

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA
CAMA DE FRANGO**

TAMIRES GUIMARÃES DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte integrante dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia, área de Produção de Biocombustíveis e Coprodutos.

Maringá, PR

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA
CAMA DE FRANGO**

Tamires Guimarães da Silva
Engenheiro Ambiental, UTFPR, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Coorientador: Daniel Tait Vareschini

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como
parte integrante dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Bioenergia, área de Produção de
Biocombustíveis e Coprodutos.

**Maringá, PR
2020**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

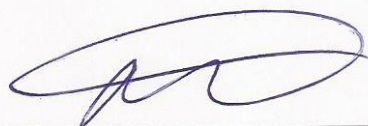
S586a	<p>Silva, Tamires Guimarães da Avaliação do potencial de produção de biogás da cama de frango / Tamires Guimarães da Silva. -- Maringá, PR, 2021. 84 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Nehemias Carvalho Pereira. Coorientador: Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2021.</p> <p>1. Avicultura - Resíduo. 2. Atividade avícola. 3. Biodigestão anaeróbia. I. Carvalho Pereira, Nehemias, orient. II. Vareschini, Daniel Tait, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.</p>
CDD 23.ed. 665.3	

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Tamires Guimarães da Silva** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 27 de fevereiro de 2020.

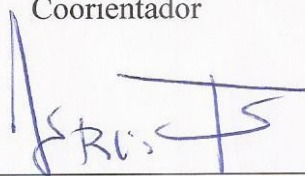
COMISSÃO JULGADORA



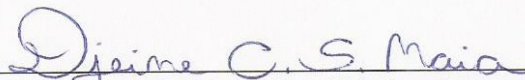
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini
Coorientador



Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare
Membro



Prof.ª Dr.ª Djeine Cristina Schiavon Maia
Membro

DEDICATÓRIA

“Com gratidão, dedico este trabalho à Deus e a minha mãe.”

“Tudo posso naquele que me fortalece.” – Filipenses 4:13.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em momentos de solidão e desespero, sempre mostrou que não estou sozinha e que acima de tudo, posso confiar Nele, pois está no controle de tudo.

A minha família, meu pai Adelar e meus irmãos Taís, Taisller e Pedro, mas principalmente a minha mãe Otilia, minha eterna amiga que sempre me incentivou, me ajudou financeiramente durante todo o mestrado e nunca me deixou desanimar, sempre sendo otimista, mostrando-se presente mesmo distante e sempre apoiando minhas decisões. A minha tia Lurdes pelo apoio e dicas de correção para a dissertação.

Ao meu orientador Nehemias, que por diversas vezes foi um pai, me aconselhando e me ajudando tanto na vida acadêmica quanto na vida profissional e pessoal. Ao meu coorientador Daniel, por todo conhecimento repassado.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Ariane, Fernanda, Jéssica, Sandro, Lucas, Estefani, Natália e Danielly pelas inúmeras conversas, risos e momentos de descontração, assim como os auxílios com as minhas dúvidas e dificuldades laboratoriais e da dissertação.

As minhas colegas e amigas de apartamento, Gabrielle e Jéssica, por me aguentarem, dividirem meus problemas, anseios e serem minha família aqui.

Aos meus amigos de Manfrinópolis e Francisco Beltrão, Poliana, Diego, Carla, Sirlei, Lucieli, Danieli, Kamilla, Priscila, Aline M., Jaisson, Kelvin, Thaisa, Helen, Amanda, Aloma e Aline, que mesmo distante se mantiveram presentes, mandando mensagem, se preocupando.

A Universidade Estadual de Maringá, ao Departamento de Engenharia Química e ao programa de pós-graduação em Bioenergia. Aos colaboradores e professores por todo aprendizado e ajuda.

*A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para a realização da pesquisa.
A TODOS, muito obrigada.*

“AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CAMA DE FRANGO”

Autora: Tamires Guimarães da Silva

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP: 87020-900 - Maringá – PR – Brasil, defendida em 27 fevereiro de 2020, 86 p.

RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de carne de frango do mundo e o estado do Paraná concentra a maior produção nacional. A atividade avícola tem se intensificado devido à automatização dos aviários, visando aumentar a produção em um período menor. Essa intensificação implica, diretamente, em um maior consumo de energia elétrica e na geração de resíduos que ao serem dispostos sem um pré-tratamento causam impactos ambientais. O principal resíduo gerado é a cama de frango, cuja composição são a maravalha, as excretas dos animais, as penas, a ração e a umidade. Assim, o objetivo deste trabalho foi a produção de biogás, pela biodigestão anaeróbia da cama de frango e avaliar as características físico-químicas deste material, determinando a relação substrato/inóculo (S/I) que melhor contribui para a produção de biogás e rendimento de metano. A caracterização do substrato foi realizada por meio das análises de pH, sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), teor de nitrogênio e carbono orgânico total, relação C/N, alcalinidade e acidez. Posteriormente, foram realizados os testes de potencial bioquímico de metano (BMP) em três bateladas, refeitas as análises de caracterização ao iniciar e finalizar o processo, assim como a coleta diária do volume de biogás produzido e a determinação da composição do biogás por meio de cromatografia a gás. Deste modo, com base nos resultados a cama de frango apresentou teores médios de 76,87% de ST, 61,87% de SV e razão C/N de 15,23. A produção acumulada de metano variou entre as bateladas, se destacando a relação S/I 1:4, 1:1 e 1:6 com 346,72, 108,56 e 229,25 mL_{NCH₄} gSV⁻¹, para a primeira, segunda e terceira batelada, respectivamente. Além disso, a composição do biogás para todas as bateladas variou entre 60 a 80% de CH₄, que para fins energéticos é determinante. Portanto, conclui-se que a cama de frango possui potencial para produção de biogás, podendo ser utilizada para tratar e reaproveitar os resíduos energeticamente, diminuindo os custos da produção das aves.

Palavras-chave: resíduo, atividade avícola, biodigestão anaeróbia.

“ASSESSMENT OF THE POTENTIAL OF BIOGAS CHICKEN FROM PRODUCTION”

Author: Tamires Guimarães da Silva

Supervisor Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Co-supervisor: Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini

Masters dissertation; Bioenergy Graduate Program; State University of Maringa; Colombo Av., 5790, D-90-109; ZIP 87020-900; Maringa - PR-Brazil, presented in February 27th, 2020, 86 p.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest producers and exporters of chicken meat in the world and the state of Paraná concentrates the largest national production. Poultry activity has intensified due to the automation of poultry, aiming to increase production in a shorter period. This intensification directly implies a higher consumption of electric energy and the generation of waste that, when disposed without a pre-treatment, causes environmental impacts. The main waste generated in this type of agricultural production is the chicken litter, whose composition is wood shavings, animal excreta, feathers, feed and moisture. Thus, the objective of this work was the production of biogas, by anaerobic biodigestion of the chicken litter and to evaluate the physical-chemical characteristics of this material, determining the inoculum/substrate ratio that best contributes to the production of biogas and methane yield. The substrate characterization was carried out through the analysis of pH, total solids (ST), volatile (SV) and fixed (SF), nitrogen and total organic carbon content, C/N ratio, alkalinity and acidity. Subsequently, biochemical methane potential (BMP) tests were carried out in three batches, with the characterization analyzes being redone at the beginning and end of the process, as well as the daily collection of the volume of biogas produced and the determination of the biogas composition using gas chromatography. Thus, based on the results, the chicken litter showed levels of 76.87% ST, 61.87% SV and C/N ratio of 15.23. The accumulated methane production varied between batches, standing out in S / I ratio 1: 4, 1: 1 and 1: 6 with 346.72, 108.56 and 229.25 mL_NCH₄ g_{SV}⁻¹, for the first, second and third batch, respectively. In addition, a biogas composition for all batches varied between 60 to 80% CH₄, has potential for biogas production and can be used to treat and reuse waste energetically, reducing the costs of poultry production.

KEYWORDS: waste, poultry activity, anaerobic biodigestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização do município de Manfrinópolis no Estado do Paraná.....	5
Figura 2 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia	9
Figura 3 – Fluxograma do planejamento experimental.....	18
Figura 4 – Localização da propriedade no município de Manfrinópolis, região sudoeste do estado do Paraná	19
Figura 5 – Sistema de iluminação, ventilação e alimentação automatizados	20
Figura 6 – Diagrama esquemático dos pontos de coleta de amostras	23
Figura 7 – Coletas das amostras: (a) cama de frango e (b) medidor de temperatura	23
Figura 8 - Reator de 18 litros.....	30
Figura 9 – (a) reatores da primeira batelada e (b) em banho com temperatura controlada.....	32
Figura 10 - Análise da composição do biogás.....	34
Figura 11 - Curva de calibração do cromatógrafo a gás para quantificação dos gases CH ₄ , CO ₂ e H ₂ S.....	36
Figura 12 – Concentração de 50% de SV em relação aos ST	41
Figura 13 – Monitoramento do pH para o inóculo.....	42
Figura 14 – Relação AI/AP do inóculo.....	43
Figura 15 - Concentrações de ST (a) 1 ^a batelada, (b) 2 ^a batelada e (c) 3 ^a batelada.	45
Figura 16 - Concentrações de SV (a) 1 ^a batelada, (b) 2 ^a batelada e (c) 3 ^a batelada	47
Figura 17 - Concentrações de 50% de SV em relação aos ST, (a) 1 ^a batelada, (b) 2 ^a batelada e (c) 3 ^a batelada	48
Figura 18 – Relação AI/AP inicial para a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a batelada.....	52
Figura 19 - Relação AI/AP final para a 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a batelada.....	52
Figura 20 – Relação AOV/AT (a) 1 ^a batelada, (b) 2 ^a batelada e (c) 3 ^o batelada	54
Figura 21 - Produção de biogás e rendimento de metano para a 1 ^a batelada: (a) Volume acumulado de biogás e (b) Volume acumulado de CH ₄	56
Figura 22 – Composição do biogás para a 1 ^a batelada (a) Relação 1:1 (b) Relação 1:2 e (c) Relação 1:4	57
Figura 23 – Produção de biogás da 2 ^a e 3 ^a batelada: (a) 2 ^a batelada (b) 3 ^a batelada	58

Figura 24 – Rendimento de CH ₄ (a) 2 ^a batelada (b) 3 ^a batelada	59
Figura 25 – Composição do biogás para a relação 1:1 (a) 2 ^a batelada e (b) 3 ^a batelada	59
Figura 26 - Composição do biogás para a relação 1:2 (a) 2 ^a batelada e (b) 3 ^a batelada	60
Figura 27 - Composição do biogás para a relação 1:4 (a) 2 ^a batelada e (b) 3 ^a batelada	61
Figura 28 - Composição do biogás para a relação 1:6 (a) 2 ^a batelada e (b) 3 ^a batelada	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nutrientes das quatro dietas para alimentação das aves	21
Tabela 2 – Relação substrato/inóculo para primeira batelada.....	32
Tabela 3 – Relação substrato/inóculo para segunda batelada	33
Tabela 4 – Relação substrato/inóculo para terceira batelada.....	33
Tabela 5 – Caracterização físico-química da cama de frango.....	37
Tabela 6 - Caracterização dos efluentes quanto ao pH e a concentração de sólidos totais, voláteis e fixos	39
Tabela 7 – Alcalinidade, nitrogênio, carbono e relação carbono/nitrogênio dos efluentes.....	39
Tabela 8 – Monitoramento e alimentação do inóculo com cama de frango.....	40
Tabela 9 – Alcalinidade total, intermediária e parcial do inóculo	42
Tabela 10 – Ácidos orgânicos voláteis do inóculo e relação AOV/AT	43
Tabela 11 – Concentrações de sólidos voláteis iniciais, finais e as reduções para a 1ª batelada	47
Tabela 12 – Análises de pH inicial e final para as três bateladas.....	49
Tabela 13 – Alcalinidade das três bateladas	51
Tabela 14 – Ácidos orgânicos voláteis para as três bateladas.....	53
Tabela 15 – Nitrogênio, carbono e relação carbono/nitrogênio inicial e final das três bateladas.....	55
Tabela 16 – Coleta das amostras em duplicata.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABPA – Associação Brasileira de Proteína Animal
ACCC – Ácidos Carboxílicos de Cadeia Curta
 $A_{intermediária}$ – Alcalinidade Intermediária
 $A_{parcial}$ – Alcalinidade Parcial
 A_{total} – Alcalinidade Total
Al/AP – Alcalinidade intermediária e Alcalinidade parcial
ANP – Agência Nacional do Petróleo
AOV – Ácidos Orgânicos Voláteis
AOV/AT - Ácidos Orgânicos Voláteis e Alcalinidade Total
APHA – *American Public Health Association*
BMP – Potencial Bioquímico de Metano
Ca (OH)₂ – Hidróxido de sódio
CaCO₃ – Carbonato de Cálcio
CG – Cromatografia a gás
CH₄ – Metano
CO₂ – Dióxido de Carbono
C/N – Relação Carbono e Nitrogênio
FAO - *Food and Agriculture Organization*
FPD – Detector de Fotometria a Chama
HAc – Ácido Acético
HCO₃⁻ – Bicarbonato
H₂S – Sulfeto de Hidrogênio
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
S/I – Relação Substrato/inóculo
MO – Matéria Orgânica
NaCl – Cloreto de Sódio
NaOH – Hidróxido de Sódio
Nt – Nitrogênio Total
pH – Potencial Hidrogeniônico
SF – Sólidos Fixos
ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TAN – Nitrogênio Amoniacal Total

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica

VFA – Ácidos Orgânicos Voláteis

NOMENCLATURA

- \bar{A} - área média do componente H₂S analisada pelo FPD, em mV
- \bar{A}_i - área média do componente i analisado pelo TCD, em mV
- $A_{cor\ H_2S}$ - área média corrigida do componente H₂S analisada pelo FPD, em mV
- A_{C_i} - área média corrigida do componente i analisado pelo TCD, mV
- Aav - ácidos orgânicos voláteis (mg L⁻¹)
- Abs - Absorbância lida no espectrofotômetro (280 nm)
- A_{total} - Alcalinidade (mg L⁻¹ CaCO₃)
- C - Tara do cadinho (g)
- E - Fator de calibração (20,2)
- f - fator de correção da solução de ácido clorídrico a 0,1 mol L⁻¹
- F_C - fator de correção do TCD para cada componente, de acordo com Dietz (1967)
- F_d - Fator de diluição
- F_{NaOH} - fator de correção do hidróxido de sódio
- gSV –grama por sólido volátil
- $gSV_{inoculo} gSV_{substrato}^{-1}$ – grama de sólido volátil do inóculo por grama de sólido volátil do substrato
- $gSV_{substrato} gSV_{lodoanaerobio}^{-1}$ – grama de sólido volátil do substrato por grama de sólido volátil do lodo anaeróbio
- $L_{Nbiogás} KgSV_{adic}^{-1}$ – litro normal de biogás por quilograma de sólido volátil adicionado
- $L_{NCH_4} KgSV_{adic}^{-1}$ – litro normal de metano por quilograma de sólido volátil adicionado
- M - molaridade teórica da solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹
- m(mg) - massa em mg (amostra)
- M1 - Massa do cadinho porcelana (calcinado) (g)
- M2 - Massa do cadinho e amostra (estufa) (g)
- M3 - Massa do cadinho e amostra (calcinado) (g)
- $m^3_{biogás} kgcama^{-1}$ – metro cúbico de biogás por quilograma de cama de frango adicionada
- M_a - Massa do cadinho e amostra úmida (g)
- mgCaCO₃ L⁻¹ – miligramas de carbonato de cálcio por litro
- mL gSV⁻¹ – mililitro por grama de sólido volátil
- $mL_{Nbiogas} gSV^{-1}$ – mililitro normal de biogás por grama de sólido volátil adicionado

$m_{\text{LNCH}_4} \text{ gSV}^{-1}$ – mililitro normal de metano por grama de sólido volátil adicionado

mol_i - concentração molar do componente i na mistura, em %

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - padronização de 0,01

p - massa da amostra (g)

P - Massa da amostra (g)

P_0 - pressão corrigida do biogás, (1 atm) 10322,72 mm de água

P_1 - pressão do biogás no instante da leitura, (9752 mm de água)

T - Massa de cinzas + cadinho (g)

T_0 - temperatura corrigida do biogás, (273,15 K)

T_1 - temperatura do biogás, em K, no instante da leitura (37 °C)

V - volume de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gastos na titulação (mL)

V_0 - volume do biogás corrigido, (m^3)

V_1 - volume do gás na seringa (mL)

V_{amostra} - volume da amostra (L)

V_{amostra} - volume de amostra adicionado (mL)

V_f - Volume final nos frascos

V_{NaOH} - volume titulado de hidróxido de sódio (mL)

V_{t1} - volume titulado de H_2SO_4 até pH 5,75 (L)

V_{t2} - volume titulado de H_2SO_4 até pH 4,3 (L)

V_{t3} - volume total da titulação de H_2SO_4 (L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Avicultura	4
2.1.2 Avicultura no Paraná, Sudoeste	5
2.2 Cama de frango	6
2.2.1 Geração de resíduos.....	6
2.3 Impacto ambiental.....	7
2.4 Biodigestão anaeróbia	8
2.4.1 Parâmetros de monitoramento	10
2.5 Teste do potencial bioquímico de metano (BMP)	13
2.5.1 Inóculo.....	13
2.5.2 Determinação de sólidos totais, voláteis e fixos	14
2.6 Potencial de produção de biogás.....	14
2.6.1 Composição do biogás	15
2.6.2 Purificação do biogás	15
2.6.3 Biofertilizante.....	16
2.7 Conclusão da revisão bibliográfica	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1 Caracterização do local	19
3.1.1 Manejo da atividade avícola	20
3.1.2 Cama de frango.....	22
3.2 Método de amostragem	22
3.3 Análises físico-químicas	24
3.3.1 Sólidos totais, voláteis e fixos.....	24
3.3.2 Nitrogênio orgânico total	24
3.3.3 Carbono orgânico total	25

3.3.4 Alcalinidade – Método Potenciométrico	26
3.3.5 Ácidos voláteis totais	26
3.3.6 Lignina	27
3.4 Pré-tratamento	28
3.5 Preparo do inóculo	29
3.5.1 Relação substrato/inóculo	29
3.6 Teste do potencial bioquímico de metano	31
3.6.1 Primeira batelada	32
3.6.2 Segunda batelada	33
3.6.3 Terceira batelada	33
3.7 Composição do biogás	34
3.7.1 Curva de calibração	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização físico-química da cama de frango	37
4.2 Inóculo	38
4.2.1 Caracterização físico-química dos efluentes	39
4.2.2 Caracterização físico-química do inóculo	40
4.3 BMP	44
4.3.1 Sólidos totais e voláteis	44
4.3.2 pH	49
4.3.3 Alcalinidade	50
4.3.4 Ácidos orgânicos voláteis	53
4.3.5 Nitrogênio, carbono e relação C/N	54
4.4 Produção de biogás	56
5 CONCLUSÕES	63
6 REFERÊNCIAS	65
7 ANEXOS	70

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 100 anos a demanda mundial por energia aumentou significativamente, grande parte desta energia é proveniente de combustíveis fósseis com disponibilidade limitada. A exploração, a produção e o uso destes combustíveis impactam no ambiente em que vivemos, por meio da produção de gases do efeito estufa. Os gases de efeito estufa estão associados diretamente ao aquecimento global e as mudanças climáticas (AIRES, 2009). Com vista a redução da dependência de combustíveis fósseis e a utilização de componentes energéticos mais sustentáveis, existe o interesse em aprimorar e buscar fontes alternativas e renováveis de energia.

A produção de animais para consumo humano cresce a cada ano e é de extrema importância para o setor econômico-financeiro do país. A avicultura coloca o Brasil na posição de um dos maiores produtores e exportadores de carne de frango do mundo (ABPA, 2018).

Para acompanhar a demanda do setor os avicultores tiveram que buscar alternativas para a modernização dos aviários, como os sistemas de iluminação direta, a alimentação automatizada e os sistemas mais eficientes de ventilação e aquecimento. Essas modernizações permitiram aumentar a densidade de animais por metro quadrado e reduzir o tempo até a fase de abate, além de contribuir para o crescimento da atividade. No entanto, a automatização dos aviários aumentou, significativamente, a demanda por energia elétrica e os custos da produção, bem como a geração de resíduos da criação das aves.

O principal resíduo da criação de animais é a cama de frango. A cama de frango é formada durante o desenvolvimento das aves e tem como finalidade proteger o piso do aviário. É composta por excretas, penas, restos de ração, descamações de pele, umidade e “maravalha” (raspas de madeira) (*Pinus elliotti*) (GRIMES, 2004).

A cama de frango é reutilizada em diversos lotes de alojamento, no intuito de minimizar a geração dos resíduos e reduzir os custos com a aquisição de maravalha. Entretanto quando se faz necessário remover estes resíduos do aviário pela grande quantidade ou por padrões sanitários, os avicultores vendem como fertilizantes para diferentes culturas agrícolas.

No entanto, em decorrência da grande quantidade de resíduos gerados, estes por sua vez, acabam sendo dispostos sem um pré-tratamento adequado, causando

uma série de impactos ao ambiente, tais como a poluição do solo e dos corpos d'água. Isto ocorre, pois a cama de frango apresenta níveis elevados de amônia, nitratos, fosfatos e outros elementos tóxicos que provocam a degradação dos ecossistemas aquáticos e geram riscos à saúde humana (FERRAREZ *et al.*, 2011; SARMENTO *et al.*, 2015). Além disso, há também a emissão de gases de efeito estufa proveniente da degradação destes resíduos em locais inapropriados (AIRES, 2009).

Segundo Fukayama (2008) a geração média de resíduo em um lote com 42 dias de alojamento é de 1,49 kg ave⁻¹. No entanto, atualmente os períodos de alojamento (lotes) são menores, variando de 28 a 30 dias, mantidos até atingir a massa (kg) desejada. Dependendo da dimensão do galpão, o número de aves por metro quadrado pode chegar a 20, ou seja, gerando, aproximadamente, 62.580 kg de resíduos em único lote, para um aviário de 2.100 m² alojando 42.000 aves.

Uma alternativa para reaproveitar e tratar a cama de frango é utilizá-la como fonte energética para produção de biogás. O processo de biodigestão anaeróbia consiste em degradar a matéria orgânica na ausência de oxigênio, produzindo o gás metano que pode ser convertido em energia elétrica ou térmica, por meio de um grupo gerador ou queimadores, respectivamente.

Alguns parâmetros devem ser monitorados e são essenciais para determinar a eficiência no processo de biodigestão anaeróbia, a saber: o tamanho e modelo de biodigestor, a carga orgânica a ser adicionada, o tipo de regime adotado (contínuo, semi-contínuo ou em batelada), a temperatura, o pH, a concentração de sólidos totais, voláteis e fixos, a alcalinidade e os ácidos orgânicos voláteis.

O reaproveitamento da cama de frango por meio do processo de biodigestão anaeróbio, para fins energéticos, na atividade avícola, além de ser uma fonte alternativa e renovável de energia, diminui os custos energéticos da produção das aves e minimiza o impacto ambiental do resíduo.

Assim, o presente trabalho objetivou avaliar por meio das características deste material, a biodigestão anaeróbia da cama de frango proveniente de um aviário na região Sudoeste do estado do Paraná, com um total de 84 mil cabeças abatidas por lote para dois aviários e uma geração de aproximadamente 83.000 kg de resíduo por período de alojamento, por meio destes dados foi determinado a razão substrato/inóculo nos biodigestores que contribui para o maior rendimento de metano

e produção de biogás. Alguns objetivos específicos foram estabelecidos para o desenvolvimento deste trabalho, como:

- Encontrar dados da produção avícola na região sudoeste do Paraná;
- Analisar físico-quimicamente as amostras;
- Preparar, estabilizar e aclimatar o inóculo;
- Avaliar o potencial bioquímico de metano;
- Avaliar a redução de sólidos totais e voláteis durante o processo de biodigestão anaeróbia;
- Analisar quantitativa e qualitativamente o biogás produzido;
- Avaliar a melhor relação substrato/inóculo (S/I) para produção de metano.

O trabalho está estruturado em sete capítulos. No primeiro foi apresentada a introdução com intuito de contextualizar o assunto abordado, a problemática e os objetivos do trabalho. No segundo capítulo foi apresentada a revisão bibliográfica com as informações sobre a atividade avícola, a geração de resíduos e o potencial de produção de biogás por meio deste resíduo. No terceiro capítulo por sua vez, foram apresentadas as metodologias utilizadas para realização das análises. No Capítulo 4 foram apresentados os resultados obtidos e as discussões, em relação a caracterização físico-química dos efluentes, inóculo, cama de frango *in natura*, dos testes de Potencial Bioquímico de Metano (BMP), bem como a determinação da melhor relação S/I. No quinto capítulo foi apresentada a conclusão do trabalho. No Capítulo 6 foram apresentadas as referências utilizadas para a realização da pesquisa e, por fim, o Capítulo 7 com os anexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica sobre a importância da avicultura no mundo e no Brasil, a quantidade de resíduos gerados na atividade, em específico a cama de frango. Além disso, são apresentadas as características da cama de frango, o processo de produção de biogás por meio da biodigestão anaeróbia, os parâmetros de monitoramento, o teste do potencial bioquímico de metano e a composição do biogás.

2.1 Avicultura

O consumo mundial de carne de aves aumentou, significativamente, nos últimos anos, estando entre os principais alimentos de origem animal, mais consumidos, independente de cultura ou religião, isso porque a carne de frango é de fácil acesso, possui níveis de gordura baixos e fornece proteínas de alta qualidade que contribuem para a nutrição humana (FAO, 2019).

A expectativa é que a demanda por carne de aves continue aumentando principalmente, em países em desenvolvimento impulsionada pelo crescimento populacional (FAO, 2019). Desde o ano de 2010, o consumo per capita varia entre 40,0 a 45,0 kg hab⁻¹ (ABPA, 2018).

Segundo o relatório anual de 2018 da Associação Brasileira de Proteína Animal – ABPA, o Brasil produziu no ano de 2017, 50.182.696 matrizes de corte de frango, produzindo, 13,05 milhões de toneladas de carne de frango, sendo o segundo maior produtor de aves, atrás apenas dos Estados Unidos.

Aliado a isso, o Brasil realizou recentemente uma expansão nas exportações para a Ásia, em especial a China, aumentando a expectativa em relação à produção de carne de frango. A estimativa é de que no ano de 2019 tenha-se produzido 13 milhões e exportado 4,3 milhões de toneladas, sendo 66,9% destinado ao mercado interno e 33,1% para a exportação (ABPA, 2018).

2.1.2 Avicultura no Paraná, Sudoeste

O estado do Paraná aparece como líder na produção de galináceos (galinhas, galos, frangas, frangos e pintos) com um plantel de 347,7 milhões de cabeças do total nacional de 1,453 bilhão de cabeças. Ou seja, quase 30% das aves comercializadas dentro e fora do país saem de granjas instaladas no Paraná (IBGE, 2018).

No ano de 2017, o Paraná foi o estado que mais abateu e exportou carne de frango, representando 34,32% em abates e 37,20% em exportações (ABPA, 2018).

As regiões Oeste e Sudoeste do estado lideram a produção desse segmento. Segundo a Associação dos Municípios do Sudoeste do Paraná (2019), a região conta com 42 municípios, dos quais, a cidade de Dois Vizinhos lidera a produção de aves, seguida por Francisco Beltrão considerado o núcleo regional (SEAB, 2019). O município de Manfrinópolis (Figura 1), objeto de estudo, pertence a este núcleo e possui 2.571 habitantes, sendo que 80% concentram-se na área rural (IPARDES, 2020).



Figura 1 – Localização do município de Manfrinópolis no Estado do Paraná

Fonte: (SILVA, 2014)

As principais atividades econômicas de Manfrinópolis são a pecuária e a criação de outros animais, apresentando 370 estabelecimentos (IPARDES, 2020). Em 2012, o município produziu em galos, frangas, frangos e pintos, 539.507 mil cabeças

(SIDRA, 2012). Já em 2018, o município teve um acréscimo no efetivo total de galináceos de 769.500 mil, destes 49.870 mil de galinhas fêmeas em produção de ovos (IPARDES, 2020).

Deste modo, a avicultura por ser uma atividade de destaque no município tende a continuar crescendo e, conseqüentemente, a geração de resíduos como a cama de frango.

2.2 Cama de frango

Ao iniciar o período de alojamento das aves, é utilizado um material para forrar o piso do aviário uniformemente a uma altura entre 8 a 10 cm, cujo objetivo é de proporcionar a ambiência as aves. Os materiais utilizados podem ser pequenas lascas de madeira provenientes de *Pinus elliotti* conhecido como maravalha, bem como a casca de arroz e amendoim ou o sabugo de milho (AVILA *et al.*, 2007).

Independente do material, a composição da cama tem predominância de carbono, nitrogênio e água e em menores quantidades de outros elementos, como fósforo, traços de cálcio, cloro, manganês, ferro, zinco, sódio e arsênio (KELLEHER *et al.*, 2002). A alta concentração de nitrogênio se dá devido a presença de proteínas e aminoácidos, pois cerca de 60 a 80% do nitrogênio presente na matéria “*in natura*” está na forma orgânica, como ureia e proteína (KELLEHER *et al.*, 2002; BOROWSKI *et al.*, 2014).

Ao final do período de incubação tem-se, essencialmente, compostos orgânicos decorrentes da mistura de excretas, penas, descamações de pele, ração e água (GRIMES, 2004).

2.2.1 Geração de resíduos

A geração média da cama de frango por ave, segundo Fukayama (2008), é de 1,49 kg a cada 42 dias de alojamento. Seguindo essa estimativa, o município de Manfrinópolis que apresenta cerca de 540 mil cabeças (2012) teria potencial para produzir 804 toneladas de resíduos em um único ano.

Uma prática muito comum adotada em aviários é a reutilização da cama em diferentes lotes com intuito de minimizar a geração deste resíduo. No entanto, este

reaproveitamento é limitado pelo aumento significativo no volume acumulado e na concentração de minerais presentes na cama (PALHARES, 2005; AVILA *et al.*, 2007).

Segundo Avila *et al.* (2007), a cama reutilizada por até seis lotes reduz o pH e agrega valor na comercialização, como fertilizante, mas dependendo do manejo adotado, da qualidade sanitária e do volume acumulado, é possível reutilizar a cama em até 12 lotes consecutivos.

Ao reutilizar a da cama para minimizar o impacto ambiental, é necessário que passe por tratamento para reduzir os riscos microbiológicos. Este por sua vez, é realizado por meio da adição de cal virgem a cama dias antes do alojamento das aves, revolvendo-a (AVILA *et al.*, 2007).

Independentemente do número de lotes de criação das aves em uma mesma cama, caso seja encontrado algum problema sanitário, é essencial que seja feita a retirada completa da cama e realizada a higienização dos equipamentos, cortinas e do galpão em geral (AVILA *et al.*, 2007).

Apesar da reutilização da cama ser uma prática comum, são poucos os estudos que estabelecem padrões de qualidade, características da cama em diferentes lotes (COSTA, 2012). Em um determinado momento este resíduo precisa ser retirado e, normalmente, quando isso ocorre, os avicultores vendem como fertilizante para diferentes tipos de culturas agrícolas. Porém, quando dispostas em concentrações elevadas nas lavouras causam impactos ambientais (KELLEHER *et al.*, 2002).

2.3 Impacto ambiental

O art. 1º da Resolução CONAMA Nº 001, de 23 de janeiro de 1986, considera o impacto ambiental como:

"Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais" (BRASIL, 1986).

A produção de frangos é considerada uma atividade potencialmente poluidora, como qualquer outra atividade agropecuária gera uma série de impactos ao ambiente, como a poluição do solo e dos corpos d'água com amônia, nitratos, fosfatos e outros elementos tóxicos, que provocam a degradação dos ecossistemas aquáticos e geram

riscos à saúde humana (FERRAREZ *et al.*, 2011; SARMENTO *et al.*, 2015). Além disso, quando estão presentes em grandes quantidades ocasionam o processo de lixiviação e a alta concentração de nutrientes que se acumula nos corpos d'água, contribui para o processo de eutrofização (KELLEHER *et al.*, 2002).

Outra fonte de poluição causada pela atividade avícola é a emissão de gases do efeito estufa, por meio da queima da madeira utilizada como fonte de energia térmica, assim como o odor forte da cama de frango proveniente da liberação da amônia durante o período de alojamento das aves (COSTA, 2012).

Uma alternativa para minimizar os impactos ambientais é utilizar estes resíduos para fins energéticos. A produção de biogás, por meio da biodigestão anaeróbia da cama de frango, contribui positivamente para controlar os odores gerados pelo resíduo a céu aberto; utilização do efluente, posteriormente ao tratamento, como biofertilizante para diferentes culturas; produção de biogás, como fonte de energia; redução na emissão de gases do efeito estufa, por meio da conversão química de gases poluentes para menos poluentes; conservação de áreas que poderiam ser aterros destes resíduos; preservação dos recursos hídricos; e evitar o acúmulo de metais no solo (FUKAYAMA, 2008).

Além disso, a produção de biogás tendo como substrato a cama de frango, também contribui para a minimização dos custos da tecnologia utilizada para o desenvolvimento das aves, que consiste em um alto consumo de energia elétrica e térmica (AIRES, 2009).

2.4 Biodigestão anaeróbia

O processo de biodigestão anaeróbia para produção de biogás ocorre na ausência de oxigênio, em um ambiente fechado com a presença de microrganismos que atuam na degradação da matéria orgânica para produtos mais simples como os gases e o composto estável ao final do processo (FORESTI *et al.*, 1999).

A produção de biogás ocorre em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, como pode ser observado na Figura 2. A primeira etapa, a hidrólise, consiste na quebra de moléculas orgânicas complexas em moléculas mais simples, como carboidratos, proteínas e lipídios em açúcares, aminoácidos e peptídeos. Na segunda etapa, ocorre a acidogênese, que é a

fermentação e a formação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC). Na terceira etapa, os ACCC são convertidos a ácido acético, sendo esta fase denominada de acetogênese. A etapa final, metanogênese, é responsável pela formação do metano (CH₄) por duas rotas principais, por meio do ácido acético ou do hidrogênio e dióxido de carbono presentes no meio (CHERNICHARO, 2007).

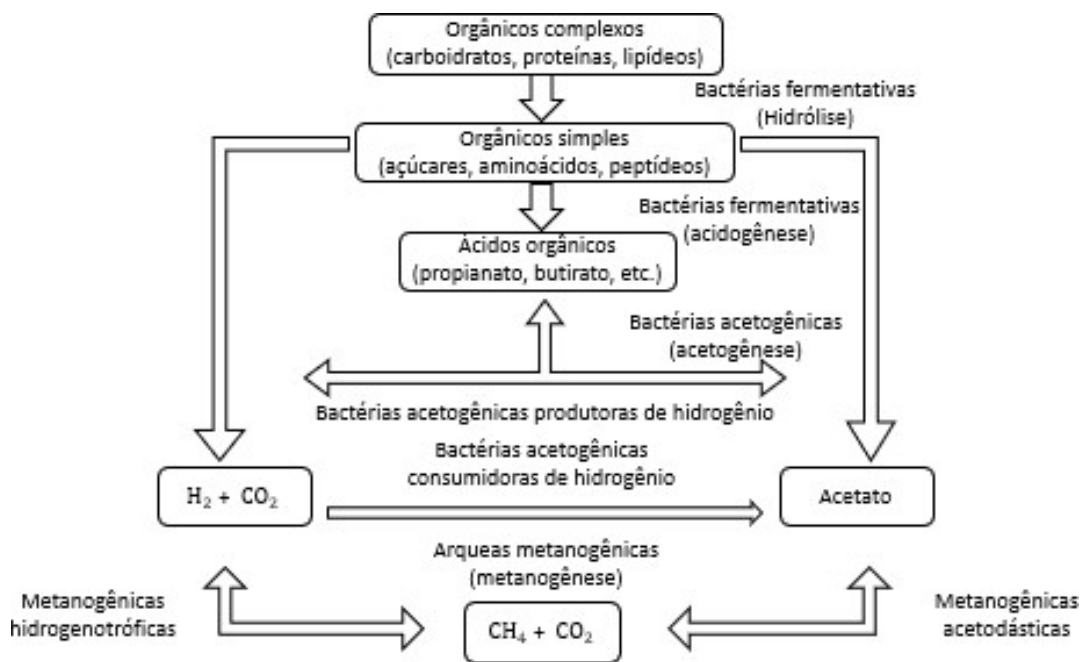


Figura 2 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado (CHERNICHARO, 2007)

Nas primeiras fases da biodigestão, a quantidade de dióxido de carbono é maior, em função das bactérias fermentativas estarem absorvendo quantidades de metano. À medida que as etapas seguintes ocorrem, o metano passa a prevalecer independente da diluição ou reutilização da cama (COSTA, 2012).

Segundo Borowski *et al.* (2014), para que a digestão anaeróbia aconteça de forma estável, é necessário misturar a cama de frango com outros resíduos orgânicos ricos em carbono, para o equilíbrio dos nutrientes e uma proporção adequada entre a concentração de carbono e nitrogênio (C/N), que esteja próximo a 20-30. Visto que, o processo de degradação de proteínas da cama gera uma alta concentração de amônia total, ocasionando uma diminuição na relação C/N (DALKILIC *et al.*, 2015).

Outro fator importante que interfere significativamente no processo de biodigestão anaeróbia e na produção de metano, é a quantidade de material lignocelulósico presente na cama de frango, proveniente da maravalha utilizada como cama inicial (GRIMES, 2004). Ao ser comparada a outros materiais utilizados como palha de arroz, a maravalha não apresenta uma alta produção de metano por não ser facilmente degradada e a lignina impedir que as bactérias degradem a celulose e a hemicelulose (PARANHOS *et al.*, 2020; ABDEL – HAMID *et al.*, 2013).

Assim, as condições ideais para a produção de biogás da cama de frango dependem do tempo de duração da biodigestão anaeróbia, conteúdo de matéria orgânica e condições de temperatura (YALDIZ *et al.*, 2011) e alguns outros parâmetros de monitoramento.

2.4.1 Parâmetros de monitoramento

Alguns parâmetros de monitoramento são necessários para acompanhar o decorrer do processo de biodigestão anaeróbia, produção de biogás e rendimento de metano, tais como: Temperatura, Potencial Hidrogeniônico, Alcalinidade, Inibição e Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) descritos nos próximos itens.

2.4.1.1 Temperatura

A temperatura é um dos principais parâmetros a ser controlado, visto que existem faixas diferentes de desenvolvimento das bactérias durante o processo de biodigestão anaeróbia, como a fase mesofílica que varia entre 30 a 40 °C e a fase termofílica que varia de 57 a 62 °C (SOUZA, 1992).

Segundo You *et al.* (2009), a temperatura que torna um desempenho satisfatório para a biodigestão anaeróbia está entre 38 a 45 °C. No entanto, na fase mesofílica a temperatura recomendada é de 37 °C (CHERNICHARO, 2007).

2.4.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é outro parâmetro essencial a ser avaliado durante o processo de produção de biogás. Durante as etapas da biodigestão anaeróbia cada microrganismo

tem um pH favorável para se desenvolver. A faixa de pH entre 5,5 a 6,5 favorece o desenvolvimento dos microrganismos hidrolíticos e acidogênicos, no entanto, para os acetogênicos e metanogênicos a faixa ideal passa a ser entre 6,5 a 8,0 (KIM *et al.*, 2003).

Outros autores (VUKOBRATOVIZ *et al.*, 2009) relatam, que a variação de pH, sem que prejudique a produção de biogás, deve estar entre 6,0 e 7,0, enquanto a norma alemã VDI 4630 (2006) estabelece que o pH deve ser igual a 7,5.

A variação do pH pode reduzir a produção de biogás, para o pH menor que 7,0 pode indicar que o processo de biodigestão anaeróbia não ocorreu por completo ou houve uma sobrecarga no reator. Por outro lado, o pH alcalino, maior que 8,5, pode indicar excesso de retenção hidráulica (COSTA, 2012). Já quando o pH varia fora da faixa entre 6,7 a 7,5 não necessariamente ocasiona a inibição do processo, pois geralmente as bactérias metanogênicas podem se autorregular de modo a se adaptar sem deixar de produzir biogás (PROBIOGÁS, 2010).

A cama de aviário de frango possui um alto teor de proteínas, podendo apresentar valores de pH e alcalinidade altos, quando comparados a outros resíduos orgânicos (DALKILIC; UGURLU, 2015). No entanto, segundo Konzen (2007) a cama de frango pode variar o pH entre 6,0 e 7,5. Porém, Avila *et al.* (2007) encontrou pH próximo a 8,6.

2.4.1.3 Alcalinidade Total

As variações de pH são controladas pela capacidade de tamponamento no sistema, controlado pelo bicarbonato (HCO_3^-) em fase líquida e pela concentração do CO_2 na fase gasosa, mantendo a estabilidade do pH, sem quedas ou elevações bruscas. Segundo Amani *et al.* (2010), a alcalinidade total deve estar entre 1000 a 5000 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, evitando assim o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e consequentemente a inibição do processo (APPLES *et al.*, 2008).

Segundo Mézes *et al.* (2011), por meio da relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) é possível determinar algumas características do andamento do processo de biodigestão anaeróbia. Para relações AI/AP superiores a 0,4, podem indicar que o reator está com sobrecarga, de 0,3 a 0,4

pode ser considerada a faixa ótima para o decorrer do processo, enquanto valores inferiores a 0,3 podem indicar uma adição insuficiente de carga orgânica no reator.

Estas variações não necessariamente inibem o processo, mas prejudicam o andamento da biodigestão anaeróbia e, conseqüentemente, a produção de biogás e rendimento de metano. Porém, a variação de outros parâmetros como o nitrogênio amoniacal total e o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis podem inibir a produção.

2.4.1.4 Inibição

Alguns fatores podem causar a inibição do processo de biodigestão anaeróbia. Segundo Dalkilic; Ugurlu (2015), há a possibilidade de inibição causada pela alta concentração de nitrogênio amoniacal total (TAN), bem como pelo acúmulo de ácidos orgânicos voláteis.

Durante o processo de degradação da matéria orgânica proteica, presente na cama de aviário de frango, o amônio é formado e os ácidos orgânicos voláteis (AOV), em níveis de pH elevados acumulam-se, diminuem o pH e, conseqüentemente, inibem o processo por meio da amônia livre (DALKILIC; UGURLU, 2015).

Dalkilic; Ugurlu (2015) apresentaram concentrações de TAN entre 3000 e 3500 mg L⁻¹, com 8,25% de sólidos totais e produção de biogás entre 426 e 461 mL gSV⁻¹. Porém, para concentrações menores de TAN as taxas de produção de biogás diminuiriam. No entanto, independente da elevação das concentrações, as bactérias anaeróbias não sofreram efeito inibidor, ou seja, os microrganismos se adaptaram a maiores concentrações de nitrogênio amoniacal total.

2.4.1.5 Tempo de retenção hidráulica (TRH)

O tempo de retenção hidráulica varia de acordo com o tempo em que a matéria orgânica leva para ser degradada dentro do biodigestor, podendo variar de 30 a 50 dias (COSTA, 2012). É determinado por meio destes testes de potencial bioquímico de metano, o tempo de degradação da matéria orgânica até a estabilidade do processo.

Existem algumas formas de diminuir o tempo de retenção hidráulica, como a utilização de um sistema de agitação dentro do biodigestor, bem como o aquecimento

ou a adição de um inóculo para aumentar a velocidade de fermentação (PALHARES, 2005).

A variação no tempo de retenção hidráulica dependente do material utilizado como substrato para o processo de biodigestão, principalmente as características físico-químicas.

2.5 Teste do potencial bioquímico de metano (BMP)

Baseado na norma alemã VDI 4630 (2006), por meio do teste de potencial bioquímico de metano (BMP) é possível determinar a produção de biogás de um determinado substrato, com o auxílio de um inóculo e utilizando condições de temperatura mesofílica (37 °C), bem como as quantidades de sólidos totais e voláteis e o tempo de retenção do substrato.

Para os testes de BMP da cama de frango, deve ser levado em consideração que a geração dos resíduos é sazonal, ou seja, a geração ocorre somente durante o período de alojamento das aves, mas como retiradas esporádicas, dificultando a disponibilidade para um sistema de produção contínua (CHAUMP *et al.*, 2019), sendo indicado o biodigestor em batelada sequencial, que por sua vez necessita da utilização de um inóculo somado a cama de frango, para favorecer o início do processo de biodigestão anaeróbia (FUKAYAMA, 2008).

2.5.1 Inóculo

A utilização de um inóculo serve para dar partida no processo de degradação da matéria orgânica de maneira mais rápida, podendo ser proveniente de outros resíduos agropecuários em processo de biodigestão anaeróbia (SANTOS, 2001).

Segundo a norma VDI 4630 (2006), o preparo do inóculo deve ser baseado no teor de sólidos voláteis dos diferentes tipos de resíduos, por exemplo, em 500 mL de lodo é indicado que se tenha 1,5 a 2% de sólidos voláteis ou 7,5 gSV a 10 gSV. Além disso, recomenda-se que a relação de sólidos voláteis do substrato para o lodo deve ser menor ou igual a 0,5 e os sólidos totais da mistura inferior a 10% para que o processo de biodigestão anaeróbia aconteça de maneira eficiente.

Deste modo, é essencial determinar a concentração de sólidos totais tanto para o preparo do inóculo, o lodo ativo, bem como a cama de frango como substrato.

2.5.2 Determinação de sólidos totais, voláteis e fixos

A determinação da concentração de sólidos totais (ST) na caracterização do resíduo determina a variação da carga orgânica mínima e máxima adicionada ao reator sem que haja inibição do processo. Dalkilic e Ugurlu (2015), verificaram em seu estudo de separação de fases para a produção de biogás que é viável utilizar cargas mais elevadas de sólidos totais (ST), contradizendo outros autores que alegam que cargas acima de 5% ocorre inibição do processo. Além disso, por meio da concentração de ST é possível determinar as concentrações de SV e SF.

2.6 Potencial de produção de biogás

Em relação ao potencial de produção de biogás da cama de frango, Santos (2004) após 15 dias de experimento encontrou volumes de 0,0668 – 0,087 m³biogás kg_{cama}⁻¹ de cama adicionada, após 50 dias os potenciais de produção passaram para 0,1837 e 0,2396 m³biogás kg_{cama}⁻¹.

Ao realizar a codigestão de resíduos de cama de frango de maravalha e biomassa lignocelulósica, Paranhos *et al.* (2020) encontraram volumes de metano de 262,6 L_{NCH₄} Kg_{SV_{adic}}⁻¹ em 60 dias de experimento, bem como alegam que quanto menor a razão da relação substrato/inóculo (S/I), maior a produção de metano encontrada. Por outro lado, Marchioro (2017) ao definir uma quantidade de massa de cama de frango fixa, estudou a variabilidade de diferentes volumes de inóculo adicionados nas relações de S/I e encontrou resultados de 182,77 (L_{Nbiogás} Kg_{SV_{adic}}⁻¹) para a relação de 1:3 e 43,15 (L_{Nbiogás} Kg_{SV_{adic}}⁻¹) para a relação de 1:1, apresentando uma redução de 23% na produção de biogás.

2.6.1 Composição do biogás

O biogás é composto de 50 a 70 % de metano, 27 a 43% de dióxido de carbono, e em menores quantidades traços de nitrogênio, amônia, ácido sulfídrico, monóxido de carbono entre outros (DEUBLEINB e STEINHAUSER, 2008).

A composição do biogás obtido da cama de frango é fortemente dependente das características deste material, tais como: o tipo de ração que o avicultor utiliza, a estação do ano em que são feitas as coletas dos resíduos, a densidade de alojamento das aves no aviário, o tipo de forração (maravalha, palha de milho ou casca de arroz), assim como as características das excretas das aves e a quantidade de vezes em que a cama foi reutilizada (PALHARAES, 2005).

Chaump *et al.*, (2020) encontrou 60% de CH₄ na composição do biogás para a biodigestão anaeróbia da cama de frango com a utilização de inóculo.

Além de determinar a composição de biogás, é importante ressaltar que para o processo completo de biodigestão anaeróbia se faz necessário a purificação do biogás produzido, em vista de que pode apresentar traços de elementos corrosivos como é o caso do H₂S (BALDIN, 2013).

2.6.2 Purificação do biogás

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) determina as diretrizes em relação à qualidade da mistura do biogás, de forma a estabelecer valores máximos e mínimos para a composição do gás, para ser considerado biometano. Segundo a portaria 128, de 28 de agosto de 2011, publicada pela ANP, o biometano deve conter no mínimo 95% de metano e máximo de 2% de CO₂, entre outras características. Em relação ao biogás destinado para utilização em motores de combustão interna, conhecidos como Ciclo Otto, determina que o percentual de metano deva ser de no mínimo 86% e no máximo 5% de CO₂.

A resolução ANP nº 8 de 2015, por sua vez, especifica que o biogás obtido por meio de resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais, devem conter no mínimo 90% mol de metano, máximo de 3,0% mol de CO₂, entre outras especificidades.

2.6.3 Biofertilizante

A produção de biogás tem como subproduto o biofertilizante, de modo que durante o processo de biodigestão anaeróbia o carbono se converte em metano e dióxido de carbono, diminuindo a relação de C/N e aumentando a solubilidade do efluente líquido final, que pode ser utilizado como biofertilizante para o solo (FERRAREZ *et al.*, 2011).

Assim, o biofertilizante tem sido classificado como excelente adubo orgânico, e ao realizar o reaproveitamento da cama de frango em processos de tratamento transformando os resíduos em subprodutos de valor agregado, o avicultor passa a atender as exigências sanitárias e de licenciamento ambiental no que diz respeito ao tratamento e destinação correta dos resíduos gerados na produção das aves (COSTA, 2012).

2.7 Conclusão da revisão bibliográfica

A avicultura é uma atividade que está em constante crescimento e evolução, e com a automatização dos aviários está ocorrendo um aumento na produção de aves e, conseqüentemente, em um maior consumo de energia elétrica e na geração de resíduos.

O principal resíduo gerado neste tipo de produção agropecuária é o composto conhecido como cama de frango, que quando não tratado de maneira adequada causa impactos ambientais no solo e nos cursos d'água. Por este motivo, existe uma preocupação eminente, por parte do setor agropecuário, em realizar o tratamento destes resíduos e dar a destinação correta.

Uma alternativa promissora para o tratamento da cama de frango é utilizar o material como substrato para a produção de biogás. Estudos indicam que a cama de frango apresentou potencial de produção de biogás, entretanto para uso com fins energéticos é fundamental determinar a composição do biogás, ou seja, a concentração de metano.

No entanto, a composição do biogás é determinada pelas características físico-químicas do substrato. A cama de frango pode variar suas características de um aviário para o outro, portanto, se faz necessário um estudo detalhado deste material

e em como sua composição influencia na produção de metano. Além disso, outros fatores também interferem na produção de biogás, como a temperatura, pH, ST, SV, alcalinidade e acidez.

Por este motivo, é importante avaliar as características da cama de frango, bem como os parâmetros operacionais do biodigestor, visando identificar os fatores que favorecem a produção de metano no biogás. Uma vez que, a produção de biogás para a avicultura é uma alternativa de tratamento e fornecimento de energia, pois além de gerar o biofertilizante, o biogás pode ser utilizado para atender a demanda de energia elétrica ou térmica, de modo a reaproveitar os resíduos e diminuir os custos da produção das aves.

3 MATERIAL E MÉTODOS

No Capítulo 3, é apresentada na seção 3.1 a caracterização do local em que foram realizadas as coletas. Na seção 3.2 é apresentado o método de amostragem da cama de frango. Já na seção 3.3 é apresentada as análises físico-químicas realizadas, tais como: sólidos totais, voláteis e fixos, alcalinidades total, intermediária e parcial, nitrogênio total e carbono orgânico, acidez e lignina. Na seção 3.4 é apresentado o pré-tratamento da cama de frango, enquanto na seção 3.5 é apresentada as etapas da preparação do inóculo. Na seção 3.6 é determinado as relações de substrato/inóculo para os testes de potencial bioquímico de metano (BMP) para as três bateladas. Por fim, na seção 3.7 é apresentada a composição do biogás para todos os BMP.

Os ensaios experimentais foram realizados em sete etapas principais: caracterização do local, método de amostragem, caracterização físico – química, pré-tratamento, preparo do inóculo, testes de potencial bioquímico de metano (BMP) e composição do biogás, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.

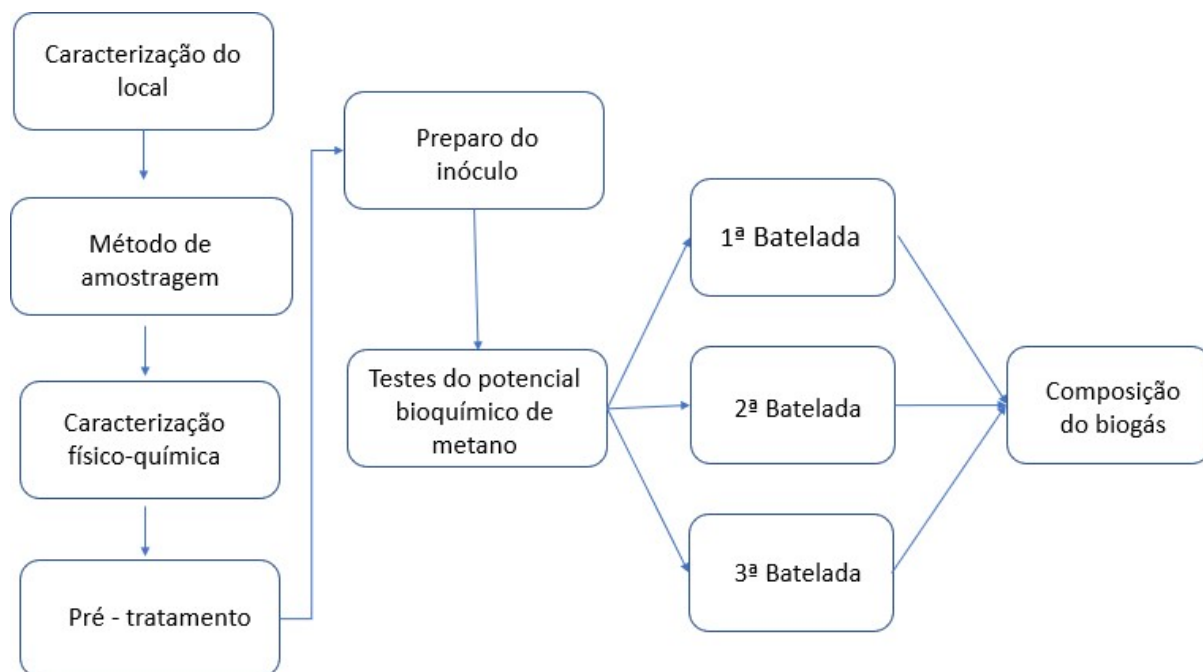


Figura 3 – Fluxograma do planejamento experimental

3.1 Caracterização do local

As coletas das amostras foram realizadas em uma propriedade rural, localizada na Linha Esquena no interior do município de Manfrinópolis, Sudoeste do estado do Paraná (Figura 4). A propriedade tem uma área de 9,9 ha e possui dois aviários de 175 m de comprimento e 12 m de largura, totalizando uma área de 2.100 m² cada.

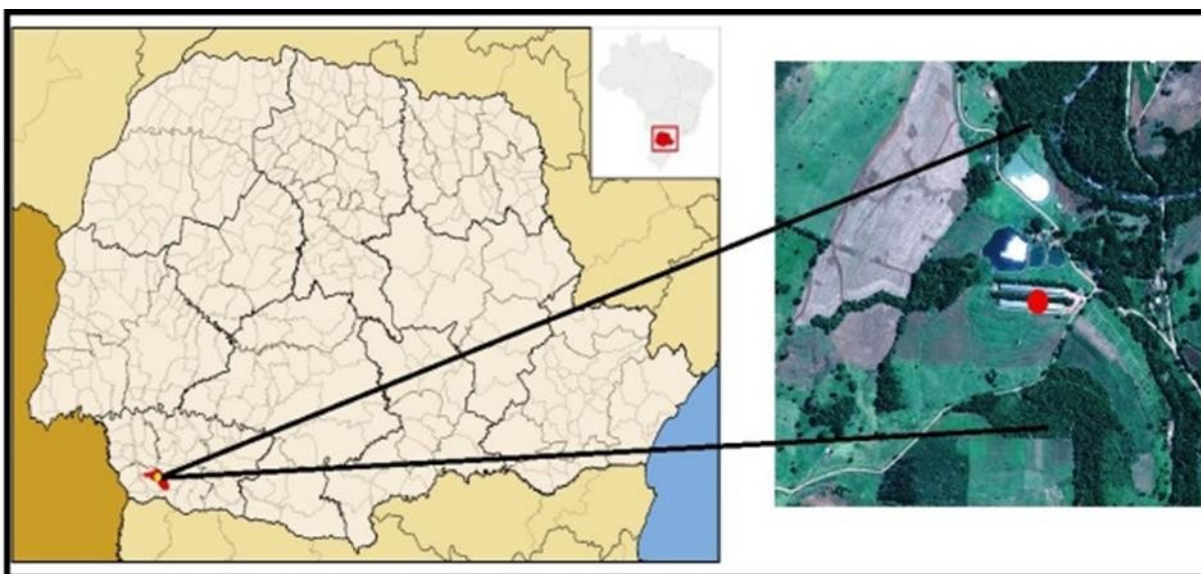


Figura 4 – Localização da propriedade no município de Manfrinópolis, região sudoeste do estado do Paraná

Fonte: SILVA, (2014)

O aviário (galpão) em estudo funciona no sistema “*DarkHouse*”, totalmente automatizado, podendo ser controlado e monitorado à distância, como observado na Figura 5. Para o processo de produção de aves, o avicultor trabalha de maneira integrada com uma empresa. O avicultor é responsável por fornecer o galpão para alojamento dos pintainhos, água, luz, equipamentos, utensílios, mão-de-obra, material para cama, entre outros, enquanto a empresa é responsável por fornecer ração, transporte, pintainhos, apoio técnico por meio de um profissional que realiza visitas semanais a propriedade, além do processo de industrialização, comercialização e distribuição do produto final.



Figura 5 – Sistema de iluminação, ventilação e alimentação automatizados

Fonte: Autor (2020)

3.1.1 Manejo da atividade avícola

As aves alojadas na propriedade são da linhagem Ross, fêmea ou macho, conforme determinação da empresa integradora. A diferença em relação ao alojamento de fêmeas ou macho, é o desenvolvimento das aves, uma se desenvolve mais rápido no período inicial e a outra no período final, respectivamente.

A composição da ração é outro aspecto que influencia no desenvolvimento das aves e na composição da cama de frango. Durante o intervalo de alojamento, é recomendada pela empresa integradora a classificação dos diferentes tipos de dietas baseadas nas rações fornecidas de acordo com os dias específicos em que as aves estão no alojamento. As dietas possuem variabilidade em relação a quantidade de nutrientes que devem ser fornecidas as aves para obter um desenvolvimento satisfatório nos 28 dias de alojamento.

A primeira ração fornecida as aves nos dez dias iniciais é a pré-inicial, do décimo dia ao décimo quinto é fornecida à ração inicial, do décimo quinto ao vigésimo dia é fornecida a ração de crescimento e do vigésimo ao vigésimo oitavo é fornecida a ração final, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Nutrientes das quatro dietas para alimentação das aves

Fonte: Avicultor

Fases	Pré-Inicial FL01 T	Inicial FL02 T	Crescimento FL05 P	Final FL09 P
Idades (dias)	(1-10)	(10 – 15)	(15-20)	(20 – 28)
Ac. Fólico (Mín)	2.0000 mg	2.0000 mg	1.0000 mg	1.0000 mg
Ac. Nicotínico (Mín)	3.0000 mg	3.0000 mg	3.0000 mg	2.0000 mg
Ac. Pantotênico (Mín)	1.7000 mg	17.0000 g	14.0000 mg	12.0000 mg
Biotina (Mín)	0.1000 mg	0.1000 mg	0.1000 mg	-
Cálcio (Máx)	10688.0000 mg	9714.0000 mg	8775.0000 mg	7878.0000 mg
Cálcio (Mín)	831.3000 mg	7556.0000 mg	6825.0000 mg	6128.0000 mg
Cobre (Mín)	13.0000 mg	13.0000 mg	12.0000 mg	12.0000 mg
Colina (Mín)	-	1500.0000 mg	1400.0000 mg	1400.0000 mg
Ext etéreo (Mín)	36.0000 g	42.0000 g	49.0000 g	52.0000 g
Fitase (Mín)	36495.0000 FTU	36495.0000 FTU	42210.0000 FTU	48240.0000 FTU
Ferro (Mín)	0.1000 mg	-	-	-
Fósforo (Mín)	5300.0000 mg	4900.0000 mg	4600.0000 mg	4300.0000 mg
Iodo (Mín)	0.9000 mg	0.9000 mg	0.8000 mg	0.8000 mg
Lisina (Mín)	10.0000 g	10.0000 g	10.0000 g	10.0000 g
Mat. Fibrosa (Máx)	23.0000 g	21.0000 g	21.0000 g	21.0000 g
Mat. Mineral (Máx)	70.0000 g	100.0000 g	60.0000 g	60.0000 g
Metionina (Mín)	6300.0000 mg	6000.0000 mg	5700.0000 g	5400.0000 mg
Monensina	-	-	120.0000 mg	120.0000 mg
Proteína bruta (Mín)	220.0000 g	210.0000 g	190.0000 g	180.0000 g
Selênio (Mín)	0.4000 mg	0.4000 mg	0.3000 mg	0.3000 mg
Senduramicina	16.5000 mg	16.5000 mg	-	-
Sódio (Mín)	2100.0000 mg	1900.0000 mg	1600.0000 mg	-
Treonina (Mín)	9200.0000 mg	8600.0000 mg	8000.0000 mg	7500.0000 mg
Umidade (Máx)	125.0000 g	125.0000 g	125.0000 g	125.0000 g
Vit A (Mín)	10419.0000 UI	10419.0000 UI	8624.0000 UI	7392.0000 UI
Vit B1 (Mín)	2.0000 mg	2.0000 mg	2.0000 mg	2.0000 mg
Vit B12 (Mín)	13350.0000 mcg	13350.0000 mcg	9574.0000 mcg	9504.0000 mcg
Vit B2 (Mín)	7.0000 mg	7.0000 mg	6.0000 mg	5.0000 mg
Vit B6 (Mín)	3.0000 mg	3.0000 mg	3.0000 mg	-
Vit D3 (Mín)	3300.0000 UI	3300.0000 UI	2600.0000 UI	2300.0000 UI
Vit E (Mín)	88.0000 UI	88.0000 UI	53.0000 UI	57.0000 UI
Vit K (Mín)	4.0000 mg	4.0000 mg	3.0000 mg	3.0000 mg
Nicarbazina	44.0000 mg	44.0000 mg	-	-
Triptofano (Mín)	2700.0000 g	-	2400.0000 mg	2200.0000 mg
Zinco (Mín)	-	130.0000 mg	-	-
Xilanase (Mín)	17.0000 FXU	17.0000 FXU	20.0000 FXU	23.0000 FXU

3.1.2 Cama de frango

A cama de frango é gerada ao longo do período de alojamento das aves, cuja composição são excretas, ração, penas, umidade e maravalha. O avicultor utiliza maravalha como material inicial para forrar o piso e fornecer conforto para o desenvolvimento das aves.

A maravalha, consiste em pequenas lascas de madeira, compradas de uma empresa terceirizada. Este material é acrescentado em todo início de lote de alojamento, o qual tem duração de 28 dias, com intervalos de 15 dias entre um e outro. Este intervalo serve para manter o controle sanitário, por meio da aplicação de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na cama de frango, revolvendo-a.

Ao reutilizar a cama de aviário em diferentes lotes, aumenta gradativamente a quantidade de resíduos armazenados nos galpões.

Neste aviário em questão, a cama foi mantida sem renovação por vinte e sete ciclos/lotos, sabe-se que a cada 28 dias de alojamento considera-se um lote. Além disso, o avicultor realizava intervalos de 15 dias entre um lote e outro, com retiradas de quantidades de resíduos a cada três meses com objetivo de diminuir o volume de cama acumulada, assim estes resíduos acumulados totalizaram quatro anos de uma mesma cama, sem troca ou retirada completa.

3.2 Método de amostragem

O método do ponto quadrante foi utilizado para realizar as coletas das amostras, que consiste em espaçamentos em zigue-zague de pontos aleatórios em transecto (MEDEIROS, 2004). Foram espaçamentos de três metros de largura e dez metros de comprimento entre eles, totalizando 17 pontos de coleta, como é representado na Figura 6.

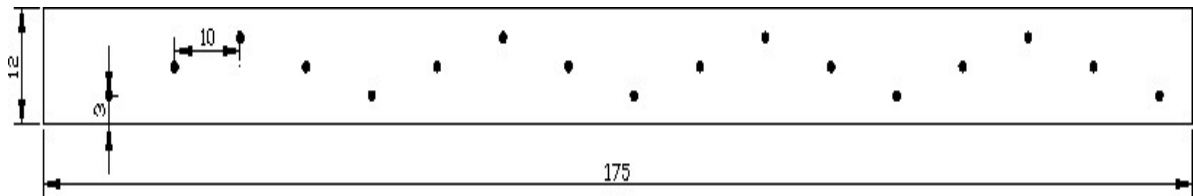


Figura 6 – Diagrama esquemático dos pontos de coleta de amostras

Fonte: Autor (2020)

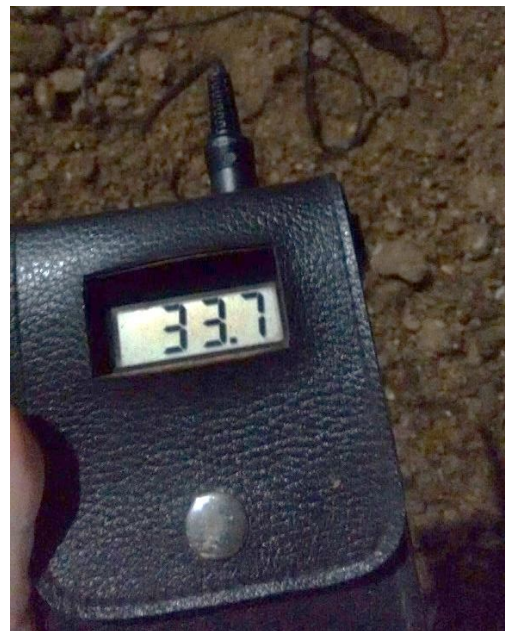
As coletas foram realizadas no dia 13 de outubro de 2018, das 8h20min às 9h. Foram coletados aproximadamente 300 g de resíduos (Figura 7) em cada ponto com o auxílio de uma balança digital Portable electronic scale, e de um gabarito de 100 cm², em uma profundidade de 0 a 10 cm, todos em duplicata.

A quantidade de massa coletada e a temperatura em cada ponto de amostragem é apresentada no Anexo 1. Para aferir a temperatura foi utilizado um medidor digital Fe-CuNi (J) que varia de - 50 a 700 °C, da technoterm 5500.

A temperatura interna do aviário era de 26,9 °C, enquanto a temperatura da cama do aviário variou entre 31 e 40 °C, com umidade de 99% do ambiente.



(a)



(b)

Figura 7 – Coletas das amostras: (a) cama de frango e (b) medidor de temperatura

Fonte: Autor (2020)

3.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas no laboratório de Processos e Separação I do Departamento de Engenharia Química, na Universidade Estadual de Maringá.

3.3.1 Sólidos totais, voláteis e fixos

As análises dos teores de sólidos totais, fixos e voláteis foram determinadas por meio da diferença de massa. O procedimento foi iniciado com a secagem da amostra em uma estufa a temperatura de 105 °C, durante 12 horas. Em seguida, foi determinado a massa seca do resíduo e colocado em uma mufla à temperatura de 55 °C, durante 3 horas (APHA, 2012).

Foram determinados os teores de sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e voláteis (SV) por meio das Equações (1), (2) e (3).

$$\text{Sólidos Totais (\%)} = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 10^6}{M_a - M_1} \quad (1)$$

$$\text{Sólidos Voláteis (\%)} = \frac{(M_2 - M_3) \cdot 10^6}{M_2 - M_1} \quad (2)$$

$$\text{Sólidos Fixos (\%)} = \frac{(M_3 - M_1) \cdot 10^6}{M_2 - M_1} \quad (3)$$

Em que:

M1: Massa do cadinho porcelana (calcinado) (g);

M2: Massa do cadinho e amostra (estufa) (g);

M3: Massa do cadinho e amostra (calcinado) (g);

M_a: Massa do cadinho e amostra úmida (g).

3.3.2 Nitrogênio orgânico total

As análises de nitrogênio orgânico convertido em amônia, podem ser realizadas por meio do método titulométrico. O método “nitrogênio total kjeldahl” baseia-se no processo de digestão da amostra com a mistura catalítica e adição de ácido sulfúrico

concentrado, em um bloco digestor a uma temperatura de até 400 °C. Após esta etapa as amostras diluídas em água, devem ser colocadas no destilador, com adição de hidróxido de sódio para iniciar a reação e uma solução básica com indicador misto para identificar a presença de nitrogênio durante a destilação, para posteriormente ser identificado por meio de titulação de ácido clorídrico até mudar para cor rosa.

O cálculo para determinação da quantidade de nitrogênio (Nt) presente nas amostras é feito por meio da Equação (4) (APHA, 2012):

$$\% \text{ Nt} = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,014 \cdot 100}{p} \quad (4)$$

Em que:

%Nt: nitrogênio total (%);

V: volume de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ gastos na titulação (mL);

M: molaridade teórica da solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹;

f: fator de correção da solução de ácido clorídrico a 0,1 mol L⁻¹;

p: massa da amostra (g).

3.3.3 Carbono orgânico total

O método adotado para determinação do carbono orgânico total foi o método da mufla, que consiste em secagem prévia em estufa a 105 °C, durante 24 horas e posteriormente, incineração em mufla a 550 °C. Assim, foi determinado o teor de matéria orgânica (MO) pela perda de massa do resíduo ao ser incinerado por meio da Equação (5) (CARMO, 2012):

$$\text{MO (\%)} = \frac{(P - (T - C)) \cdot 100}{P} \quad (5)$$

Em que:

P: massa da amostra (g);

C: peso do cadinho (g);

T: massa de cinzas + cadinho (g).

3.3.4 Alcalinidade – Método Potenciométrico

A determinação da alcalinidade foi realizada pelo método potenciométrico utilizando a solução padronizada a 0,01N de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para titulação. A primeira etapa foi titular o H₂SO₄ na amostra até pH 5,75, da qual o volume corresponde a alcalinidade parcial (A_{parcial}). Dando continuidade a titulação até pH 4,3, neste caso, o volume corresponde a alcalinidade intermediária (A_{intermediária}). Por fim, os volumes titulados foram inseridos nas Equações (6), (7), (8) para determinar a alcalinidade total (A_{total}) por meio da Equação (9) (FORESTI *et al.*, 2005):

$$A_{\text{parcial}} = \frac{V_{t1} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 50.000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (6)$$

$$A_{\text{intermediária}} = \frac{V_{t2} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 50.000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (7)$$

$$V_{t3} = V_{t1} + V_{t2} \quad (8)$$

$$A_{\text{total}} = \frac{V_{t3} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 50.000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (9)$$

Em que:

A_{total}: Alcalinidade (mg L⁻¹ CaCO₃);

V_{t1}: volume titulado de H₂SO₄ até pH 5,75 (L);

V_{t2}: volume titulado de H₂SO₄ até pH 4,3 (L);

V_{t3}: volume total da titulação de H₂SO₄ (L);

N_{H₂SO₄}: padronização de 0,01;

V_{amostra}: volume da amostra (L);

50.000: equivalente grama do CaCO₃ em mg L⁻¹, cujo mol é de 100,0 g.

3.3.5 Ácidos voláteis totais

Para determinar os ácidos voláteis totais, análise foi realizada por titulação, ou seja, após ter sido titulado até pH 3,0, as amostras foram adicionadas a uma chapa de aquecimento a 100 °C, até o ponto de fervura, posteriormente colocadas a um banho a temperatura ambiente para titular com NaOH a 0,1 M, de pH 4,0 a 7,0, o

volume utilizado corresponde a concentração de ácidos (A_{av}) aproximada na Equação (10) (FORESTI *et al.*, 2005).

$$A_{av} \text{ (mg L}^{-1}\text{, como HAc)} = \frac{V_{NaOH} \cdot F_{NaOH} \cdot 60.000}{V_{Amostra}} \quad (10)$$

Em que:

A_{av} : ácidos orgânicos voláteis (mg L⁻¹);

$V_{amostra}$: volume de amostra adicionado (mL);

V_{NaOH} : volume titulado de hidróxido de sódio (mL);

F_{NaOH} : fator de correção;

60.000: equivalente a grama de HAc (ácido acético), em mg.

3.3.6 Lignina

Para a determinação do teor de lignina foram realizadas lavagens das amostras no intuito de deixar a parede celular isenta de proteínas. Em 0,3 g de amostra foram homogeneizados 7 mL de tampão fosfato (50 mM, pH 7,0), colocados para centrifugar com rotação de 3200 rpm durante 5 minutos, foram descartados os sobrenadantes e repetido o mesmo procedimento por 7 vezes. Posteriormente foram realizadas mais 7 lavagens com 7 mL de Triton 1% (v v⁻¹) e 7 mL de NaCl 1,0 M. Por fim, foram realizadas 5 lavagens com 5,0 mL de água destilada e 3 lavagens com 5,0 mL de acetona (FERRARESE *et al.*, 2002).

As amostras de cama de frango foram colocadas em estufa a 60 °C por 24h para secar, posteriormente colocadas em dessecador até chegar à temperatura ambiente (FERRARESE *et al.*, 2002). Foram pesados 10 mg de amostra em seis frascos, foram adicionados 0,5 mL de brometo de acetila a 25%. Estes frascos foram aquecidos em temperatura de 70 °C durante 30 min em banho-maria. Para interromper a reação, foram adicionados 0,9 mL de NaOH 2,0 M nos frascos e colocados em banho de gelo. Foram adicionados 0,1 mL de hidroxilamina-HCL 7,5 M e 6 mL de ácido acético gracial gelado. Para finalizar o procedimento, os frascos foram colocados para centrifugar por 5 minutos a 3200 rpm (Adaptado de SU *et al.*, 2005).

As amostras foram diluídas 20 vezes, lidas a 280 nm no espectrofotômetro, e os valores de absorvância colocados nas Equações (11) e (12):

$$\text{Lignina}_{(\text{mg g}^{-1})} = \frac{\text{ABS} \cdot \text{FD}}{\text{E}} \quad (11)$$

$$\text{Lignina}_{(\text{mg g}^{-1})} = \frac{\text{Lignina} (\text{mg g}^{-1}) \cdot V_f}{m_{(\text{mg})} \cdot 1000} \quad (12)$$

Em que:

ABS: Absorvância lida no espectrofotômetro (280 nm);

FD: Fator de diluição;

E: Fator de calibração (20,2);

V_f: Volume final nos frascos;

m(mg): massa em mg (amostra).

3.4 Pré-tratamento

As amostras foram armazenadas em um freezer a -18 °C até o momento das análises, para minimizar a decomposição biológica e a mudança das características.

Segundo a norma alemã VDI 4630 (2006), para os resíduos com partículas maiores que 10 mm é necessário diminuir a granulometria, visto que quanto menor a partícula, maior a superfície de contato e mais rápido o processo de degradação. Por este motivo, antes de preparar os testes em batelada, as amostras foram trituradas com o auxílio de um liquidificador convencional e peneiradas em 2,38 mm de “*mesh*” 8.

Ainda segundo a norma, as amostras sólidas são classificadas como grupo 3 e precisaram ser homogeneizadas pela variabilidade dos resíduos coletados em diferentes locais, para isso foram misturadas e espalhadas uniformemente. Dois cortes foram realizados na perpendicular, dividindo as amostras em quatro partes iguais, descartando os dois lados opostos. O procedimento foi refeito até separar quantidades de amostras suficientes para as análises e os testes de BMP.

3.5 Preparo do inóculo

As amostras para preparar o inóculo foram coletadas de quatro lugares diferentes. Duas amostras foram do tratamento de água de lavagem da produção de suinocultura, sendo coletado um galão de cinco litros da primeira lagoa de tratamento e outro galão de cinco litros da terceira lagoa. A terceira amostra foi coletada da produção de bovinocultura com cinco litros de efluente e a quarta amostra foi proveniente do lodo de um biodigestor, em menor quantidade.

O lodo proveniente do biodigestor foi considerado como o inóculo por conter microrganismos anaeróbios. Já as amostras de suíno e bovinocultura foram consideradas como substratos para estas bactérias, ou seja, o objetivo foi multiplicar o lodo com a preparação do inóculo, para ter o suficiente para a etapa de teste do potencial bioquímico de metano.

3.5.1 Relação substrato/inóculo

A norma VDI 4630 (2006) estabelece alguns parâmetros para o preparo do inóculo, dessa maneira, foram realizadas as razões das relações de substrato/inóculo para dar início ao processo de biodigestão anaeróbia.

O volume do reator utilizado foi de 18 litros (Figura 8), considerando que 30% deste volume foi destinado para o acúmulo da produção de gás, enquanto os 12,6 litros foram destinados para os efluentes. Destes 12,6 litros, a carga máxima de sólidos voláteis adicionados ao reator foi de 189 gSV. O inóculo estava com 62,81 gSV L⁻¹, o volume de inóculo a ser utilizado no reator foi de 3,01 litros.

Em relação ao substrato, foram estabelecidos 5,5 litros para o efluente de suinocultura, por ter uma concentração de 5,46 gSV, maior que o efluente de bovinocultura de 1,06 gSV com 4,1 litros.

Logo, 3,01 litros foram provenientes de lodo de biodigestor, 5,5 litros de efluente de suinocultura e 4,1 litros de efluente da bovinocultura.

Além disso, como prevenção em relação a inibição do processo de fermentação, a norma estabelece que a relação $\text{gSV}_{\text{substrato}} \text{gSV}_{\text{lodoanaeróbio}}^{-1}$ devem ser inferiores ou iguais à 0,5. Por meio dos cálculos, a relação estabelecida foi de 0,18. Por fim, seguindo outro parâmetro estabelecido pela norma VDI 4630 (2006), foi em

não exceder a transferência de massa dos ST em 10%, o qual foi mantido em 3,3%, como pode ser verificado nas Equações (13) e (14):

$$\text{Amostras } ST = 364,87 \text{ } ST_{\text{lodo}} + 53,305 \text{ } ST_{\text{substrato}} = 418,175 \text{ } ST \quad (13)$$

$$\%ST = \frac{12600 \text{ ml}}{418,175 \text{ } ST} \cdot \frac{100\%}{x} = 3,31 \quad (14)$$

Em que:

ST: sólidos totais;

%ST: porcentagem de sólidos totais.

Alguns procedimentos foram realizados para fornecer condições de anaerobiose ao meio e coleta do gás, como furos na tampa para saída de gás, uma entrada para alimentação, dois septos de borracha para medir a pressão e, uma saída para coleta de lodo. Além disso, foram realizadas aplicações de cola de vedação para evitar vazamentos e injeção de gás nitrogênio por 30 segundos, após a preparação do reator.



Figura 8 - Reator de 18 litros

Fonte: Autor (2020)

Foram realizadas determinações diárias da pressão, por meio de um manômetro digital, e controle de temperatura, por meio de um termômetro.

3.6 Teste do potencial bioquímico de metano

Os testes de potencial bioquímico de metano (BMP) foram realizados para determinar o potencial máximo de produção de biogás do resíduo da cama de aviário, com codigestão do inóculo de suinocultura em diferentes concentrações, conforme critérios determinados na norma VDI 4630 (2006).

Os reatores utilizados para os testes foram frascos de penicilina de volume de 250 mL, com tampa de borracha e lacres de alumínio para evitar vazamentos de gás. Foi determinado um *headspace* de 30% do volume do frasco para a produção de gás. Os frascos foram colocados em banho-maria, com temperatura controlada de 37 ± 2 °C e mantidos, enquanto a produção diária permanecesse superior a 1% da produção acumulada.

Os reatores foram purgados com nitrogênio para remover o oxigênio do espaço livre e manter as condições anaeróbias antes de inserir o lacre de alumínio.

Foram realizadas as aferições dos valores de pressão, em kPa, com o auxílio de um manômetro digital da marca Manometer. Para coletar o volume de biogás, foram utilizadas seringas de 1, 3, 5, 10 e 60 mL.

Os volumes acumulados de biogás foram corrigidos para condições normais de temperatura e pressão, apresentados por meio da Equação (15):

$$V_N = \frac{V \cdot (p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (15)$$

Em que:

V_N : volume do biogás corrigido, (mL_N);

V : volume de biogás produzido, (mL);

p : pressão do biogás no momento da leitura (kPa);

p_w : pressão de vapor da água em função da temperatura ambiente (kPa);

P_0 : pressão corrigida do biogás, (1 atm) 1,031 kPa;

T_0 : temperatura corrigida do biogás, (273,15 K);

T : temperatura ambiente (K).

As demais análises realizadas, foram: teores de ST, SV e SF, pH, alcalinidade total, intermediária e parcial, relação AI/AP, ácidos graxos voláteis, relação AOV/AT,

nitrogênio e carbono orgânico total, lignina e cromatografia a gás, com as mesmas metodologias de análise, que foram utilizadas para caracterizar a cama de frango.

3.6.1 Primeira batelada

As relações de substrato/inóculo foram definidas por meio da caracterização físico-química, dos quais foram estabelecidas em três concentrações diferentes de relação substrato/inóculo e o branco (inóculo), extrapolando os limites máximos das razões (Tabela 2).

Tabela 2 – Relação substrato/inóculo para primeira batelada

Reator	Relação S/I	Volume Inóculo (mL)	Massa SV do (g)	
			Inóculo	Cama de Frango
I	-	170	1,3226 ± 0,00	-
I+CF 1:1	1,00	170	1,3226 ± 0,00	1,3226 ± 0,00
I+CF 1:2	0,50	170	1,3226 ± 0,00	0,6613 ± 0,00
I+CF 1:4	0,25	170	1,3226 ± 0,00	0,3307 ± 0,00

I: Inóculo; CF: Cama de frango.

As relações foram montadas e identificadas em triplicatas e um quarto reator foi montado para cada relação S/I para serem realizadas as análises de caracterização iniciais, enquanto as finais foram realizadas para todos os reatores (Figura 9). Inicialmente, foram purgados os frascos de 250 mL com nitrogênio para remover totalmente o oxigênio presente no “*headspace*” dos reatores. O experimento teve duração total de 43 dias.



(a)



(b)

Figura 9 – (a) reatores da primeira batelada e (b) em banho com temperatura controlada

Fonte: Autor (2020)

3.6.2 Segunda batelada

Para a segunda batelada foram acrescentados o controle positivo da celulose microcristalina e uma relação a mais de substrato/inóculo 1:6. As relações seguem os parâmetros estabelecidos pela VDI 4630 (2006) em relação a concentração de $gSV_{\text{substrato}} gSV_{\text{inóculo}}^{-1}$, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Relação substrato/inóculo para segunda batelada

Reator	Relação S/I	Volume Inóculo (mL)	Massa SV do (g)	
			Inóculo	Cama de Frango
I	-	170	2,93 ± 0,00	-
I+CF 1:1	1,00	170	2,93 ± 0,00	5,87 ± 0,00
I+CF 1:2	0,50	170	2,93 ± 0,00	4,41 ± 0,01
I+CF 1:4	0,25	170	2,93 ± 0,00	3,67 ± 0,00
I+CF 1:6	0,17	170	2,93 ± 0,00	3,42 ± 0,00
Celulose	0,33	170	2,93 ± 0,00	<u>Celulose</u> 3,91 ± 0,03

I: Inóculo; CF: Cama de frango.

As relações S/I foram montadas em quadruplicada, identificadas, totalizando 24 reatores. Um quinto reator foi montado para cada relação para realizar as análises de caracterização iniciais, enquanto as finais foram realizadas para todos os reatores. O experimento teve duração de 43 dias, o qual se manteve em banho-maria em temperatura controlada de 37 ± 2 °C.

3.6.3 Terceira batelada

Para a terceira e última batelada de experimentos, foram repetidas as relações da segunda. Houve variações nas concentrações de SV adicionadas, de acordo com a variabilidade da concentração de SV do inóculo, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Relação substrato/inóculo para terceira batelada

Reator	Relação S/I	Volume Inóculo (mL)	Massa SV do (g)	
			Inóculo	Cama de Frango
I	-	170	2,50 ± 0,00	-
I+CF 1:1	1,00	170	2,50 ± 0,00	2,50 ± 0,00
I+CF 1:2	0,50	170	2,50 ± 0,00	1,25 ± 0,01
I+CF 1:4	0,25	170	2,50 ± 0,00	0,62 ± 0,00
I+CF 1:6	0,17	170	2,50 ± 0,00	0,41 ± 0,00
Celulose	0,33	170	2,93 ± 0,00	<u>Celulose</u> 0,87 ± 0,03

I: Inóculo; CF: Cama de frango.

Neste experimento (batelada) foram realizadas quadruplicadas dos reatores e mantidos pelo período de 33 dias.

3.7 Composição do biogás

As análises para composição do biogás foram realizadas por meio de leitura em cromatografia a gás. O cromatógrafo (CG) é o modelo Thermo Scientific – Trace GC Ultra, com detector por condutividade térmica (TCD) em série com detector por fotometria a chama (FPD). A coluna utilizada é HP- Plot U (30 m x 0,53 mm x 0,20 μm), que opera em modo isotérmico a 40 °C, utilizando o gás hélio como gás de arraste, com vazão de 10 mL min⁻¹.

O método de injeção do biogás consistiu na utilização de uma seringa de volume de 10 mL, com mangueiras e válvulas de plástico, acoplados ao frasco de BMP conforme Figura 10.



Figura 10 - Análise da composição do biogás

Fonte: Autor (2020)

Assim, as análises foram realizadas para as triplicatas da primeira, e para as quadruplicadas da segunda e terceira batelada. As médias das composições do biogás foram utilizadas para determinar a área de cada gás analisado no TCD. As áreas foram corrigidas e normalizadas pela Equação (18) e determinada a concentração molar na Equação (19) (ALMEIDA, 2019).

$$\bar{A}_i = A_{C_i} \quad (18)$$

$$\frac{A_{C_i}}{\sum A_{C_i}} = mol_i \cdot 100 \quad (19)$$

Em que:

\bar{A}_i : área média do componente i analisado pelo TCD, em mV;

F_c : fator de correção do TCD para cada componente, de acordo com Dietz (1967);

A_{C_i} : área média corrigida do componente i analisado pelo TCD, mV;

mol_i : concentração molar do componente i na mistura, em %.

Para determinação da concentração de H₂S, foi utilizado o detector FPD e a Equação (20) para corrigir a média da área. As moléculas excitadas de enxofre são diatômicas (S₂^{*}), e a intensidade de emissão é, aproximadamente, proporcional ao quadrado do número de átomos de enxofre (ALMEIDA, 2019).

$$\sqrt{\bar{A}_H} = A_{cor\ H_2S} \quad (20)$$

Em que:

\bar{A}_H : área média do componente H₂S analisada pelo FPD, em mV;

$A_{cor\ H_2S}$: área média corrigida do componente H₂S analisada pelo FPD, em mV.

3.7.1 Curva de calibração

Foram utilizadas curvas de calibração para determinar a composição dos gases CH₄, CO₂ e H₂S, apresentados na Figura 11. Para valores de R² superiores a 99,83 % determinados entre a área corrigida e o número de mols, indicam que há uma alta correlação.

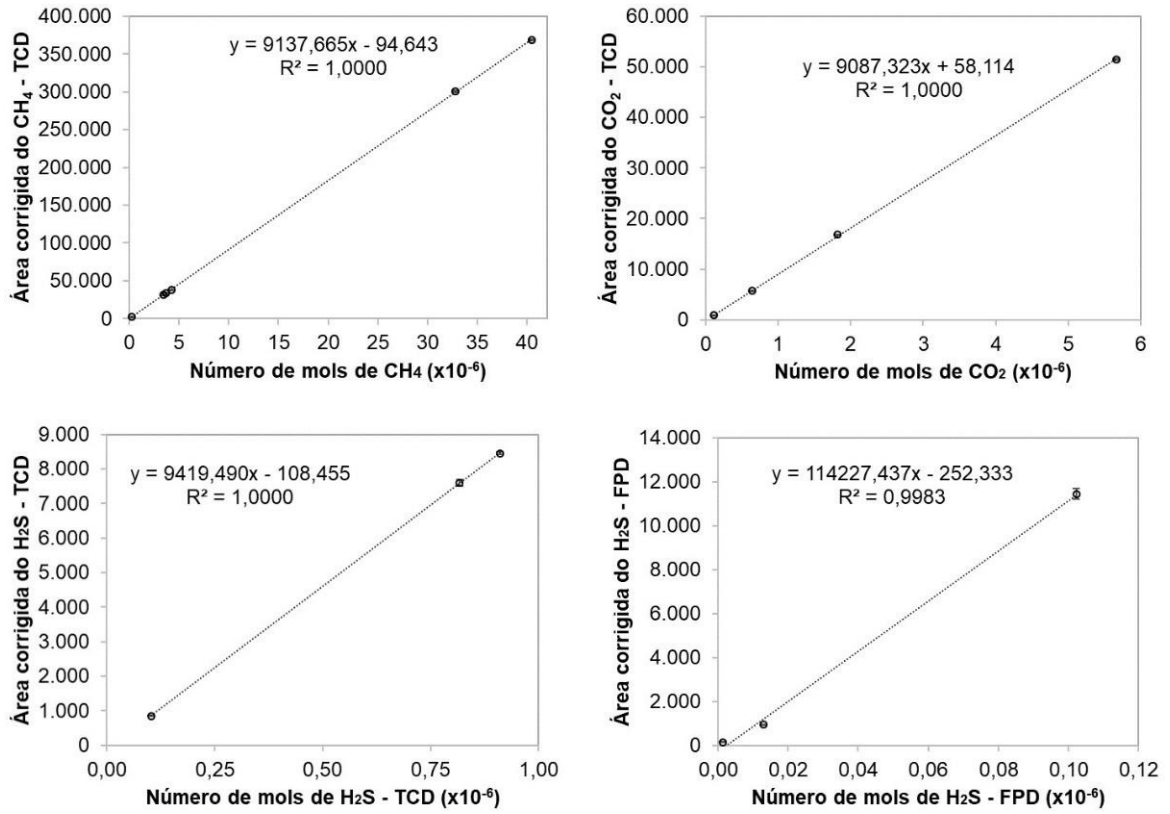


Figura 11 - Curva de calibração do cromatógrafo a gás para quantificação dos gases CH₄, CO₂ e H₂S

Fonte: (ALMEIDA, 2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 4.1 foram apresentados os resultados da caracterização físico-química da cama de frango. Em seguida, na seção 4.2 foram apresentados os resultados do monitoramento e alimentação do inóculo, bem como as análises físico-químicas. Por fim, na seção 4.3 foram apresentados os testes do potencial bioquímico de metano, as análises de caracterização físico-química iniciais e finais para as diferentes relações de substrato/inóculo, assim como a produção de biogás acumulada, o rendimento de metano e a composição do biogás para cada uma das três bateladas.

4.1 Caracterização físico-química da cama de frango

A caracterização físico-química da cama de frango foi realizada por meio da determinação do pH e das análises de teor de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), nitrogênio total e carbono orgânico, os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização físico-química da cama de frango

Amostras	Cama de frango
ST (%)	76,87 ± 0,59
SV (%)	61,87 ± 0,08
SF (%)	38,13 ± 0,18
pH	9,10
Nitrogênio Total (%)	2,21 ± 0,02
Carbono Orgânico Total (%)	33,50 ± 0,28
Relação C/N	15,23 ± 0,05
Lignina (%)	18,80 ± 14,46

As amostras apresentaram teores médios de 76,87% para ST e 61,87% para SV conforme tabela 5, apresentando uma porcentagem significativa de matéria orgânica biodegradável (sólidos voláteis), com boa característica para o processo de biodigestão anaeróbia. Segundo Marchioro (2017), a cama de frango apresentou

resultados para ST e SV de 76,37% e 48,9%, respectivamente, semelhantes ao encontrado neste estudo.

Em relação ao pH, a cama de frango apresentou média de pH de 9,1, porém Avila *et al.* (2007) encontraram pH de 8,6 para a cama reutilizada por seis vezes. A diferença pode ser proveniente da adição de corretivos, como a hidróxido de cálcio aplicada nos intervalos de cada lote de criação das aves para manter os padrões sanitários. Além disso, outros fatores como o número de reutilização da cama que neste caso foram 27 lotes, o manejo adotado e ração fornecida podem contribuir para o pH básico.

A análise de nitrogênio orgânico total apresentou concentração de 2,21%, valor próximo aos encontrados por Konzen (2003) e por Avila *et al.* (2007), de 3 e 2,44%, respectivamente. Visando a utilização no processo de biodigestão anaeróbia, o teor de nitrogênio está alto, visto que, em relação a concentração de carbono presente na cama, diminui a relação C/N.

O carbono orgânico total apresentou concentração de 33,5%, logo a relação C/N foi de 15,23. Segundo Borowski *et al.* (2014), essa relação deve estar entre 20:1 a 30:1. Um motivo para a relação C/N ter ficado fora do intervalo sugerido, é que a cama de frango tem uma alta concentração de nitrogênio em relação a outros resíduos orgânicos, o que resulta na diminuição da relação C/N (DALKILIC; UGURLU, 2015). No entanto, Marchioro (2017) encontrou relação C/N de 8,11, inferior ao encontrado neste trabalho, isto pode ser devido ao aumento da concentração de carbono e o acúmulo de nutrientes em função da reutilização da cama por muitas vezes.

Os resultados demonstram que, possivelmente, a codigestão da cama de frango com outros resíduos orgânicos ricos em carbono favoreceu e aumentou a relação C/N, garantindo a quantidade de nutrientes suficientes para que o processo de biodigestão anaeróbia ocorra.

4.2 Inóculo

O preparo do inóculo foi realizado com base na caracterização dos efluentes, por meio dos resultados dos ST e SV.

4.2.1 Caracterização físico-química dos efluentes

Foram realizadas as análises de sólidos totais, voláteis, fixos e pH, para determinar a concentração e a relação de SV entre os efluentes, em que os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização dos efluentes quanto ao pH e a concentração de sólidos totais, voláteis e fixos

Amostras	ST (g L ⁻¹)	SV (g L ⁻¹)	SF (g L ⁻¹)	pH
Lodo anaeróbio	121, ± 2,12	62,81 ± 1,19	59,41 ± 1,00	7,60
Efluente Suíno	8,35 ± 0,07	5,46 ± 0,08	2,89 ± 0,01	6,38
Efluente Bovino	1,80 ± 0,04	1,06 ± 0,13	0,74 ± 0,09	7,37

O lodo apresentou sólidos voláteis superiores aos dos efluentes, por ser mais concentrado, com uma população microbiana maior e mais estável, sua quantidade no reator foi menor em relação aos demais efluentes. Além disso, os valores de pH estão próximos da faixa ótima para a biodigestão anaeróbia, de 6,0 a 7,0 (VUKOBRATOVIZ *et al.*, 2009).

Outros parâmetros foram avaliados para determinar possíveis efeitos inibitórios no processo de biodigestão anaeróbia, como a alcalinidade e a relação C/N (Tabela 7).

Tabela 7 – Alcalinidade, nitrogênio, carbono e relação carbono/nitrogênio dos efluentes

Amostras	Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	Nitrogênio total (g 100g ⁻¹)	Carbono orgânico (g 100g ⁻¹)	Relação C/N
Lodo anaeróbio	> 7000	3,46 ± 0,06	23,62 ± 0,11	6,80 ± 0,08
Efluente Suíno	1071,13 ± 7,25	17,60 ± 0,92	26,72 ± 2,71	1,39 ± 0,18
Efluente Bovino	2949,44 ± 10,87	15,02 ± 0,19	29,57 ± 3,62	1,93 ± 0,23

O lodo apresentou alcalinidade superior aos efluentes que se mantiveram dentro da faixa recomendada pela literatura de 1000 a 5000 mg L⁻¹ CaCO₃ (AMANI *et al.*, 2010). Se tratando da montagem de um reator, com a mistura do lodo com os efluentes, a alcalinidade tende a ficar menor e mais próxima ao recomendado.

Todas as amostras apresentaram altas concentrações de nitrogênio, porém a presença elevada de nitrogênio diminui a relação C/N, podendo comprometer a disponibilidade de nutrientes suficientes e, conseqüentemente, diminuir a produção de biogás pela baixa disponibilidade de carbono.

4.2.2 Caracterização físico-química do inóculo

Posteriormente a caracterização físico-química dos efluentes, estes foram misturados, dando origem ao inóculo. Análises subseqüentes foram realizadas para monitorar o processo de biodigestão anaeróbia e a multiplicação das bactérias presentes no lodo, visto que o reator funcionou em processo semi-contínuo. Assim, por meio dos resultados das análises foram adicionadas concentrações de SV de cama de frango como substrato, conforme coluna 3 da Tabela 8, para adaptar as bactérias com o resíduo da cama de frango.

Tabela 8 – Monitoramento e alimentação do inóculo com cama de frango

Tempo (dias)	ST (g L ⁻¹)	SV (g L ⁻¹)	SF (g L ⁻¹)
0	418,17 ±	223,38 ±	-
11	15,88 ± 0,16	8,38 ± 0,06	7,50 ± 0,10
19	15,32 ± 0,65	7,78 ± 0,35	7,54 ± 0,30
24	35,46 ± 0,37	18,32 ± 0,47	17,04 ± 0,1
41	17,60 ± 0,01	9,60 ± 0,16	8,22 ± 0,17
55	43,50 ± 0,35	21,44 ± 0,01	22,14 ± 0,37
76	11,24 ± 0,00	4,36 ± 0,04	6,88 ± 0,04
82	34,86 ± 0,74	17,26 ± 0,42	17,24 ± 0,31
94	13,50 ± 1,09	4,74 ± 0,68	8,76 ± 0,41
102	19,79 ± 0,13	7,86 ± 0,06	11,93 ± 0,07
126	28,74 ± 1,48	12,66 ± 0,83	16,08 ± 0,65
143	21,80 ± 0,28	8,61 ± 0,3	13,19 ± 0,01
150	26,58 ± 0,85	11,48 ± 0,75	14,82 ± 0,1
155	32,41 ± 0,64	14,74 ± 0,37	17,67 ± 0,277

Diante da necessidade de aumentar a população de bactérias, foram realizadas alimentações com a cama de frango à medida em que a concentração de SV do inóculo e a produção de biogás diminuía.

A carga orgânica de alimentação foi realizada com base nos resultados das análises de ST, SV e determinado a relação S/I para alimentação entre 0,25 a 0,5, seguindo as recomendações da norma alemã VDI 4630 (2006).

Além disso, o objetivo da alimentação no reator foi aumentar a concentração de SV acima de 50% em relação aos ST. Conforme apresentado na Figura 12, as concentrações de SV só estiveram superiores ao limite sugerido para a primeira batelada iniciada no vigésimo sexto dia de experimento, enquanto nas duas seguintes, com 84 e 126 dias de experimento, os SV estiveram inferiores a 50% dos ST.

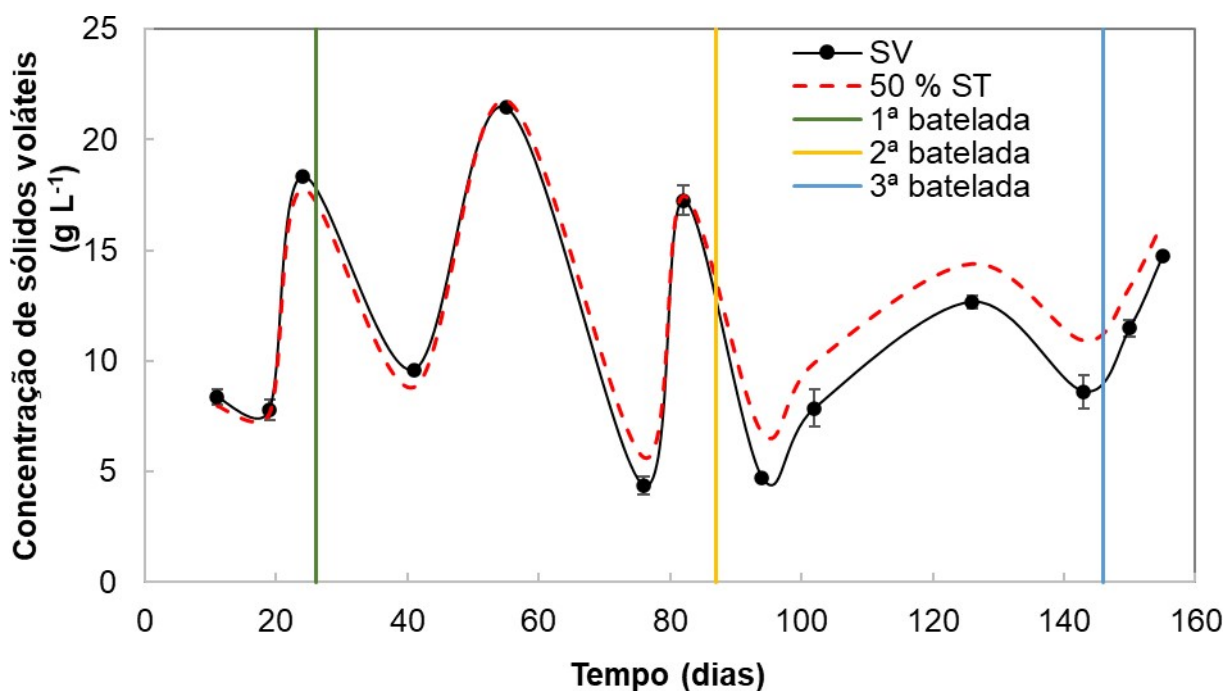


Figura 12 – Concentração de 50% de SV em relação aos ST

Fonte: Autor (2020)

Independente da variação da carga orgânica foi observado por meio da Figura 13, que o pH se manteve dentro da faixa ótima e houve redução dos sólidos voláteis em relação a determinação inicial, portanto, a biodigestão anaeróbia ocorreu, a matéria orgânica foi degradada pelos microrganismos e houve produção de biogás.

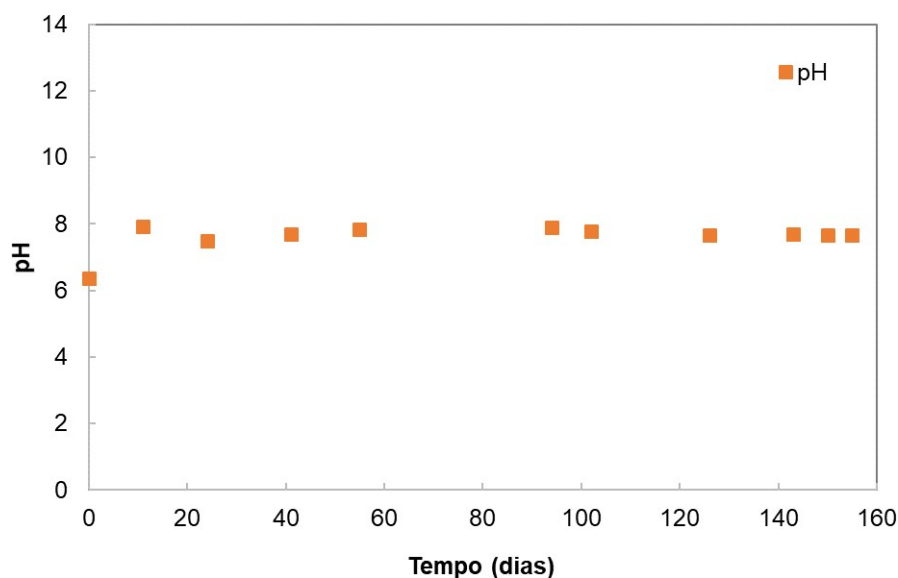


Figura 13 – Monitoramento do pH para o inóculo

Fonte: Autor (2020)

O comportamento do reator durante o processo de biodigestão foi monitorado por meio da determinação das alcalinidades, total, intermediária e parcial do inóculo conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Alcalinidade total, intermediária e parcial do inóculo

Tempo (dias)	Alcalinidade Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	Alcalinidade Intermediária (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	Alcalinidade Parcial (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
1	3934,95	1560,41	2374,54
11	5500,83	1404,25	4096,58
27	5994,62	1815,55	4179,07
41	5862,58	1293,99	4568,58
55	4985,04	1029,85	3955,19

A alcalinidade, independente da alimentação, se manteve potencialmente constante, o que indica que o tamponamento do sistema foi suficiente para evitar quedas de pH, mantendo estável sem inibir o processo de biodigestão.

Ao determinar a relação Al/AP apresentada na Figura 14, observa-se que esta se manteve dentro da faixa sugerida somente no décimo quinto dia. As alimentações foram realizadas com cargas orgânicas diferentes para observar o comportamento do reator, a relação superior a 0,4 indica uma sobrecarga no reator, posteriormente foram

adicionadas cargas orgânicas de cama de frango inferiores, ocasionando a falta de nutrientes e diminuindo a relação.

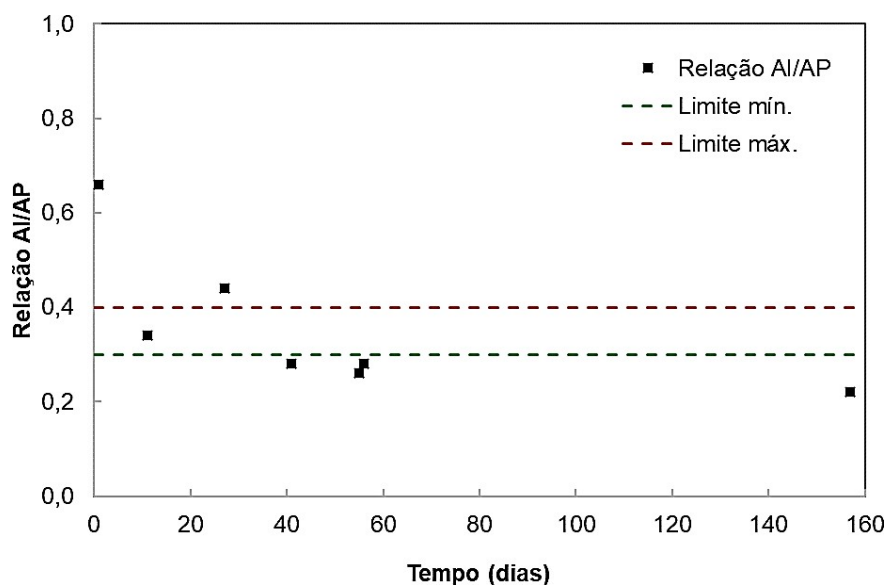


Figura 14 – Relação Al/AP do inóculo

Fonte: Autor (2020)

Durante o período de alimentação do inóculo foram determinados, os ácidos orgânicos voláteis e a relação entre estes ácidos e a alcalinidade total, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Ácidos orgânicos voláteis do inóculo e relação AOV/AT

Tempo (dias)	Ácidos voláteis (mg L ⁻¹ HAc)	Relação AOV/AT
1	3006,91	0,767
11	2100,94	0,418
27	1630,01	0,282
41	1516,39	0,264
55	834,64	0,166

Foi observado uma queda na produção de ácidos, isso pode ser devido à diminuição da carga orgânica de alimentação, em vista de que foram realizadas inúmeras relações de S/I para testar o comportamento do reator.

A produção acumulada de biogás do inóculo não foi contabilizada por problemas de vazamentos, mas eventuais análises da composição do biogás foram

realizadas para monitorar a produção e apresentaram rendimento de metano superior a 60%.

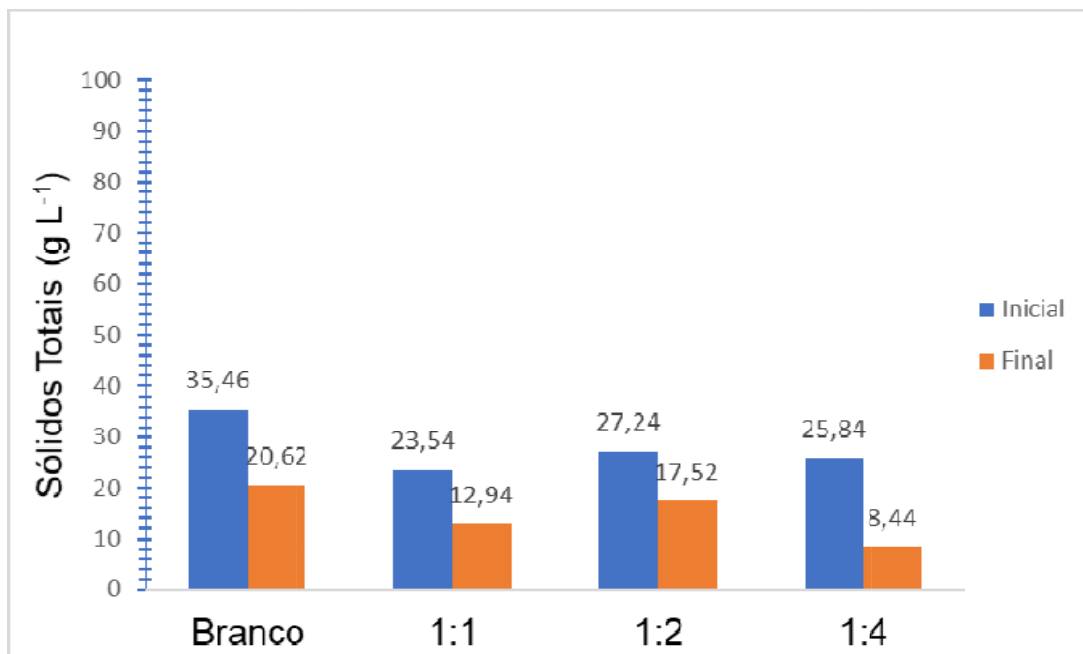
4.3 BMP

Os BMP foram realizados em três bateladas com concentrações diferentes de relação S/I, branco (inóculo) e controle positivo (celulose microcristalina).

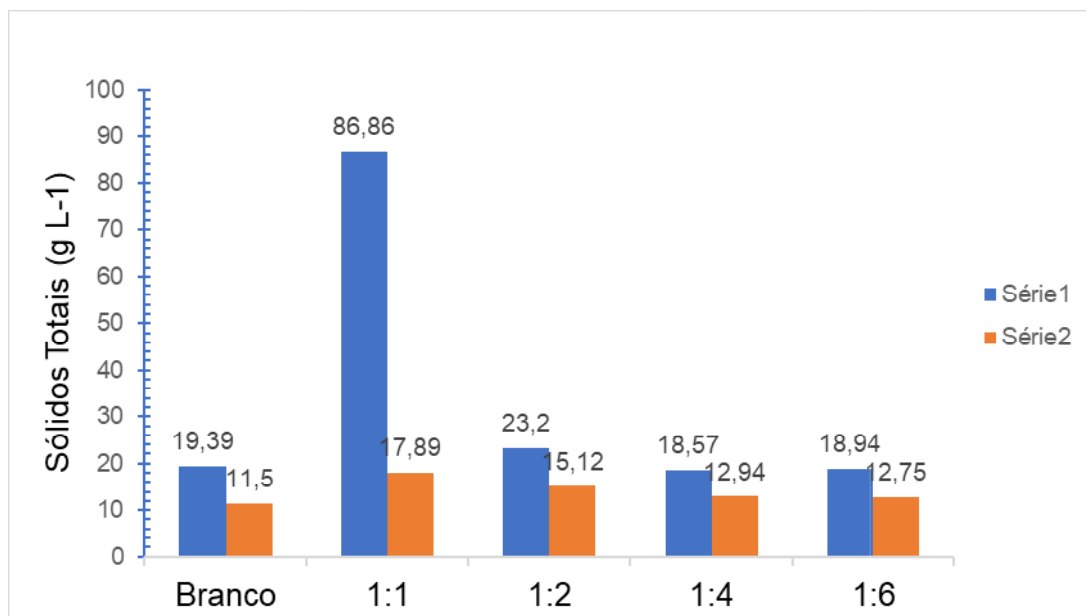
As concentrações foram definidas por meio da relação substrato/inóculo estabelecido seguindo a norma alemã VDI 4630 (2006). Sabe-se que o limite máximo da relação é de 0,5, entretanto, algumas relações foram extrapoladas para observar o comportamento dos reatores.

4.3.1 Sólidos totais e voláteis

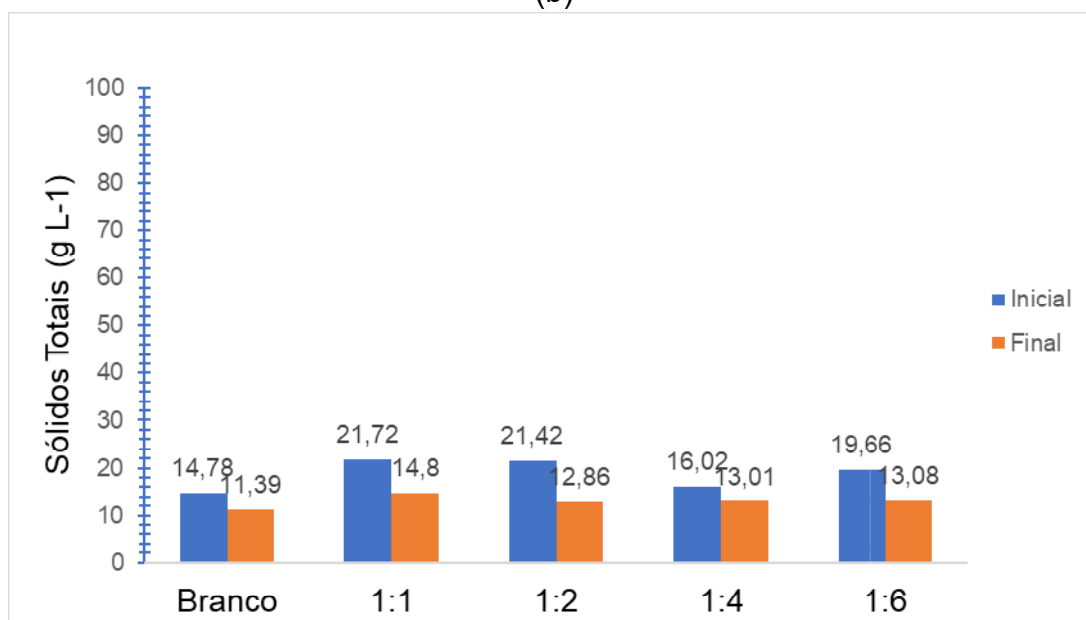
Os resultados apresentados na Figura 15 são as médias dos sólidos totais, no início e ao final para as três bateladas. Foi observado que dentre as bateladas, a primeira foi a que apresentou maior concentração de ST.



(a)



(b)



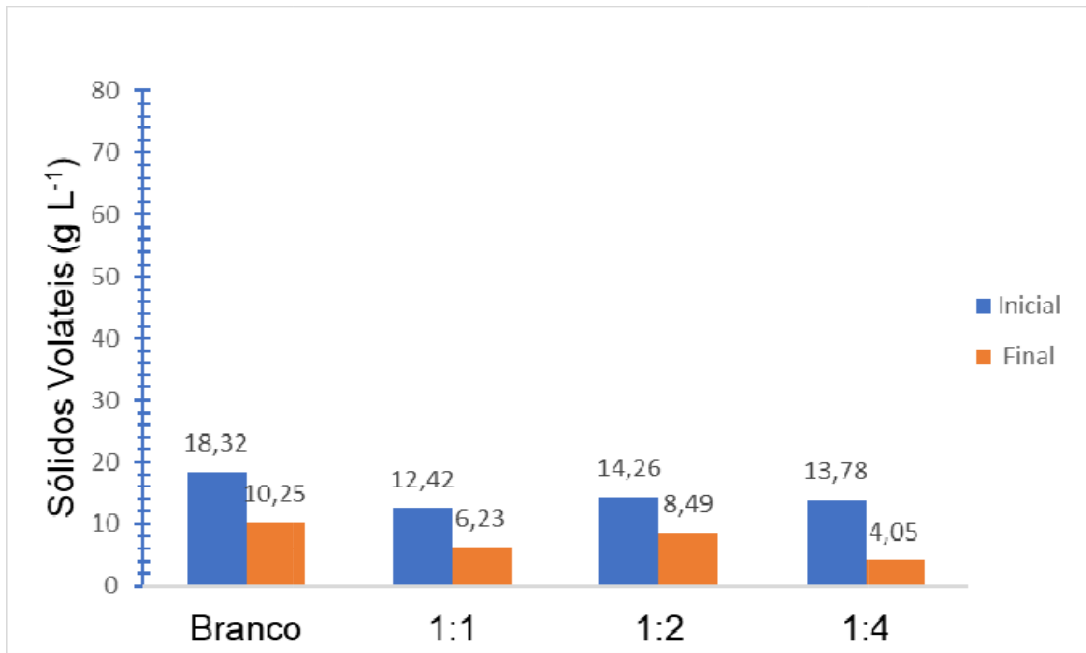
(c)

Figura 15 - Concentrações de ST (a) 1ª batelada, (b) 2ª batelada e (c) 3ª batelada

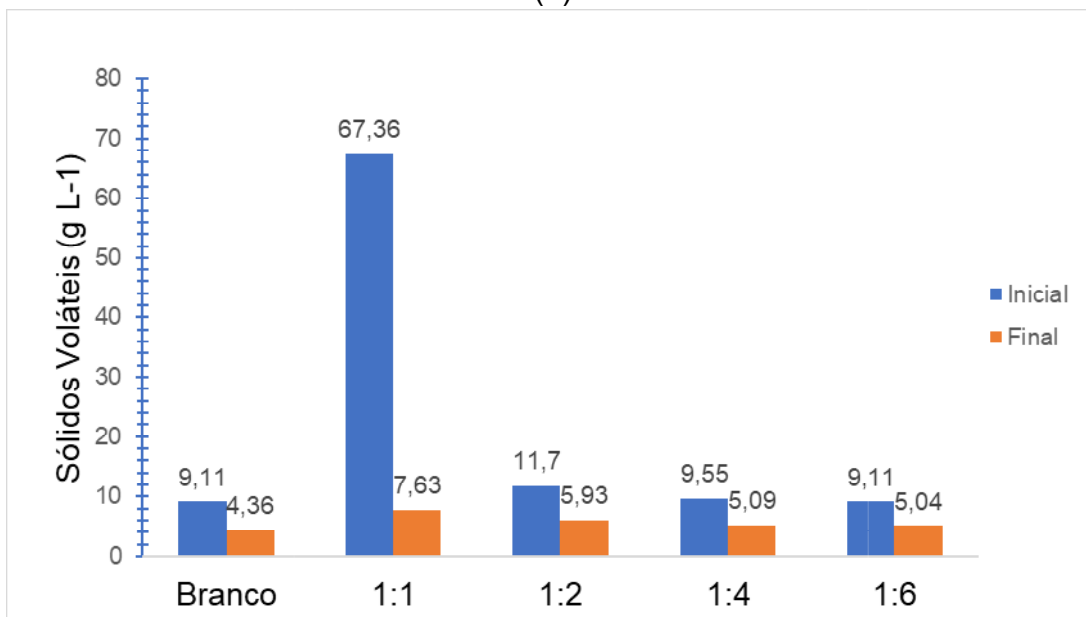
Fonte: Autor (2020)

As mesmas relações foram utilizadas para a segunda e terceira batelada, porém com variação nas concentrações de ST do inóculo e da cama de frango, tanto para as relações quanto para o branco (inóculo). Esta variação entre as bateladas, foi proveniente da diminuição de ST do branco, acarretando uma menor adição da concentração de cama de frango para a terceira batelada em relação a segunda.

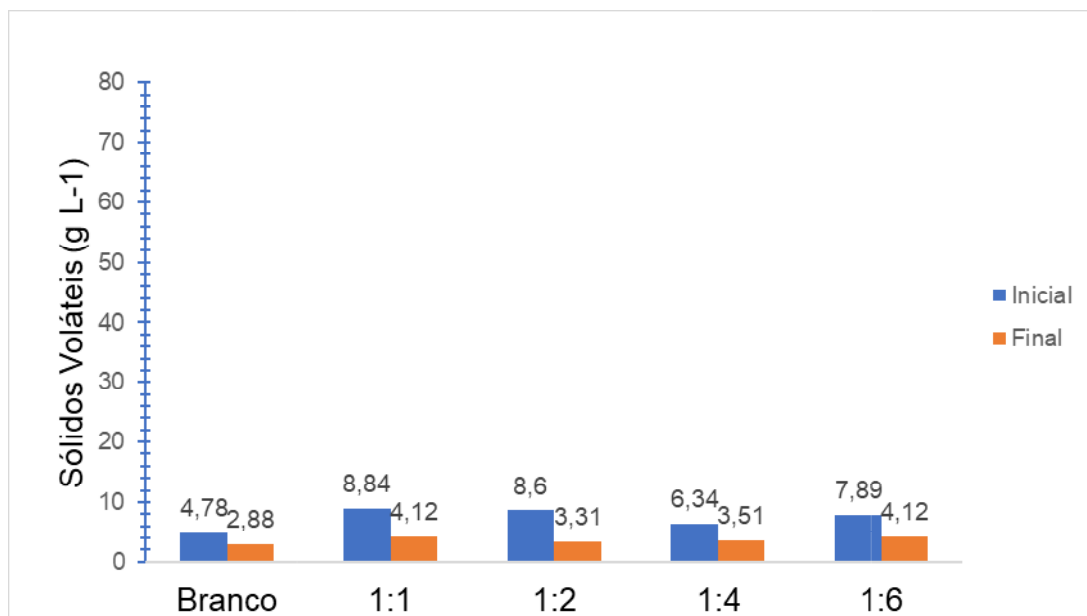
No que diz respeito aos SV, a mesma redução nas concentrações de uma batelada para a outra foram observadas por meio da Figura 16.



(a)



(b)



(c)

Figura 16 - Concentrações de SV (a) 1ª batelada, (b) 2ª batelada e (c) 3ª batelada

Fonte: Autor (2020)

Foram observados por meio da Tabela 11 que a maior redução SV para a primeira batelada foi de 70,61%, para a concentração de 1:4, ou seja, a adição de pouca cama de frango resultou na melhor degradabilidade da matéria orgânica.

Tabela 11 – Concentrações de sólidos voláteis iniciais, finais e as reduções para a 1ª batelada

1ª Batelada	SV (g L ⁻¹)		
	Inicial	Final	Redução (%)
Branco	18,32 ± 0,47	10,25 ± 0,17	44,05
1:1	12,42 ± 0,72	6,23 ± 0,27	49,84
1:2	14,26 ± 0,62	8,92 ± 0,08	40,46
1:4	13,78 ± 0,61	4,05 ± 0,41	70,61
2ª Batelada			
Branco	9,11 ± 1,06	4,36 ± 1,26	52,14
1:1	67,36 ± 0,00	7,63 ± 1,10	88,67
1:2	11,70 ± 0,00	5,93 ± 1,56	49,32
1:4	9,55 ± 1,17	5,09 ± 1,02	46,70
1:6	9,37 ± 1,06	5,04 ± 0,96	44,68
3ª Batelada			
Branco	4,78 ± 0,32	2,88 ± 0,41	39,75
1:1	8,84 ± 0,83	4,12 ± 0,37	53,39
1:2	8,60 ± 0,48	3,31 ± 1,26	61,51
1:4	6,34 ± 0,86	3,51 ± 0,42	44,64
1:6	7,89 ± 1,06	4,12 ± 1,41	47,78

Na segunda batelada as reduções variaram entre 44 a 52% para os SV, apenas a relação 1:1, apresentou reduções acima de 88%. No entanto, a concentração de SV inicial está muito superior as demais, enquanto a final está coerente com as outras. Uma explicação para a diferença pode ser devido a um erro de amostragem, como o processo natural de decantação dos sólidos na coleta do volume para realizar a transferência de amostra para a análise.

Para a terceira batelada a redução de sólidos foi de um modo geral inferior a 2ª batelada, variando entre 39 a 61% para os SV. A relação de 1:2 foi a que apresentou a maior redução de SV com 61%.

De maneira geral, a norma VDI 4630 (2006) recomenda que a concentração de SV inicial deve ser superior a 50% em relação aos ST. Por meio das concentrações apresentadas na Figura 17 foram observados que todas as relações de S/l da primeira batelada estavam superiores, enquanto todas as da segunda e terceira batelada estavam inferiores.

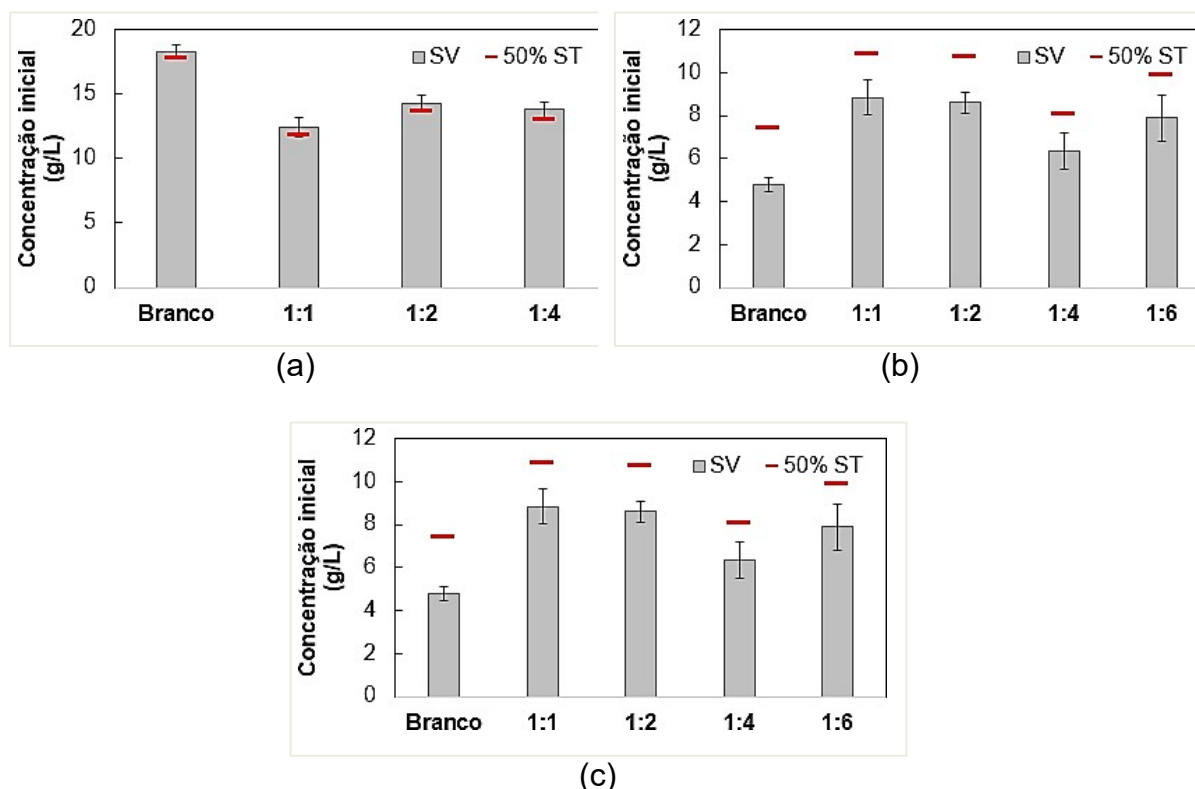


Figura 17 - Concentrações de 50% de SV em relação aos ST, (a) 1ª batelada, (b) 2ª batelada e (c) 3ª batelada

Fonte: Autor (2020)

Um dos fatores que pode ter influenciado na diferença da porcentagem de SV em relação aos ST entre as bateladas, foi o intervalo de tempo entre uma e outra, que variou de 35 a 45 dias. A cada retirada de volume de inóculo para montar os reatores, a concentração de sólidos diminuía, e foram realizadas alimentações semi-contínuas para aumentar a concentração destes sólidos para as bateladas seguintes, porém este tempo de intervalo pode ter sido pequeno para a multiplicação do lodo e influenciado no desempenho dos reatores, principalmente das bateladas seguintes (segunda e terceira).

4.3.2 pH

Os resultados de pH foram determinados para todas as concentrações ao iniciar e finalizar o processo de biodigestão em todas as bateladas, conforme apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análises de pH inicial e final para as três bateladas

1ª Batelada	pH	
	Inicial	Final
Branco	8,17 ± 0,15	7,99 ± 0,12
1:1	8,40 ± 0,17	8,34 ± 0,22
1:2	8,20 ± 0,00	8,08 ± 0,22
1:4	8,20 ± 0,00	8,05 ± 0,00
2ª Batelada		
Branco	8,02 ± 0,05	8,08 ± 0,04
1:1	8,20 ± 0,04	8,05 ± 0,04
1:2	8,17 ± 0,04	7,97 ± 0,02
1:4	8,02 ± 0,04	7,87 ± 0,04
1:6	8,03 ± 0,12	7,86 ± 0,03
3ª Batelada		
Branco	7,66 ± 0,01	7,84 ± 0,05
1:1	7,95 ± 0,23	7,86 ± 0,03
1:2	7,94 ± 0,24	7,69 ± 0,06
1:4	7,86 ± 0,20	7,79 ± 0,06
1:6	7,78 ± 0,14	7,81 ± 0,10

A primeira e segunda batelada apresentaram valores de pH inicial acima de 8,0, mas não houve variação significativa em relação aos pH determinados na

estabilidade do processo. Em relação a terceira batelada algumas relações como o inóculo e 1:6 apresentaram valores de pH maiores que os iniciais.

No geral, o pH dos reatores se manteve entre 7,5 e 8,0, são valores de pH próximos aos consultados na literatura, que recomendam pH ótimo na faixa de 7,5 para biodigestão anaeróbia (VDI 4630, 2006), mas segundo Avila *et al.* (2007) o pH da cama de frango é de 8,6, próximo ao pH encontrado neste experimento, ou seja, a adição da cama de frango como substrato pode ter influenciado na elevação do pH nos reatores, principalmente nas relações S/I com maiores concentrações de cama.

Por outro lado, a estabilidade no pH nas bateladas indica que a capacidade de tamponamento determinado por meio da alcalinidade foi suficiente para impedir quedas e elevações bruscas e evitar a inibição do processo de biodigestão nos reatores.

4.3.3 Alcalinidade

As análises de alcalinidade foram realizadas para todas as concentrações das três bateladas, ao iniciar e finalizar o processo, como apresentadas na Tabela 13.

Os resultados encontrados para alcalinidade total em todas as concentrações das três bateladas, estão bastante acima da faixa consultada na literatura, que recomenda alcalinidade total entre 1000 a 5000 mg L⁻¹ CaCO₃ (AMANI *et al.*, 2010).

Para a primeira batelada, não houve variação significativa entre a alcalinidade total, inicial e final, entretanto para a segunda batelada, as razões de 1:1, 1:2 e 1:4 que contém as maiores concentrações de SV de cama de frango adicionadas, apresentaram elevação na alcalinidade total final em relação a inicial, indicando que pode ter ocorrido uma sobrecarga no reator (MÉZES *et al.*, 2011).

Foram observados na terceira batelada com exceção da relação 1:1, uma leve redução na concentração da alcalinidade total, porém não causou a inibição do processo de biodigestão e não interferiu nos valores de pH. A relação 1:1 apresentou uma alcalinidade total final maior que a inicial, podendo ser proveniente da extrapolação do limite de relação substrato/inóculo, com uma carga orgânica adicionada elevada.

Tabela 13 – Alcalinidade das três bateladas

1ª Batelada	Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ³)					
	Total		Intermediária		Parcial	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Branco	5994,62 ± 15,13	6181,10 ± 53,46	1815,55 ± 188,50	1232,06 ± 67,77	4179,07 ± 178,25	4949,04 ± 96,12
1:1	6768,94 ± 129,43	7337,27 ± 93,39	2174,89 ± 249,13	1218,35 ± 117,94	4594,05 ± 258,35	6118,92 ± 208,32
1:2	6612,2 ± 64,46	7447,44 ± 368,26	1735,01 ± 341,75	1458,07 ± 210,94	4877,20 ± 280,60	5682,19 ± 394,10
1:4	6443,75 ± 359,59	6812,89 ± 0,00	1765,70 ± 236,03	1839,98 ± 0,00	4678,05 ± 125,89	4972,91 ± 0,00
2ª Batelada						
Branco	5569,76 ± 207,68	5007,78 ± 296,07	1206,78 ± 110,01	846,76 ± 231,75	4362,98 ± 109,10	4161,02 ± 100,04
1:1	7122,36 ± 354,27	9543,25 ± 340,83	1272,18 ± 341,44	1738,81 ± 172,13	5850,18 ± 13,13	7804,44 ± 178,84
1:2	6532,70 ± 413,67	7273,90 ± 237,26	1074,08 ± 419,55	1345,36 ± 298,53	5260,52 ± 72,23	5928,54 ± 133,44
1:4	5432,86 ± 339,90	6396,81 ± 103,50	854,25 ± 258,95	1483,65 ± 144,62	4578,61 ± 136,30	4913,16 ± 121,31
1:6	5284,64 ± 146,63	5958,87 ± 135,18	1007,86 ± 90,25	1065,12 ± 164,39	4276,78 ± 131,57	4893,75 ± 91,51
Cel	5380,46 ± 168,56	5301,36 ± 349,95	1021,07 ± 232,75	1230,11 ± 208,51	4537,95 ± 48,43	4071,25 ± 147,08
3ª Batelada						
Branco	6616,52 ± 691,72	5071 ± 154,30	1322,29 ± 379,76	829,16 ± 55,26	5249,23 ± 311,97	4241,98 ± 100,09
1:1	6864,05 ± 103,49	7272,88 ± 184,45	1346,47 ± 220,78	1152,98 ± 136,79	5517,58 ± 117,29	6119,90 ± 191,55
1:2	8025,13 ± 34,50	6077,16 ± 226,04	2658,78 ± 34,50	948,52 ± 95,81	5390,74 ± 56,33	5327,45 ± 354,64
1:4	6566,46 ± 41,40	5621,31 ± 369,84	1352,09 ± 311,52	979,92 ± 332,74	5446,83 ± 24,17	5016,55 ± 587,32
1:6	7362,92 ± 257,56	5517,34 ± 145,68	2628,45 ± 170,21	881,15 ± 129,41	5611,86 ± 62,39	4772,22 ± 191,90
Cel	6946,67 ± 36,79	5625,65 ± 142,35	1956,52 ± 485,68	1057,71 ± 276,29	5610,32 ± 428,15	4567,94 ± 203,32

Outro parâmetro importante observado foi a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP), que deve estar entre 0,3 e 0,4 (MÉZES *et al.*, 2011).

Para a primeira batelada as relações 1:2 e 1:4 observadas na Figura 18, se

mantiveram dentro da faixa sugerida.

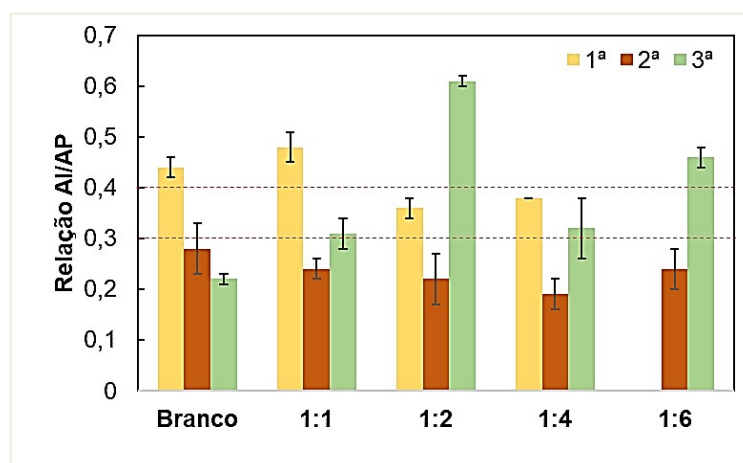


Figura 18 – Relação Al/AP inicial para a 1ª, 2ª e 3ª batelada

Fonte: Autor (2020)

Foram observadas para a segunda batelada que todas as relações de S/I estiveram inferiores a 0,3 para a relação Al/AP. No entanto, já para a terceira batelada as relações de S/I que estiveram dentro da faixa de 0,3 a 0,4 foram 1:1 e 1:4. Enquanto 1:2, 1:6 apresentaram relação Al/AP superiores a 0,4, e o branco (inóculo) apresentou relação inferior.

Ao estabilizar o processo, conforme apresentados na Figura 19, todas as relações apresentaram resultados inferiores a 0,3, indicando que houve uma redução na alcalinidade e, conseqüentemente, a baixa carga de sólidos pela estabilidade do processo.

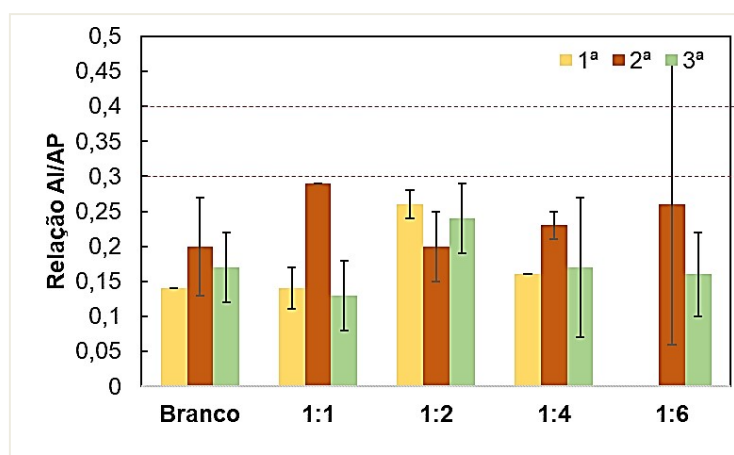


Figura 19 - Relação Al/AP final para a 1ª, 2ª e 3ª batelada

Fonte: Autor (2020)

4.3.4 Ácidos orgânicos voláteis

Em relação aos resultados dos ácidos orgânicos voláteis da primeira batelada a única concentração que sofreu acúmulo foi a 1:2, porém não o suficiente para inibir o processo, conforme a Tabela 14.

Tabela 14 – Ácidos orgânicos voláteis para as três bateladas.

1ª Batelada	Ácidos orgânicos voláteis (mg L ⁻¹)	
	Inicial	Final
Branco	1630,01 ± 670,70	1077,99 ± 44,00
1:1	1529,50 ± 1033,14	942,39 ± 27,26
1:2	1463,95 ± 452,12	1953,32 ± 81,78
1:4	2119,45 ± 178,00	1065,08 ± 0,00
2ª Batelada		
Branco	1391,87 ± 342,40	868,67 ± 133,18
1:1	1413,70 ± 216,65	2433,16 ± 223,67
1:2	511,18 ± 225,52	1613,25 ± 42,74
1:4	706,86 ± 141,25	1713,52 ± 114,94
1:6	728,86 ± 160,72	1663,66 ± 146,10
Celulose	760,78 ± 262,62	1116,86 ± 47,94
3ª Batelada		
Branco	1629,37 ± 242,45	786,40 ± 107,13
1:1	1404,92 ± 112,46	1281,22 ± 351,25
1:2	2694,98 ± 218,72	1612,57 ± 59,76
1:4	1893,59 ± 179,38	1210,53 ± 95,88
1:6	2838,08 ± 264,86	1169,66 ± 539,50
Celulose	2279,68 ± 299,90	839,20 ± 118,76

A relação entre os ácidos e a alcalinidade AOV/AT deve ser inferior a 0,4 segundo a literatura. Os resultados da Figura 20 apresentam que todas as relações estão inferiores.

Na segunda batelada, as concentrações de ácidos em todas as relações S/I apresentaram acúmulo, como observados, na Tabela 14 e Figura 20, isto pode ser devido a presença de amônia, prejudicando a produção de biogás e o rendimento de metano.

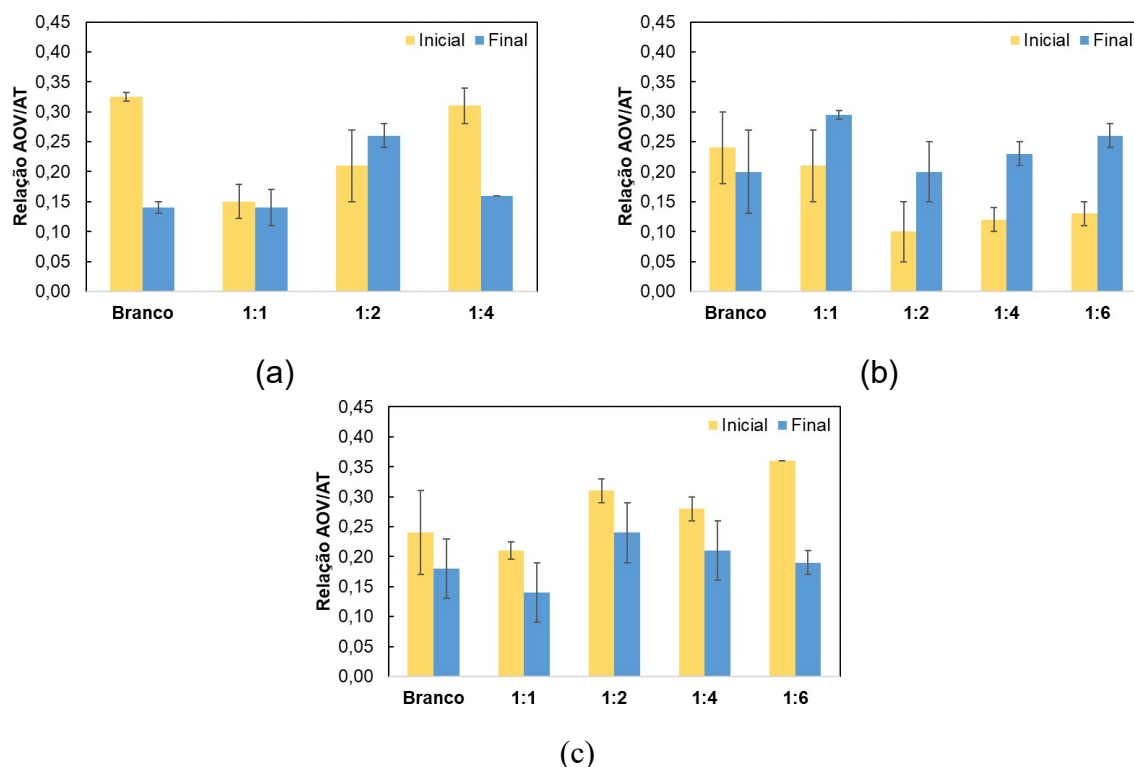


Figura 20 – Relação AOV/AT (a) 1ª batelada, (b) 2ª batelada e (c) 3ª batelada

Fonte: Autor (2020)

Por fim, a terceira batelada apresentou comportamento diferente da segunda, visto que ambas foram realizadas com as mesmas relações de S/I, foram observadas reduções nas concentrações de ácidos finais e na relação AOV/AT, ou seja, não houve acúmulo.

O acúmulo de ácidos pode causar a inibição no processo de biodigestão pela presença de amônia no meio, porém ao que se notou por meio dos resultados das bateladas que mesmo com o acúmulo, não houve inibição. Entretanto, caso fosse quantificado a produção de amônia, seria possível determinar se a concentração é significativa a ponto de interferir na produção de biogás, bem como no rendimento de metano.

4.3.5 Nitrogênio, carbono e relação C/N

Na primeira batelada a análise de nitrogênio foi realizada somente no final da batelada, esta serviu para conhecer o processo de biodigestão anaeróbia e o comportamento dos reatores. Foram observados na Tabela 15 que as relações de

C/N, das razões de S/I variaram entre 13 a 15, acima do resultado consultado no trabalho de Paranhos *et al.* (2020) para codigestão de resíduos com a cama de frango de 7,85.

Para a segunda batelada foram realizadas as análises de nitrogênio, carbono e C/N no início e fim da batelada. Os resultados apresentaram pouca variabilidade na concentração de nitrogênio, entretanto, notou-se uma redução na concentração de carbono no final do processo, o que indica um consumo de carbono pelas bactérias. Além disso, segundo Borowski *et al.* (2014) a relação C/N deve estar entre 20:1 a 30:1, assim observa-se que nenhuma das razões de S/I estão dentro da faixa.

Tabela 15 – Nitrogênio, carbono e relação carbono/nitrogênio inicial e final das três bateladas

1ª Batelada	Nitrogênio (%)		Carbono (%)		Relação C/N	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Branco	*	1,76 ± 0,19	*	22,75 ± 1,27	*	13,88
1:1	*	1,44 ± 0,09	*	21,70 ± 0,53	*	15,06
1:2	*	1,61 ± 0,11	*	21,40 ± 0,93	*	12,69
1:4	*	1,64 ± 0,00	*	22,80 ± 0,00	*	13,85
2ª Batelada						
Branco	1,15 ± 0,00	0,99 ± 0,07	21,19 ± 0,27	17,03 ± 1,76	18,48	17,12
1:1	1,32 ± 0,00	1,24 ± 0,05	34,99 ± 0,52	19,15 ± 0,75	26,45	15,41
1:2	1,15 ± 0,00	1,14 ± 0,08	27,66 ± 6,88	17,61 ± 1,56	24,13	15,43
1:4	1,23 ± 0,00	1,08 ± 0,05	21,76 ± 2,08	17,59 ± 0,90	17,62	16,26
1:6	1,12 ± 0,00	1,07 ± 0,07	20,47 ± 2,44	17,35 ± 0,60	18,32	16,25
Celulose	1,09 ± 0,00	1,18 ± 0,07	25,57 ± 2,52	18,34 ± 1,53	23,51	15,48
3ª Batelada						
Branco	0,92 ± 0,02	0,89 ± 0,06	14,42 ± 0,42	11,23 ± 0,70	15,65	12,59
1:1	1,19 ± 0,00	1,21 ± 0,05	18,33 ± 1,25	12,33 ± 0,91	15,29	10,16
1:2	1,05 ± 0,00	1,01 ± 0,05	18,26 ± 1,17	11,54 ± 2,24	17,34	11,43
1:4	1,15 ± 0,02	0,99 ± 0,07	16,35 ± 1,53	12,09 ± 0,91	14,15	12,15
1:6	1,03 ± 0,10	1,05 ± 0,08	17,70 ± 1,97	13,32 ± 1,75	17,04	12,65
Celulose	1,24 ± 0,02	*	22,54 ± 0,24	*	18,13	*

*: Não realizada

Em relação a terceira batelada a concentração de nitrogênio inicial foi semelhante a anterior, no entanto a concentração de carbono foi inferior, ou seja, a disponibilidade de carbono para a degradação durante o processo de biodigestão e conseqüentemente a relação C/N foram menores. Estes resultados podem ter

influenciado na redução da produção de biogás quando comparada a segunda batelada, entretanto ocorreu a biodigestão anaeróbia.

4.4 Produção de biogás

As bateladas tiveram tempo (dias) de duração diferentes, para a primeira que foi utilizada como teste, a duração foi de 43 dias, com início no dia 31 de julho de 2019 e encerramento no dia 12 de setembro de 2019.

Ao observar a Figura 21, nota-se que a estabilidade do volume de produção de biogás e rendimento de metano na primeira batelada, ocorreu após o décimo quinto dia, com volumes de biogás acumulados de 760,10, 497,21 e 289,27 mL_Nbiogás gSV⁻¹, para as relações de 1:4, 1:2 e 1:1, respectivamente.

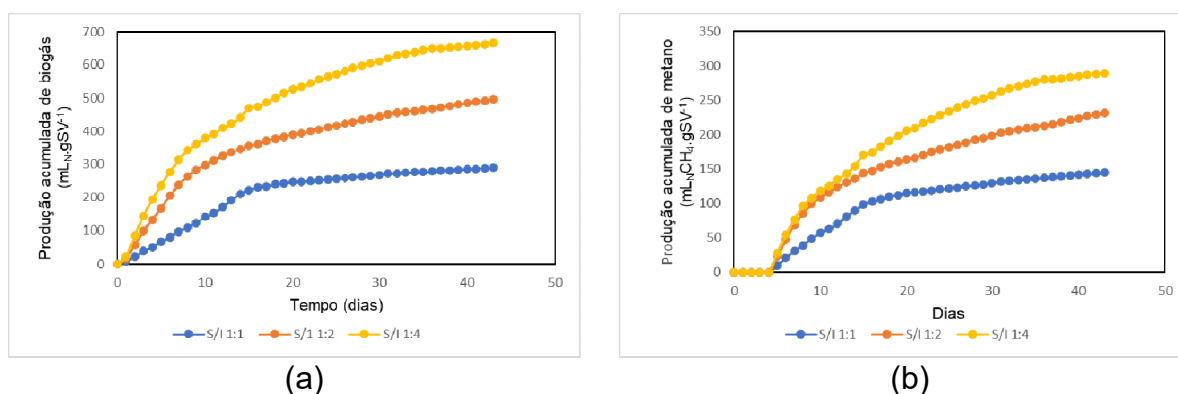


Figura 21 - Produção de biogás e rendimento de metano para a 1ª batelada: (a) Volume acumulado de biogás e (b) Volume acumulado de CH₄

Fonte: Autor (2020)

Para os volumes de CH₄, o mesmo comportamento foi observado, com rendimento de metano de 346,76, 231,67 e 144,88 mL_NCH₄ gSV⁻¹, para as relações 1:4, 1:2 e 1:1, respectivamente. De modo geral, tanto para o volume de biogás, quanto para o rendimento de metano, a relação 1:4 foi a que teve a menor concentração de cama de frango adicionada e a que apresentou os melhores resultados. Cabe ressaltar que para esses volumes das relações de substrato/inóculo foram realizadas as subtrações da produção do reator “branco” (inóculo).

Em relação a composição do biogás das relações S/I na primeira batelada, foram apresentados na Figura 22, os teores de ar atmosférico, CH₄ e CO₂.

A relação de 1:1 apresentou aumento na concentração de CH₄ até o décimo quinto dia, totalizando 70%. No entanto, para os dias seguintes a concentração se manteve constante. Já para a concentração de CO₂, o comportamento foi semelhante, com pico de 45% no décimo dia, mantendo-se estável após o décimo quinto dia.

As relações 1:2 e 1:4, por sua vez, apresentaram comportamento semelhante para as concentrações de ar atmosférico (Ar), CH₄ e CO₂, em ambas as bateladas, com teor máximo de CH₄ de 75%.

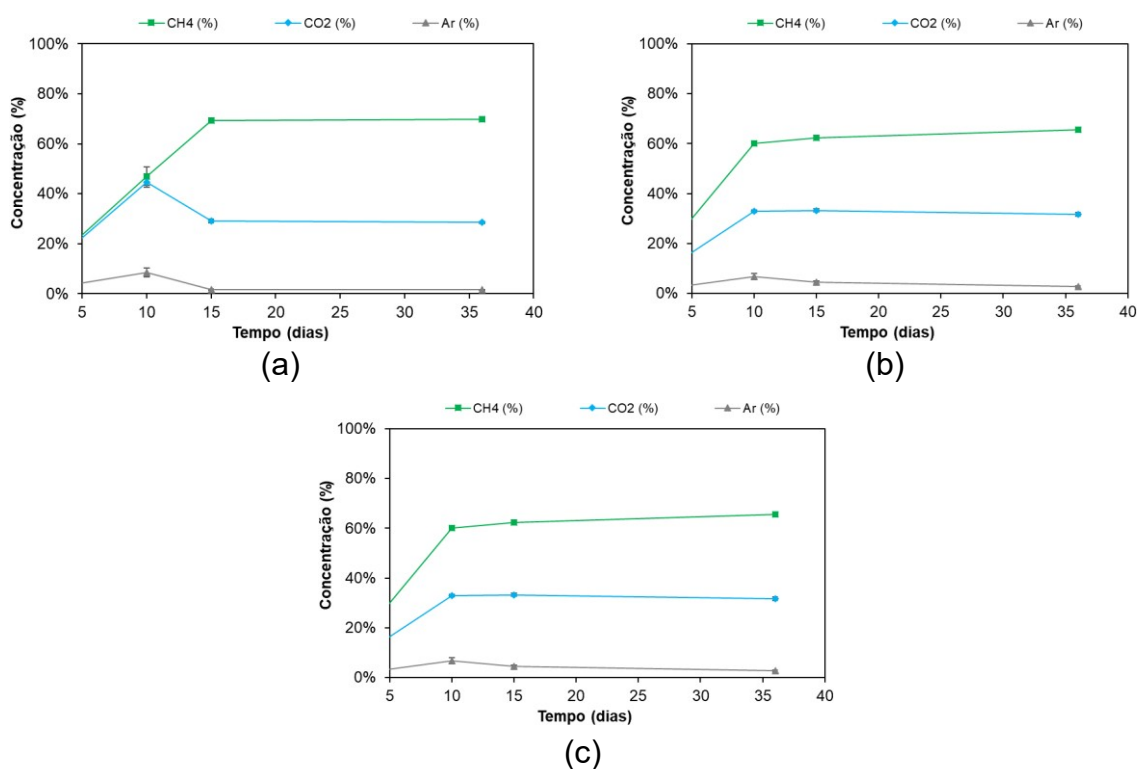


Figura 22 – Composição do biogás para a 1^a batelada (a) Relação 1:1 (b) Relação 1:2 e (c) Relação 1:4
Fonte: Autor (2020)

Em relação a produção de biogás, foram observados na Figura 23 que para a segunda e terceira batelada com as mesmas concentrações, foram produzidos volumes de biogás diferentes. A diferença máxima observada foi em torno de 265 mL_{Nbiogas} gSV⁻¹ para a relação 1:1, estas variabilidades podem estar associadas ao fato de que para a terceira batelada, o inóculo estava com a concentração de SV do lodo e a atividade microbiológica superior a segunda batelada.

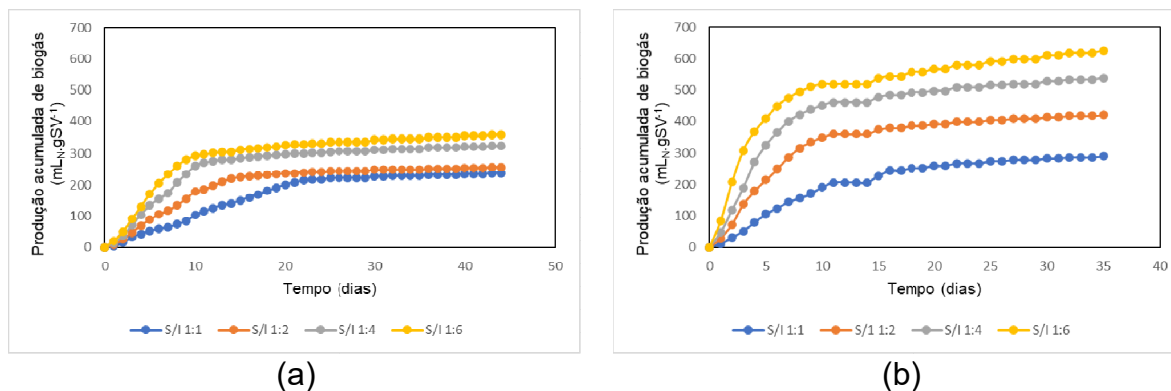


Figura 23 – Produção de biogás da 2^a e 3^a batelada: (a) 2^a batelada (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

No que diz respeito ao comportamento das relações para ambas as bateladas, foi observado que a relação 1:6 produziu o maior volume de biogás com 359,74 mL_Nbiogas gSV⁻¹ para a segunda batelada e 625,64 mL_Nbiogas gSV⁻¹ para a terceira. Além disso, o comportamento para todas as demais relações de S/I, para ambas as bateladas foram semelhantes.

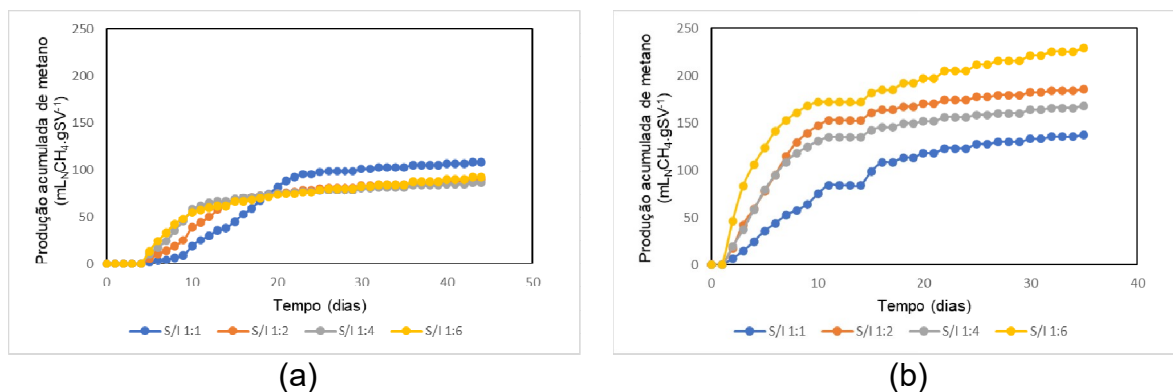
Para digestão da cama de frango, efluente de suinocultura e inóculo, Marchioro (2017) encontrou volume de biogás produzido de 182,77 mL_Nbiogas gSV⁻¹. Assim, para a primeira e segunda batelada, todas as relações de S/I apresentaram volumes de produção de biogás superiores. No entanto, para a terceira batelada, a relação 1:1 apresentou volume de produção inferior.

Em relação a utilização do controle positivo por meio da celulose microcristalina, segundo a VDI 4630 (2006), a produção acumulada de biogás deve estar entre 700 a 750 mL_Nbiogas gSV⁻¹, ou atingir o mínimo de 80% desse volume. No entanto, a celulose apresentou resultados de 498,33 e 388,62 mL_Nbiogas gSV⁻¹, para a segunda e terceira batelada, não atingindo a produção mínima. Entretanto, o processo de biodigestão e produção de biogás ocorreu, e um dos fatores que podem ter influenciado, foi o fato do inóculo não estar adaptado a esse substrato, no caso a celulose, por ter sido aclimatado anteriormente apenas com a cama de frango.

Para os volumes de rendimento de CH₄ acumulado, apresentados na Figura 24, notou-se que as relações 1:1 e 1:2 da segunda batelada produziram 108,56 e 89,32 mL_NCH₄ gSV⁻¹, seguidas da 1:6 e 1:4 com 91,99 e 86,26 mL_NCH₄ gSV⁻¹, respectivamente. Enquanto na terceira batelada o comportamento das relações se

difere, com volumes de CH₄ de 137,37, 167,87, 185,89, 110 e 229,25 mL_NCH₄ gSV⁻¹ para as relações 1:1, 1:4, 1:2, e 1:6, respectivamente.

A concentração de CH₄, apresentou o mesmo comportamento para ambas as relações. As relações 1:2, 1:4 e 1:6 apresentaram estabilidade de rendimento posteriormente ao décimo dia de experimento.

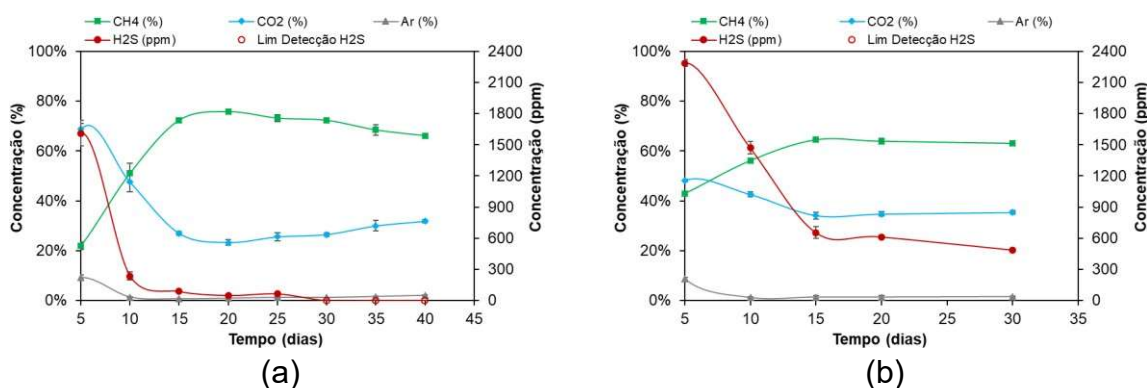


(a) (b)
 Figura 24 – Rendimento de CH₄ (a) 2^a batelada (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

A relação 1:1 apresentou estabilidade no rendimento de CH₄ somente depois do vigésimo quinto dia, isto pode ser explicado devido à grande concentração de cama de frango adicionada, ou seja, maior concentração de matéria orgânica para ser degradada pelos microrganismos, maior o tempo para a estabilidade do processo.

Os resultados da composição do biogás para a relação 1:1 foram apresentados na Figura 25 para a segunda e terceira batelada. Foram observados comportamentos e concentrações diferentes para os gases. O teor de CH₄, para ambas as bateladas se manteve entre 60 a 80%.



(a) (b)
 Figura 25 – Composição do biogás para a relação 1:1 (a) 2^a batelada e (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

As concentrações de H₂S apresentaram picos de 1500 ppm e 2300 ppm para a segunda e terceira batelada, ambas no quinto dia. Nos dias seguintes, as concentrações apresentaram reduções até chegar à estabilidade no décimo dia e décimo quinto para a segunda e terceira batelada, respectivamente. O CO₂ apresentou concentração de 70% nos cinco primeiros dias, para a segunda, mantendo uma variação entre 20 a 40% nos dias seguintes. Para a terceira batelada, a relação 1:1 apresentou pico de concentração de CO₂ de 50%, no quinto dia. No entanto, nos dez dias seguintes, houve uma queda na concentração e estabilidade a partir do décimo quinto dia de batelada, com 30%.

Conforme resultados apresentados na Figura 26, para a relação de 1:2, o CH₄ apresentou variação entre 60 a 80%, e estabilidade a partir do décimo quinto dia para a segunda batelada, enquanto a terceira apresentou concentração máxima de 55%, e estabilidade desde o quinto dia. O H₂S por sua vez, foram observados os picos com concentrações de 800 e 1200 ppm para a segunda e terceira batelada, ambos no quinto dia, apresentando estabilidade após o décimo dia para a segunda batelada, enquanto para a terceira continuou em declínio até o final do experimento.

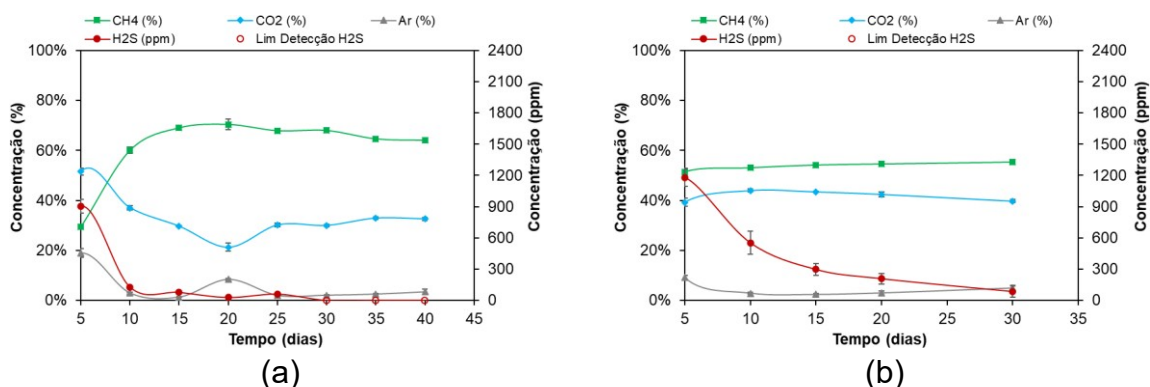


Figura 26 - Composição do biogás para a relação 1:2 (a) 2^a batelada e (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

A concentração de CO₂, teve o pico máximo em 55% e queda a partir do quinto dia para a segunda batelada, enquanto na terceira, o pico também foi no quinto dia com concentração de 40% mantendo essa mesma concentração estabilizada até o final do experimento.

Na Figura 27 foram apresentadas as concentrações dos gases para a relação de 1:4 para a segunda e terceira batelada.

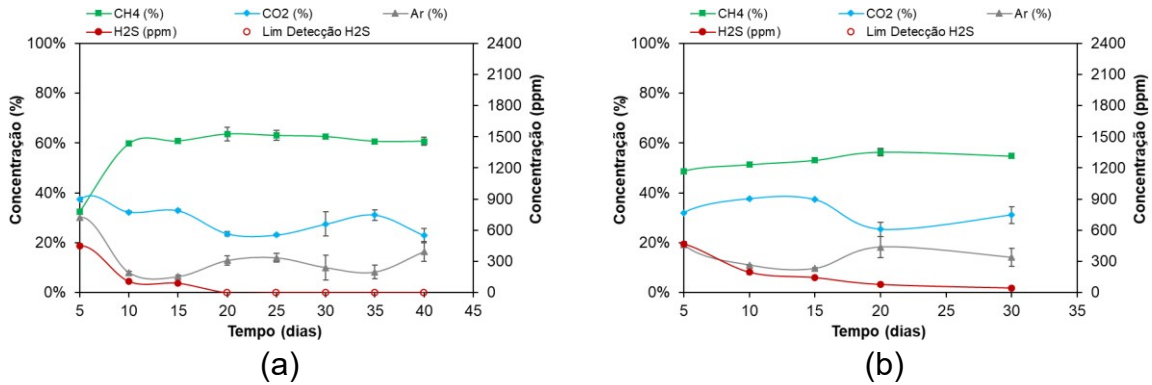


Figura 27 - Composição do biogás para a relação 1:4 (a) 2^a batelada e (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

Foram observadas concentrações semelhantes de CH₄ para ambas as bateladas, variando entre 55 e 60%. A única diferença foi em relação a estabilidade, que se manteve constante a partir do décimo dia e quinto dia, para a segunda e terceira batelada, respectivamente. Para esta relação, as concentrações de H₂S foram baixas quando comparadas as outras, apresentando picos de 400 a 300 ppm no quinto dia de experimento. Já para o CO₂, as concentrações variaram entre 20 e 40%.

Por fim, para a última relação de S/l de 1:6, foram observados por meio da Figura 28, que as concentrações de CH₄ variaram entre 40 e 65%, apresentando concentração constante a partir do décimo, e terceiro dia, para a segunda e terceira batelada, respectivamente.

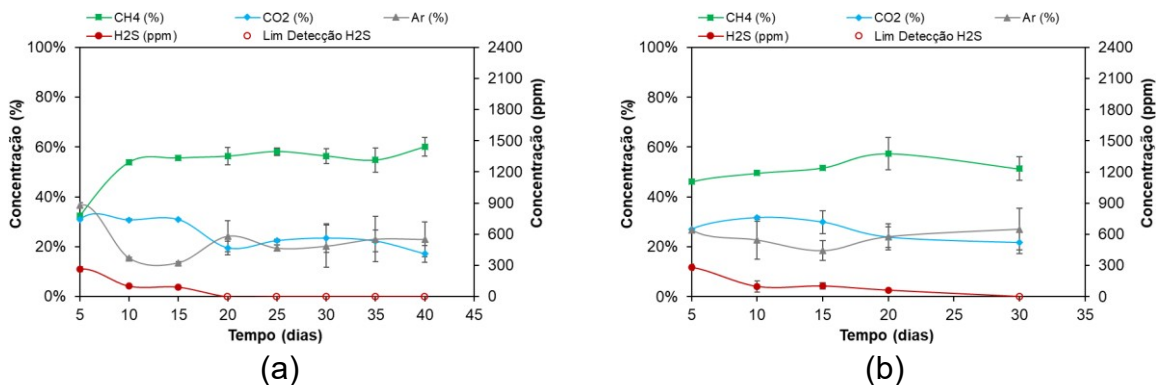


Figura 28 - Composição do biogás para a relação 1:6 (a) 2^a batelada e (b) 3^a batelada

Fonte: Autor (2020)

Para a concentração de H_2S , os resultados foram inferiores quando comparados as relações de S/I maiores, ou seja, pode-se concluir que quanto maior a concentração de cama de frango adicionada, maior é a concentração de H_2S .

Das relações S/I estudadas nas três bateladas, todas apresentaram na composição de biogás uma variação de 51 a 71% de CH_4 .

De maneira geral, todas as relações das três bateladas apresentaram concentrações de metano entre 40 a 80%, porém Chaump *et al.* (2019), encontraram resultados de 60%. A batelada que apresentou resultados semelhantes a este foram as relações S/I da segunda batelada. Entretanto, cabe ressaltar que alguns fatores podem ter influenciado no desempenho dos reatores e, conseqüentemente, na produção e composição do biogás, como a concentração de SV do inóculo estar inferior para a terceira batelada e pela variabilidade das concentrações dos outros gases (ar, CO_2 e H_2S) nas diferentes relações.

5 CONCLUSÕES

A cama de frango apresentou potencial para produção de biogás, com porcentagem significativa de matéria orgânica biodegradável, de 61,87% (sólidos voláteis), a tornando competitiva para o processo de biodigestão anaeróbia em relação aos demais resíduos orgânicos agropecuários.

Alguns resultados foram diferentes dos consultados na literatura, como Chaump *et al.*, que encontrou concentrações de metano de 60%, enquanto nos experimentos realizados neste estudo, apresentaram maiores produções de biogás, variando entre 40 a 80%, essa variabilidade pode ser proveniente da cama de frango de diferentes aviários, visto que o tipo de ração, a densidade de aves por metro quadrado, o manejo adotado, o material utilizado para forração do piso (casca de arroz, maravalha, palha de milho) e o tempo de reutilização da cama podem modificar a composição da cama e a concentração de nutrientes disponível e, conseqüentemente, a produção de biogás e o rendimento de metano.

Neste trabalho, a quantidade de nitrogênio e carbono foi relativamente maior de 13 a 15, quando comparado a literatura de 7,85 (PARANHOS, *et al.*), bem como a quantidade de matéria orgânica (sólidos voláteis), podendo ser justificado pelo número de lotes que a cama de frango vinha sendo reutilizada pelo avicultor, o que contribuiu positivamente para a produção de biogás e o maior rendimento de metano.

Ao fixarmos o volume de inóculo para utilizar na biodigestão dos resíduos da cama de frango, foi observado que para a segunda e terceira batelada o comportamento das concentrações menores de gSV adicionadas de cama de frango, apresentaram melhores produções de biogás, como o desempenho da relação 1:6 que produziu 359,74 e 625,64 mL_Nbiogás gSV⁻¹, para a segunda e terceira batelada, respectivamente. No entanto, o comportamento do rendimento de metano, se difere, se destacando para a segunda batelada a relação 1:1 com 108,56 mL_{NCH4} gSV⁻¹ e para a terceira batelada a relação 1:6 com 229,25 mL_{NCH4} gSV⁻¹, este comportamento pode ser explicado pela variabilidade de se trabalhar com microrganismos.

Deste modo, das relações S/I estudadas, a 1:6 da terceira batelada foi a que apresentou o melhor rendimento de metano com 229,25 mL_{NCH4} gSV⁻¹. No entanto, se levarmos em consideração as concentrações de SV, foram observados reduções

significativas para todas as bateladas, ou seja, os microrganismos degradaram o material orgânico do resíduo da cama de frango.

Por fim, conclui-se que a cama de frango apresentou potencial para produção de biogás satisfatório, podendo ser utilizado como fonte alternativa de energia para a produção das aves, diminuindo os custos da atividade com a aquisição de energias, bem como disponibilizar o tratamento adequado para estabilizar o resíduo e agregar valor ao biofertilizante.

6 REFERÊNCIAS

ABDEL – HAMID, A.; SOLBIATI, J. O.; CANN, I. K. Chapter One - - Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications. **Bioresource Technology**, v. 82, p 1-28, 2013.

ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório anual. 2017**. Disponível em: <http://abpa-br.com.br/storage/files/3678c_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web_red_uzido.pdf>. Acesso em: 31 jul. 2018.

ABPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. **Relatório anual. 2018**. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

AIRES, A. M. A. **Biodigestão anaeróbia da cama de frangos de corte com ou sem separação das frações sólida e líquida**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2009.

ALMEIDA, F. C. de. **Análise da viabilidade da aplicação de um absorvente alternativo em um processo de purificação de biogás**. Maringá, UEM, 2019, 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, 2019.

AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHANAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects – a review. **Environmental Reviews**, n.18, p. 255-278, 2010.

AMSOP - Associação dos Municípios do sudoeste do Paraná. **Municípios integrantes 2019**. Disponível em: <<http://amsop.com.br/municipios>>. Acesso em: 28 nov. 2019.

ANP - **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Portaria nº 128 de 28 de agosto de 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 29 mai. 2018.

ANP - **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução nº 8 de 30.1.2015. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-np/2015/janeiro&item=ranp-8--2015>>. Acesso em: 29 mai. 2018.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 22st. ed. APHA, Washington, 2012.

APPES, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Profess in Energy and Combustion Science**. v. 34, p. 755-781, 2008.

AVILA, V. S. de; ABREU, V. M. N.; FIGUEIREDO, É, A. P. de; BRUM, P. A. R. de; OLIVEIRA, U. de. Valor Agrônomo da Cama de Frangos após Reutilização por Vários Lotes Consecutivos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2007. 4p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico, 466).

AVILA, V. S. de; KUNZ, A.; BELLAVER, C.; PAIVA, D. P. de; JENISCH, F. R.; MAZZUCO, H.; TREVISOL, I.M.; PALHARES, J. C. P.; ABREU, P. G. de, ROSA, P. S. Boas práticas de produção de frangos de corte. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2007. 28 p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 51).

BALDIN, Vitor. **Geração de energia na avicultura de corte a partir da cama de aviário**. Pato Branco, 2013. 136 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco -PR, 2013.

BOROWSKI, S.; DOMANSKI, J.; WEATHERLEY, L. **Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge**. Waste Management. ed. 2. v. 34. p. 513-521, 2014.

BRASIL. Constituição (1986). Resolução Conama nº 001, de 23 de janeiro de 1986. **Definição de Impacto Ambiental**. Legislação Federal. Brasília, DF, 17 fev. 1986.

CARMO, D. L. do.; SILVA, C. A. **Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos**. Lavras, UFLA, 2012, 10 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Lavras, 2012.

CHAUMP, K. PREISSER, M. SHANMUGAM, S. R. PRASAD, R. ADHIKARI, S. HIGGINS, B. T. Leaching and anaerobic digestion of poultry litter for biogas production and nutrient transformation. **Science Direct**. v. 84. Elsevier. p. 413 – 422. 2019.

CHERNICHARO, C. A. L. de. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. V. 5, 379 p.

COSTA, Laura V. C. da. **Produção de Biogás utilizando Cama de Frango diluída em água e em Biofertilizante de Dejetos de Suínos**. Botucatu; UNESP, 2012. 90p. Tese (Doutorado em Agronomia) –Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, 2012.

DALKILIC, K.; UGURLU, A. Biogas production from chicken manure at different organic loading rates in a mesophilic-thermophilic two stage anaerobic system. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 120, n. 3, p. 315-322, 2015.

DIETZ, W. A. (1967). Response factors for gas chromatographic analyses. **Esso Research and Engineering Company**, 68-71.

FERRARESE, M. L.L., ZOTTIS, A., FERRARES-FILHO, O. **Protein-free lignin quantification in soybean (Glycine max) roots**. Biologia. v. 57, p. 541-543, 2002.

FERRAREZ, A. H.; FILHO, D. O.; FILHO, A. F. de L.; COSTA, J. M.; APARISI, F. R. S. **Potencial de geração de energia térmica e elétrica a partir do biogás na cadeia**

produtiva de frango de corte. VI Encontro Nacional e IV Encontro Latino-americano sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, Vitória, 2011.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO), WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Gateway to poultry production and products.** Rome: 2019. Disponível em: <<http://www.fao.org/poultry-production-products/production/en/>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A. V., ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. **Fundamentos do tratamento anaeróbio.** In: CAMPOS, J. R. (Coord.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29-52.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; MORAES, E. M. de.; ADORNO, M. A. T.; PAIM, A. P. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CANTO, C. S. do.; DAMASCENO, L. H. S.; **Métodos de análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente.** In: BORZANI, W. (Revisor). São Paulo, USP, 2005. p. 85.

FUKAYAMA, E. H. **Características quantitativas e qualitativas da cama de frango sob diferentes reutilizações: efeitos na produção de biogás e biofertilizante.** Jaboticabal; UNESP, 2008. 96 f. Tese (Doutorado em Produção Animal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, 2008.

GRIMES, J. Alternative litter materials for poultry. **NSW Agriculture**, v.1.9, n. 1987, p. 452, 2004.

IPARDES - INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Caderno Estatístico Manfrinópolis 2020.** Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=85628&btOk=ok>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

KELLEHER, B. P.; LEAHY J. J.; HENIHAN, A. M.; O'DWYER T. F.; SUTTON, D.; LEAHY, M. J. Advances in poultry litter disposal technology. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p 27-36, 2002.

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

KONZEN, E. A. **Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves.** EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. V Seminário técnico da cultura de milho, Videira, 2003.

MARCHIORO, V. **Digestão anaeróbia em estado sólido de cama de aviário a diferentes razões de substrato/inóculo e intervalos de recirculação.** Erechim, UFSS, 2017. 52 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Fronteira Sul, 2017.

MEDEIROS, D. A. **Métodos de amostragem no levantamento da diversidade arbórea do cerradão da estação ecológica de Assis**. Piracicaba; USP, 2004. 85 p. Mestrado (Dissertação em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", - Universidade de São Paulo, 2004.

MÉZES, J. M. C.; LEITE, V. D.; BARROS, A. J. M.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T de.; CAMPOS, A. R. C. Influence of temperature on the anaerobic stabilization of organic solid residues. **African Journal of Biotechnology**. V. 14, p. 500-508, 2015.

PALHARES, J. C. P. Uso de Biodigestores para o Tratamento da Cama de Frango: Conceitos Importantes para a Produção de Biogás. **AviSite**, v.96, n.1132, p. 20-28, 2005.

PARANHOS, A. G. O.; ADARME, O. F. H.; BARRETO, G. F.; SILVA, S. Q. de. Methane production by co-digestion of poultry manure and lignocellulosic biomass: Kinetic and energy assessment. **Bioresource Technology**, v. 300, p 11, 2020.

PROBIOGÁS – Projeto Brasil Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético. **Guia Prático do biogás: Geração e Utilização**. 5 ed. 2010.

SANTOS, T. M. B. **Balço Energético e Adequação do Uso de Biodigestores em Galpões de Frangos de Corte**. 2001, Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciência Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal; 2004.

SARMENTO, Z. R. S.; NAZARIO, C. A. S.; CARNEIRO, P. H. G.; NAZÁRIO, S. L. S. Aproveitamento do potencial energético da cama de frango para uso na atividade avícola. **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, Rio de Janeiro, 2015.

SEAB - SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - **Núcleo Regional Francisco Beltrão**, 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/Pagina/Nucleo-Regional-de-Francisco-Beltrao>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

SIDRA - SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA. **Efetivo dos rebanhos por tipo de rebanho**, Tabela 73. 2012. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/73#resultado>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

SILVA, T. G. **Eficiência Energética em sistemas de iluminação de aviários de frango. Francisco Beltrão**; UTFPR, 2014, 40 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

SOUZA, M. E., FUZARO, G. & POLEGATO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 7, p. 191-200, 1992.

SU, G.; NA, Z.; ZHANG, W.; LIU, Y. Light promotes the synthesis of lignin through the production of H₂ O₂ mediate by diamine oxidases in soybean hypocotyls. **Journal of Plant Physiology**, v. 162. p. 1297-1303, 2005.

VUKOBRATOVIC, M.; SLJIVAC, D.; NIKOLOVSKI, S. **Energy Potential and so Far Course of Action of Using Biomass and Biogas in Croatia.** In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELETRICITY DISTRIBUTION, 20, 2009, Croácia. Anais... Croácia, 2009. p. 8 -11.

YALDIZ, O.; SOZER, S.; CAGLAYAN, N.; ERTEKIN, C. & D. Kaya (2011) Methane Production from Plant Wastes and Chicken Manure at Different Working Conditions of a One-stage Anaerobic Digester, **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 33:19, 1802-1813.

YOU, Z.; YOU, S.; LI, X.; HAO, C. **Biogas Power Plants Waste Heat Utilization Researches.** In: IMPEC - INTERNATIONAL POWER ELECTRONICS AND MOTION CONTROL CONFERENCE, 6, 2009, Tianjin. Anais... China, 2009. P. 2478.

7 ANEXOS

Tabela 16 – Coleta das amostras em duplicata.

Ponto	Peso (g)	Temperatura °C
1-	295	35.3
1-D	305	
2-	300	36.1
2-D	325	
3-	300	37.1
3-D	300	
4-	310	39.2
4-D	305	
5-	310	40
5-D	305	
6-	300	39
6-D	300	
7-	310	31.2
7-D	310	
8-	300	38.7
8-D	310	
9-	300	38.2
9-D	300	
10-	310	33.4
10-D	300	
11-	305	31.9
11-D	295	
12-	305	35
12-D	300	
13-	300	33.7
13-D	305	
14-	300	32.4
14-D	305	
15-	305	33.8
15-D	295	
16-	305	34.6
16-D	305	
17-	305	32.7
17-D	305	