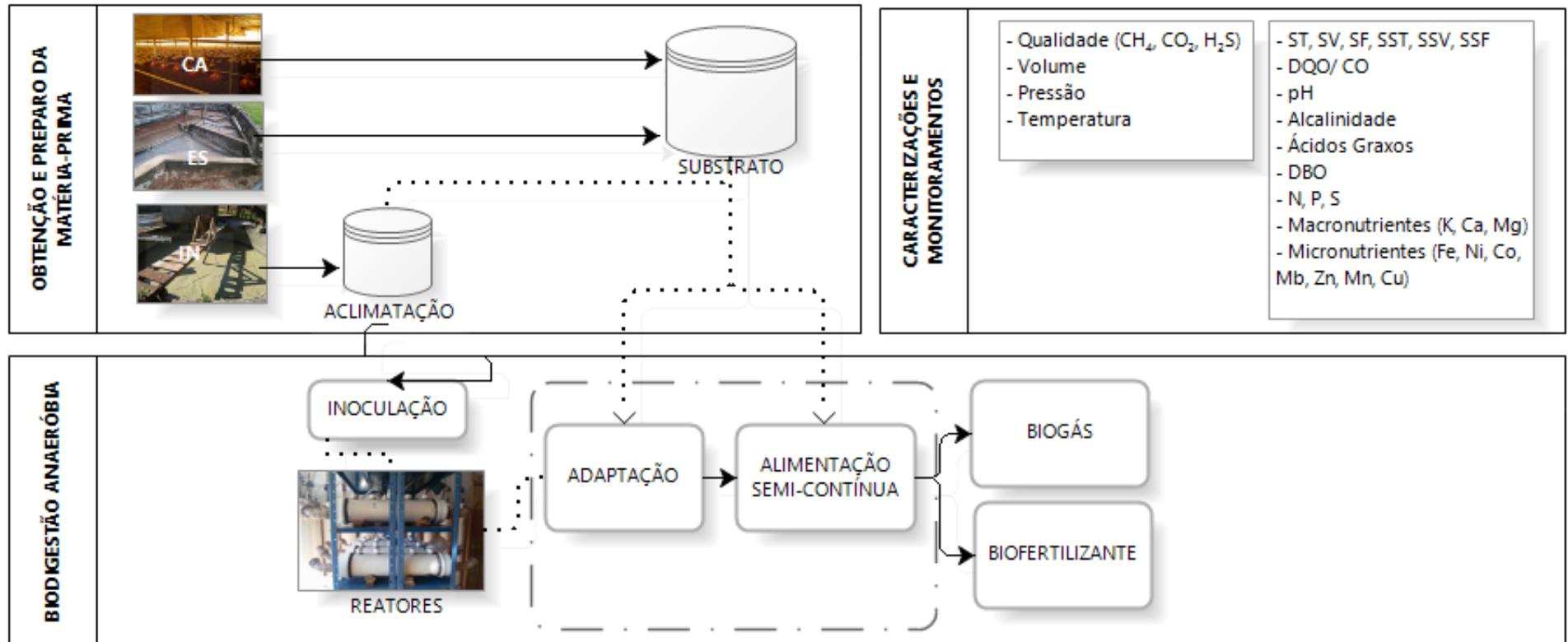


Figura 5 Esquema geral de condução do experimento

O volume de biogás produzido foi monitorado a cada 2 h e corrigido para as condições normais de pressão e temperatura (CNTP: 0 oC e 1 atm). O digestato também foi monitorado diariamente para avaliar a eficiência do processo de digestão.

4.6.1 Preparo do substrato

O substrato de alimentação foi preparado a partir da mistura da CF com o ES (dissolvente) em diferentes concentrações de SV (%), em termos de massa, partindo-se do balanço de massa global (Equação 3) e do balanço de massa por componente (Equação 4), tem-se:

$$M_T = M_{CA} + M_{ES} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde,

M_T - Massa total da mistura (g), em que, $M_T = f(TRH)$;

M_{CA} - Massa de CF (g);

M_{ES} - Massa de ES (g).

$$M_T \times SV_T = (M_{CA} \times SV_{CA}) + (M_{ES} \times SV_{ES}) \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde,

SV_T - Fração mássica total de SV na mistura (%);

SV_{CA} - Fração mássica de SV na CF (%);

SV_{ES} - Fração mássica de SV no ES (%).

As massas de CF e ES a serem pesadas foram calculadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente. As misturas foram acondicionadas em frascos de plástico e armazenadas sobre refrigeração, nas quantidades corretas de cada alimentação.

$$M_{CA} = \frac{M_T \times (SV_T - SV_{ES})}{(SV_{CA} - SV_{ES})} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$M_{ES} = M_T - M_{CA} \quad \text{Eq. (6)}$$

A vazão mássica do reator é calculada pela Equação 7:

$$Q_{REATOR} = \frac{M}{TRH} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde,

Q_{reator} - Vazão mássica do reator (kg.dias⁻¹);

M - Massa total a ser alimentada no reator, equivalente ao volume útil (kg);

TRH - Tempo de retenção hidráulica (dias).

4.6.2 Aclimação

A aclimação consistiu em misturar o IN com o substrato de alimentação (CF + ES), na proporção 1:1, a 35 °C, com pH entre 6,0 a 8,0, a cada 2 dias da seguinte forma: retirava-se o líquido sobrenadante da mistura e fazia-se a reposição com a mesma quantidade de substrato.

No período de aclimação, o substrato (CF + ES), com uma concentração de aproximadamente 2% de SV, foi utilizado para alimentação (concentração mínima usada nos delineamentos estatísticos posteriores). O ajuste do pH foi feito pela adição de ácido cítrico ou hidróxido de sódio e o controle de temperatura mantido por um banho termostático.

4.6.3 Inoculação

Todos os biodigestores foram inoculados, em um mesmo momento, com o IN já aclimatado, utilizando aproximadamente 10% da capacidade do reator, equivalente a 1L de IN. Após 24h, tempo para verificação da quantidade de biogás produzida por endogenia, as bactérias começaram a ser adaptadas conforme descrito na próxima Seção.

4.6.4 Adaptação

Nesta etapa, já dentro do reator, as bactérias se adaptaram ao novo ambiente. Nos primeiros dias, a alimentação foi feita a cada 24 h, acrescentando-se 0,875 kg de substrato (3,5 L de volume útil de água / 4 dias de adaptação), com concentrações de sólidos voláteis que aumentaram de forma gradual, conforme mostrado na Tabela 8. No primeiro dia de adaptação todos os reatores foram adicionados com substrato a 2% de SV, mesma concentração que o IN já estava habituado da aclimação. Nos próximos dias, a adição de SV foi sendo aumentada aos poucos para evitar a intoxicação das bactérias, da seguinte forma: a diferença de SV_{ad} a ser estudada em relação aos 2% foi acrescentada nos próximos 3 dias (a exemplo do reator 2: $5\% SV_{ad} - 2\% = 3\%$ de SV a serem aumentados, $3\% / 3$ dias = aumento de 1% ao dia). A adaptação foi parcelada em 4 dias, fazendo com que o volume de substrato fosse o mais próximo do volume de IN. No 4º dia, todos os reatores estavam sendo adicionados com a concentração de SV_{ad} que foi estudada no delineamento experimental.

Tabela 8 Alimentação dos biodigestores na fase de adaptação

Codificado		Valor real			Aumento gradual de SV _{ad} (%)			
TRH	SV _{ad}	Reator	TRH (dias)	SV _{ad} (%)	1º dia (%)	2º dia (%)	3º dia (%)	4º dia (%)
-	-	1	5	2,87	2,00	2,29	2,58	2,87
+	-	6	15	2,87	2,00	2,29	2,58	2,87
-	+	4	5	7,13	2,00	3,71	5,42	7,13
+	+	5	15	7,13	2,00	3,71	5,42	7,13
-1,41	0	12	2,95	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00
1,41	0	8	17,05	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00
0	-1,41	3	10	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
0	1,41	11	10	8,00	2,00	4,00	6,00	8,00
0	0	2	10	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00
0	0	7	10	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00
0	0	9	10	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00
0	0	10	10	5,00	2,00	3,00	4,00	5,00

4.6.5 Alimentação semi-contínua

Após a fase de adaptação (4 dias), os reatores foram abastecidos diariamente, 4 vezes ao dia, com as quantidades de massa de substrato apresentadas na Tabela 9. Tomou-se o cuidado para que os intervalos de tempo obedecessem a uma frequência, neste caso, de 4,5, 7,5, 4,5 e 7,5 h, com volumes de alimentação proporcionais à quantidade de horas entre uma alimentação e outra.

Tabela 9 Massa de substratos adicionados aos biodigestores nos horários de abastecimento

Codificado		Real			Substratos de alimentação (g)			
TRH	SV	Reator	TRH (dias)	SV _{ad} (%)	7:00 h	11:30 h	19:00 h	23:30 h
-	-	1	5	2,87	131	219	131	219
+	-	6	15	2,87	44	73	44	73
-	+	4	5	7,13	131	219	131	219
+	+	5	15	7,13	44	73	44	73
-1,41	0	12	2,95	5	222	371	222	371
1,41	0	8	17,05	5	38	64	38	64
0	-1,41	3	10	2	66	109	66	109
0	1,41	11	10	8	66	109	66	109
0	0	7	10	5	66	109	66	109
0	0	2	10	5	66	109	66	109
0	0	9	10	5	66	109	66	109
0	0	10	10	5	66	109	66	109

4.6.6 Biogás

O volume, a pressão e a temperatura do biogás foram monitorados aproximadamente a cada 2 horas (o tempo variava em função do preenchimento do gasômetro), enquanto que a qualidade do biogás foi monitorada 1x por semana.

O volume de biogás produzido foi corrigido para as condições normais de pressão e temperatura (CNTP) de acordo com a Equação 8.

Eq. (8)

$$V_{CNTP} = \frac{P_{biogás} \times V_{biogás}}{T_{biogás}} \times \frac{T_{CNTP}}{P_{CNTP}}$$

Onde,

V_{CNTP} - Volume de biogás corrigido para as Condições Normais de Temperatura e Pressão - CNTP;

T_{CNTP} - Temperatura (273,15 K / 0 °C);

P_{CNTP} - Pressão (101, kPa / 1atm);

$P_{biogás}$ - Pressão do biogás (atm);

$T_{biogás}$ - Temperatura do biogás (K);

$V_{biogás}$ - Volume do biogás (m³).

A pressão do biogás foi calculada em função do diferencial de altura da solução barreira, de acordo com a Equação 9.

Eq. (9)

$$P_{biogás} = (P_{atm} + \rho_{sb} \times g \times H) - P_w$$

Onde,

P_{atm} - Pressão atmosférica (atm);

P_w - Pressão de vapor d'água (atm);

ρ_{sb} - Densidade da solução barreira (kg.m⁻³);

g - Aceleração da gravidade no município de Medianeira (9,7883 m.s⁻²);

H - Diferencial de altura (m).

O biogás foi coletado em seringas de polipropileno e imediatamente enviado para análise em CG. A composição do biogás foi avaliada em termos de concentração de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S).

4.6.7 Digestato

O digestato foi coletado a cada 48 h a partir da fase de adaptação, sendo caracterizado com relação a ST, SV, SF, AT, AGV, pH, C_{org}, N, P, S, micro e macronutrientes.

4.7 Análises físico-químicas

4.7.1 Análises físico-químicas gerais

Na Tabela 10 apresentam-se as descrições resumidas de todas as análises físico-químicas utilizadas para a caracterização das matérias-primas e durante o monitoramento dos biodigestores.

Tabela 10 Descrição resumida dos métodos físico-químicos utilizados na caracterização das matérias-primas e no monitoramento dos biodigestores

Análise	Descrição resumida do método oficial	Preservação amostra	Prazo para análise	Método / Referência
ST, SV e SF	Evaporação da amostra em estufa a 105 °C, e posterior calcinação em mufla a 560 °C.	Refrigeração a 4 °C	7 dias	2540B / APHA, 1998
SST, SSV e SSF	Método gravimétrico, que consiste na filtração da amostra, evaporação em estufa a 105 °C, e posterior calcinação em mufla a 560 °C.	--	24 h	2540D / APHA, 1998
pH	Método potenciométrico calibrado com soluções de pH 4,0 e 9,0.	--	4 h	MAPA, 2014.
Corg	Oxidação da MO com ácido crômio na presença de H ₂ SO ₄ . Titulação do excesso de Cr com sulfato ferroso amoniacal.	H ₂ SO ₄ conc. Até pH<2; 4 °C	7 dias	Walkley e Black, 1934
DQO	Consiste na digestão da amostra a 150 °C por 2 h e posterior leitura em espectrofotômetro	H ₂ SO ₄ conc. Até pH<2; 4 °C	7 dias	5220D / APHA 2012
DBO (5, 20 °C)	Princípio: Oxidação da MO pela ação de microrganismos. A amostra diluída em água saturado com O é incubada a 20 °C por 5 dias. A DBO corresponde à diferença entre as concentrações OD no início e no fim da incubação.	Refrigeração a 4 °C	24h	5210B / APHA, 2012
Alcalinidade	Método volumétrico com detecção potenciométrica, no qual a Al é medida por titulação com H ₂ SO ₄ até pH 5,75, e a AT até pH 8,3.	Refrigeração a 4 °C	24 h	Ripley e Boyle, 1986
Ácidos graxos	Em continuação à análise de alcalinidade, os AGVs (ácido acético) são medidos por titulação com NaOH até pH 7,0.	Refrigeração a 4 °C	24 h	Dilallo e Albertson, 1961
NTK	Método de oxidação com ácido perclórico: fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de N seguindo-se a destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. A amônia fixada é titulada com ácido padronizado.	H ₂ SO ₄ conc. Até pH<2; 4 °C	7 dias	4500 N _{org} -B / APHA, 1998
P	Método espectrofotométrico vanadomolibdofosfórico, em que a amostra, após a digestão nitroperclórica, desenvolve cor na presença de vanadato de amônio que é lido em espectro a 400nm.	H ₂ SO ₄ conc. Até pH<2; 4 °C	28 dias	4500-P / APHA-AWWA, 1998
S	Método gravimétrico, no qual a amostra digerida precipita sulfatos pela adição de BaCl ₂ , que é filtrado e calcinado em mufla a 800 °C.			MAPA, 2014
Metais	Abertura das amostras por digestão nitro-perclórica com obtenção do extrato que foi submetido à leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.	Refrigeração a 4 °C	180 dias	3030D / APHA, 2012
Caracterização granulométrica	Retenção das amostras em conjunto de 7 peneiras agitadas mecanicamente.	Refrigeração a 4 °C	7 dias	MAPA, 2014

4.7.2 Cromatografia Gasosa

As porcentagens de CH₄, H₂S e CO₂ no biogás foram determinadas por CG, a partir de amostras coletadas em seringas de polipropileno descartáveis.

O cromatógrafo a gás utilizado foi o Gas Chromatograph Clarus 680 (marca Perkin Elmer, fabricado em Singapore) com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Elite-Plot Q, fabricado nos Estados Unidos da América. A coluna possui 30 m de comprimento por 0,322 mm de diâmetro interno. O gás de arraste é o gás Hélio, numa vazão de 30 mL.min⁻¹. O offset de tensão de 5 mV, sendo a temperatura do injetor de 100 °C e a temperatura do detector de 0 °C. A rampa de temperatura permanece numa temperatura de 32 °C nos 3,5 min iniciais, aumenta de 32 °C até 100 °C numa taxa de 20 °C.min⁻¹; ao chegar em 100 °C permanece nesta temperatura por mais 2 min. O tempo total da corrida é de 8,9 min.amostra⁻¹. A seringa de injeção é a Gastight Hamilton 0-500 µL. O volume injetado de gás é 500 µl, que corresponde a 0,5 mL.

O cálculo da concentração foi feito a partir de curvas de calibrações previamente estabelecidas (Figura 6, 7 e 8), feitas com seis pontos, dos quais 3 padrões comerciais (Padrão 1: 89,92%CH₄ / 9,872%CO₂ / 0,304%H₂S; Padrão 2: 55,37%CH₄ / 43,92%CO₂ / 0,701%H₂S; Padrão 3: 55,16%CH₄ / 40,81%CO₂ / 0,512%H₂S / 3,001%O₂ / 0,250%H₂ / 0,248%N₂) e 3 diluições. As diluições foram feitas a partir da mistura dos padrões com gás hélio em seringa Gastight, em termos de volume, viabilizando-se apenas as diluições com oxigênio em quantidades semelhantes à dos padrões.

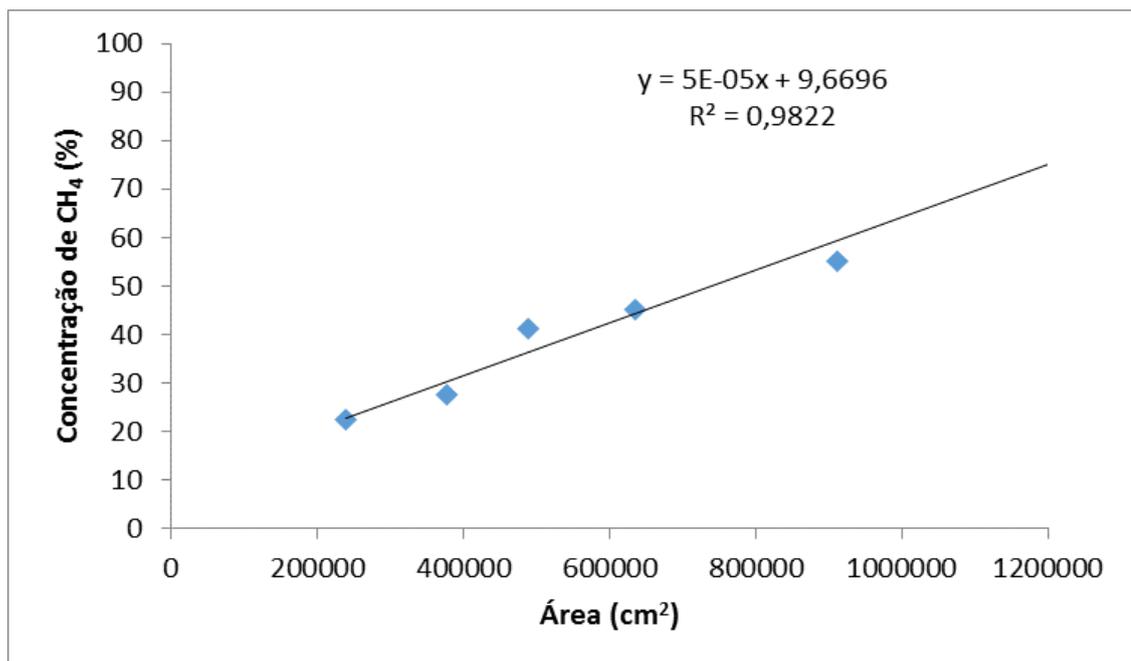
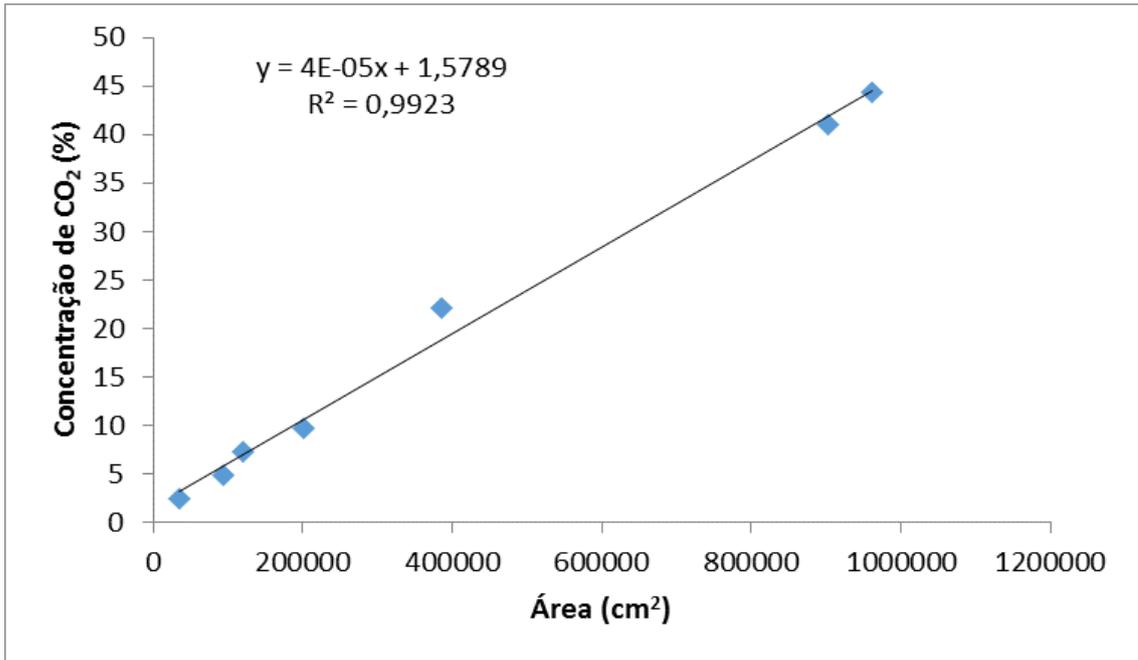
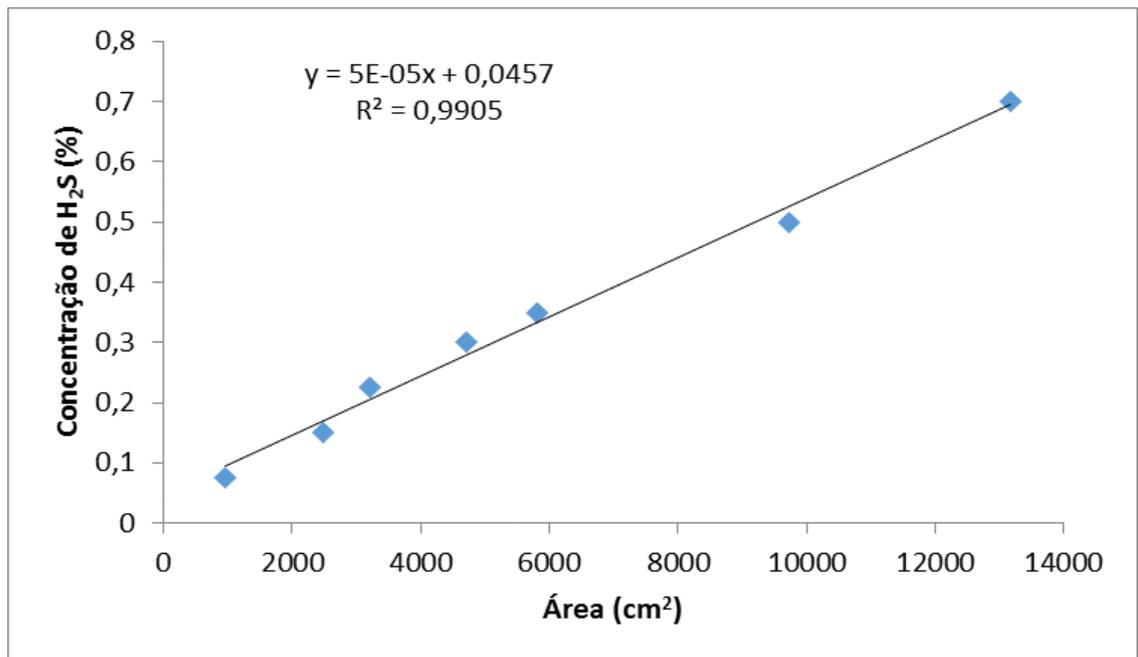


Figura 6 Curva de calibração do CH₄.

Figura 7 Curva de calibração do CO₂.Figura 8 Curva de calibração do H₂S.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados na seguinte sequência: caracterização das matérias-primas da codigestão, apresentação de uma parametrização geral do processo de codigestão anaeróbia e seus monitoramentos, resultados obtidos a partir da aplicação do planejamento experimental DCCR e, por fim, a caracterização do digestato.

5.1 Caracterização da matéria-prima

O início de operação de um biodigestor constitui um aspecto crucial na determinação do sucesso na produção de biogás. A partida dos reatores foi otimizada pela adição de IN. No entanto, para que a partida dos reatores não fosse uma etapa limitante do processo, o IN, além de ser oriundo de um sistema similar, alimentado com mistura de CF e esterco bovino, foi aclimatado com sua nova alimentação, uma mistura de CF com ES, que totalizavam 2% de SV (concentração mínima a ser utilizada no delineamento experimental).

Uma avaliação quantitativa e qualitativa do potencial microbiano do IN é importante no sentido de reduzir ao mínimo o período de adaptação dentro do reator e acelerar o processo de BA. Entretanto, não há valores de referência específicos que permitam essa avaliação para o IN em questão. Nas Tabelas 11, 12 e 13 são apresentados os resultados da caracterização físico-química do IN utilizado nos reatores. A aclimação da biomassa foi realizada até o momento da inoculação nos biodigestores. Durante o período de aclimação, as variações de pH foram pequenas e controladas pela adição de ácido cítrico, indicando acúmulo de alcalinidade no sistema.

Tabela 11 Caracterização físico-química do IN

Análises	Resultados
Sólidos Totais - (%)	7,1247 ± 0,0630
Sólidos Totais Fixos - (%)	3,8374 ± 0,0507
Sólidos Totais Voláteis - (%)	3,2873 ± 0,0258
Sólidos Suspensos Totais - (%)	5,3560 ± 1,0361
Sólidos Suspensos Fixos - (%)	2,4840 ± 0,6210
Sólidos Suspensos Voláteis - (%)	2,5875 ± 0,4822
Potencial Hidrogeniônico - (pH)	8,03 ± 0,16
Carbono Orgânico - (%)	32,32 ± 6,02
Nitrogênio Total - (%)	0,29 ± 0,07
Fósforo - (%P ₂ O ₅)	Não detectado pelo método
Enxofre - (%)	0,15 ± 0,01

Tabela 12 Macronutrientes do IN

Macronutrientes	Resultados (ppm)
Cálcio (Ca)	986,64 ± 58,55
Potássio (K)	643,66 ± 28,15
Magnésio (Mg)	314,42 ± 34,67

Tabela 13 Micronutrientes do IN

Micronutrientes	Resultados (ppm)
Cromo (Cr)	Não detectado pelo método
Manganês (Mn)	19,95±0,64
Sódio (Na)	347,08±24,18
Níquel (Ni)	Não detectado pelo método
Zinco (Zn)	22,52±0,94
Cádmio (Cd)	0,34±0,07
Cobre (Cu)	3,99±0,41
Ferro (Fe)	297,16±5,81
Chumbo (Pb)	Não detectado pelo método

O processo de aclimação foi eficiente, pois ocorreu a produção de biogás, durante os 20 dias desta etapa. Ainda, o aumento dos níveis de SSV, indicativo da população de microrganismos, foi detectado, correspondendo a 25875,51±4821,62 mgSSV.L⁻¹ no dia da inoculação, níveis maiores do que os indicados por Von Sperling (1997), com valores de 1500 a 4000 mgSSV.L⁻¹ para a inoculação em biodigestores a serem alimentados com esgoto doméstico.

O IN apresentou alcalinidade (pH 8,03), mas permaneceu dentro do intervalo (6,5-8,2) de sobrevivência das bactérias metanogênicas, citado por Yang e Okos (1987). Este valor, pouco maior que o encontrado por Raposo et al. (2006) em biomassa de lodo municipal de tratamento de água (7,4), é característico da adaptação ao novo substrato de alimentação CF.

O IN possui deficiência dos macronutrientes N e S e do micronutriente Ni e, ao mesmo tempo, apresenta concentrações inibitórias de K (>400ppm), Mn (<0,027ppm) e Zn (<7,5ppm), e quantidade de Cu (>2,4ppm) que já ultrapassam os valores estimulatórios indicados por Romero-Güiza et al. (2016). Isto comprova que microrganismos aclimatados conseguem suportar condições diferentes das ideais.

A partir das características das matérias primas é possível antecipar se irá acontecer a complementação dos dois substratos de alimentação em termos de favorecer a codigestão, possibilitando assim a degradação da matéria orgânica e consequente produção de energia. Nas Tabelas 14, 15, 16 e 17 são apresentadas as caracterizações do resíduo CF.

Tabela 14 Análise granulométrica da cama de frango (CF)

Abertura (Tyler mesh)	Abertura (mm)	Fração de retenção (%)	Fração que passa pela peneira (%)
10	1,70	23,39	76,71
16	1,00	12,09	64,52
32	0,500	17,42	47,1
60	0,250	19,35	27,75
180	0,088	20,99	6,76
250	0,061	2,39	4,36
-	0,053	1,23	3,13

Tabela 15 Caracterização físico-química da CF

Análises	Resultados	Outros estudos
Sólidos Totais - (%)	76,8436 ± 0,3183	77 ± 1,3%*
Sólidos Totais Fixos - (%)	24,0830 ± 1,2009	29 ± 0,5%****
Sólidos Totais Voláteis - (%)	57,7605 ± 0,8826	53,9 ± 1,5%*
Potencial Hidrogeniônico - (pH)	9,47 ± 0,15	6,7**
Alcalinidade Total - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	37777,78 ± 4714,04	-
Alcalinidade Intermediária - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	15416,67 ± 2160,60	-
Alcalinidade Parcial - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	22361,11 ± 2553,44	-
Ácidos Graxos Voláteis - (mgHAc.kg ⁻¹)	28200,00 ± 2474,87	-
Carbono Orgânico - (%)	76,61 ± 1,07	**
Nitrogênio Total - (%)	2,39 ± 0,06	2,1*
Fósforo - (%P ₂ O ₅)	2,90 ± 0,04	1,8** ***
Enxofre - (%)	0,5080 ± 0,0482	0,66**

Fonte: *Costa et al. (2012) **Zwieten et al. (2013) ***Aires (2009) ****Gangagni Rao et al. (2011)

Tabela 16 Macronutrientes da CF

Macronutrientes	Resultados (ppm)	Outros estudos (ppm)
Cálcio (Ca)	18386,2718 ± 1994,8240	26000**
Potássio (K)	13201,2181 ± 114,0638	17000**
Magnésio (Mg)	3680,3050 ± 54,2756	6400**

Fonte:**Zwieten et al. (2013)

Tabela 17 Micronutrientes da CF

Micronutrientes	Resultados (ppm)	Outros estudos (ppm)
Cromo (Cr)	Não detectado pelo método	14**
Manganês (Mn)	197,6725 ± 6,3527	383,82***
Sódio (Na)	2953,7499 ± 36,5222	4000**
Níquel (Ni)	Não detectado pelo método	8,2**
Zinco (Zn)	436,8715 ± 11,0146	532,56***
Cádmio (Cd)	1,2964 ± 0,2676	-
Cobre (Cu)	40,9341 ± 0,9525	160**
Ferro (Fe)	3298,8741 ± 399,5173	1800**
Chumbo (Pb)	Não detectado pelo método	1,9**

Fonte:**Zwieten et al. (2013) ***Aires (2009)

A CF é heterogênea e tem seus componentes agrupados em material não biodegradável, substâncias de rápida degradação e substâncias de degradação lenta, como lignina, celulose e hemicelulose. Apresenta-se na forma de sólidos granulares (53% > 0,5mm) e na forma de pó (47% < 0,5mm), conforme caracterização granulométrica (Tabela 14) e classificação feita por Gomide (1924).

O tamanho das partículas é influenciado pelo número de lotes de frangos criados sobre a CF, sendo que partículas pequenas são desejáveis no intuito de aumentar a área de superfície de ação microbiana, reduzir a cristalinidade da celulose e as ligações intermoleculares lignina-hemicelulose e, assim, facilitar solubilidade dos compostos, na etapa de hidrólise (DUMAS et al., 2015; BARAKAT et al., 2013). Contudo, a redução do tamanho não aumenta o rendimento de metano (DUMAS et al., 2015), e por maior que seja a contribuição para a cinética de biodegradação, a redução do tamanho das partículas nem

sempre é desejável, podendo ocasionar acúmulo de AGVs no sistema, além dos altos custos envolvidos com processos de trituração.

A redução de tamanho da CF facilitaria a solubilidade dos compostos e a hidrólise deixaria de ser a etapa limitante do processo, mas isto exigiria um ótimo desempenho dos microrganismos envolvidos na etapa de metanogênese, algo bastante complexo, tratando-se de sistema de único estágio e sem agitação, como o utilizado neste trabalho. Levando isto em consideração, pressupõe-se que a grande diversificação no tamanho das partículas é a melhor situação para sistemas de único estágio, nos quais a degradação, limitada pelo tamanho das partículas, fornece substrato para as próximas etapas de forma gradual, evitando a acidificação do sistema. Contudo, isto também implica na necessidade de elevados TRH.

Com elevada carga orgânica, a CF possui alto potencial para produção de biogás, mas, por ser uma matéria-prima sólida com pouca umidade ($U_{105^{\circ}\text{C}}=23,1564\%$), a transferência de massa fica prejudicada dentro do reator.

A codigestão com outro resíduo vem a suprir, além de outras complementações, a disponibilidade de umidade, e, mesmo assim, o comportamento reológico da biomassa dentro do reator é fortemente afetado pela alta capacidade de retenção de umidade da cama (baseado em pré-testes). O baixo teor de água dificulta o fluxo à medida que aumenta a %SV na alimentação do reator. Por isso, reatores para BA de CF exigem a presença de equipamentos robustos, dotados de bombas de alta potência e sistemas de agitação.

Uma alternativa difundida em outro estudo com CF foi a separação da fração de difícil biodegradação (fase sólida) do restante do resíduo a ser destinado ao tratamento anaeróbio. Esta separação foi feita pela dissolução da CF em água seguida, da separação das frações sólida e líquida por meio de filtração ou decantação (SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013).

A fração líquida possui maior quantidade de nutrientes solúveis, o que facilita o processo de BA. Já na fração sólida ocorrem maiores quantidades de frações insolúveis de difícil degradação, como celulose, hemicelulose e lignina, mas que ainda possuem valor energético. Pré-testes realizados neste estudo demonstraram que a fração sólida permanecia ainda com a maior parte de SV presentes inicialmente na mistura de CF e água.

O pH encontrado no resíduo cama de frango (9,47) é básico, confrontando-se com valores citados por Yang e Okos (1987), de pH ideal na faixa de (6,5 a 8,2). Os altos valores de pH são característicos da presença de amônia na matéria-prima, estando este na sua forma livre ($\text{pH}>7,0$) (ZHANG et al., 2014) e podendo facilmente se desprender na forma de gás, percebido pelo cheiro desagradável durante o manuseio. Durante a BA, o pH afeta diretamente a atividade das enzimas e bactérias e indiretamente a toxicidade de alguns compostos (NH_3 , H_2S , biodisponibilidade dos metais).

Altos valores de alcalinidade, principalmente de AP, sugerem que a CF tenha alta capacidade de neutralização dos AGVs e tamponamento do pH por meio da formação do bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3), prevenindo a acidificação do biodigestor.

Ao contrário do que é proferido por outros autores (KOTHARI et al., 2014), alta relação C:N, aproximadamente 32, foi encontrada, com valores maiores do que a faixa 5-8 indicada por Markou (2015), geralmente encontrada para resíduos que contenham somente o esterco da ave e/ou para CF separada de sua fração sólida. A relação C:N da CF que teve suas partículas de madeira (lignocelulose) subtraídas foi 7,39 (SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013).

As análises de N, P e S estão coerentes com os estudos de Zwieten et al. (2013) que caracterizaram a CF (Tabela 2). A CF apresenta elevados níveis de N ($23,9 \text{ gN.kgCA}^{-1}$) comparados com outros substratos utilizados para BA: dejetos de suínos ($6,40 \text{ gN.kg}^{-1}$), lodo de esgoto ($2,82 \text{ g.kg}^{-1}$), milho para cultura energética (8 g.kg^{-1}) (BOROWSKI; DOMANSKI; WEATHERLEY; CUETOS et al., 2013), sendo este o grande limitante da utilização da CF para produção de biogás devido à inibição por amônia, principalmente em pH acima de 7,0. O Fósforo (P) também está em excesso.

O esterco de aves é rico em nutrientes P, K, Ca, Mg, Na e Fe, além das grandes quantidades de N. Ca, K, Zn e Cu, que se apresentam em concentrações inibitórias, enquanto que Na, Mg e Mn têm concentrações acima da faixa estimulatória, para as bactérias envolvidas no processo de BA (ROMERO-GUIZA et al., 2016).

Devem ser destacadas as ausências de Pb, Cr e Ní, que apresentam alta toxicidade no tratamento anaeróbio, sendo necessários em baixíssimas concentrações. Borowski, Domanski e Weatherley (2014) encontraram níveis tóxicos de $41,57 \text{ mgPb.kgST}^{-1}$ em esterco de galinha. A suplementação dos níveis insuficientes de Ní contribui com a solubilização de CO e a produção de AGVs (KIM et al., 2003a), em que o suplemento de $0,1 \text{ mgNi.L}^{-1}$ aumentou com sucesso a produção de metano em 27% em um reator de silagem de milho (EVANOS; DEMIREL, 2015). Elevadas concentrações de Fe ($4,2930 \text{ gFe.kgST}^{-1} \gg 0,78 \text{ gFe.kgST}^{-1}$) encontradas por Borowski, Domanski e Weatherley (2014) diminuem os problemas de corrosão associados à presença de H_2S além de removerem os odores causados por este, devido à precipitação do FeS (PARK; NOVAK, 2013).

Tendo em vista a substituição da adição de água no processo de BA da CF, é ideal que o efluente apresente baixa quantidade de ST, SV e DQO para que possa ser utilizado como dissolvente da CF. Além disso, uma das grandes preocupações de intoxicação por amônia pode ser resolvida pela diluição com o ES, que apresenta baixíssimas quantidades de N e menor alcalinidade. Nas Tabelas 18, 19 e 20 são apresentadas as características do ES.

Tabela 18 Caracterização físico-química do ES

Análises	Média ± Desvio Padrão
Sólidos Totais - (%)	0,2177 ± 0,0009
Sólidos Totais Fixos - (%)	0,1486 ± 0,0019
Sólidos Totais Voláteis - (%)	0,0691 ± 0,0024
Sólidos Suspensos Totais - (%)	0,0843 ± 0,0119
Sólidos Suspensos Fixos - (%)	0,0163 ± 0,0049
Sólidos Suspensos Voláteis - (%)	0,0680 ± 0,0087
Potencial Hidrogeniônico - (pH)	7,30 ± 0,47
Demanda Química de Oxigênio - (mgO ₂ .L ⁻¹)	1056,827 ± 18,683
Demanda Bioquímica de Oxigênio - (mg.L ⁻¹)	1074,73 ± 31,14
Alcalinidade Total - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	1000,59 ± 24,36
Alcalinidade Intermediária - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	747,29 ± 22,72
Alcalinidade Parcial - (mgCaCO ₃ .kg ⁻¹)	253,30 ± 1,63
Ácidos Graxos Voláteis - (mgHAc.kg ⁻¹)	8574,03 ± 807,52
Nitrogênio Total - (%)	0,0036 ± 0,0002
Fósforo - (%P ₂ O ₅)	Não detectado pelo método
Enxofre - (%)	0,20 ± 0,00

Tabela 19 Macronutrientes do ES

Macronutrientes	Resultados (ppm)
Cálcio (Ca)	5,5802 ± 0,7258
Potássio (K)	16,6685 ± 0,1623
Magnésio (Mg)	5,4587 ± 0,8986

Tabela 20 Micronutrientes do ES

Micronutrientes	Resultados (ppm)
Cromo (Cr)	Não detectado pelo método
Manganês (Mn)	Não detectado pelo método
Sódio (Na)	202,6937 ± 0,9777
Níquel (Ni)	0,3782 ± 0,0868
Zinco (Zn)	0,0548 ± 0,0095
Cádmio (Cd)	0,0850 ± 0,0310
Cobre (Cu)	Não detectado pelo método
Ferro (Fe)	2,5638 ± 0,1575
Chumbo (Pb)	Não detectado pelo método

As reduzidas concentrações de Ca, K e Cu tendem a neutralizar a toxicidade destes presentes em altas quantidades na CF. A ausência de Cu é importante principalmente porque a CF já possui traços do mesmo, não permitindo assim o acúmulo do metal.

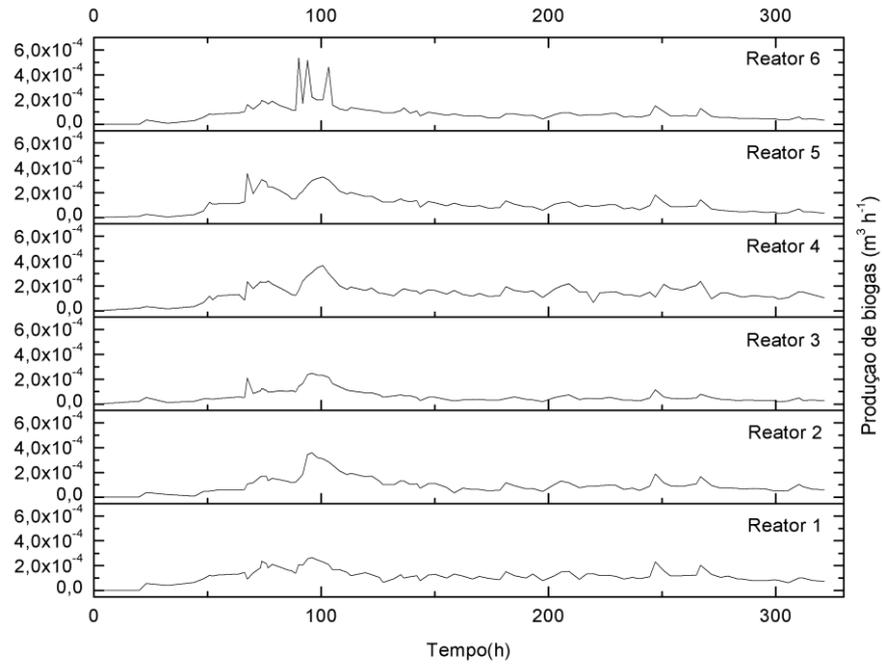
O ES não apresenta Pb e Cr, porém possui uma pequena quantidade de Ni, que é tóxico aos microrganismos quando em alta quantidade. Neste caso, como nem o IN e nem a CF apresentam Ni em sua composição, presume-se que o Ni presente no ES será vital para os microrganismos, não acarretando problemas de toxicidade.

Pode haver toxicidade por Na encontrado em ambas as matérias-primas, sendo quase impossível dissoluções que permaneçam na concentração ótima; porém, Lettinga, Hulshof Pol e Zeeman (1996) demonstram que as concentrações inibidoras podem se situar em patamares mais elevados quando a biomassa for adaptada ao substrato de alimentação.

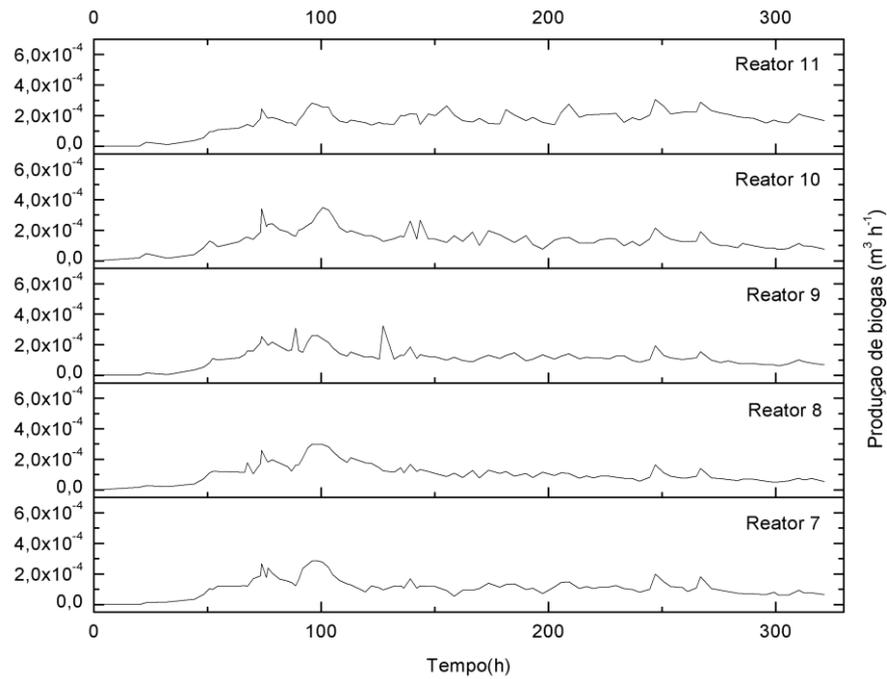
5.2 Desempenho, estabilidade e monitoramento dos biodigestores

Os gráficos de produção de biogás em função do tempo, para cada reator, são apresentados no Anexo 9.1. É possível perceber que a taxa de produção de biogás ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) acompanha a temperatura. Nos dias de operação, a temperatura ambiente manteve-se entre 21 e 29 °C. Os reatores sem controle de temperatura trabalharam em alguns momentos na faixa psicrófila e podem ter sofrido oscilações de temperatura maiores que 2 °C por dia, com interferência na produção de biogás, porém sem ocorrer falha do reator.

Um comportamento similar das curvas de produção de biogás em todos os biodigestores pode ser observado na Figura 9, revelando a produção de metano a partir do primeiro dia (aproximadamente 20 h) e estabilização logo após o período de adaptação (100 h). Considerou-se como região estável a faixa de 125,63 a 271,74 h, período que em todos os biodigestores apresentaram menor oscilação da produção média de biogás. O tempo reduzido para estabilização do reator com aparecimento imediato de metano é atribuído à boa qualidade do IN, o qual havia sido previamente aclimatado.



(a)



(b)

Figura 9 (a) Produção de Biogás nos reatores 1 a 6; (b) Produção de biogás nos reatores 7 a 11

A aclimação previne o período de mudanças na abundância de determinadas populações de microrganismos em resposta ao novo substrato (SHARMA; ESPINOSA-SOLARES; HUBER, 2013), podendo até inexistir a “Fase lag”, período de adaptação com intensa atividade metabólica e ausência de multiplicação celular. Silva et al. (2014) afirmam

que lodos anaeróbios aclimatados chegam a ter a fase lag menor que 1 dia, concordante com o presente estudo.

A adaptação da biomassa, pelo aumento de forma gradativa da concentração de SV, aumentou a capacidade de degradação do substrato, e a etapa de hidrólise, mesmo com a alta concentração de material lignocelulósico, não foi a etapa limitante do processo. Em todos os reatores houve uma redução da carga orgânica na faixa de 41,98 a 87,25%, confirmando que os microrganismos hidrolíticos agiram sobre o substrato.

Na Tabela 21 apresenta-se a análise descritiva dos dados de produção do biogás normalizado em função da carga orgânica. A produção média de biogás em todo o experimento foi de $159,84 \pm 75,40 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ com alta variabilidade dos dados em torno da média, $\text{CV} > 30\%$, indicando um conjunto de dados heterogêneos, resultado inerente às inúmeras diferenças fisiológicas dos microrganismos envolvidos nos tratamentos.

Os reatores apresentaram produtividade média entre $73,69 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ (valor mínimo) e $295,26 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ (valor máximo). Produtividades maiores foram encontradas por Borowski, Domanski e Weatherley (2014), e por Borowski e Weatherley (2013), foram obtidos, respectivamente, $336 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ de biogás na codigestão ternária com esterco de galinha, dejetos de suínos e lodo de esgoto, e $384 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ na codigestão com esterco de aves e lodo de esgoto, ambos operados na faixa mesófila e em reatores semi-contínuos.

De todos os reatores, o reator 12 (TRH 2,95 e 5% SV) obteve a menor distância dos dados em torno da média. Os dados de produção dos reatores 2, 3, 9 e 10 apresentaram $\text{CV} > 30\%$, que, de acordo com Gomes (1990), indica leve heterogeneidade nas suas amostras.

Na Figura 10 apresenta-se o monitoramento do pH. No início dos ensaios o pH era mais elevado, sendo que nos reatores 1, 3 e 11 esteve um pouco acima do limite máximo. A maior queda de pH aconteceu durante o período de adaptação, o qual não pode ser monitorado pois ainda não havia sido completado o nível do reator. Neste período não houve correções de pH. Posteriormente, o pH se manteve mais próximo do limite inferior, e nos reatores 2, 4, 5 e 12 chegou a ultrapassar a faixa ideal, sendo o reator 2 o mais ácido. Mesmo com o ajuste de pH, pela adição de NaOH em solução, o pH manteve-se sempre próximo de 6,5, indicando uma leve acidificação do sistema, ou seja, uma produção de ácidos graxos muito maior do que seu consumo pelas bactérias metanogênicas. O acúmulo de AGVs é conhecido como bom indicador de desequilíbrio do processo (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995). Os reatores 1 e 6 se mantiveram próximos do pH ótimo (7,0), com baixíssimo consumo de NaOH para seu ajuste.

Tabela 21 Análise descritiva dos dados de geração de biogás a partir da codigestão da CF com ES

Reator	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
μ (dm ³ .kgSV ⁻¹)	142,11	129,64	172,35	73,69	153,06	295,26	157,30	242,10	170,03	177,35	124,12	81,03
DP (\pm)	35,84	41,75	62,52	16,46	38,26	77,04	36,58	59,69	52,31	57,25	32,55	16,34
CV (%)	25,22	32,20	36,28	22,34	24,99	26,09	23,25	24,65	30,77	32,28	26,23	20,17

μ : Média; DP: Desvio Padrão; CV: Coeficiente de variação.

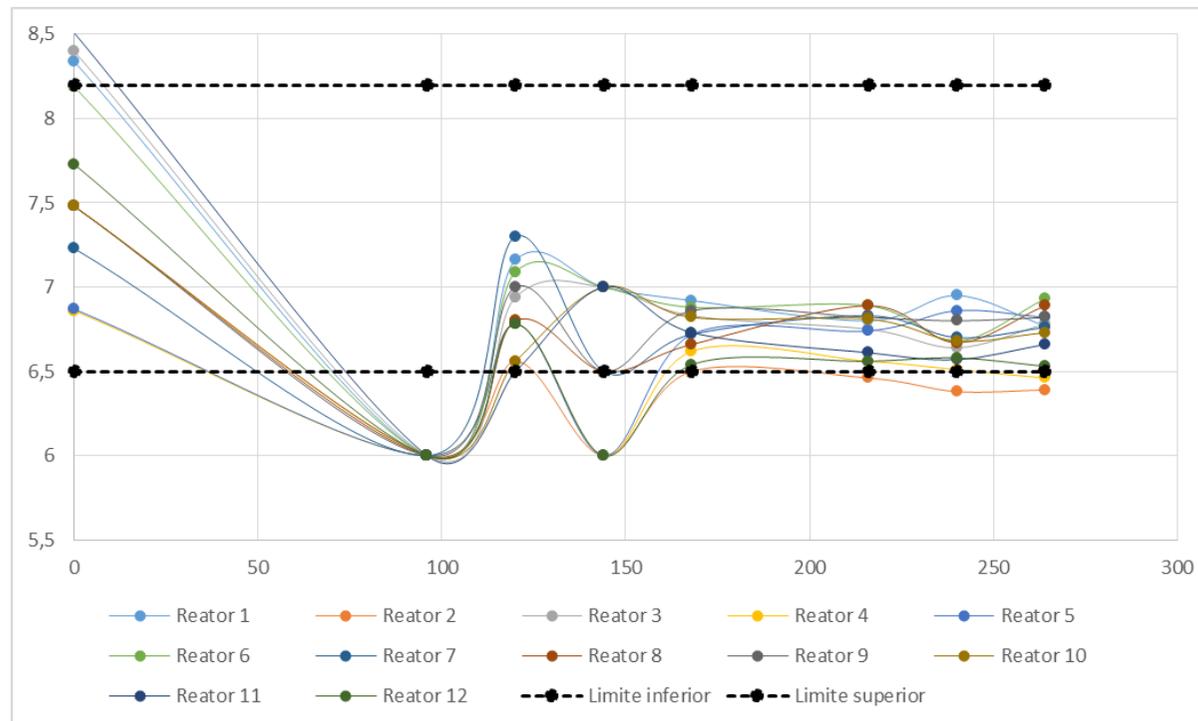


Figura 10 Monitoramento do pH durante a codigestão da CF e ES.

Na presença de alcalinidade bicarbonato suficiente (AP) para a neutralização e o tamponamento do sistema, não ocorreria a acidificação. Conforme pode-se observar na Figura 11a, a relação $Al.AP^{-1}$ desde o início esteve superior a 0,3, e continuou aumentando, indicando distúrbios no processo de digestão (RIPPLEY; BOYLE, 1986; MARTÍN-GONZÁLEZ; FONT; VICENT, 2013). Da mesma forma, na Figura 11b, a relação alcalinidade ácidos voláteis sobre alcalinidade total ($AV.AT^{-1}$) estabilizou acima de 0,8, sinalizando um colapso do sistema (FERNANDES JR, 1995; RIPPLEY; BOYLE, 1986 citados por IAMAMOTO et al., 2002).

No decorrer do processo de digestão acontece a formação e o consumo da alcalinidade de forma simultânea. A formação de alcalinidade AP se dá pela degradação de proteínas e aminoácidos, enquanto que a conversão de AGVs forma Al. A degradação de carboidratos e álcoois não produz alcalinidade, apenas consome.

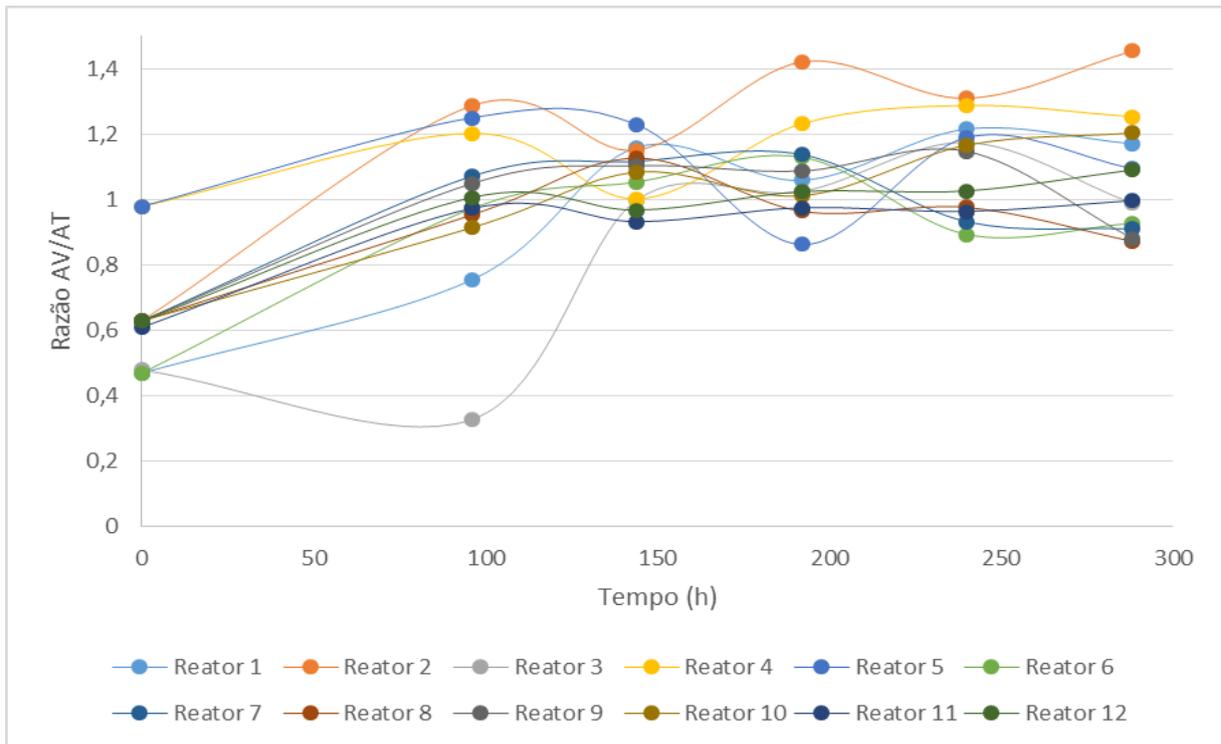
É praticamente inevitável que ocorra o acúmulo de AGVs no sistema, visto que as bactérias acetogênicas e metanogênicas, sempre em menor escala devido à alta sensibilidade e lenta proliferação, não consomem todos os AGVs de forma imediata. Como resultado, tem-se o consumo da AP, que variou de 12,83 a 65,49%, para a reação de neutralização com os AGVs, formando alcalinidade de ácidos voláteis constantemente no sistema, com acúmulo que variou de 13,38 a 146,25, que, somada ao consumo para tamponamento dos íons H^+ , sempre terão um consumo de alcalinidade bicarbonato maior que a formação, principalmente quando o substrato decomposto, como é o caso dos carboidratos, não produz alcalinidade.

Este é mais um fator que explica porque no geral não se utiliza o material sólido na cama (composto principalmente por material lignocelulósico = carboidratos), porque sua degradação é responsável por consumir alcalinidade sem contribuir com a sua formação.

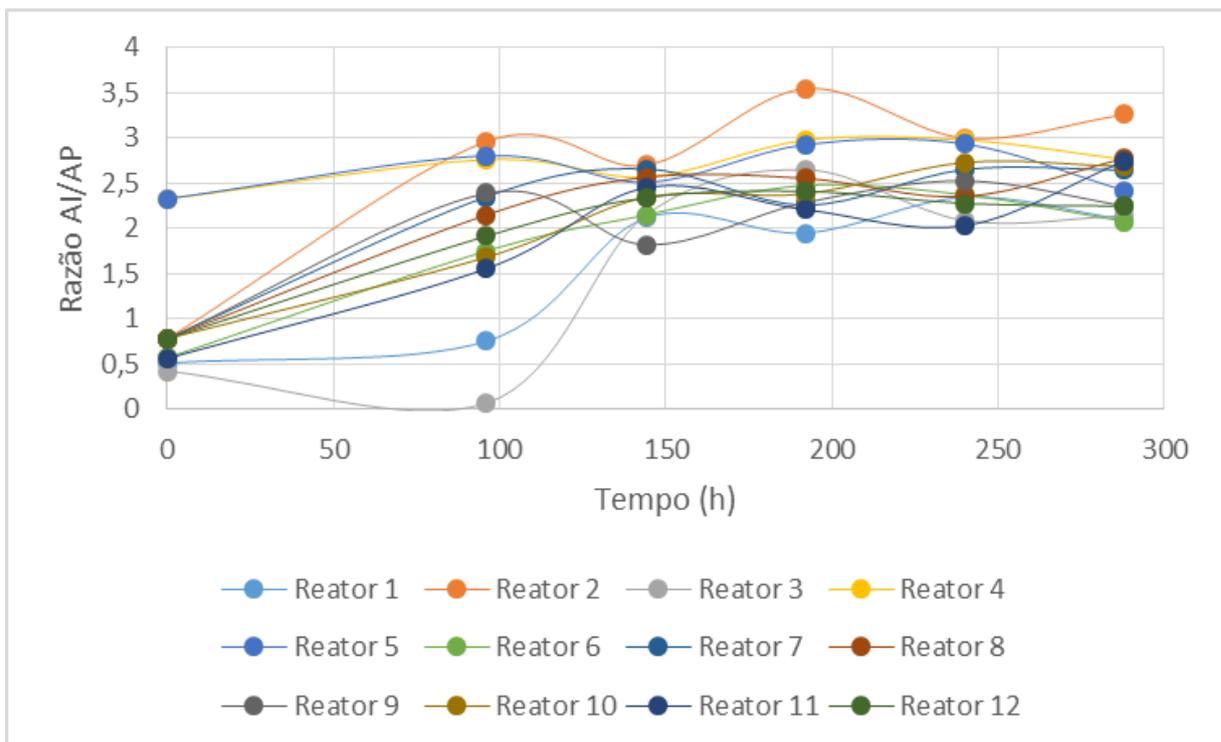
Por fim, para manter a relação $Al.AP^{-1}$ ideal em qualquer sistema, deverá haver a suplementação externa de alcalinidade bicarbonato, pois deve-se aumentar AP, de forma constante, na mesma proporção em que se aumenta Al. Para a digestão com CF, que contém altos níveis de sódio e amônia, recomenda-se utilizar CaO ou $Ca(OH)_2$, que reagem com o gás carbônico para a formação do bicarbonato, diminuindo a produção de H^+ e auxiliando na purificação do biogás (CHERNICHARO, 2007).

Considerando que em todos os reatores houve apenas o consumo parcial da AP na faixa de 12,83 a 65,49%, sugere-se que a falta de homogeneização do sistema tenha prejudicado o seu total aproveitamento.

Mesmo com a alta alcalinidade proveniente do resíduo CF, esta não foi suficiente para tamponar as elevadas concentrações de ácidos voláteis, ocorrendo a queda do pH. Isto acontece porque boa parte da alcalinidade é devido à formação de sais de ácidos voláteis.



(a)



(b)

Figura 11 Monitoramentos: (a) Relação AI/AP^{-1} versus Tempo, (b) Relação AV/AT^{-1} versus Tempo

Kothari et al. (2014) apontaram 2-15% de ST para serem adicionados em reatores contínuos, o que contempla todos os tratamentos deste estudo; porém, Costa et al. (2012) relataram efeitos inibitórios na biodigestão de cama de frango com altas concentrações de sólidos, principalmente acima de 5% de ST, que acontece nos reatores abastecidos com

concentrações acima de 5% de SV, podendo haver sobrecarga orgânica. As elevadas cargas orgânicas, além de diminuir a fluidez dentro do reator, possibilitaram a entrada de ar e provocaram efeitos inibitórios.

Em todos os reatores a razão C:N nos substratos permaneceu em torno de $32,04 \pm 0,01$, bem próxima da faixa ideal para uma boa digestão, cerca de 20-30 (LI; PARK; ZHU, 2011; PUYUELO et al., 2011, WANG et al., 2012), e não houve aumento do pH, indicando que não houve acúmulo de amônia.

Em todos os reatores houve redução da carga orgânica (SV) e de N, conforme apresentado na Tabela 22, e também o consumo total de P, que em termos ambientais pode ser considerado como um tratamento preliminar.

5.3 Qualidade do biogás

A qualidade do biogás foi avaliada em termos da concentração de CH_4 , CO_2 e H_2S . Como exemplo são apresentados 2 cromatogramas (referentes a uma duplicata) no Anexo 9.2. Os cromatogramas fornecem uma “impressão digital” da composição do biogás e todos apresentaram os mesmos picos, sendo o primeiro de ar ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) e, na sequência, metano (CH_4), dióxido de carbônico CO_2 , sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vapor de água ($\text{H}_2\text{O}(\text{v})$). Os picos altos e estreitos referentes ao metano indicam uma alta eficiência do sistema em suas separação e detecção; o mesmo não acontece para a identificação de H_2S , que apresenta picos assimétricos e achatados, tornando sua quantificação duvidosa.

Na Tabela 23 são apresentadas as concentrações de cada componente analisados em 3 dias aleatórios. Todas as análises foram realizadas em duplicata e apresentaram ótima repetibilidade.

A CF é um material sólido que retém muita umidade quando misturado com ES, dificultando o fluxo dentro do reator. Quanto menor a concentração de SV, menor a quantidade de ST e maior a facilidade de fluxo do reator, que é extremamente afetado a partir das proporções com 20% de CF. A força necessária para manter o fluxo acaba por criar um empuxo de ar para dentro do reator, e até mesmo bolsões de ar na mistura, que permanece heterogênea. O ar contido nos cromatogramas é mais um indício da entrada de ar no sistema que também acontece durante a amostragem. Sendo assim, a eficiência do reator de fluxo contínuo para a biodigestão com CF é extremamente dependente de um sistema de operação robusto ou de baixíssimas concentrações de SV que permitam um fluxo laminar.

Tabela 22 Acúmulo/ Redução da Carga Orgânica e de Nitrogênio no processo de codigestão da CF com ES

	Acúmulo / Redução											
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6	Reator 7	Reator 8	Reator 9	Reator 10	Reator 11	Reator 12
SV(%)	78,27	86,27	79,97	71,04	87,25	78,47	84,76	85,60	83,69	84,49	41,98	47,19
N(%)	47,26	62,72	33,88	45,75	77,63	49,93	81,14	71,74	68,68	46,24	81,52	55,95

Tabela 23 Concentração de metano, gás carbônico e gás sulfídrico no biogás

Reator	Amostragem 1 (25/09)			Amostragem 2 (30/09)			Amostragem 3 (08/10)		
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
1	*	*	*	19,55 ^a ± 0,45	61,69 ^a ± 6,89	0,31 ^a ± 0,06	13,39 ^{afh} ± 0,06	77,29 ^a ± 2,64	0,64 ^{afg} ± 0,02
2	16,69 ^{ae} ± 0,37	46,83 ^a ± 2,91	0,12 ^a ± 0,04	10,81 ^b ± 0,10	55,99 ^{ab} ± 0,33	0,20 ^b ± 0,00	10,83 ^b ± 0,05	79,00 ^a ± 2,01	1,22 ^b ± 0,02
3	17,19 ^a ± 0,00	27,09 ^b ± 0,01	0,06 ^b ± 0,00	15,81 ^c ± 0,24	58,63 ^{ac} ± 1,27	0,08 ^{cde} ± 0,02	14,97 ^c ± 0,29	67,85 ^{abc} ± 5,69	1,11 ^{bd} ± 0,12
4	**	71,36 ^c ± 0,42	0,06 ^b ± 0,00	10,98 ^b ± 0,20	56,09 ^{ab} ± 3,62	0,14 ^{bcd} ± 0,01	11,72 ^d ± 0,24	76,48 ^{ab} ± 9,16	0,19 ^c ± 0,03
5	25,22 ^b ± 0,00	60,73 ^d ± 0,69	0,06 ^b ± 0,00	13,79 ^d ± 0,01	53,13 ^{abd} ± 1,41	0,05 ^{cde} ± 0,01	12,99 ^{ah} ± 0,01	72,69 ^{ab} ± 0,83	0,26 ^c ± 0,00
6	48,39 ^c ± 1,09	40,01 ^e ± 1,67	0,06 ^b ± 0,00	19,20 ^a ± 0,00	56,75 ^{abd} ± 4,07	0,19 ^b ± 0,00	13,93 ^{eg} ± 0,01	75,39 ^{ab} ± 0,61	0,97 ^{de} ± 0,01
7	**	25,16 ^f ± 2,10	0,07 ^{ab} ± 0,00	17,10 ^e ± 0,18	48,06 ^{abd} ± 6,92	0,14 ^{bcd} ± 0,03	13,55 ^{fe} ± 0,03	75,41 ^{ab} ± 0,28	0,84 ^{ae} ± 0,04
8	**	63,81 ^g ± 2,30	0,07 ^{ab} ± 0,00	14,33 ^d ± 0,22	49,31 ^{abd} ± 3,37	0,75 ^{de} ± 0,00	15,23 ^c ± 0,05	61,56 ^{bc} ± 0,74	0,62 ^{fg} ± 0,00
9	37,31 ^d ± 1,39	44,11 ^h ± 1,40	0,05 ^b ± 0,00	17,27 ^e ± 0,50	41,24 ^{bd} ± 3,77	0,06 ^{cd} ± 0,00	14,44 ^g ± 0,04	73,24 ^{ab} ± 2,49	0,79 ^{ef} ± 0,09
10	22,65 ^b ± 0,00	27,82 ⁱ ± 1,36	0,05 ^b ± 0,00	18,63 ^a ± 0,46	49,31 ^{abd} ± 2,11	0,12 ^{bc} ± 0,02	13,27 ^{af} ± 0,12	69,68 ^{abc} ± 3,86	0,55 ^g ± 0,04
11	14,04 ^e ± 0,00	22,83 ^j ± 2,00	0,00 ^c ± 0,00	15,77 ^c ± 0,02	39,83 ^{bcd} ± 9,98	0,00 ^e ± 0,00	12,72 ^h ± 0,26	81,67 ^a ± 6,59	0,17 ^c ± 0,03
12	*	*	*	11,58 ^b ± 0,17	36,03 ^d ± 2,47	0,05 ^{df} ± 0,00	11,13 ^{bd} ± 0,25	56,91 ^c ± 1,35	0,17 ^c ± 0,00

*Perda da amostra; **Pico não identificado; Médias seguidas pela mesma letra (na coluna) não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância

As maiores concentrações de metano foram encontradas no reator 6 (48,39%), que também foi responsável pela maior taxa de produção de biogás, e no reator 9 (37,31%). Sharma, Espinosa-Solares e Huber (2013) encontraram maiores concentrações, na faixa de 56,76 a 69,12%, ao realizar a codigestão de CF com vinhaça nas proporções 100/0, 80/20, 60/40 e 80/20. Considerando o poder calorífico de 17,291 MJ.Nm³ de biogás com 48,39% de metano (AVELLAR, 2001), tem-se uma produção média diária de aproximadamente 0,034 MJ.dia⁻¹ para o reator 6.

A concentração de metano foi diminuindo com o tempo em todos os reatores devido à inibição da flora microbiológica metanogênica. Ao fim do experimento, a concentração de metano foi similar em todos os reatores, entre 10,83 e 15,23, mais ainda com diferenças significativas ao nível de 5%.

No geral o biogás apresentou baixo valor agregado, com concentrações de CH₄ menores que 25%, que nas condições ambientais (1 atm e 20 °C) não apresentaram queima, visto que os limites de inflamabilidade exigem 12,5-25% de biogás no ar, estando este com concentração de 40% de metano (PIZZUTI et al., 2016). Khoufi, Aloui e Sayadi (2015) também encontraram baixas concentrações de metano (22%) para a codigestão de esterco de aves com resíduos da indústria de azeite na proporção de 90/10% e explicam que pode ser devido à inibição do consórcio de microrganismos anaeróbicos pela interação antagonica de amônia, AGVs e compostos fenólicos.

A acidificação do sistema junto à elevada produção de CO₂ indicam que as fases acidogênicas e acetogênicas predominaram sobre a fase metanogênica, sendo o metano gerado pela rota do H, o que explica sua presença em baixas concentrações, enquanto as atividades acetoclásticas são subdesenvolvidas, como nos estudos de Rajagopal e Massé (2016).

O método utilizado para análise cromatográfica não identifica a presença de NH₃, mas relatos de outros estudos indicam a presença de amônia livre em concentrações 1,20 µg.m⁻³ (BOROWSKI; DOMANSKI; WEATHERLEY, 2014). A uréia, forma de N presente na maioria das fezes de animais, é de fácil degradação: a amônia é formada rapidamente, e suas altas concentrações acabam inibindo o processo no início da operação, considerando que a etapa de hidrólise do material celulósico ainda é muito lenta. As altas temperaturas no início do experimento também contribuíram com o aumento da produção de amônia. A presença de amônia livre inibe principalmente as bactérias metanogênicas acetoclásticas (CALLI et al., 2005), podendo a produção de metano continuar acontecendo por via das bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, pela redução do gás carbônico.

A presença de H₂S responsável pelo mau cheiro e pela corrosão é inerente a todos os reatores e teve sua concentração entre 0,05 e 1,22%, valores menores que 1,7-2,2%, encontrados por Borowski, Domanski e Weatherley (2014). Se o substrato rico em sulfatos é submetido a digestão anaeróbica, as bactérias redutoras de sulfato desenvolvem sua

comunidade e simultaneamente inibem o crescimento de metanogênicas hidrogenotróficas (APPELS et al., 2008). Isto pode explicar o aumento das concentrações de H₂S e CO₂ no biogás, simultâneo à decadência do metano, no decorrer das três análises.

A amônia é responsável por inibir a formação de metano pela via metabólica das bactérias metanogênicas acetoclásticas logo no início do processo, enquanto que as bactérias hidrogenotróficas são inibidas, de forma indireta, pela formação de H₂S, visto que se cria uma competição pelo consumo de H₂ com as bactérias sulforedotoras.

5.4 Delineamento experimental e análise estatística

A falta de conhecimento sobre a codigestão utilizando CF e ES em reator contínuo leva a diversos caminhos para atingir um objetivo, partindo-se da condição distante da otimizada. Neste estudo, foi utilizado um DCCR no intuito de otimizar a taxa de produção de biogás e sua qualidade em função das variáveis independentes TRH e SV_{ad}.

As respostas aos ensaios experimentais estão apresentadas na Tabela 24. Observa-se que, conforme a condição operacional de TRH e SV_{ad}, a taxa de produção de biogás variou de 73,69 dm³.kgSV_{ad}⁻¹ (5 dias e 7,13 %) a 295,26 dm³.kgSV_{ad}⁻¹ (15 dias e 2,87%).

Tabela 24 Taxa de produção de biogás obtida como variável resposta aos tratamentos do DCCR

Fatores		Reator	Resposta
TRH (dias)	SV _{ad} (%)		Taxa de produção (dm ³ .kgSV _{ad} ⁻¹)
- 1 (5)	-1 (2,87)	1	142,11
+1 (15)	-1 (2,87)	6	295,26
-1 (5)	+1 (7,13)	4	73,69
+1 (15)	+1 (7,13)	5	153,06
-1,41 (2,95)	0 (5)	12	81,03
+1,41 (17,05)	0 (5)	8	242,10
0 (10)	-1,41 (2)	3	172,35
0 (10)	+1,41 (8)	11	124,12
0 (10)	0 (5)	2	177,35
0 (10)	0 (5)	7	157,30
0 (10)	0 (5)	9	170,03
0 (10)	0 (5)	10	129,64

O efeito do fator TRH pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorremos todos os níveis de TRH, independentemente dos demais fatores. A passagem do nível baixo para o nível alto levou a um acréscimo de produção de biogás em razão dos SV_{ad}, ou seja, quanto maior o TRH, maior a taxa de produção de biogás (dm³.kgSV_{ad}⁻¹). Resíduos compostos por celulose e hemicelulose exigem maior TRH (KOTHARI et al., 2014) devido a sua lenta degradação, que também é limitada pelo tamanho das partículas de CF, que com menor superfície de contato (53%>0,5mm) dificultam a ação microbiana.

Ao contrário, o efeito do fator SV_{ad} foi negativo: quanto maior a concentração de sólidos voláteis adicionados ao biodigestor, menor a taxa de produção de biogás

($\text{m}^3.\text{kgSV}_{\text{ad}}^{-1}$). Com o aumento da concentração de SV_{ad} ocorre maior quantidade de ST_{ad} , menor fluidez do substrato para dentro do reator, ocasionando a entrada de ar, prejudicial às bactérias anaeróbias. Kothari et al. (2014) apontaram 2-15% de ST para serem adicionados em reatores contínuos, que no presente estudo contemplaria apenas os reatores com concentrações menores que 5% de SV. Além disso, Costa et al. (2012) também relataram efeitos inibitórios na biodigestão de cama de aviário com altas concentrações de sólidos, principalmente acima de 5%.

De acordo com a Tabela 25, que apresenta os coeficientes de regressão do modelo, que, com um nível de confiança de 5% foram significativos. Têm forte efeito sobre a taxa apenas os termos lineares de TRH e SV_{ad} . Optou-se por manter os termos quadráticos no modelo, assim como nos estudos de Danushi et al. (2016), e incorporar para os resíduos apenas o termo de interação $\text{TRH} \times \text{SV}_{\text{ad}}$, dadas as evidências que este não é significativo, gerando um novo modelo reparametrizado, que tem seus coeficientes apresentados na Tabela 26. Considerando que a interação não foi significativa, os efeitos dos fatores podem ser avaliados de forma isolada, como apresentado no parágrafo anterior.

Tabela 25 Coeficientes de regressão para a resposta taxa de produção de biogás

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	T _{calculado} (5%)	p-valor
Média	168,23	14,12	11,91	0,0001
TRH (L)	57,54	8,65	6,65	0,0012
TRH (Q)	-0,55	10,29	-0,05	0,9596
SV _{ad} (L)	-34,85	8,65	-4,03	0,0100
SV _{ad} (Q)	-7,21	10,29	-0,70	0,5147
TRH x SV _{ad}	-18,44	12,23	-1,51	0,1919

Tabela 26 Coeficientes de regressão reparametrizado para a resposta taxa de produção de biogás

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	T _{calculado} (5%)	p-valor
Média	168,23	15,55	10,82	0,0000
TRH (L)	57,54	9,52	6,04	0,0009
TRH (Q)	-0,55	11,33	-0,05	0,9630
SV _{ad} (L)	-34,85	9,52	-3,66	0,0106
SV _{ad} (Q)	-7,21	11,33	-0,64	0,5480

O modelo ajustado codificado fica caracterizado pela Equação 10. Como F_{calc} para a regressão é significativo ($F_{\text{calc}} = 12,6 > F_{(4; 6; 0,05)} = 4,53$) e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi muito boa, cerca de 89,35%, com coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,80, confirmamos um bom ajuste do modelo aos dados experimentais (PEI et al., 2014).

$$\text{Produção biogás} = 168,23 + 57,54x_1 - 0,55x_1^2 - 34,85x_2 - 7,21x_2^2 \quad \text{Eq.(10)}$$

Onde,

x_1 - valor codificado do TRH;

x_2 - valor codificado do SV_{ad} .

O modelo estatístico real (não codificado) é dado pela Equação 11.

$$\text{Produção biogás} = 93,06 + 11,95 TRH - 0,02 TRH^2 - 0,48 SV_{ad} - 1,59 SV_{ad}^2 \quad \text{Eq.(11)}$$

Onde,

TRH - Tempo de retenção hidráulica (dias);

SV_{ad} - Sólidos voláteis adicionados (%).

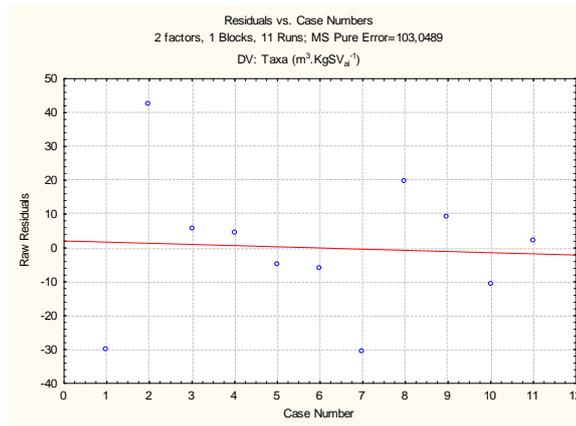
Pela Tabela 27, a falta de ajuste ($F_{\text{calc}} = 10,1 < F_{(4; 2; 0,05)} = 19,25$) não foi significativa a 5%, confirmando a hipótese de que a equação do modelo é adequada para descrever os dados.

Tabela 27 ANOVA para produção de biogás gerada a partir da CF e ES

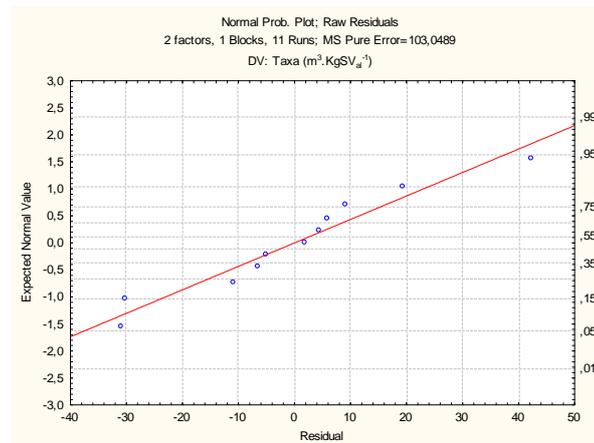
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	36512,6	4	9128,1	12,6	0,00445
Resíduos	4352,5	6	725,4		
Falta de ajuste	4146,6	4	1036,6	10,1	0,09237
Erro puro	205,9	2	102,9		
Total	40865,1	10			

A variação ao acaso (resíduos) foi bem menor que a variação da regressão (tratamentos), indicando que fatores extremos, não controlados, não tiveram grande influência sobre o experimento.

Para que o modelo estatístico gerado pela ANOVA possa ser utilizado como modelo de previsão, nas inferências propriamente ditas deve-se atribuir uma distribuição probabilística aos erros. De forma mais específica, exige-se que os erros de ajustamento sejam independentes e normalmente distribuídos (RODRIGUES; IEMMA, 2015). Tais verificações podem ser feitas através do gráfico dos ensaios versus resíduos (Figura 12a) e no gráfico normal dos resíduos (Figura 12b), respectivamente. A Figura 12a mostra que, embora três resíduos inerentes aos ensaios 3, 5 e 6 estejam afastados dos demais, há uma distribuição aleatória dos resíduos comprovando homocedasticidade (variância constante) e independência dos erros, garantindo estimativas de parâmetros do modelo eficientes pelo método dos mínimos quadrados. Na Figura 12b os erros distribuídos próximos à reta evidenciam uma distribuição normal dos resíduos. O erro puro depende da variabilidade do processo em um único ponto; neste caso no ponto central, o que gera um erro padrão para as estimativas e testes em todos os pontos do experimento.



(a)



(b)

Figura 12 Gráfico: Diagnósticos residuais do modelo: (a) Gráfico resíduos vs. ensaios (b) Gráfico de distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade.

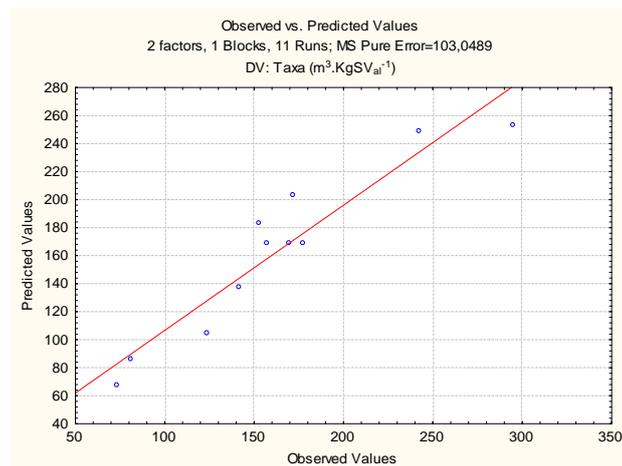


Figura 13 Gráfico: Valores preditos vs. Valores observados de geração de biogás a partir da CF com ES.

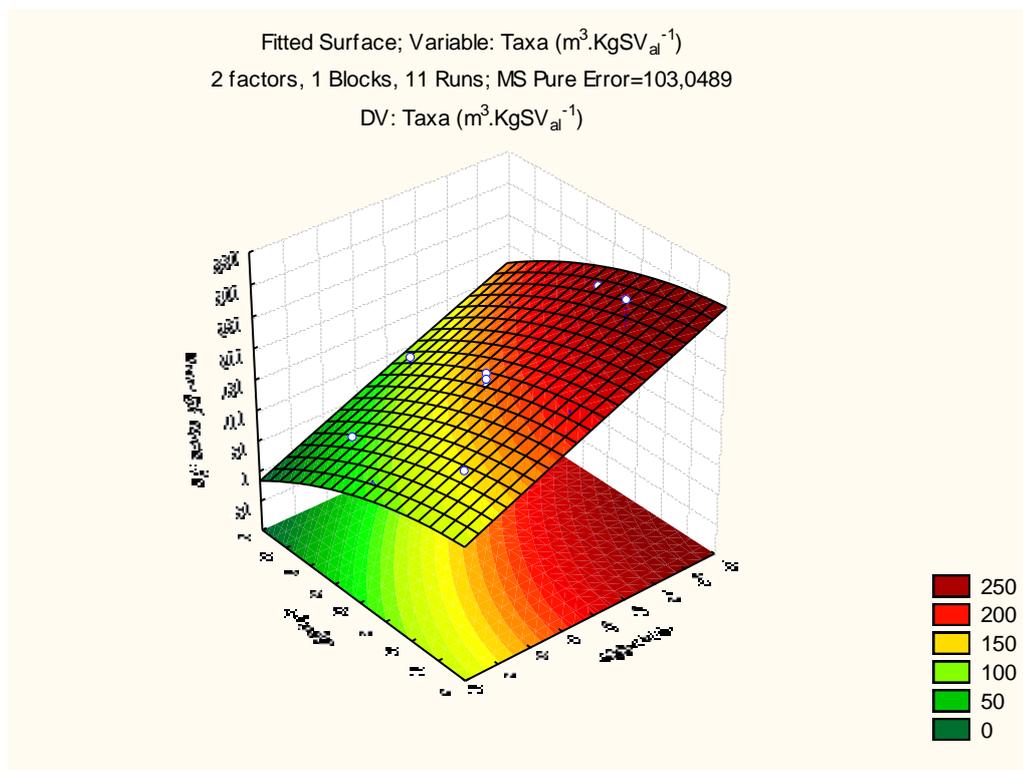
Os erros apresentados na Tabela 28 não são tendenciosos e o baixo valor do erro puro é demonstrado pela distância dos pontos em torno da reta na Figura 13. A Figura 13 apresenta o Gráfico da produção de biogás prevista versus produção observada na codigestão de CA e ES e confirma que as especificações do modelo foram satisfeitas.

Tabela 28 Valores de produção de biogás experimentais, previstos pelo modelo e desvios para o DCCR

TRH (dias)	SV _{ad} (%)	Reator	Produção experimental (dm ³ .kgSV _{ad} ⁻¹)	Produção prevista (dm ³ .kgSV _{ad} ⁻¹)	Erro de ajuste (±)	Erro relativo (%)
- 1 (5)	-1 (2,87)	1	142,11	137,84	4,27	3,01
+1 (15)	-1 (2,87)	6	295,26	253,34	41,92	14,20
-1 (5)	+1 (7,13)	4	73,69	68,06	5,63	7,64
+1 (15)	+1 (7,13)	5	153,06	183,56	-30,50	-19,92
-1,41 (2,95)	0 (5)	12	81,03	85,99	-4,96	-6,12
+1,41 (17,05)	0 (5)	8	242,1	248,84	-6,74	-2,79
0 (10)	-1,41 (2)	3	172,35	203,24	-30,89	-17,92
0 (10)	+1,41 (8)	11	124,12	104,96	19,16	15,44
0 (10)	0 (5)	2	177,35	168,41	8,94	5,04
0 (10)	0 (5)	7	157,3	168,41	-11,11	-7,06
0 (10)	0 (5)	9	170,03	168,41	1,62	0,95

A otimização não foi possível em termos de concentração de SV_{ad} pois menores concentrações de SV são difíceis de serem testadas e organizadas em um delineamento, sendo assim mais indicado trabalhar com quantidades de ST.

Uma menor quantidade de SV_{ad} não inutiliza a CF como substrato, ou seja, isso não significa que a produção de biogás seria melhor utilizando-se apenas o ES, pois as respostas de produção de biogás estudadas estão em função da soma de SV_{ad} de cada uma das matérias-primas e simultâneas complementações entre elas.



(a)

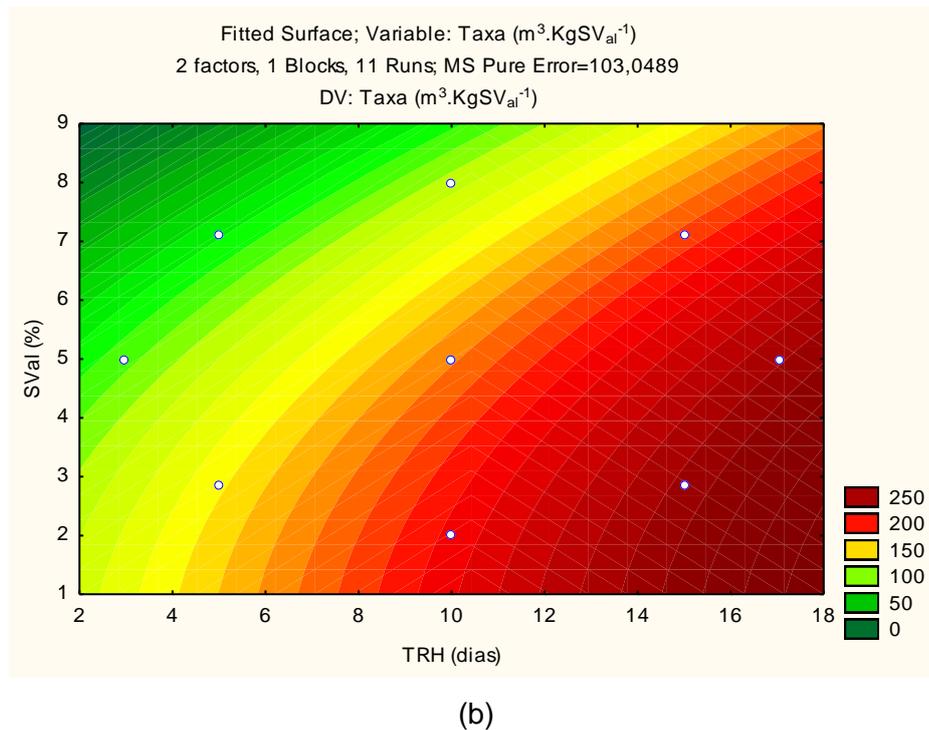


Figura 14 (a-b) Superfície de resposta da otimização do DCCR e suas curvas de contorno para a produção de biogás a partir da CF e ES.

A descrição gráfica do modelo ajustado, conhecida como superfície de respostas, bem como a projeção de seus cortes sobre o plano dos fatores, são apresentadas na Figura 14a e 14b e simplificam a interpretação das condições operacionais do reator, de TRH e SV_{ad} , que tendem a maior produção de biogás.

Através da superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 14a e b) obtêm-se as condições operacionais do reator, de TRH e SV_{ad} que tendem a maior produção de biogás. Na região onde $\text{TRH} > 14$ dias e $\text{SV}_{\text{ad}} < 5\%$, taxas de produção maiores que $250 \text{ dm}^3 \cdot \text{kgSV}_{\text{ad}}^{-1}$ podem ser obtidas. Contudo, por maior mais que a estatística seja uma ferramenta indispensável e que forneça segurança para se tirar as conclusões sobre o trabalho, não deve sobrepor as discussões sobre o processo. Do ponto de vista econômico, altos TRH são inviáveis e um reator operado com TRH de 15 dias e alimentação menos concentrada de SV_{ad} seria o mais indicado para a codigestão da CA e ES.

5.5 Caracterização do digestato

Os efluentes dos reatores, digestatos, apresentaram pH na faixa de 6,41 a 7,71. A alcalinidade parcial esteve entre 1928,17 e 5337,52 mgCaCO₃.kg⁻¹, enquanto que os níveis de AGVs aumentaram a cada dia de operação em todos os reatores, dentro de uma faixa 4122,05–21941,31 mgHAc.kg⁻¹. Os teores de Carbono orgânico ficaram na faixa de 0 a 2,85%, concordantes com as baixas concentrações de SV na maioria dos reatores, que estiveram entre 0,9015% e 2,1550%, exceto os reatores 4, 11 e 12.

Nas Tabelas 29 e 30 são apresentadas as características dos digestatos obtidos nos 12 reatores. Baixas concentrações de N no digestato, das quais aproximadamente 21% trata-se de nitrogênio amoniacal (RAJAGOPAL; MESSÉ, 2016), associadas à alta relação C:N confirmam que não houveram efeitos inibitórios por amônia após a estabilização do biodigestor. Concentrações bem maiores foram encontrados por Sagula (2012), na faixa de 4,12-4,19% em biofertilizantes obtidos da CF e caldo de cana a 7% e CF e caldo de cana a 5%, respectivamente. Pode-se observar que as concentrações de S no digestato foram muito maiores que as concentrações de N, enquanto que em nenhum dos reatores a quantidade de P foi relevante.

Tabela 29 Caracterização físico-química dos digestatos

	ST(%)	SV(%)	N(%)	S(%)
Reator 1	2,5111±0,1265	1,4340±0,1017	0,1390±0,0046	0,5484±0,2264
Reator 2	3,4647±0,0812	1,6198±0,0855	0,1819±0,0109	6,2890±0,0118
Reator 3	1,9756±0,0031	0,9015±0,0191	0,0954±0,0022	2,7123±0,7460
Reator 4	7,2835±0,4951	4,8935±0,1229	0,4136±0,0121	3,6903±0,3543
Reator 5	3,6309±0,1400	2,1550±0,1469	0,1840±0,0293	1,5191±0,5721
Reator 6	2,4062±0,0437	1,4209±0,0355	0,1320±0,0012	0,5316±0,3390
Reator 7	2,9904±0,1421	1,7988±0,1754	0,1454±0,0391	0,1748±0,0043
Reator 8	2,9872±0,1125	1,6988±0,0507	0,1648±0,0199	0,2045±0,0031
Reator 9	3,2500±0,2520	1,9250±0,2064	0,1434±0,0074	0,2286±0,1578
Reator 10	3,2156±0,0971	1,8308±0,0738	0,2813±0,0010	0,1742±0,0020
Reator 11	14,6579±1,3887	11,0247±0,9804	0,1836±0,0162	0,3931±0,0831
Reator 12	8,8751±0,6762	6,2311±0,6328	0,2489±0,0053	3,3672±0,0561

Tabela 30 Macronutrientes e Micronutrientes dos digestatos

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6	Reator 7	Reator 8	Reator 9	Reator 10	Reator 11	Reator 12
Ca(ppm)	313,79	165,58	110,13	216,97	166,48	307,88	255,22	261,94	223,43	342,65	690,92	382,93
K(ppm)	2013,14	1799,98	1122,73	2828,38	1381,10	1196,97	1441,83	1448,76	1539,42	1504,76	2059,55	2499,07
Mg(ppm)	543,81	516,95	274,28	627,72	356,66	322,37	359,34	364,87	334,02	394,27	586,47	528,30
Cr(ppm)	ND	ND	0,72	ND	0,29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn(ppm)	ND	ND	3,24	27,51	3,78	5,76	5,13	5,92	4,46	7,68	42,06	33,53
Na(ppm)	575,23	921,74	711,97	878,88	501,20	445,01	453,86	548,82	466,14	504,68	623,76	658,88
Ni (ppm)	5,00	5,75	0,78	0,00	1,68	0,99	0,75	0,97	0,57	2,09	1,52	1,22
Zn(ppm)	1,72	0,62	3,22	39,97	5,06	3,82	3,71	3,93	4,50	5,23	72,62	52,65
Cd(ppm)	0,58	0,54	0,47	0,38	0,19	0,16	ND	0,08	0,25	ND	0,32	0,22
Cu(ppm)	ND	ND	0,27	3,38	ND	0,69	0,39	0,13	ND	ND	5,19	3,76
Fe(ppm)	32,80	27,71	19,85	185,00	24,57	22,71	20,96	29,45	22,21	25,50	206,11	161,40
Pb(ppm)	ND	ND	ND									

ND: Não detectado pelo método

O enxofre, presente na forma de sulfato ou como sulfeto que pode ser reduzido a sulfato, levou à produção de biogás com H_2S , que em pH inferiores a 7 permanece na sua forma não dissociada (CHERNICHARO, 1997) dentro do reator. Para uma relação $DQO.SO_4^{-1} > 10$, não ocorreriam problemas de toxicidade (CHERNICHARO, 1997), pois, teoricamente, prevaleceria uma elevada produção de metano responsável por retirar o H_2S da fase líquida. Porém, como isto não aconteceu, a presença de H_2S no substrato contribuiu para a inibição das bactérias metanogênicas. Com um pH mais elevado, que pode ser conseguido pela reposição de alcalinidade, além de se obter a forma dissociada do H_2S , que é menos agressiva, seria aumentada a produção de metano, que contribui para arrastá-lo do meio. Outra forma para reduzir o impacto do H_2S é a precipitação do S por metais pesados. A presença de S no digestato exige tratamentos posteriores.

Os reatores 4, 11 e 12 apresentaram concentrações de metais pesados acima de 200 ppm, significativamente maiores do que nos outros reatores, principalmente de Fe, Cu e Zn, e simultaneamente tiveram em média as menores concentrações de H_2S na composição do biogás. Porém, isso não foi responsável por aumentar as produções de biogás, porque apresentavam altíssimas quantidades de Zn e Fe, em níveis inibitórios. Deve-se lembrar que altas quantidades de Fe contribuem para a purificação do biogás; contudo, também contribuem para a inibição das metanogênicas.

A presença de H_2S no biogás obtido a partir da CF é inevitável devido à grande quantidade de S. Assim, deve-se focar na forma menos tóxica e também na purificação do biogás, para que não ocorram problemas de corrosão e mau cheiro.

De acordo com a Tabela 30 e considerando os valores de referência de Romero-Güiza et al. (2016) apresentados na Tabela 3, os metais Ca, Mg, Ni e, Cd estiveram em concentrações estimuladoras. Mn, Na, Cu apresentaram concentrações acima das estimulatórias, porém em níveis menores do que os inibitórios.

Os micronutrientes Fe, Mn, Cu e Zn encontrados em níveis traço estão coerentes com os valores encontrados por Costa (2009) em biofertilizante obtido a partir da codigestão da CF com biofertilizante suíno.

Os teores de K nos biofertilizantes também são bem próximos aos teores encontrados por Costa (2009), 1463 ppm em biofertilizante obtido a partir da codigestão da CF com biofertilizante suíno, e menores que os encontrados em biofertilizantes a partir da codigestão da CF com caldo de cana, que estiveram na faixa de 4800-5000 ppm (SAGULA, 2012). Os baixos valores se devem à presença de amônia, considerada uma grande inibidora desse mineral (SAGULA, 2012).

Fortes inibições podem ter sido causadas pelas elevadas concentrações de K e Fe, por mais que o último ajude na remoção de S (PARK; NOVAK, 2013). Exceto para o reator 12, houve elevado consumo de Fe e Zn, comprovando que foram utilizados na precipitação

de S. As concentrações de Zn estiveram em níveis inibitórios nos reatores 4, 11 e 12, e em níveis estimulatórios nos reatores 1 e 2.

O Cr não foi detectado nas matérias-primas de forma isolada porque deve se apresentar em baixíssimas concentrações; porém, nas análises dos substratos apareceram em níveis menores que 1,41 ppm, que se encaixam como estimulatórias, sendo totalmente consumidas, exceto para os reatores 3 e 5. A presença de Pb também não foi detectada nem nas matérias-primas e nem nos digestatos.

Por fim, a influência dos macro e micronutrientes, os quais incluem os metais pesados, deve ser estudada de forma isolada e, para o caso específico de BA com CF para que sejam retiradas conclusões mais efetivas, porque junto à falta de alcalinidade podem ter contribuído para os efeitos inibitórios da biodigestão, visto que a CF, ao contrário de outros substratos agroindustriais, apresenta altos níveis de metais e não necessita de enriquecimento neste sentido.

Ainda não existe uma legislação específica sobre disposição do digestato no solo. As resoluções do CONAMA Nº 396/2008 e Nº 430/2011 não contemplam os parâmetros e padrões de lançamento de efluentes e resíduos no solo, mas enfatizam que a aplicação e a disposição destes não poderão conferir às águas superficiais e subterrâneas características em desacordo com o seu enquadramento. A aplicação deve ser precedida de acompanhamento e monitoramento do solo e dos aquíferos próximos com fiscalização dos órgãos competentes. Pela instrução normativa Nº 25/2009 do MAPA, em concordância com as Leis 6894/1980 e 4954/2004, o digestato obtido pode ser considerado um biofertilizante líquido de suspensão heterogênea, porém, também não há uma legislação que atenda às suas especificações.

Na Tabela 31 são apresentadas as proporções de N:P:K dos digestatos obtidos a partir dos reatores. Para os reatores 4,5,6, 8 e 10 as proporções de N são um pouco maiores que as de K, enquanto que nos outros reatores K chega a ter proporções mais elevadas do que N. Sendo assim, os digestatos possuem potencial para aplicação em solo devido à carga orgânica residual, porém podem exigir complementação com N e P.

Tabela 31 Proporções de N:P:K dos digestatos da codigestão da CF e ES

Reator	TRH (dias)	SV _{ad} (%)	N:P:K
1	- 1 (5)	-1 (2,87)	1 : 0 : 1,45
2	0 (10)	0 (5)	1,01 : 0 : 1
3	0 (10)	-1,41 (2)	1 : 0 : 1,18
4	-1 (5)	+1 (7,13)	1,46 : 0 : 1
5	+1 (15)	+1 (7,13)	1,33 : 0 : 1
6	+1 (15)	-1 (2,87)	1,10 : 0 : 1
7	0 (10)	0 (5)	1,01 : 0 : 1
8	+1,41 (17,05)	0 (5)	1,14 : 0 : 1
9	0 (10)	0 (5)	1 : 0 : 1,07
10	0 (10)	0 (5)	1,87 : 0 : 1
11	0 (10)	+1,41 (8)	1 : 0 : 1,12
12	-1,41 (2,95)	0 (5)	1 : 0 : 1

O S é um macronutriente essencial para as plantas; entretanto, altas doses de sulfato podem levar à acumulação de sais nos solos (VANEECKHAUTE et al., 2013).

O cálcio e o magnésio presentes em concentrações na gama de 110,13 a 690,92 ppm desempenham um papel essencial no desenvolvimento de plantas e na floculação da argila coloidal; portanto, influenciam a estrutura do solo (VANEECKHAUTE et al., 2013).

O sódio presente em 445,01 a 921,74ppm tem um papel menor como elemento traço na nutrição das plantas e pode se acumular (Tabela 32), resultando num excedente sobre o equilíbrio do solo. Este é um problema eminente às altas concentrações de Na na CF.

Os níveis de Mn, Fe e dos metais pesados Ni, Zn, Cd, Cu, todos oligoelementos essenciais para as plantas, encontram-se abaixo dos teores mínimos exigidos para fertilizantes orgânicos e organominerais, que variam de 0,005 a 0,1% (MAPA, 2009), evidenciando não causar poluição alguma quando dispostos no solo.

De acordo com Vaneekhaute et al. (2013), a substituição de esterco animal e fertilizantes sintéticos por digestatos provenientes de digestor anaeróbio não reduz a produtividade da cultura, a fertilidade do solo e a qualidade físico-química do solo.

A aplicação de fertilizantes de base biológica na agricultura pode resultar em benefícios econômicos significativos para o agricultor, bem como benefícios ecológicos por meio do uso de energia e de redução de emissões de Gases do Efeito Estufa (VANEECKHAUTE et al., 2013).

Tabela 32 Redução/Acúmulo de macro e micronutrientes no processo de codigestão da CF e ES

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6	Reator 7	Reator 8	Reator 9	Reator 10	Reator 11	Reator 12
Ca(ppm)	-13,19	77,34	-15,82	86,23	91,45	-134,91	71,99	47,24	63,35	57,44	50,68	15,81
K(ppm)	22,67	25,49	-15,14	-8,23	63,21	-3,60	51,46	38,56	31,43	49,01	53,57	1,23
Mg(ppm)	-66,77	12,52	-85,10	18,00	64,73	-56,79	42,29	36,42	26,81	32,43	48,06	-34,46
Cr(ppm)	100,00	0,00	-100,00	100,00	-100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mn(ppm)	100,00	100,00	-100,00	54,10	94,18	-100,00	87,17	71,28	76,76	82,12	30,93	-52,99
Na(ppm)	-9,55	-28,58	-59,61	-42,25	43,16	9,59	33,76	26,15	28,11	21,75	35,15	-11,37
Ni (ppm)	-192,49	-753,14	55,06	100,00	29,36	62,54	38,72	76,53	80,20	-7,45	64,32	22,42
Zn(ppm)	95,71	99,18	82,40	59,89	95,71	84,73	94,65	94,34	92,62	92,86	40,51	-15,94
Cd(ppm)	-75,20	-157,19	-64,86	10,42	76,05	19,85	100,00	86,31	-50,11	100,00	44,93	16,55
Cu(ppm)	100,00	100,00	-100,00	8,48	100,00	-100,00	86,96	-100,00	0,00	100,00	56,70	37,65
Fe(ppm)	75,25	85,41	55,50	40,92	94,28	65,98	84,06	81,24	82,62	86,14	31,19	-2,70
Pb(ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Os valores negativos (-) correspondem ao acúmulo.

6 CONCLUSÕES

A cama de frango em codigestão com efluente suíno pode ser considerada um substrato com forte potencial para geração de biogás. A cama de frango foi utilizada *in natura*, sem a remoção do material celulósico, enquanto que o efluente de suínos conseguiu suprir a umidade necessária para o processo, que até então vinha sendo feita pela adição de água.

A taxa de produção de biogás variou de 73,69 (5 dias e 7,13%) a 295,26 $\text{dm}^3 \cdot \text{kgSV}_{\text{ad}}^{-1}$ (15 dias e 2,87%), conforme as condições operacionais de TRH e SV_{ad} . Um aumento na taxa de produção de biogás pode ser conseguido com elevados tempos de retenção hidráulica e com uma menor concentração de sólidos voláteis adicionados ao biodigestor. Na região onde $\text{TRH} > 14$ dias e $\text{SV}_{\text{ad}} < 5\%$ taxas de produção maiores que 250 $\text{dm}^3 \cdot \text{kgSV}_{\text{ad}}^{-1}$ podem ser obtidas.

Não foi possível obter um ponto ótimo de produção dentro das faixas estudadas ($2,95 < \text{TRH}(\text{dias}) < 17,05$ e $2 < \text{SV}_{\text{ad}}(\%) < 8$), porém o modelo estatístico obtido é considerado adequado para descrever os dados experimentais e, com coeficiente de determinação (R^2) de aproximadamente 90%, pode ser utilizado na previsão de produções de biogás a partir da codigestão com CF e ES.

A maior concentração de metano foi encontrada no reator 6 (48,39%), que também foi responsável pela maior taxa de produção de biogás. A rota do hidrogênio foi responsável pela produção de metano em baixas concentrações no biogás, devido a inibição das bactérias metanogênicas acetoclásticas. A presença de H_2S é inerente a todos os reatores e teve sua concentração entre 0,05 e 1,22%.

Uma razão C:N favorável indica que não houveram efeitos inibitórios por amônia, sendo os principais problemas atribuídos às altas relações $\text{AI} \cdot \text{AP}^{-1}$ (ou da mesma forma $\text{AV} \cdot \text{AT}^{-1}$), contaminações com O_2 , oscilações de temperatura e sobrecarga orgânica. Os metais pesados e nutrientes tiveram uma menor influência no processo de inibição, pois o inóculo demonstrou tolerância a níveis inibitórios já durante o período de aclimatação, inclusive garantindo sua sobrevivência na falta de alguns nutrientes essenciais.

Ainda com alta carga orgânica e na presença de nutrientes das plantas e do solo, como S, Ca, Mg e pequenas quantidades de metais pesados, os digestatos podem ser utilizados como fertilizante com benefícios econômicos e ecológicos. Porém, com elevadas quantidades de K, exigem a complementação com N e P. Além disso, suas altas concentrações de Na, provenientes tanto da CF quanto do ES, devem ser monitoradas a fim de não resultar na sua acumulação no solo.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização não foi possível em termos de concentração de SV_{ad} , pois menores concentrações de SV (<2%) são difíceis de serem testadas e organizadas em um delineamento, além de envolver baixíssimas massas e números com casas decimais, não permitem uma visualização clara e imediata dos níveis de sólidos envolvidos, ocasionando sobrecarga do sistema. Para próximos estudos sugere-se a adição de uma variável resposta, por exemplo, concentração de metano no biogás.

Em sistemas alimentados por substratos que não produzem alcalinidade bicarbonato (AP), como material celulósico, para manter a relação ideal $Al.AP^{-1}$, deverá haver a suplementação externa de alcalinidade bicarbonato, pois devemos aumentar AP, de forma constante, na mesma proporção que aumentamos Al.

Para os próximos estudos seria pertinente a realização de pelo menos um dos testes (com as mesmas condições operacionais) dissolvendo a cama de frango em água, com o objetivo de verificar se a presença de alguns nutrientes e/ou metais pesados, a exemplo do Na e Fe que estiveram em altos níveis neste estudo, exercem influência significativa nas taxas de produção, levando em consideração que o inóculo aclimatado pode suportar condições adversas as ideais.

Ainda, o modelo do reator deve ser específico para o substrato a ser biodegradado e a utilização de tecnologias avançadas para a construção de um biodigestor para substratos pastosos junto a um estudo de custo/benefício deve ser considerada.

Por fim, em relação à análise da composição do biogás: a amostragem deve ser realizada quando a pressão do biogás for maior que a pressão atmosférica para que não haja a contaminação com o ar; a curva de calibração deve ser feita nas mesmas condições da amostra, ou seja na mesma pressão e temperatura, e também com o mesmo tipo de amostragem, a partir da inserção dos padrões em um gasômetro semelhante ao dos ensaios de BA. Para situações em que o gasômetro é interligado direto na câmara de injeção do cromatógrafo, também deve ser considerada a pressão em que o biogás está sendo injetado, pois influencia de forma direta nas áreas dos picos do cromatograma.

8 REFERÊNCIAS

- ABASSI-GUENDOUZ, A.; BROCKMANN, D.; TRABLY, E.; DUMAS, C.; DELGENES, J.P. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 55-61, 2012. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.174
- ABOUELENIEN, F.; FUJIWARA, W.; NAMBA, Y.; KOSSEVA, M.; NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6368-6373, 2010.
- ABOUELENIEN, F.; NAMBA, Y.; KOSSEVA, M.R.; NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 80-87, 2014.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5734 – Peneiras para ensaio com telas de tecido metálico – Especificação**. Rio de Janeiro, 1989
- AHRING, B.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 43, p. 559-565, 1995.
- AIRES, A. M. **Biodigestão anaeróbia da cama de frangos de corte com ou sem separação das frações sólida e líquida**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. São Paulo, 2009.
- AL SEADI, T.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R. **Biogas handbook**, 2008. Disponível em: <<http://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 16.
- ALSOULEMAN, K.; LINKE, B.; KLANG, J.; KLOCKE, M.; KRATAT, N.; THEUERL, S. Reorganisation of a mesophilic biogas microbiome as response to a stepwise increase of ammonium nitrogen induced by poultry manure supply. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 200-204, 2016.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 Ed. Washington: APHA, 1998.
- APPELS, L.; ASSCHE, A.V.; WILLEMS, K.; DEGRÈVE, J.; IMPE, J.V.; DEWIL, R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4124-4130, 2011.
- APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGREVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755-781, 2008.
- AVELLAR, L.H.N. **A valorização dos subprodutos agroindustriais visando a co-geração e a redução da poluição ambiental**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad. M.A.L. Recio; L.C.M. Carrera. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002

BANKS, C.J.; ZHANG, Y.; JIANG, Y.; HEAVEN, S. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 127-135, 2012.

BARAKAT, A.; DE VRIES, H.; ROUAU, X. Dry fractionation process as an importante step in current and future lignocellulose biorefineries: a review. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 362-373, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.169>

BARIK, D.; MURUGAN, S. Production and application of biogas as a gaseous fuel for internal combustion engines. **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. 1, n. 7, p. 1-5, 2012.

BATTIMELLI, A.; CARRÈRE, H.; DELGENÈS, J.P. Saponification of fatty slaughterhouse wastes for enhancing anaerobic biodegradability. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3695-3700, 2009.

BERNAL, M.P.; ALBURQUERQUE, J.A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5444-5453, 2009.

BILLEN, P.; COSTA, J.; VAN DER, A.A, L.; VAN CANEGHEM, J.; VANDECASTEELE, C. Electricity from poultry manure: a cleaner alternative to direct land application. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 467-475, 2015.

BOLLON, J. **Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche**: essais expérimentaux et modélisation. 2012. Tese (Doutorado). Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de INSA. Lyon, 2012.

BORJA, R.; SANCHEZ, E.; RINCON, B.; RAPOSO, F.; MARTIN, M.A.; MARTIN, A. Study and optimisation of the anaerobic acidogenic fermentation of two-phase olive pomace. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 1, p. 281-291, 2005.

BOROWSKI S.; DOMANSKI, J.; WEATHERLEY L. Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge. **Waste Management**, v. 34, p. 513-521, 2014.

BOROWSKI, S.; WEATHERLEY, L. Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 345-352, 2013.

BORZANI, W., AQUARONE, E., LIMA, U.A., SCHMIDELL, W. **Biotechnologia industrial**. Vol. 2. São Paulo: Edgard Blücher, 2001

BUJOCZEK, G.; OLESZKIEWICZ, J.; SPARLING, R.; CENKOWSKI, S. High solid anaerobic digestion of chicken manure. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 51-60, 2000.

CALDEREIRO, G. M. B. **Caracterização da digestão de resíduos agroindustriais em biodigestor de fluxo contínuo operado em escala real**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1277>>. Acesso em: 15 abril de 2017.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B.; YENIGUN, O. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1285-1292, 2005.

CHANDRA, R.P.; BURA, R.; MABEE, W.E.; BERLIN, A.; PAN, X.; SADDLER, J.N. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. **Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**, v. 108, p. 67-93, 2007.

CHANG, V.S.; NAGWANI, M.; HOLTZAPPLE, M.T. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 74, n. 3, p. 135-159, 1998.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios**, Belo Horizonte: UFMG, 1997.

CHOONG, Y.Y.; NORLI, I.; ABDULLAH, A.Z.; YHAYA, M.F. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 369-379, 2016.

COELHO, N.M.G.; DROSTE, R.L.; KENNEDY, K.J. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. **Water Research**, v. 45, p. 2822-2834, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2016.

COSTA, J. C.; BARBOSA, S.G.; ALVES, M.M.; SOUSA, D.Z. Thermochemical pre- and biological co-treatments to improve hydrolysis and methane production from poultry litter. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 141-147, 2012.

COSTA, L. V. C. da. **Biodigestão anaeróbia da cama de frango associada ou não ao biofertilizante obtido com dejetos de suínos**: produção de biogás e qualidade do biofertilizante. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2009.

CUETOS, M.J.; GÓMEZ, X.; MARTÍNEZ, E.J.; FIERRO, J.; OTERO, M. Feasibility of anaerobic co-digestion of poultry blood with maize residues. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 513-520, 2013.

DAHUNSI, S.O.; ORANUSI, S.; OWOLABI, J.B.; EFEOVBOKHAN, V.E. Mesophilic anaerobic codigestion of poultry dropping and Carica papaya peels: Modelling and process parameter optimization study. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 587-600, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.118>.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 33, n.4, p.350-364, 1961.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 38414, **German standard methods for the examination of water, waste water and sludge**: Sludge and sediments (Group S) - Part 8 Berlin: Deutsches Institut für Normung; 1985.

DUMAS, C.; DAMASCENO, G.S.G.; BARAKAT, A.; CARRÈRE, H.; STEYER, J.P.; ROUAU, X. Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 450-456, 2015. ISSN 0926-6690, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.043>.

EVANOS, B.; DEMIREL, B. The impact of Ni, Co and Mo supplementation on methane yield from anaerobic mono-digestion of maize silage. **Environmental Technology**, v. 36, p. 1556-1562, 2015.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistics Division. **Live Animals Data**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QA/E>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

FOGARTY, A.M.; TUOVINEN, O.H. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. **Microbiology Reviews**, v. 55, n. 2, p. 225-233, 1991.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRANKE-WHITTLE, I.H.; WALTER, A.; EBNER, C.; INSAM, H. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Manage**, v. 34, p. 2080-2089, 2014.

LISSENS, G.; VANDEVIVERE, P.; BAERE, L. de; BIEY, E.M.; VERSTRAE, W. Solid waste digesters: process performance and practice for MSW digestion. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 91-102, 2001.

GALLERT, C.; BAUER, S.; WINTER, J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by mesophilic and thermophilic biowaste. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, p. 495-501, 1998.

GANGAGNI RAO, A.; SURYA PRAKASH, S.; JOSEPH, J.; RAJASHEKHARA REDDY, A.; SARMA, P.N. Multi stage high rate biomethanation of poultry litter with self mixed anaerobic digester. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 729-735, 2011.

GLOBO RURAL. **Brasil se consolida como 2º maior produtor de carne de frango**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2016/01/brasil-se-consolida-como-2-maior-produtor-de-carne-de-frango.html>>. Acesso em: 12 abr. 2017.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 15 ed. Piracicaba: Nobel, 1990.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**: operações com sistemas sólidos granulares. Vol. 1. São Paulo: Edição do autor, 1924.

GÜNGÖR-DEMIRCI, G.; DEMIRER, G. N. Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure. **Bioresource Technology**, v.93, n.2, p.109-117, 2004.

ONG, H.K.; GREENFIELD, P.F.; PULLAMMANAPPALLIL, P.C. An operational strategy for improved biomethanation of cattle-manure slurry in an unmixed, single-stage digester. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 87-89, 2000.

HAGE, D.S.; CARR, J.D. **Analytical chemistry and quantitative analysis**, Trad. Midore Yamamoto. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012, ISBN 978-85-7605-981-3.

HOSSEINI, S.H.; WAHID, M.A. Development of biogas combustion in combined heat and power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 868-875, 2014.

IAMAMOTO, C. Y.; OLIVEIRA, R. A.; LUCAS JUNIOR, J. Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.22, n.1, p.118-126, 2002.

IZUMI, K.; OKISHIO, Y.; NAGAO, N.; NIWA, C.; YAMAMOTO, S.; TODA, T. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 64, p. 601-608, 2010.

NI, J.-Q.; NAVEAU, H.; NYNS, E.-J. Biogas: exploitation of a renewable energy in Latin America. **Renewable Energy**, v.3, n. 6/7, p. 763-779, 1993.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I.T.; LEE, J.; TONG, Y.W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142-154, 2015.

KELLEHER, B.P.; LEAHY, J.J.; HENIHAN, A.M.; O'DWYER, T.F.; SUTTON, D.; LEAHY, M.J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 27-36, 2002.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, p. 1737-1744, 2011.

KHANAL, S.K. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2008.

KHOUFI S.; LOUHICHI, A.; SAYADI, S. Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 67-74, 2015.

KHOUFI, S.; ALOUI, F.; SAYADI, S. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 643-650, 2009.

KIM, J.; PARK, C.; KIM, T.H.; LEE, M.; KIM, S.; KIM, S.W.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 95, p. 271-275, 2003a.

KOTHARI, R.; PANDEY, A.K.; KUMAR, S.; TYAGI, V.V.; TYAGI, S.K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 174-195, 2014.

KRISHNA, D.; KALAMDHAD, A. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1821-1830, 2014.

PALMOWSKI, L.; SIMONS, L.; BROOKS, R. Ultrasonic treatment to improve anaerobic digestibility of dairy waste streams. **Water Science and Technology**, v. 53, p. 281-288, 2006.

PIZZUTI, L.; MARTINS, C.A.; LACAVALA, P. T. Laminar burning velocity and flammability limits in biogas: a literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 856-865, 2016.

LANZELO, T. **Bate's Car**: Sweet as a Nut, 15min33s, 1974.

LEE, C.E.; OH, C.B.; JUNG, I.K.; PARK, J. A study on the determination of burning velocities of LFG and LFG-mixed fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1679-1686, 2002a.

LEE, D.H.; BEHERA, S.K.; KIM, J.; PARK, H.S. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. **Waste Management**, v. 29, p. 876-882, 2009.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. **Lecture Notes**. Wageningen Agricultural University, January, 1996.

LI, Y.; PARK, S.Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 821-826, 2011.

LIANG, Y.; YANG, Y.; YANG, C, SHEN, Q.; ZHOU, J.; YANG, E.; OKOS, L. Soil enzymatic activity and growth of rice and barley as influenced by organic manure in an anthropogenic soil. **Geoderma**, v. 115, p. 149-160, 2003.

LIN, L.; YANG, L.; XU, F.; MICHEL J.F,C.; LI, Y. Comparison of solid-state anaerobic digestion and composting of yard trimmings with effluent from liquid anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 439-446, 2014.

LIU, S.X. **Food and agricultural wastewater utilization and treatment**. New Jersey: Blackwell Publishing Professional, 2007.

LO, H.M.; CHIANG, C.F.; TSAO, H.C.; PAI, T.Y.; LIU, M.H.; KURNIAWAN, T.A., CHAO, K.P, LIOU, C.T, LIN, K.C, CHANG, C.Y, WANG, S.C, BANKS, C.J, LIN, C.Y, LIU, W.F, CHEN, P.H, CHEN, C.K, CHIU, H.Y, WU, H.Y, CHAO, T.W, CHEN, Y.R, LIOU, D.W, LO, F.C. Effects of spiked metals on the MSW anaerobic digestion. **Waste Management and Research**, v. 30, p. 32-48, 2012. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X10383079>.

LO, H.M.; CHIU, H.Y.; LO, S.W.; LO, F.C. Effects of different SRT on anaerobic digestion of MSW dosed with various MSWI ashes. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 233-238, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.084>.

LYNCH, D.; HENIHAN, A.M.; BOWEN, B.; LYNCH D.; MCDONNELL K.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J.J., Utilization of poultry litter as an energy feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 49, p. 197-204, 2013.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P. **Brock biology of microorganisms**. 12th. San Francisco: Ed. Benjamin Cummings, 2009.

MAJORS, R.E. A review of HPLC Column Packing Technology. **American Laboratory**, v. 42, p. 46-54, 2003.

MARKOU, G. Improved anaerobic digestion performance and biogas production from poultry litter after lowering its nitrogen content. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 726-730, 2015.

MARTÍN-GONZÁLEZ, L.; FONT, X.; VICENT, T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 76, p. 1-5, 2013.

MCNAIR, J.E.; LEWIS, K.C.; JORGENSON, J.W. Ultrahigh-Pressure Reversed-Phase Liquid Chromatography in Packid Capillary Columns. **Analytical Chemistry**, v.69, p. 983-989, 1997.

MENESES-REYES, J.C.; HERNÁNDEZ-EUGENIO, G.; HUBER, D.H.; BALAGURUSAMY, N.; ESPINOSA-SOLARES, T. Biochemical methane potential of oil-extracted microalgae and glycerol in co-digestion with chicken litter. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 373-379, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.012>

MISHIMA D, TATEDA M, IKE M, FUJITA M. Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in water purification processes. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 16, p. 2166-2172, 2006.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.). **MAPA: Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 2014. 220 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Instrução normativa Nº 25**, de 23 de julho de 2009. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229186>>. Acesso em: 06 dez. 2016.

MOLINO, A.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; BRACCIO, G. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. **Fuel**, v. 103, p. 1003-1009, 2013.

MOSIER, N.; HENDRICKSON, R; HO, N.; SEDLAK, M.; LADISCH, M.R. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 1986-1993, 2005a.

MOSIER, N., WYMAN, C.E., DALE, B.D., ELANDER, R.T., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, C.M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005b.

MTZ. VITURTIA, A.; MATA ALVAREZ, J.; CECCHI, F. Two-phase continuous anaerobic digestion of fruit and vegetable waste. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 14, p. 257-267, 1995

NAVANEETHAN, N.; TOPCZEWSKI, P.; ROYER, S.; ZITOMER, D. Blending anaerobic codigestates: synergism and economics. **Water Science and Technology**, v. 63, p. 2916-2922, 2011.

PARK, C.M.; NOVAK, J.T. The effect of direct addition of iron(III) on anaerobic digestion efficiency and odor causing compounds. **Water Science and Technology**, v. 68, p. 2391-2396, 2013.

PERKIN ELMER. Gas Chromatography (GC): CLARUS 680 GC. Disponível em: <www.perkinelmer.com/product/clarus-680-gc-n6659680>. Acesso em: 28 jul. 2016.

PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN, X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. **BioResources**, v. 9, n. 3, 2014.

PIECHOTA, G.; IGLINSKI, B.; BUCZKOWSKI, R. Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. **Energy Conversion and Management**, v. 68, p. 219-226, 2013.

PUYUELO, B.; PONSÁ, S.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**, v. 85, p. 653-659, 2011.

QUINTERO, M.; CASTRO, L.; ORTIZ, C.; GUZMÁN, C.; ESCALANTE, H. Enhancement of starting up anaerobic digestion of lignocellulosic substrate: fique's bagasse as an example. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 8-13, 2012.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D.I. Start-up of dry anaerobic digestion system for processing solid poultry litter using adapted liquid inoculum. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 495-502, 2016.

RAO, A.G. PRAKASH, S.S.; JOSEPH, J.; REDDY, A.R.; SARMA, P.N. Multi stage high rate biomethanation of poultry litter with self mixed anaerobic digester, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 729-735, 2011.

RAO, A.G.; REDDY, T.S.K.; PRAKASH, S.S.; VANAJAKSHI, J.; JOSEPH, J.; JETTY, A.; REDDY, A.R.; SARMA, P.N. Biomethanation of poultry litter leachate in UASB reactor coupled with ammonia stripper for enhancement of overall performance. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8679–8684, 2008.

RAPOSO, F.; BANKS, C.J.; SIEGERT, I.; HEAVEN, S.; BORJA, R. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1444-1450, 2006.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. **Energy**, v. 32, p. 1375-1380, 2007.

REDDY, K.S.; ARAVINDHAN, S.; MALLICK, T.K. Investigation of performance and emission characteristics of a biogas fuelled electric generator integrated with solar concentrated photovoltaic system. **Renewable Energy**, v. 92, p. 233-243, 2016.

RHODERICK, G.C. Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for calibration. **Journal of Chromatography A**, v. 1017, p. 131-139, 2003.

RIPPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.58, n.5, p.406-411, 1986.

RIVERA-SALVADOR, V.; LÓPEZ-CRUZ, I.L.; ESPINOSA-SOLARES, T.; ARANDA-BARRADAS, J.S.; HUBER, D.H.; SHARMA, D.; TOLEDO, J.U. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 to describe the syntrophic acetate oxidation of poultry litter in thermophilic anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 495-502, 2014.

ROMERO-GÜIZA, M.S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J.M.; ASTALS, S.; The role of additives on anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1486-1499, 2016.

SAKAR, S.; YETILMEZSOY, K.; KOCAK-ENTURK, E. Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment – a literature review. **Waste Management & Research**, v. 27, p. 3-18, 2009.

- SAGULA, A. L. **Biodigestão anaeróbia da cama de frango em codigestão com caldo de cana-de-açúcar**. 2012. 56f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, SP, 2012.
- SANTOS, T. M. B.; LUCAS JUNIOR, J. Utilização de resíduos da avicultura de corte para a produção de energia. In: ZOOTEC 2003 - V Congresso Internacional de Zootecnia; XIII Congresso Nacional de Zootecnia. **Anais...** Uberaba-MG, p. 131-141, 2003.
- SAVERY, C.W.; CRUZAN, D.C. Methane recovery from chicken manure digestion. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 44, n.12, p. 2349-2354, 1972.
- SCHATTAUER, A.; ABDOUN, E.; WEILAND, P.; PLÖCHL, M.; HEIERMANN, M. Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. **Biosystems Engineering**, v. 108, p. 57-65, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.10.010>.
- SCHELL, D.J.; FARMER, J.; NEWMAN, M.; MCMILLAN, J.D. Dilute-sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor – investigation of yields, kinetics, and enzymatic digestibilities of solids. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105, p. 69-85, 2003.
- SHARMA, D.; ESPINOSA-SOLARES, T.; HUBER, D.H., Thermophilic anaerobic co-digestion of poultry litter and thin stillage, **Bioresource Technology**, v. 136, p. 251-256, 2013.
- SILVA, S.A.; CAVALEIRO, A.J.; PEREIRA, M.A.; STAMS, A.J.M.; ALVES, M.M.; SOUSA, D.Z. Long-term acclimation of anaerobic sludges for high-rate methanogenesis from LCFA, **Biomass and Bioenergy**, v. 67, p. 297-303, 2014. ISSN 0961-9534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.012>.
- SINGH, R.P.; TYAGI, V. V.; ALLEN, T.; IBRAHIM M. H.; KOTHARI, R. An over view for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4797-4808, 2011.
- VANEECKHAUTE, C.; MEERS, E.; MICHELS, E.; GHEKIERE, G.; ACCOE, F.; TACK, F.M.G. Closing the nutrient cycle by using bio-digestion waste derivatives as synthetic fertilizer substitutes: a field experimente, **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 175-189, 2013.
- VEEKEN, A.; HAMELERS, B. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 249-254, 1999.
- VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. Vol. 4. Belo Horizonte: UFMG, 1997.
- WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29-38, 1934.
- WANG, Q.; PENG L.; SU, H. The effect of a buffer function on the semi-continuous anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 43-49, 2013.
- WANG, X.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic codigestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 78-83, 2012.

WEBB, A.R.; HAWKES, F.R. The anaerobic digestion of poultry manure: variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels. **Agricultural Wastes**, v.14, n.2, p.135-156, 1985a.

WEBB, A.R.; HAWKES, F.R. Laboratory scale anaerobic digestion of poultry, litter: gas yield-loading rate relationships. **Agricultural Wastes**, v.13, n.1, p.31-49, 1985b.

WHELAN, M.J.; EVERITT, T.; VILLA, R. A mass transfer model of ammonia volatilisation from anaerobic digestate. **Waste Management**, v. 30, p. 1808-1812, 2010.

YANG, S.T.; OKOS, M.R. Kinetic study and mathematical modeling of methano-genesis of acetate using pure cultures of methanogens. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 661-667, 1987.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 901-911, 2013.

YU, H. Q.; TAY, J. H.; FANG, H. H. P. The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1052-1060, 2001.

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 10-16, 2013.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014. ISSN 1364-0321

ZHONG, W.; CHI, L.; LUO, Y.; ZHANG, Z.; WU, W.M. Enhanced methane production from Taihu Lake blue algae by anaerobic co-digestion with corn straw in continuous feed digesters. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 264-270, 2013.

ZWIETEN, L.V.; KIMBER, S.W.L.; MORRIS, S.G.; SINGH, B.P.; GRACE, P.R.; SCHEER, C, RUST J.; DOWNIE, A.E.; COWIE, A.L. Pyrolysing poultry litter reduces N₂O and CO₂ fluxes, **Science of the Total Environment**, v. 465, p. 279-287, 2013.

9 ANEXOS

9.1 Gráficos: Taxa de produção de Biogás em função do tempo

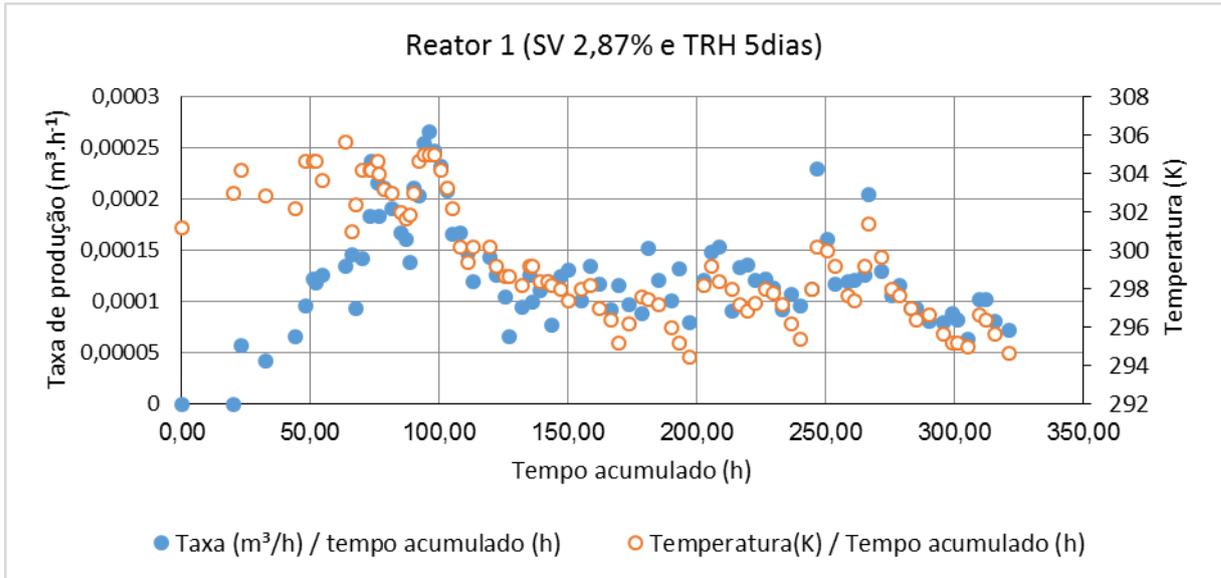


Figura 15 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 1.

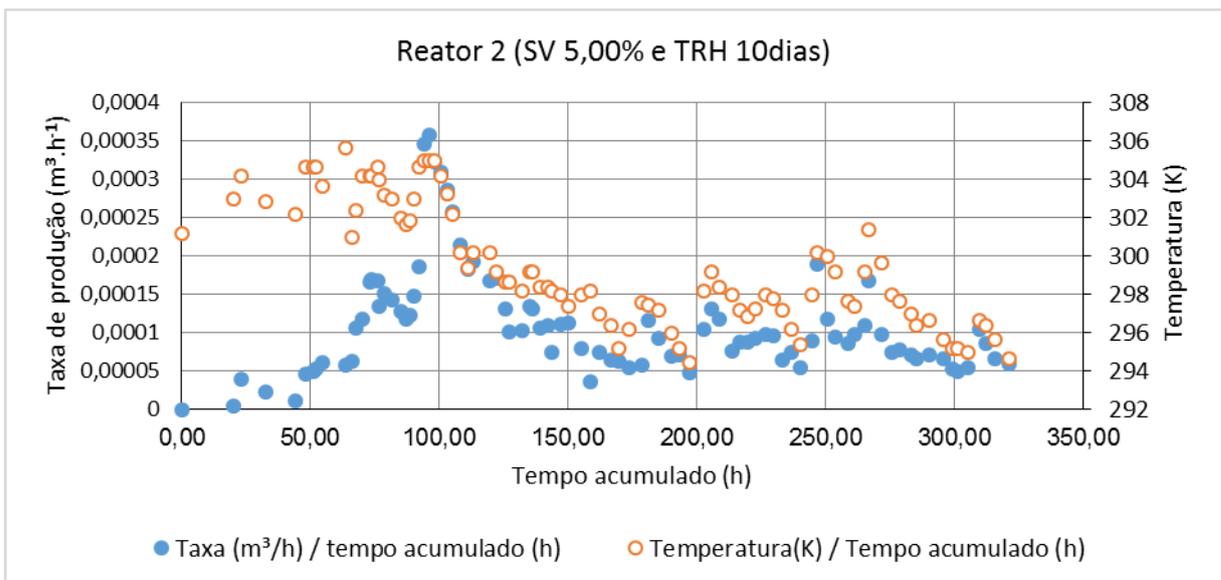


Figura 16 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 2.

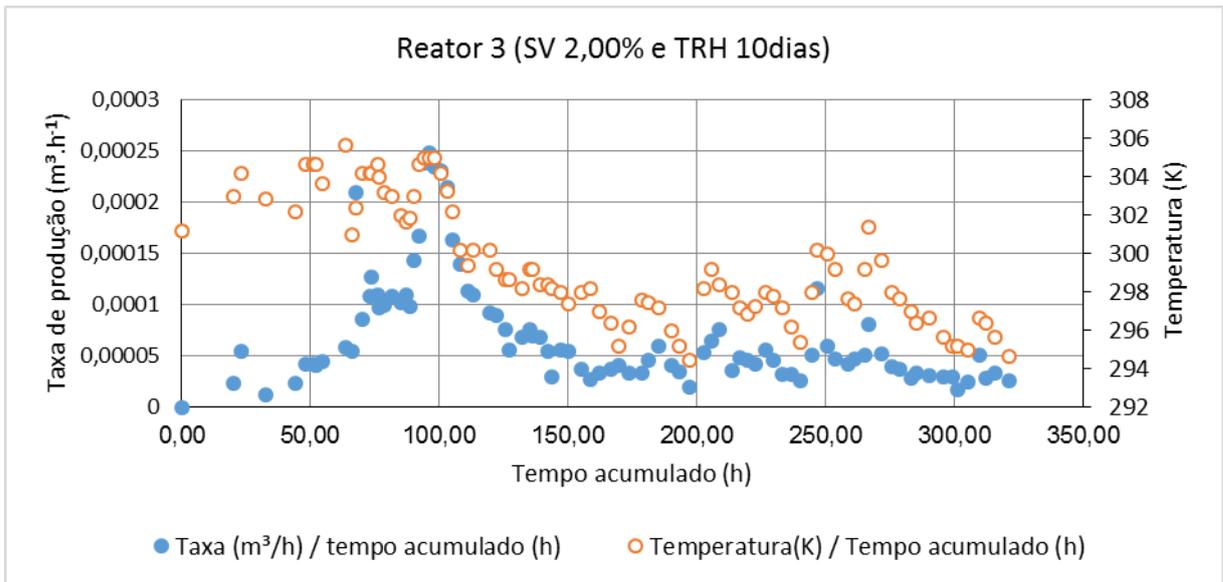


Figura 17 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 3.

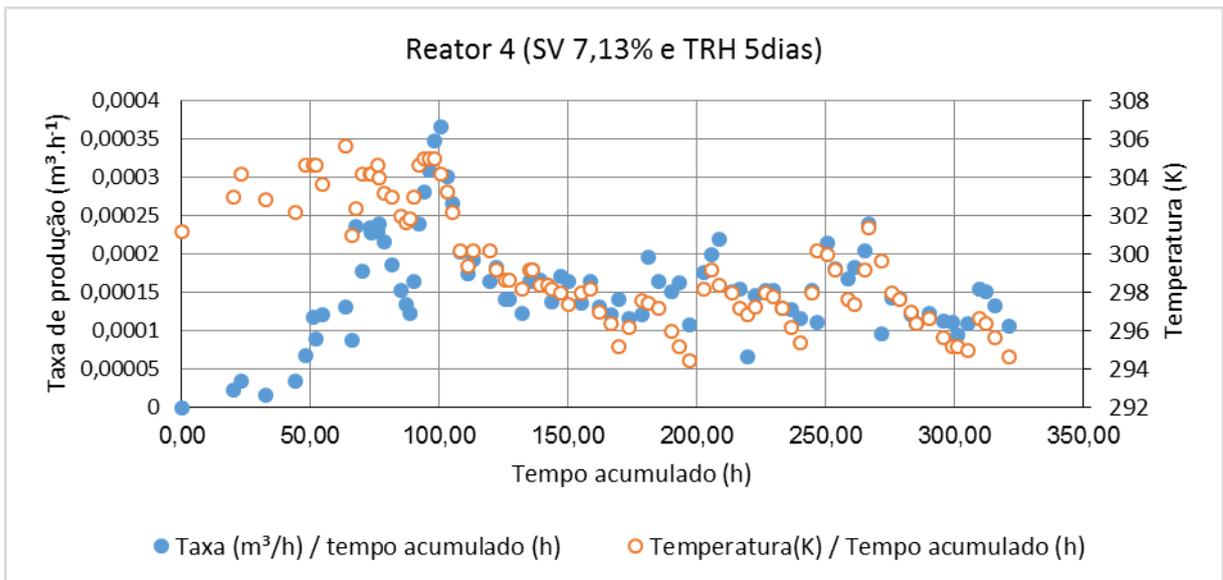


Figura 18 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 4.

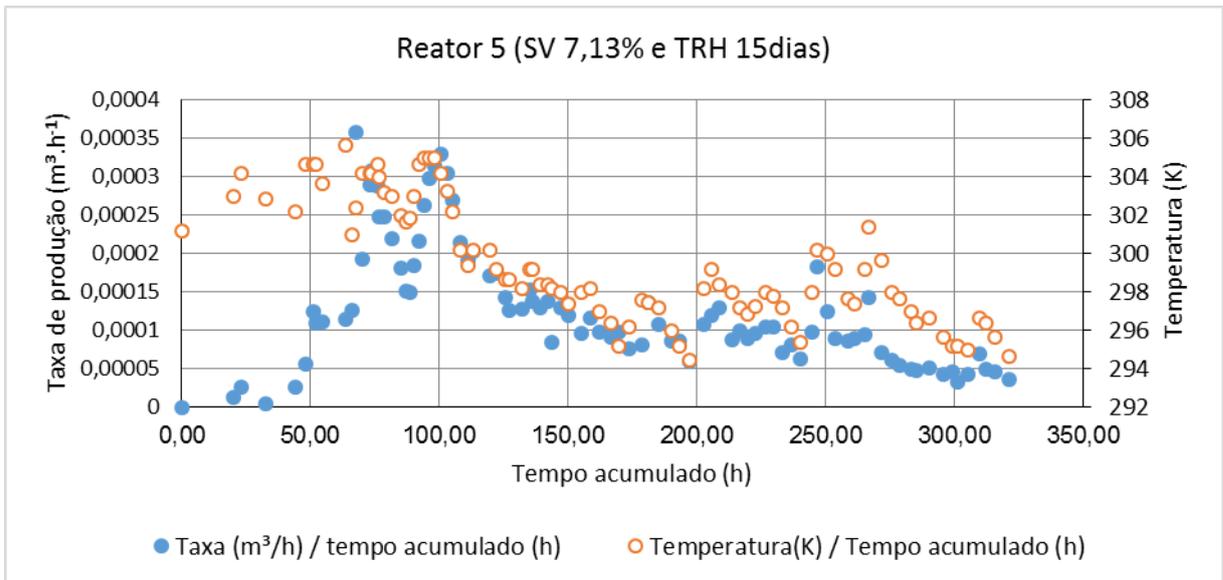


Figura 19 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 5.

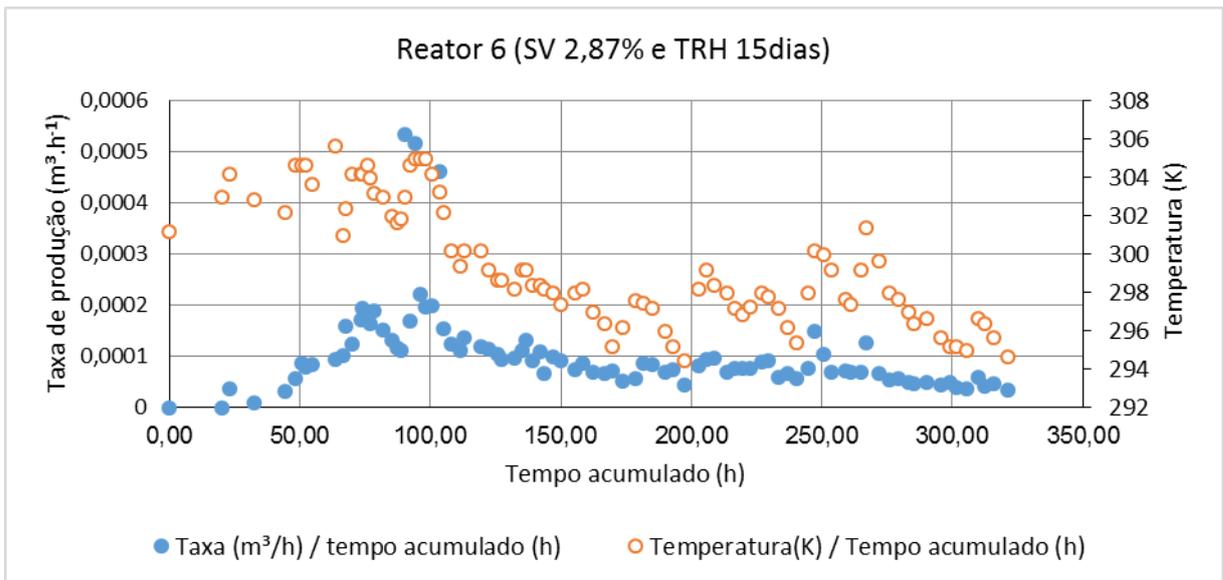


Figura 20 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 6.

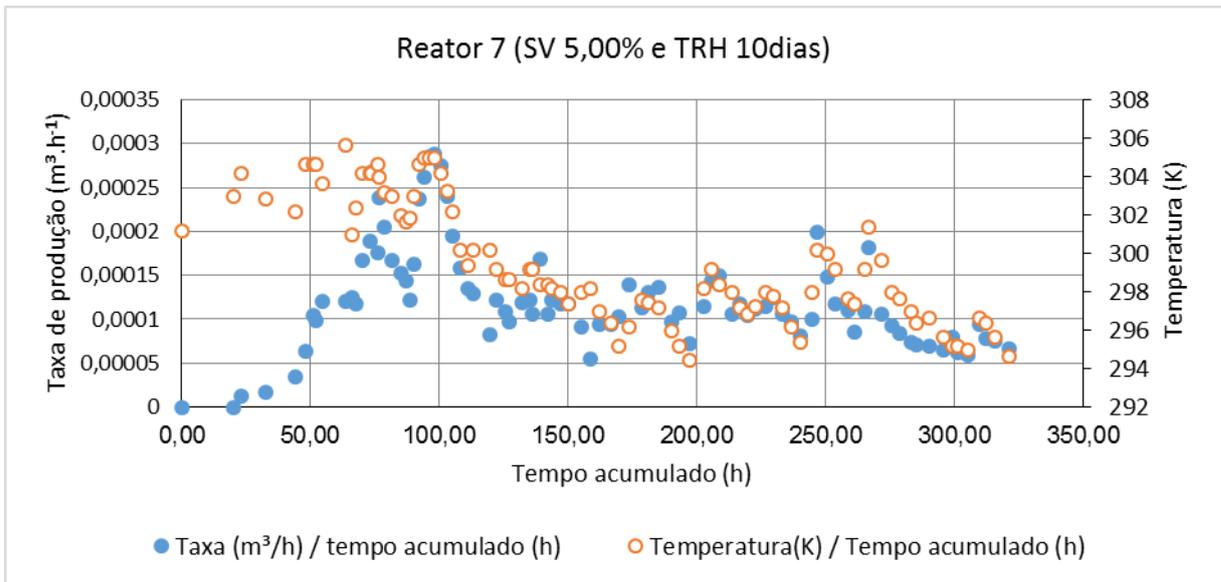


Figura 21 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 7.

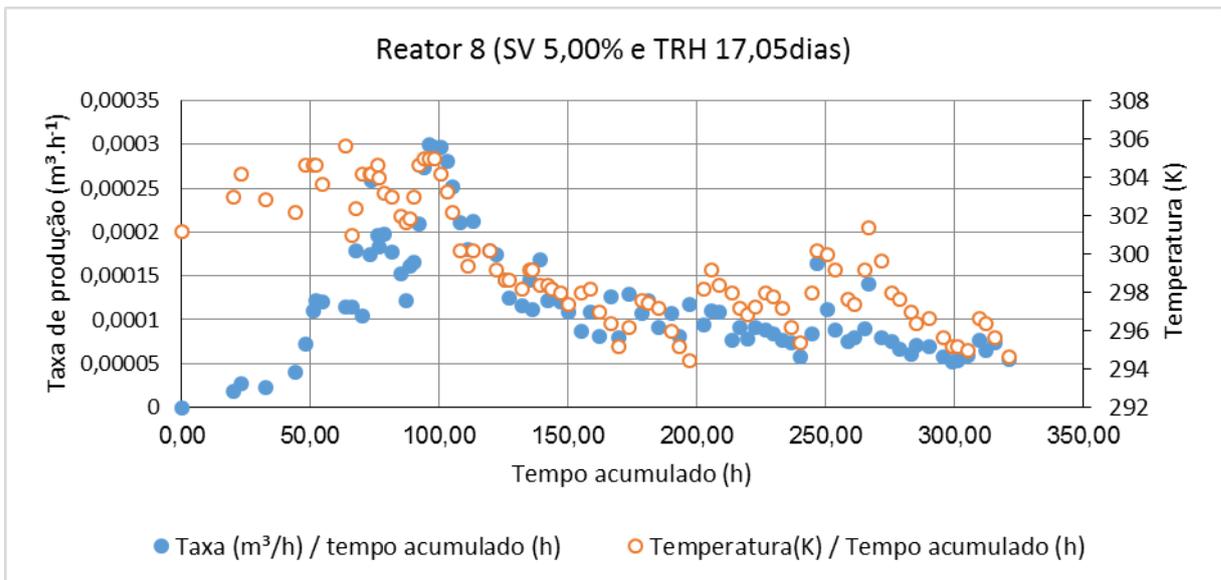


Figura 22 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 8.

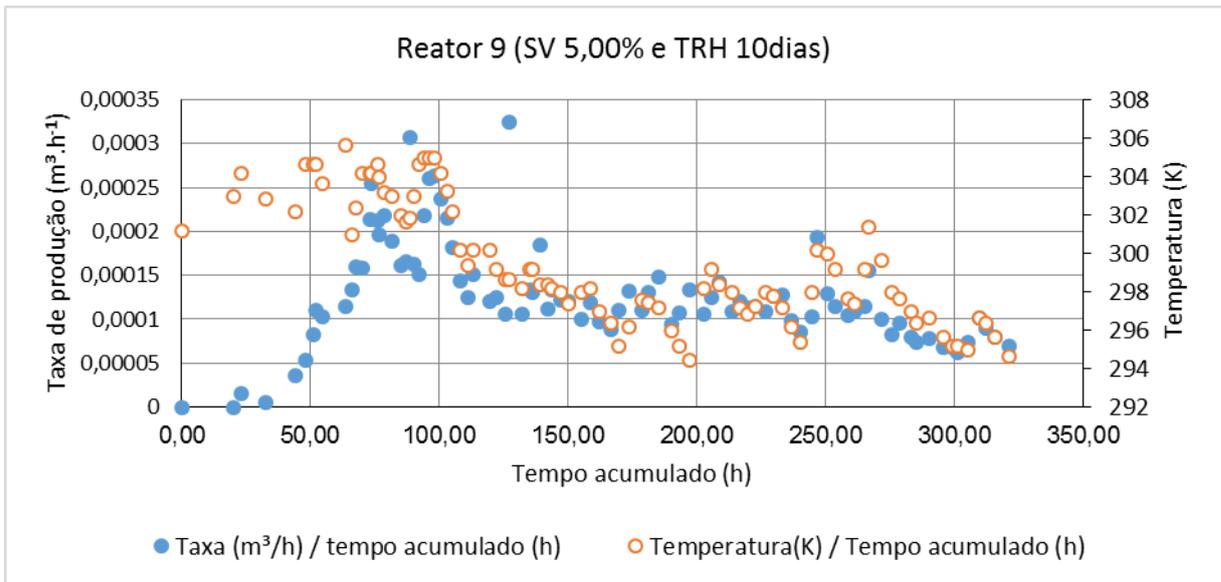


Figura 23 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 9.

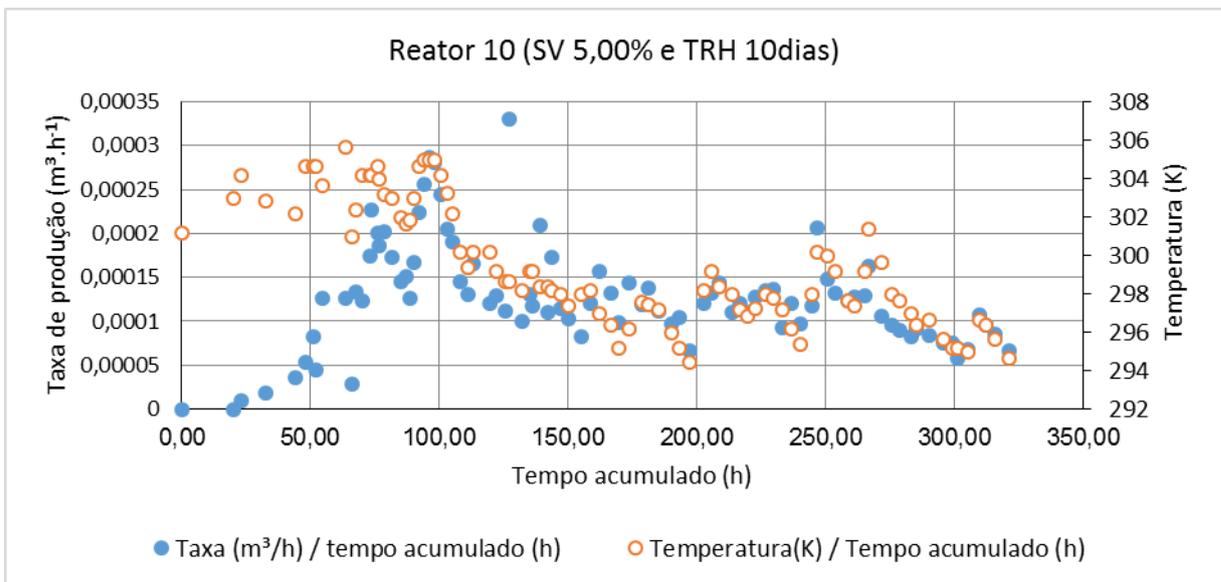


Figura 24 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 10.

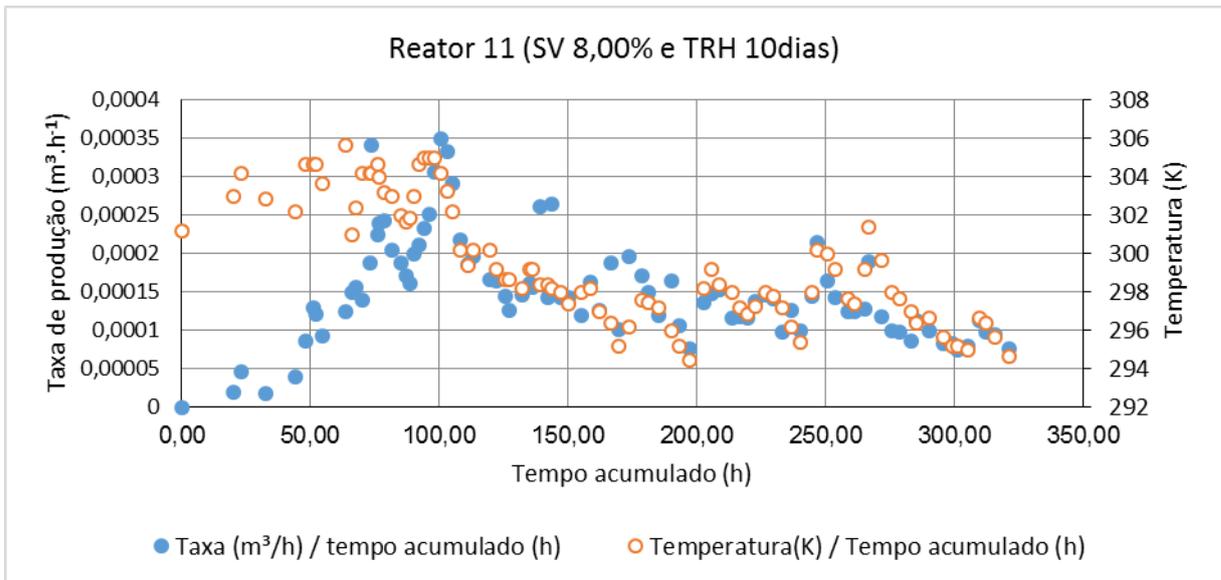


Figura 25 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 11.

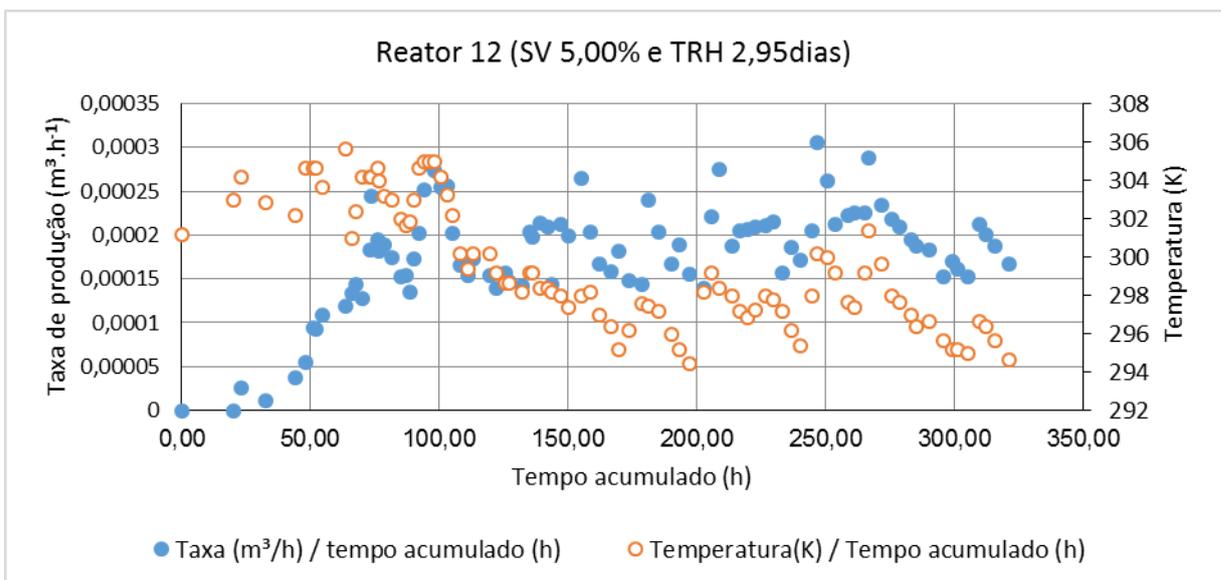
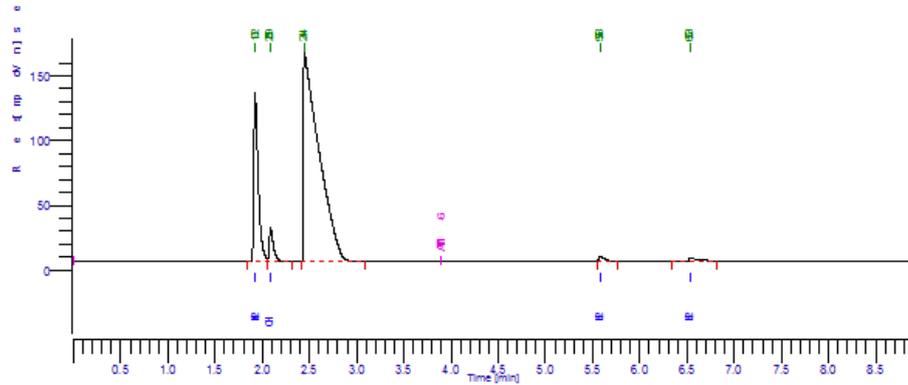


Figura 26 Gráfico da Taxa de produção de Biogás em função do tempo para o Reator 12.

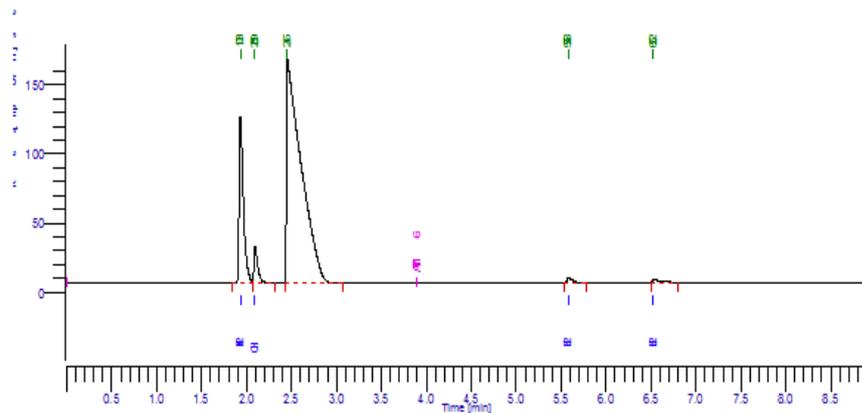
9.2 Cromatogramas



Biogas

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Raw Amount
1	N2-O2	1.923	432408.32	130657.30	18.18	0.4324
2	CH4	2.086	77333.31	26740.35	3.25	30.9130
3		2.444	1840734.12	164200.13	77.38	1.8407
4	H2S	5.578	15414.36	3803.78	0.65	17.2173
5	H2O	6.535	12952.18	2100.07	0.54	0.0130
			2378842.29	327501.63	100.00	50.4163

P=850



Biogas

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Raw Amount
1	N2-O2	1.931	401779.37	120535.53	17.02	0.4018
2	CH4	2.093	78054.49	26884.25	3.31	31.2013
3		2.450	1850683.17	164559.82	78.39	1.8507
4	H2S	5.577	16474.85	4012.83	0.70	18.4018
5	H2O	6.523	13752.67	2293.27	0.58	0.0138
			2360744.54	318285.69	100.00	51.8693

P=820

Figura 27 Cromatogramas referentes a análise em duplicata de Biogás obtido no reator 7.

9.3 Figuras: Gasômetros no início do processo



Figura 28 Gasômetros no início da operação e/ou quando zerados.



Figura 29 Gasômetros com 36h de operação, quando todos os reatores estavam sendo adaptados, ou seja, todos adicionados com SV 2%.

9.4 Fluxograma da estação de tratamento de efluentes.

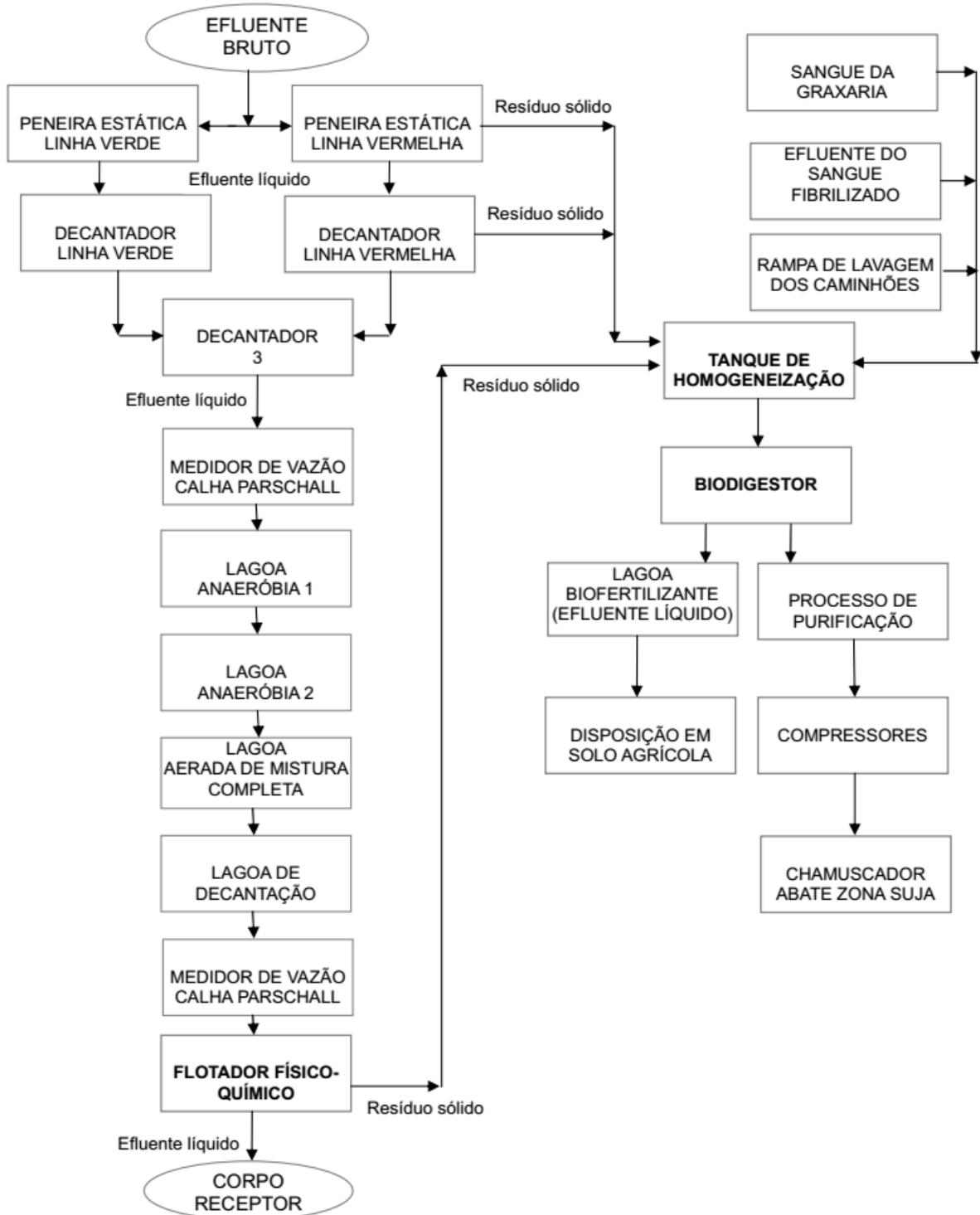


Figura 30 Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de abatedouro e beneficiamento de carne suína.

Fonte: Caldereiro (2015).