



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

SIBELE AUGUSTA FERREIRA LEITE

INVESTIGAÇÃO DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE  
DE SUINOCULTURA E CASCA DE ARROZ

Campinas

2019

SIBELE AUGUSTA FERREIRA LEITE

INVESTIGAÇÃO DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE  
DE SUINOCULTURA E CASCA DE ARROZ

*Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.*

*Orientador:* Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

*Coorientador:* Prof. Dr. Roger Josef Zemp

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO DESENVOLVIDA PELA ALUNA SIBELE AUGUSTA FERREIRA LEITE E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK D'ANGELO.

CAMPINAS  
2019

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 141923/2017-2

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L536i Leite, Sibebe Augusta Ferreira, 1982-  
Investigação da biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura e casca de arroz / Sibebe Augusta Ferreira Leite. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: José Vicente Hallak D'Angelo.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Resíduo agrícolas. 3. Lignocelulósicos. 4. Tecnologia social. I. D'Angelo, José Vicente Hallak, 1967-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Investigation of anaerobic biodigestion of swine farm sewage and rice husk

**Palavras-chave em inglês:**

Agroindustrial residues

Agricultural residues

Lignocellulosics

Social Technology

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

José Vicente Hallak D'Angelo [Orientador]

Aline Carvalho da Costa

Ana Maria Frattini Fileti

Renata Piacentini Rodriguez

Marcelo Zaiat

**Data de defesa:** 22-02-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Sibebe Augusta Ferreira Leite aprovada em 22 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

---

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo – Orientador

DESQ/FEQ/UNICAMP

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Maria Frattini Fileti

DESQ/FEQ/UNICAMP

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aline Carvalho da Costa

DDPP/FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Renata Piacentini Rodriguez

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL (Poços de Caldas-MG)

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho à minha família, em especial, aos meus pequeninos Sophia e Pedro, que hoje são a minha maior motivação de vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer é, acima de tudo, reconhecer que não podemos viver e vencer sozinhos os desafios da vida. Deixo aqui, registrado, alguns dos meus agradecimentos.

À minha mãe Joana, ao meu pai Manoel e aos meus irmãos Claudio e Luíza, por fazerem parte desta longa caminhada de formação acadêmica e de vida.

Aos meus queridos filhos Sophia e Pedro, pelo amor incondicional e pela presença aconchegante, que me fazem esquecer de todos os problemas e sempre enxergar o lado bom da vida.

Ao meu marido Brenno, pela paciência, presença, companheirismo, motivação, críticas, orientações (e desorientações) e, sobretudo, pelo carinho de todos os dias.

Aos meus colegas de trabalho da Universidade Federal de Viçosa, professores e técnicos, que me ajudaram muito a desenvolver este trabalho.

Aos professores da UNICAMP, em especial, ao professor José Vicente, por me aceitar de forma tão solícita, como aluna de doutorado e pela confiança demonstrada ao longo destes anos de convivência.

Aos alunos, que também participaram desta caminhada e muitas vezes trouxeram, como maiores contribuições, a curiosidade e a motivação da juventude.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo 141923/2017-2), pela concessão da bolsa de estudos, durante o período de um ano e que foi muito importante para que eu conseguisse realizar parte dos testes laboratoriais.

A Deus, por me permitir mais uma oportunidade de grande aprendizado e me ajudar a vencer as dificuldades percorridas pelo caminho.

## RESUMO

O propósito desta Tese foi investigar o processo de biodigestão anaeróbia, como ferramenta para a valorização de resíduos agropecuários, em especial o efluente de suinocultura e a casca de arroz. O trabalho iniciou com uma investigação da casca de arroz, do pseudocaule de bananeira e do efluente de suinocultura, para produção de materiais e/ou energia. Em seguida, trouxe a temperatura de operação e a presença de agitação e de casca de arroz como foco de investigação no desempenho da biodigestão anaeróbia. Avaliou-se, também, o efeito da inoculação de microrganismos provenientes do conteúdo ruminal e do processo em regime semicontínuo, a fim de melhorar o aproveitamento da casca de arroz, para geração de biogás. A partir da investigação da codigestão, foi possível estimar que menos de 60 % da casca de arroz adicionada foi biodegradada. Ainda assim, a presença deste resíduo foi um fator estatisticamente significativo na produção de biogás. A agitação intermitente, em regime laminar, também se mostrou significativa para a produção de biogás, em escala piloto. Por exemplo, nos pilotos operados em regime semicontínuo, a agitação foi responsável por uma produção de biogás 40 % superior. Os biodigestores operados a 35 °C demonstraram maior rapidez na estabilização do processo, comparados aos biodigestores operados a 50 °C. Entretanto, mesmo a 35 °C, o *start-up* dos biodigestores pilotos foi lento e a produção de metano foi comprometida. O uso de inóculo enriquecido com microrganismos, provenientes do conteúdo ruminal, aumentou a eficiência de conversão da matéria orgânica de 40,2 % (inóculo não enriquecido), para 80,8% e 88,9 % (enriquecido com estrume bovino e bolo ruminal, respectivamente) e melhorou o *start-up* dos biodigestores em escala de bancada e piloto. Em regime semicontínuo, a geração de biogás variou de 0,1 a 0,75 L/ L d, sendo compatível com valores da literatura. Nesta etapa, o monitoramento do FOS/TAC (medida de alcalinidade parcial) se demonstrou eficiente para direcionar a carga orgânica aplicada e a produção de biogás. No último capítulo, utilizando os resultados obtidos frente ao controle da temperatura e da agitação e o uso da codigestão com resíduos lignocelulósicos, foi proposta uma pequena unidade de biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura/cogeração de energia, como foco de aplicação em Tecnologia Social. O investimento apresentou um Tempo de Retorno entre 5 a 6 anos, em função da energia elétrica gerada, podendo se tornar mais atrativo se considerar os ganhos nas condições sanitárias e ambientais.

**Palavras-chave:** resíduos agropecuários, resíduos lignocelulósicos, monitoramento do processo, tecnologia social, cogeração de energia.

## ABSTRACT

The purpose of this Thesis was to investigate the anaerobic biodigestion, as a tool for the valorization of agricultural residues, especially swine farm effluent and rice husk. The work began with the investigation of the rice husk, the banana pseudo stem and the swine farm effluent, for the production of materials and/or energy. This research brought the operating temperature and the presence of agitation and rice husk as operational parameters to evaluate the performance of anaerobic biodigestion. It was also evaluated the effect of the inoculation of microorganisms from ruminal content and the semi continuous process, in order to improve rice husks for biodegradation. From the codigestion investigation, it was possible to estimate that less than 60 % of the added rice husk was biodegraded. Nevertheless, the presence of this residue was a statistically significant factor in the production of biogas. The intermittent agitation, in laminar regime, was also significant for the production of biogas, in pilot scale. For example, in pilots operated in semicontinuous regime, agitation was responsible for a 40 % higher biogas production. The biodigesters operated at 35 °C showed a faster process stabilization, compared to biodigesters operated at 50 °C. However, even at 35 °C, the start-up of the pilot biodigesters was slow and methane production was compromised. The use of inoculum enriched with microorganisms from ruminal content increased the conversion efficiency of organic matter from 40.2% (unenriched inoculum) to 80.8% and 88.9% (enriched with bovine manure and ruminal content, respectively) and improved start-up of bench scale and pilot scale biodigesters. In a semi continuous regime, the biogas generation ranged from 0.1 to 0.75 L / L d, being compatible with values in the literature. At this stage, the FOS/TAC monitoring (partial alkalinity measurement) was shown to be efficient to direct applied organic load and biogas production. In the last chapter, a small anaerobic biodigestion unit of swine effluent and energy cogeneration was proposed, to be applied in Social Technology, using as reference the results from temperature and agitation control and the use of codigestion with lignocellulosic residues. The investment presented a Pay Back Period between 5 and 6 years, in function of electric energy generated. The investment may be become more attractive considering the gains in sanitary and environmental conditions.

**Keywords:** agricultural residues, lignocellulosic residues, process monitoring, social technology, energy cogeneration



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Repartição de oferta de energia no Brasil, no ano de 2015 e exemplos de fontes renováveis utilizadas. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética- EPE (2017a).....	20
Figura 2.1: Representação das quatro principais etapas da conversão anaeróbia da matéria orgânica em biogás. ....	27
Figura 2.2: Exemplo de um biodigestor tipo Canadense (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006). .....	32
Figura 2.3: Biodigestor tipo modelo indiano (OLIVEIRA, 2012). ....	33
Figura 2.4: a) Representação da cadeia de celulose, como exemplo de um carboidrato; b) estrutura química da hemoglobina; como exemplo de proteína; c) representação de um lipídio e suas unidades formadoras e d) representação de uma macromolécula de lignina.....	35
Figura 2.5: Esquema da organização dos principais constituintes da parede celular: celulose, hemicelulose e lignina (BIDLACK; MALONE; BENSON, 1992). Os componentes estão organizados de forma que as microfibrilas de celulose e as cadeias de hemicelulose estão embebidas em lignina. ....	37
Figura 3.1: Curva TG/DTG para casca de arroz (rice husk - □) e o pseudocaule de bananeira (banana stem – o ) sob atmosfera oxidante.....	47
Figura 3.2: Curva TG/DTG para casca de arroz (rice husk - □) e o pseudocaule de bananeira (banana stem – o ) sob atmosfera inerte. ....	47
Figura 3.3: Micrografia ótica da biossílca a partir de a) casca de arroz; b) pseudocaule de bananeira.....	48
Figura 3.4: Espectro de FT-IR da análise das biomassas e das biossílcas. Rice rusk= casca de arroz; Banana Stem= pseudocule de bananeira. ....	49
Figura 3.5: Espectro de FT-IR da análise das biomassas e dos biopolióis. Rice rusk= casca de arroz; Banana Stem= pseudocule de bananeira. ....	50
Figura 4.1: Esquema de montagem realizada para os experimentos, em escala laboratorial, com controle de temperatura e agitação. ....	59
Figura 4.2: Esquema de montagem realizada para os experimentos, em escala piloto, com controle de temperatura e agitação (a) e fotografia do sistema de biodigestão utilizado (b) e detalhes da colocação da bomba de recírculo, para agitação do efluente (c). ....	64
Figura 4.3: Volume acumulado de metano produzido ao longo de 40 dias do ensaio de biodigestão anaeróbia. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário $2^{3-1}$ . B50ACA e B50: biodigestores operados a 50 °C, sendo o primeiro com agitação e casca de	

arroz. B35A e B35CA: biodigestores operados a 35 °C, sendo o primeiro com agitação e o segundo com casca de arroz. ....	73
Figura 4.4: Volume diário de metano produzido pelos biodigestores submetidos ao monitoramento do efluente, durante o processo. B50ACA e B50: biodigestores operados a 50 °C, sendo o primeiro com agitação e casca de arroz. B35, B35A e B35CA: biodigestores operados a 35 °C, sendo o segundo com agitação e o terceiro com casca de arroz.....	75
Figura 4.5: Resultados para o monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) solúvel, em 10 dias do processo de biodigestão anaeróbia.....	75
Figura 4.6: Resultados para o monitoramento do pH, em 10 dias do processo de biodigestão anaeróbia.....	75
Figura 4.7: Diagrama de Pareto referente ao planejamento fatorial fracionário $2^{3-1}$ .....	76
Figura 4.8: Volume acumulado de metano produzido ao longo de 40 dias de operação dos biodigestores, a 35 °C. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário $2^2$ . B35ACA:com agitação e com casca de arroz; B35: sem agitação e sem casca de arroz; B35CA: sem agitação, com casca de arroz; B35A: com agitação, sem casca de arroz. ....	77
Figura 4.9: Diagrama de Pareto referente ao planejamento fatorial fracionário $2^{3-1}$ .....	78
Figura 4.10: Volume diário de metano produzido, para os biodigestores B35ACA e B35CA, operados com casca de arroz (CA). A área circulada representa a região afetada pela biodigestão anaeróbia da CA.....	80
Figura 4.11: Volume diário de metano produzido para os biodigestores B35 e B35A, operados sem casca de arroz. A mesma região foi circulada para comparação com a Fig. 4.6.....	80
Figura 4.12: Volume diário de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAa e P35CAa.....	84
Figura 4.13: Volume acumulado de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAa e P35CAa. ....	84
Figura 4.14: Volume diário de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAb e P35CAb. ....	84
Figura 4.15: Volume acumulado de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAb e P35CAb. ....	84
Figura 5.1:Volume de metano (mL) acumulado para os Teste 1 (A) e Teste 2 (B). ....	102
Figura 5.2:Perfil de geração de metano em função do tempo para a codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz, utilizando inóculo enriquecido com bolo ruminal. Curva experimental comprada às curvas obtidas a partir dos modelos de Primeira Ordem Exponencial e Cone. ....	104

Figura 5.3: Padrão de crescimento das colônias, para os três inóculos investigados, no meio Digs, na diluição de $10^{-10}$ .....	104
Figura 5.4: Padrão de crescimento das colônias, para os três inóculos investigados, no meio lignolítico, na diluição de $10^{-2}$ .....	105
Figura 5.5: Perfil de crescimento bacteriano nas placas em meio celulolítico: a) placa referente ao controle; b) placa referente ao crescimento bacteriano em diluição $10^{-2}$ ; c ) placa referente ao crescimento bacteriano em diluição $10^{-10}$ .....	105
Figura 5.6: Volume acumulado de metano, em função dos SV adicionados, para o biodigestores operando com o inóculo obtido somente com efluente de suinocultura (A) e enriquecido com excrementos bovinos (B). ....	107
Figura 6.1: Produção específica, acumulada ao longo dos 21 dias, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA).....	116
Figura 6.2: Produção diária de biogás, em regime semicontínuo, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA). A região B apresenta os resultados quando os biodigestores foram colocados sob mesma condição de operação (desligada a agitação de P35ACA). ....	117
Figura 6.3: Taxa Volumétrica de Produção de biogás, em regime semicontínuo, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA). ....	119
Figura 6.4: Monitoramento do FOS/TAC ao longo do processo semicontínuo. ....	120
Figura 6.5: Monitoramento do pH ao longo do processo semicontínuo. ....	121
Figura 7.1: Coleta e tratamento de esgoto de uma pequena suinocultura, no sudeste do Brasil (fotografia da autora). ....	127
Figura 7.2: Biodigestor Anaeróbio, tipo modelo indiano (DIACONIA, [2012?]). ....	129
Figura 7.3: Exemplo de um balão de armazenamento (balão azul, disposto ao lado do biodigestor), acoplado a um biodigestor tipo Canadense. ....	133
Figura 7.4: Exemplo de motogerador nacional, movido à gás natural, 5 kW de potência (Fonte: <a href="http://www.shanghaimazonas.com">www.shanghaimazonas.com</a> ). ....	138

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Interpretação do FOS/TAC e ações para manter a estabilidade do processo .....	31
Tabela 3.1: Resultados da Análise Proximal, Carbono Orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Poder Calorífico para a Casca de Arroz (CA) e o Pseudocaule de Bananeira (PB).....	44
Tabela 3.2: Resultados de Umidade, Carbono Orgânico, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Fósforo Total (P), para o efluente de suinocultura .....	46
Tabela 3.3: Resultados para os melhores resultados de rendimento de liquefação e os respectivos número de hidroxila para a Casca de Arroz (CA) e Pseudocaule de Banana (PB)	50
Tabela 4.1: Comparação entre diversos sistemas de biodigestão anaeróbia .....	54
Tabela 4.2: Comparação de parâmetros operacionais e resultados referentes ao uso de codigestão de fontes disponíveis na literatura .....	57
Tabela 4.3: Identificação dos biodigestores e configuração proposta para os experimentos utilizando controle de temperatura (35 ou 50 °C), agitação (A) e presença de casca de arroz (CA).....	62
Tabela 4.4: Alimentação dos biodigestores em escala de bancada e escala piloto .....	67
Tabela 4.5: Análises para o monitoramento durante a alimentação, saída dos biodigestores e biodigestão anaeróbia (BioAn).....	68
Tabela 4.6: Tabela de Coeficiente para Spindle nº 0.....	69
Tabela 4.7: Resultados dos parâmetros físico-químicos para o efluente de suinocultura (EfS), casca de arroz (CA), inóculo (IN) e efluente inicial (EfIn), resultante da misturas destes três componentes utilizados na biodigestão anaeróbia.....	71
Tabela 4.8: Parâmetros para calcular o número de $Re$ e o tempo de agitação ( $t$ ) necessário à homogeneização do sistema .....	72
Tabela 4.9: Volume médio de metano produzido, acumulado, na CNTP. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário $2^{3-1}$ .....	76
Tabela 4.10: Volume médio de metano produzido, acumulado, na CNTP. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário $2^2$ .....	77
Tabela 4.11: Variáveis consideradas e respectivos códigos e níveis utilizados para a construção do planejamento .....	79
Tabela 4.12: Caracterização físico-química do efluente inicial e final, para os testes realizados a 35 e 50 °C .....	82
Tabela 4.13: Resultados das análises de Massa específica ( $\rho$ ) e Viscosidade ( $\mu$ ).....	83

Tabela 4.14: Parâmetros para calcular o número de $Re$ e o tempo de agitação ( $t$ ) necessário à homogeneização do sistema .....	83
Tabela 4.15: Volume acumulado de metano ( $V_T$ ) e produção específica ( $V_T$ em função dos sólidos voláteis adicionados ( $SV_{ad}$ )).....	85
Tabela 4.16: Monitoramento dos biodigestores P35ACAA e P35CAA para os parâmetros ao pH, AI/AP e SV nas condições iniciais e finais .....	85
Tabela 4.17: Monitoramento dos biodigestores P35ACAB e P35CAB para os parâmetros pH, AI/AP e SV ao longo do processo .....	86
Tabela 5.1: Configuração proposta para os experimentos para avaliação do uso dos inóculos nos biodigestores .....	93
Tabela 5.2: Parâmetros utilizados para execução dos ensaios de capacidade de produção de biometano (BMP) e atividade metanogênica específica (SMA) .....	93
Tabela 5.3 – Resultados da caracterização físico-química do Bolo Ruminal, Excremento Bovino e Efluente de Suinocultura, utilizados para a produção dos inóculos, em função da concentração de Carbono Orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV).....	99
Tabela 5.4 – Volume total de metano produzido durante os ensaios de biodigestão anaeróbia (BioAn) para a produção dos inóculos. Valores médio, na CNTP.....	99
Tabela 5.5 Resultados para execução dos ensaios de capacidade de produção de biometano (BMP) e atividade metanogênica específica (SMA), para a codigestão de casca de arroz e efluente de suinocultura.....	100
Tabela 5.6 –Estimativa dos parâmetros cinéticos e critérios estatísticos para a seleção do modelo para os testes de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz .....	103
Tabela 5.7 – Teores de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) para as amostras de lodo submetidas à análise qualitativa de bactérias degradadoras de matéria orgânica e a respectiva ordem de grandeza da Unidade Formadora de Colônias (UFC), por grama de lodo adicionado .....	106
Tabela 6.1: Quantidade de efluente de suinocultura (EfS), casca de arroz e inóculo utilizados nos testes em alimentação batelada e alimentação semicontínua.....	112
Tabela 6.2: Análises para o monitoramento durante a alimentação e saída dos biodigestores .....	113

Tabela 6.3: Produção específica de biogás (mL (BG)/g (SV <sub>ad</sub> ) na etapa realizada por alimentação batelada e ao final do processo completo (batelada + semicontínuo) e concentração de metano obtida no biogás .....	118
Tabela 6.4 - Caracterização físico-química do efluente de suinocultura (EfS) e do efluente tratado e coletado nos biodigestores P35ACA e P35CA, ao longo do processo.....	122
Tabela 6.5 - Caracterização do lodo coletado nos biodigestores P35ACA e P35CA, ao final do processo .....	124
Tabela 7.1: Dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica, em função da faixa de demanda energética mensal .....	136
Tabela 7.2: Dimensionamento da produção de energia e custo do motogeradores.....	138
Tabela 7.3: Custos referentes à construção do biodigestor tipo indiano .....	139
Tabela 7.4: Custos referentes à construção do biodigestor tipo chinês .....	140
Tabela 7.5 – Dados para cálculo da altura de carga ( $H_p$ ) e da potência hidráulica ( $W_h$ ) .....	141
Tabela 7.6 – Cálculo do tempo de mistura ( $t$ ) e funcionamento da bomba.....	142
Tabela 7.7 – Custo final do sistema de biodigestão anaeróbia / cogeração de energia e Cálculo do Tempo de Retorno .....	143

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI/AP	Razão alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial
B35	Biodigestor operado a 35 °C
B35A	Biodigestor operado a 35 °C, com agitação
B35ACA	Biodigestor operado a 35 °C, com agitação e casca de arroz
B35CA	Biodigestor operado a 35 °C, com casca de arroz
B50	Biodigestor operado a 50 °C
B50A	Biodigestor operado a 50 °C, com agitação
B50ACA	Biodigestor operado a 50 °C, com agitação e casca de arroz
B50CA	Biodigestor operado a 50 °C, com casca de arroz
BG	Biogás
BioAn	Biodigestão anaeróbia
BM	Biomassa
BMP	Potencial de Biometano
BR	Teste de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz utilizando inóculo enriquecido com microrganismos do bolo ruminal
C	Carbono orgânico
CA	Casca de arroz
CAO	Carga orgânica aplicada
CCA	Concentração de carbono na casca de arroz
CD	Concentração de carbono nos dejetos
CF	Carbono fixo
DQO <sub>i</sub>	Demanda Química de Oxigênio inicial
DQO <sub>s</sub>	Demanda Química de Oxigênio solúvel
DQO <sub>t</sub>	Demanda Química de Oxigênio total
E	Eficiência
EF	Teste de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz utilizando inóculo preparado com efluente de suinocultura
EfIn	Efluente inicial (entrada do biodigestor)
EfS	Efluente de suinocultura
EX	Teste de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz utilizando inóculo enriquecido com microrganismos de excrementos bovinos
FOS/TAC	Termo alemão para razão de alcalinidade (Flüchtige Organische Säuren/ Totales Anorganisches Carbonat)

IBR	Inóculo preparado com bolo ruminal e efluente de suinocultura
IEF	Inóculo preparado com efluente de suinocultura
IEX	Inóculo preparado com excrementos bovinos e efluente de suinocultura
IN	Inóculo
Ld	Lodo
MCA	Massa de casca de arroz
MV	Matéria volátil
N	Nitrogênio
NCA	Concentração de nitrogênio na casca de arroz
ND	Concentração de nitrogênio nos dejetos
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
P	Fósforo total
P35ACA	Biodigestor em escala piloto, operado a 35 °C, com casca de arroz e
P35CA	Biodigestor em escala piloto, operado a 35 °C, com casca de arroz
PB	Pseudocaule de bananeira
SMA	Atividade Metanogênica Específica
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
SV <sub>ad</sub>	Sólidos voláteis adicionados ao sistema de biodigestão anaeróbia
TR	Tempo de residência
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
VD	Volume de dejetos



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	22
1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	23
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
2.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	26
2.2 FATORES OPERACIONAIS NO PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	28
2.3 REATORES APLICADOS À BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS.....	32
2.4 RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS PARA A BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	33
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS PARA FINS ENERGÉTICOS E PRODUÇÃO DE MATERIAIS.....</b>	<b>38</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	38
3.1.1 <i>Objetivo</i> .....	40
3.2 METODOLOGIA.....	40
3.2.1 <i>Amostragem</i> .....	40
3.2.2 <i>Análises Físico-Químicas</i> .....	41
3.2.3 <i>Subprodutos</i> .....	42
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.3.1 <i>Caracterização Físico-Química e Potencialidade para Fins Energéticos</i> .....	43
3.3.2 <i>Subprodutos (biomateriais)</i> .....	48
3.4 CONCLUSÃO.....	51
<b>4. EFEITO DA AGITAÇÃO E DO USO DA CASCA DE ARROZ NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA.....</b>	<b>52</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	52
4.2 OBJETIVOS.....	58
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.3.1 <i>Biodigestores escala laboratorial: montagem, sistemas de aquecimento, agitação e monitoramento de metano.</i> .....	59
4.3.2 <i>Delineamento experimental, apresentação dos resultados e análise estatística para os testes em escala laboratorial</i> .....	61

4.3.3 Biodigestores escala piloto: montagem, sistemas de monitoramento de metano, aquecimento e agitação.....	63
4.3.4 Amostragem, preparação dos substratos e inóculos .....	66
4.3.5 Alimentação dos biodigestores .....	67
4.3.6 Descrição da análises físico-químicas e do monitoramento .....	67
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
4.4.1 Ensaio de biodigestão anaeróbia em escala laboratorial.....	70
4.4.2 Resultados do monitoramento do efluente: escala laboratorial.....	81
4.4.3 Resultados do monitoramento em escala piloto: parâmetros de operação, qualidade do efluente e geração de metano. ....	82
4.5 CONCLUSÃO .....	87

## **5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INOCULAÇÃO DE MICRORGANISMOS, PROVENIENTES DO RÚMEN BOVINO, EM BIODIGESTORES ANAERÓBIOS... 88**

5.1 INTRODUÇÃO.....	88
5.2 OBJETIVOS .....	90
5.3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	91
5.3.1 Amostragem .....	91
5.3.2 Condução dos experimentos de biodigestão anaeróbia .....	91
5.3.3 Capacidade de produção de biometano (Biomethane Potential Assay- BMP) .....	93
5.3.4 Atividade Metanogênica Específica (SMA) .....	94
5.3.5 Modelos cinéticos.....	95
5.3.6 Análises Físico-químicas dos inóculos e substratos.....	96
5.3.7 Análise qualitativa de bactérias degradadoras de matéria orgânica .....	97
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	99
5.4.1 Produção dos inóculos.....	99
5.4.2 Ensaio de codigestão e indicadores do processo .....	100
5.4.3 Modelos cinéticos.....	102
5.4.4 Avaliação dos lodos produzidos .....	104
5.5 CONCLUSÃO .....	108

## **6. INVESTIGAÇÃO DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA, EM ESCALA PILOTO, EM REGIME SEMICONTÍNUO ..... 109**

6.1 INTRODUÇÃO.....	109
---------------------	-----

6.2 OBJETIVOS .....	111
6.3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	112
6.3.1 Amostragem e condução dos experimentos de biodigestão anaeróbia em alimentação batelada e semicontínua. ....	112
6.3.2 Análises físico-químicas e monitoramento do processo .....	112
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	116
6.4.1 Monitoramento de biogás em regime batelada e semicontínuo .....	116
6.4.2 Resultados do monitoramento do pH e FOS/TAC .....	119
6.4.3 Monitoramento do efluente de suinocultura (E <sub>f</sub> S) e do efluente tratado (saída do biodigestor).....	121
6.4.4 Caracterização do lodo ao final do processo .....	122
6.5 CONCLUSÃO .....	125
<b>7. ANÁLISE PRELIMINAR DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E COGERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA ....</b>	<b>126</b>
7.1 INTRODUÇÃO .....	126
7.2 OBJETIVOS .....	130
7.3 METODOLOGIA .....	131
7.3.1 Contextualização e Análise de Custo do Sistema de Biodigestão Anaeróbia /Cogeração de Energia Elétrica.....	131
7.3.2 Dimensionamento e especificação para o sistema de aquecimento .....	133
7.3.3 Dimensionamento e especificação para o sistema de agitação.....	133
7.3.4 Análise da viabilidade econômica em função do Tempo de Retorno .....	135
7.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	136
7.4.1 Dimensionamento e investimento para construção de biodigestor e aquisição de motogerador .....	136
7.4.2 Sistema de aquecimento proposto: especificação e investimento.....	140
7.4.3 Sistema de agitação do efluente: especificação e investimento.....	141
7.4.4 Resultados da análise preliminar da viabilidade econômica.....	142
7.5 CONCLUSÃO .....	145
<b>8. CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>146</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>148</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A bioenergia é uma das formas mais antigas e mais simples para a utilização da biomassa e é uma das opções para minimizar as emissões de gases do efeito estufa e substituir o uso de combustíveis fósseis. Tal importância levou a bioenergia a ser incluída nas políticas de energia e clima dos países europeus (FAAIJ, 2006). Tais tendências, levaram o governo brasileiro a instituir, em 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis (Renovabio), Lei 13.576/17. A Renovabio veio como uma das ações necessária para cumprimento do Acordo de Paris, para mudanças do clima, ratificado em 2015, no qual o Brasil se comprometeu a reduzir suas emissões de carbono. Neste contexto, a Renovabio tem como objetivo reduzir estas emissões, mediante à expansão da contribuição dos biocombustíveis na matriz energética brasileira (CEBDS, 2017; BRASIL, 2017). Para cumprir as metas de descarbonização, a Renovabio instituiu o CBios (créditos de descarbonização) que deverão ser comprados pelas distribuidoras e importadoras de combustíveis a fim de que as mesmas cumpram as metas impostas pelo governo, para o aumento da comercialização dos biocombustíveis no país (BRASIL, 2017).

Tais incentivo são importantes, visto que o Brasil dispõe de uma matriz energética predominantemente não renovável: 56,5 % dos recursos energéticos são oriundos de petróleo, gás natural, carvão mineral e urânio. Os 43,5 % referentes à energia renovável se dividem principalmente em biomassas como a cana, a lenha e o carvão vegetal (Figura 1.1).

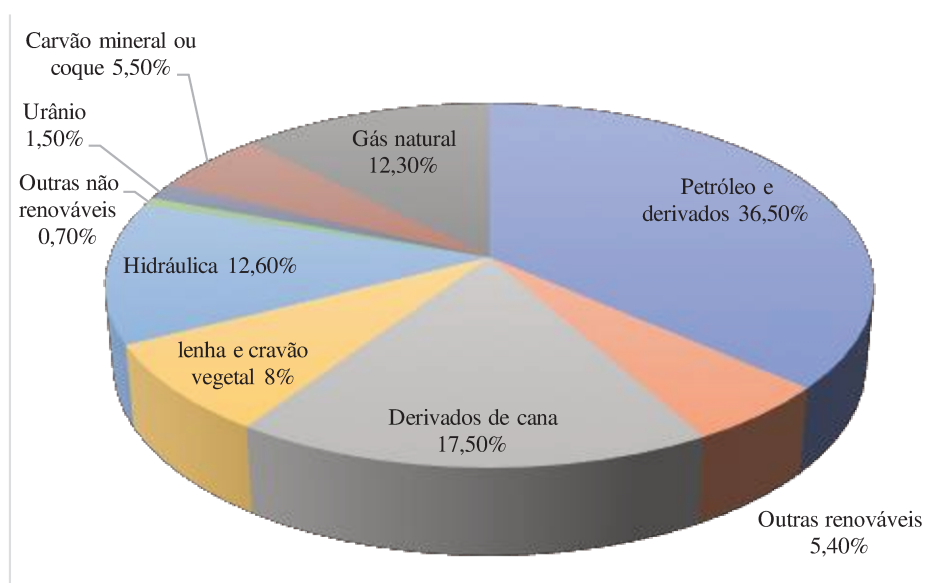


Figura 1.1: Repartição de oferta de energia no Brasil, no ano de 2015 e exemplos de fontes renováveis utilizadas. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética- EPE (2017a).

O biogás representa menos de 0,1 % da matriz energética brasileira, com um fornecimento de 126,6 MW (ANEEL, 2009; EPE, 2017a). Entretanto, o potencial brasileiro de Produção de Energia, a partir do biogás obtido da biodigestão anaeróbia dos resíduos agropecuários é estimado em 4.000 MW. Este valor teórico de energia equivale a produção de 6,3 bi m<sup>3</sup> de metano por ano (EPE, 2014), o qual seria compatível com a produção de países como Alemanha, China, Itália, os quais produzem 13,3; 15,2 e 3,5 bi m<sup>3</sup>/ano de biogás, respectivamente (EPE, 2017b).

Este grande potencial de produção de biogás, é devida à grande quantidade de resíduos agropecuários gerados no país. Estimativas apontam que, em 2017, o agronegócio contribuiu com aproximadamente 23,5 % do Produto Interno Bruto (PIB), no Brasil. Este foi o maior percentual registrado em 13 anos (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa, 2018). Entre os resíduos produzidos destacam-se o resíduos lignocelulósicos advindos de culturas de grãos como a soja, o milho e o arroz. Tais culturas são responsáveis pela geração de 94 Mt/ano de palha de soja, 101 Mt/ano de palha de milho, 14 Mt/ano de palha de arroz e 2 Mt/ano de casca de arroz (EPE, 2014). Laranja e banana são as principais culturas de frutas, sendo responsáveis pela geração de 2 Mt/ano de bagaço e 21 Mt/ano de pseudocaule, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2010; EPE, 2014).

Além dos resíduos lignocelulósicos, existe um grande potencial de geração de biogás em função dos resíduos/esterco de criação animal. A criação de suínos, aves e gado leiteiro, que acontecem predominantemente em confinamento, são realizados em áreas controlada e delimitadas e representam uma geração de 32, 82 e 126 Mt/ano de resíduos, respectivamente (FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2013; EPE, 2014).

Diante da grande disponibilidade de resíduos agropecuários, a biodigestão anaeróbia pode ser vista como uma tecnologia promissora para a produção de biogás. Entretanto, é importante entender as barreiras para a aplicação e a difusão da mesma no nosso país, os quais resultam na baixa representação do biogás na matriz energética brasileira.

Entre os fatores que podem estar contribuindo para dificultar a difusão da biodigestão anaeróbia, pode-se citar a complexidade do processo. A aparente simplicidade dos equipamentos para biodigestão e a ampla aplicabilidade em termos de diferentes tipos de efluente/resíduos, escondem a complexidade da biodigestão anaeróbia, em função do equilíbrio existente entre os microrganismos e a dependência à diversas variáveis do processo (pH, alcalinidade, temperatura, carga orgânica aplicada, tempo de residência, tipos de

substratos, tipo de agitação do sistema, entre outros) (CUADROS et al., 2011; MATA-ALVAREZ et al., 2014; YADVIKA et al., 2004).

Outro fator que pode dificultar a viabilidade da participação do biogás na matriz energética é o déficit da cadeia de distribuição e comercialização do biogás (EPE, 2017b) ou mesmo, a carência de tecnologias adequadas à produção de energia elétrica, principalmente, quando direcionado à produção em pequena escala. Tem-se como exemplo, a dificuldade em se obter, no mercado brasileiro, motogeradores para baixas potências instaladas (em torno de 5 kW).

Soma-se a estas dificuldades apresentadas, a necessidade de estudos técnicos e econômicos, para a utilização do processo de biodigestão anaeróbia adequada à realidade regional, em função das especificidades da produção agrícola e da criação animal em cada região do Brasil. (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013; EPE, 2017b). Neste sentido, um exemplo é o crescente interesse pelo uso de resíduos lignocelulósicos (folhas, hastes e palhas de plantas) para a produção de biogás (CUETOS *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015). A biomassa proveniente destes resíduos é formada, em grande parte, por celulose, hemicelulose e lignina. Mas, o teor destes componentes é muito variável entre os resíduos e acabam demandando tecnologias diferenciadas entre eles, para que a biodegradação anaeróbia seja eficiente (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; ZHENG et al., 2014).

Por fim, é importante ressaltar que, o potencial brasileiro de Produção de Energia a partir do biogás (4.000MW), o qual foi estimado pela biodigestão anaeróbia dos resíduos agropecuários é apenas uma parte da análise de viabilidade econômica de implantação deste processo. Ainda são necessários estudos técnicos e econômicos que considerem o balanço energético (consumo x geração de energia elétrica), a destinação de subprodutos e a disposição adequada dos resíduos gerados na biodigestão anaeróbia. Os aspectos econômicos do processo, vinculados à apresentação de soluções técnicas são um dos principais entraves na viabilidade da entrada do biogás na matriz energética nacional (EPE, 2017b) podendo desmotivar a implantação da biodigestão anaeróbia.

### **1.1.Objetivos do Trabalho**

Diante deste cenário de potencial de produção de biogás a partir de resíduos agropecuários brasileiros e dos desafios apontados para a difusão da biodigestão anaeróbia, em especial quando aplicada a processos de pequeno porte, o propósito desta Tese foi investigar o processo de biodigestão anaeróbia, como ferramenta para a valorização do efluente de suinocultura e da casca de arroz, bem como buscar a consolidação de

metodologias e técnicas acessíveis e de fácil reprodutibilidade, as quais almejam um melhor desempenho dos biodigestores anaeróbios. Buscou-se, neste sentido, o delineamento de alternativas tecnológicas para a implantação de uma unidade de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica, direcionada ao atendimento de demandas energéticas de suinoculturas e/ou propriedades rurais de pequeno porte.

Para o delineamento destas alternativas tecnológicas, este trabalho foi estruturado considerando os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização e escolha dos resíduos agropecuários apropriados para o uso no sistema de digestão anaeróbia;
- Avaliação da influência dos parâmetros operacionais “temperatura” e “agitação” no desempenho de geração de metano;
- Avaliação da influência da adição do resíduo lignocelulósico, casca de arroz, no desempenho da biodigestão anaeróbia;
- Avaliação da reprodutibilidade dos resultados obtidos em escala laboratorial, nos biodigestores em escala piloto;
- Busca de estratégias para melhorar o desempenho de biodigestores que utilizam resíduos lignocelulósicos como cosubstratos: investigação de inóculos e comparação entre os regimes de operação em batelada e semicontínuo;
- Realização de pesquisa de mercado e de busca por tecnologias acessíveis, as quais podem viabilizar economicamente o sistema de biodigestão anaeróbia em conjunto com um sistema para geração de energia elétrica.

## **1.2.Organização da Tese**

A fim de se atender aos objetivos estabelecidos, este trabalho foi estruturado nos seguintes Capítulos:

### **Capítulo 1: INTRODUÇÃO**

Foi apresentado um panorama das fontes de produção de energia no Brasil e o potencial existente para uso de resíduos agropecuários. Também foi destacada a importância do uso da biodigestão anaeróbia, bem como alguns fatores que dificultam a difusão deste processo e a consolidação do biogás na matriz energética brasileira. Em seguida foram apresentados o Objetivo Geral e os Objetivos Específicos.

### **Capítulo 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo foram apresentados conceitos básicos necessários à compreensão dos demais capítulos, como por exemplo, os princípios da biodigestão anaeróbia, os principais

fatores que influenciam este processo, alguns tipos de biorreatores anaeróbios utilizados para resíduos agropecuários e as características químicas dos resíduos agropecuários, os quais podem ser utilizados como biomassa no processo de biodigestão anaeróbia

### Capítulo 3: CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS PARA FINS ENERGÉTICOS E PRODUÇÃO DE BIOMATERIAIS

Este capítulo descreve a caracterização físico-química dos resíduos agropecuários, casca de arroz, pseudocaule de banana e efluente de suinocultura com o objetivo de investigar o potencial de uso dos mesmos para a produção de energia e biomateriais.

### Capítulo 4: EFEITO DA AGITAÇÃO E DO USO DA CASCA DE ARROZ NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA

Foi avaliada a influência do sistema de agitação, nas temperaturas mesofílica (35 °C) e termofílica (50 °C), no desempenho de biodigestores de bancada, os quais operaram com efluente de suinocultura associado à casca de arroz. Os resultados foram avaliados em função da geração de metano e das condições do meio reacional em biodigestores operando com e sem agitação. Entre as condições do meio reacional investigados estão o pH, a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP), a quantidade de matéria orgânica solúvel e total, por meio da análise da Demanda Química de Oxigênio e a quantidade/qualidade de sólidos, por meio das análises de sólidos totais e sólidos voláteis. A partir dos resultados obtidos em escala laboratorial, os testes a 35 °C foram executados em escala piloto, para avaliar a reprodutibilidade da influência da agitação em escalas maiores.

### Capítulo 5: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INOCULAÇÃO DE MICRORGANISMOS, PROVENIENTES DO RÚMEN BOVINO, EM BIODIGESTORES ANAERÓBIOS

Neste capítulo foi avaliada a influência da inoculação de lodos provenientes da biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura e da mistura deste efluente com bolo ruminal e excrementos bovinos. O desempenho dos biodigestores frente aos diferentes inóculos foi avaliada em função do metano produzido. Os lodos utilizados foram avaliados em função da Atividade Metanogênica Específica (AME), da quantidade de Unidade Formadoras de Colônias (UFC) presentes nos mesmos e da capacidade de melhorar o *start-up* de biodigestores.

### Capítulo 6: INVESTIGAÇÃO DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA, EM ESCALA PILOTO, EM REGIME SEMICONTÍNUO



Neste capítulo foi realizado um estudo de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz em regime semicontínuo, para comparar o desempenho do mesmo, ao processo por alimentação batelada.

#### Capítulo 7: ANÁLISE PRELIMINAR DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E COGERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Este capítulo apresentou um estudo de viabilidade econômica do sistema de biodigestão anaeróbia em conjunto com um sistema para geração de energia elétrica, para atendimento às demandas de uma suinocultura de pequeno porte ou de uma pequena propriedade rural. Este estudo foi realizado a partir do dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia em função de faixas de consumo mensal de energia. Além disso, este estudo contemplou melhorias em biodigestores de baixo custo, mediante a contemplação de um sistema de aquecimento e controle de temperatura, bem como um sistema para recirculação e agitação do efluente.

#### Capítulo 8: CONCLUSÕES FINAIS,

Nas Conclusões Finais, foram sumarizados os resultados mais relevantes do trabalho e apresentadas as perspectivas de trabalhos futuros.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo desta Fundamentação Teórica é fornecer ao leitor conceitos básicos necessários à compreensão dos demais capítulos, como por exemplo, os princípios da biodigestão anaeróbia, os principais fatores que influenciam este processo, alguns tipos de biorreatores anaeróbios utilizados para resíduos agropecuários e as características químicas dos resíduos agropecuários, os quais podem ser utilizados como biomassa no processo de biodigestão anaeróbia.

### 2.1 Biodigestão Anaeróbia

Os microrganismos são hábeis para utilizar substratos orgânicos e inorgânicos em suas atividades metabólicas e produzir um gás rico em metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), conhecido como biogás. Este é um processo natural que vem gerando grande interesse à sociedade nos últimos tempos, principalmente na aplicação em tratamento de efluentes e conseqüentemente na produção de energia via a utilização do biogás (ARSHADI; SELLSTEDT, 2008).

O biogás pode ser obtido pelo processo de tratamento de efluentes/resíduos denominado biodigestão anaeróbia. Este processo consiste da biodegradação da matéria orgânica por microrganismos, na ausência de oxigênio. Em termos de produtos gerados na degradação da matéria orgânica, a biodigestão anaeróbia produz o biogás, um resíduo sólido tipo composto (lodo) e um biofertilizante (efluente tratado) (BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007). O biogás é composto em grande parte por metano e dióxido de carbono e também por uma pequena porção de sulfeto de hidrogênio. O teor de metano pode variar entre 55 a 70 % por volume e o dióxido de carbono de 30 a 45 % por volume. A quantidade e a qualidade do biogás, por exemplo, o poder calorífico, dependem da tecnologia empregada na digestão e dos substratos utilizados, os quais irão variar a concentração de metano do mesmo (EPE, 2014).

Comparado ao processo de tratamento de efluentes aeróbios, aqueles os quais a biodegradação acontece na presença de oxigênio, a biodigestão anaeróbia possui como vantagem uma menor produção de lodo e a capacidade de tratar efluentes com alta concentração de matéria orgânica. Entretanto, comparado ao processo aeróbio, ela é mais lenta e demanda reatores de maior volume (BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007).

Em ambos os processos, anaeróbios ou aeróbios, os microrganismos são elementos fundamentais na degradação da matéria orgânica. Em relação ao metabolismo anaeróbio, a

degradação da matéria orgânica é realizada em diversas etapas distintas e por diferentes microrganismos. A conversão anaeróbia da matéria orgânica em biogás pode ser representada, de forma simplificada, em quatro principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (KOTHARI *et al.*, 2014), conforme apresentado na Figura 2.1.

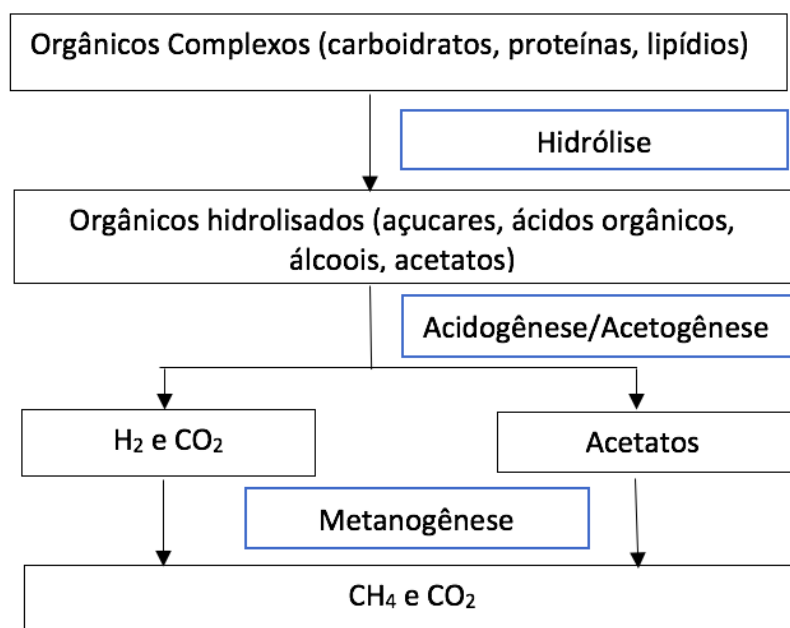


Figura 2.1: Representação das quatro principais etapas da conversão anaeróbia da matéria orgânica em biogás.

A primeira etapa consiste da hidrólise de compostos orgânicos complexos, tais como carboidratos, gorduras e proteínas, para obter compostos orgânicos mais simples e mais solúveis, tais como os aminoácidos e açúcares. Na segunda etapa, chamada acidogênese, grupos de microrganismos fermentativos produzem ácidos orgânicos, como o ácido acético e ácidos graxos de cadeia curta, álcoois e cetonas. Na terceira etapa, denominada acetogênese, compostos intermediários, formados na acidogênese, como os butiratos e propionatos são oxidados a acetatos, gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), os quais são substratos apropriados aos microrganismos metanogênicos. Finalmente, o ácido acético, o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, são convertidos em uma mistura de dióxido de carbono e metano (biogás), por microrganismos metanogênicos (classificados dentro do domínio *Archaea*). A via de produção de metano, que utiliza acetatos, é realizada por arqueias metanogênicas acetoclásticas. A via de produção de metano, a partir do hidrogênio e ácido carbônico, é realizada por arqueias metanogênicas hidrogenotróficas. Quando existe a presença de sulfatos

no meio é possível que aconteça a formação de ácido sulfídrico, em uma etapa denominada sulfetogênese (CHERNICHARO, 2007; KOTHARI *et al.*, 2014).

Existe uma grande interação entre os microrganismos do final e do início de cadeia de produção do biogás, bem como a colaboração dos mesmos em algumas das etapas da biodegradação. Dois exemplos são a dependência do equilíbrio entre bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas para que não aconteça o acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator e a presença simultânea de arqueias consumidoras de hidrogênio (Metanogênicas hidrogenotróficas) e consumidoras de acetato (Metanogênicas acetoclásticas) na realização da metanogênese (ARSHADIA; SELSTEDT, 2008; CHERNICHARO, 2007).

A produção de biogás é, portanto, realizada por um consórcio de microrganismos e como qualquer tipo de processo biológico, depende de fatores ambientais tais como pH, temperatura, acidez/alcalinidade, concentração de nutrientes e concentração de substâncias tóxicas do meio. Os microrganismos só irão agir na matéria orgânica e formar os produtos de interesse se as condições ambientais forem favoráveis. Estas são algumas limitações nos processos aeróbios, que somadas ao tempo de residência, às condições de mistura e ao tipo de matéria-prima utilizadas, irão influenciar na produção e na qualidade do biogás. Estes fatores merecem atenção no dimensionamento e operação de um biodigestor e serão apresentados brevemente na próxima seção (YADVIKA *et al.*, 2004, BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007).

## 2.2 Fatores operacionais no processo de Biodigestão Anaeróbia

### Temperatura

Três aspectos podem ilustrar a importância do monitoramento e controle da temperatura no processo de digestão anaeróbia:

- 1) os microrganismos não possuem meios de regular a temperatura no interior da célula e dependem, portanto, da temperatura do ambiente externo;
- 2) os microrganismos anaeróbios são muito susceptíveis a mudanças bruscas de temperatura, sendo necessária a manutenção de uma temperatura uniforme dentro do reator (limite usual de variação de 2 °C ao dia),
- 3) a produção de metano pode acontecer em uma ampla faixa de temperatura, porém existem faixas operacionais mais apropriadas ao crescimento microbiano e produção do biogás, conforme valores apresentados por Chernicharo (2007):

- Faixa mesofílica: entre 20 e 40 °C, com uma faixa ótima de 30 a 35 °C e
- Faixa termofílica: entre 45 e 70 °C com uma faixa ótima de 50 a 55 °C.

Além da influência direta no crescimento bacteriano, a temperatura influencia na difusão do substrato, na dissociação de compostos e no equilíbrio das reações químicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007).

#### Nutrientes

Carbono, nitrogênio e fósforo são os nutrientes mais requeridos no controle de processos anaeróbios. Proporções numéricas podem ser encontradas na literatura, como referências de uma possível demanda de nitrogênio e fósforo de acordo com a característica do efluente. Sant'Anna Jr (2010) sugere uma proporção mássica baseada no valor da Demanda Química de Oxigênio: DQO/N/P= 250/5/1. Valores baseados em teores da razão mássica C/N estão em torno de 20 a 30. Uma alta razão C/N pode acarretar em um consumo rápido do nitrogênio e uma baixa produção de biogás. Valores mais baixos desta razão podem provocar o acúmulo de amônia e o aumento do pH do meio (KOTHARI *et al.*, 2014).

Outras substâncias químicas também devem ser consideradas nas necessidades nutricionais dos microrganismos, tais como: enxofre, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12. Entretanto, a complexidade dos processos anaeróbios, a variação das características do efluente e as diferentes condições operacionais utilizadas, dificultam o estabelecimento de valores numéricos para os micronutrientes (SANT'ANNA Jr, 2010; CHERNICHARO, 2007).

#### Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os microrganismos produtores de metano podem se desenvolver em uma faixa de pH entre 6,0 e 8,0, embora possuam um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4. As bactérias acetogênicas possuem crescimento ótimo em um pH próximo de 6,0, podendo ocorrer entre 4,0 a 6,5. Apesar da diferença de pH ótimo para as etapas da digestão anaeróbia, em geral, ele é controlado de forma a evitar a inibição da metanogênese. Desta forma, o processo deve ser controlado para operar em uma faixa de pH entre 6,5 e 8,0, visto que valores abaixo ou acima destes limites podem inibir completamente a produção de metano (SANT'ANNA Jr, 2010; CHERNICHARO, 2007).

A variação de pH em um reator anaeróbio acontece principalmente devido à produção de ácidos orgânicos e à presença de CO<sub>2</sub> no meio. Ambos fatores estão relacionados à capacidade de tamponamento e serão discutidos na abordagem de alcalinidade do meio.

#### Alcalinidade

Para um sistema de biodigestão anaeróbia, a alcalinidade pode ser interpretada como a capacidade do sistema em neutralizar os ácidos orgânicos formados no processo, bem como evitar alterações bruscas do pH quando houver acúmulo destes ácidos. Esta ação de tamponamento, que ocorre na faixa de pH 6,0 a 7,5 e em torno do pH 4,5 é muito dependente da concentração de dióxido de carbono e dos ácidos orgânicos, respectivamente. Quando operado em situações de sobrecarga de matéria orgânica, o reator pode sofrer diminuição do pH, diminuindo conseqüentemente a eficiência do processo. O monitoramento do pH pode ser ineficaz para o controle rápido do processo, visto que pequenos abaixamentos do seu valor podem implicar em alto consumo da alcalinidade e na destruição da capacidade de tamponamento. Portanto, a alcalinidade é considerada um indicador mais eficiente no monitoramento dos processos anaeróbios (SANT'ANNA Jr, 2010; CHERNICHARO, 2007).

Para a biodigestão anaeróbia Ripley *et al.* (1986) sugerem uma metodologia de simples desempenho e de baixo custo para controlar a alcalinidade, o impacto dos ácidos orgânicos no biodigestor e indicar a estabilidade do processo. Segundo os autores a relação entre alcalinidade parcial (AP), fornecida pelo bicarbonato em uma titulação até pH 5,75 e a alcalinidade intermediária (AI), fornecida pelos ácidos orgânicos em uma titulação até pH 4,3, deve ser inferior a 0,3. Esta relação garante uma digestão bem sucedida para um biodigestor operando em regime permanente (RIPLEY *et al.*, 1986).

Métodos semelhantes podem ser encontrados na literatura, como a relação FOS/TAC (Flüchtige Organische Säuren/ Totales Anorganisches Carbonat). O primeiro termo (FOS) representa o acúmulo de ácidos voláteis e o segundo termo representa a medida do tamponamento em função da alcalinidade bicarbonato (DROSG, 2013). O FOS/TAC vem sendo utilizado de forma eficiente para controlar processos de biodigestão anaeróbia de resíduos agropecuários, como efluente de suinocultura e biomassa lignocelulósica (CÓRDOBA; FERNÁNDEZ; SANTALLA, 2016; MEZES *et al.*, 2011; WALL *et al.*, 2015). Lossie e Pütz (2011) apresentam regras práticas para interpretação do FOS/TAC e as ações que devem ser realizada na alimentação do processo (Tabela 2.1), a fim de manter a estabilidade do mesmo (LOSSIE; PÜTZ, 2011).

Tabela 2.1: Interpretação do FOS/TAC e ações para manter a estabilidade do processo

FOS/TAC	Situação	Ações Indicadas
>0,6	Alimentação Muito Excessiva	Parar de adicionar biomassa
0,5-0,6	Alimentação Excessiva	Adicionar menos biomassa
0,4-0,5	Planta operando com sobrecarga	Monitorar a planta com muita frequência
0,3-0,4	Alimentação Ideal	Manter a adição de biomassa constante
0,2-0,3	Alimentação Mínima Ideal	Aumentar gradualmente a adição de biomassa
<0,2	Baixa Alimentação	Aumentar rapidamente a adição de biomassa

### Substâncias Tóxicas

A toxicidade de substâncias químicas nos biodigestores anaeróbios é muito dependente da concentração, da espécie química como ela se apresenta e de fatores externos, tais como a temperatura e o pH do meio. Como exemplo, o nitrogênio amoniacal pode se apresentar nas formas ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) e não ionizada ( $\text{NH}_3$ ), dependendo do pH, e possuir níveis de toxicidade diferentes devido à forma como está presente no meio. Em geral, a forma não ionizada (amônia livre) é considerada a mais tóxica. Também, alguns cátions, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  podem exibir ação estimulante em concentrações entre 100 a 200  $\text{mg L}^{-1}$ , porém em concentrações mais elevadas, acima de 8000  $\text{mg L}^{-1}$ , a ação passa a ser fortemente inibidora. O sulfeto, produzido na sulfetogênese, também é um inibidor potencial, principalmente em pH próximo a 7, quando 50% do sulfeto está disponível na forma não dissociada,  $\text{H}_2\text{S}$ , que é considerada a mais tóxica (SANT'ANNA Jr, 2010; CHERNICHARO, 2007).

### Tempo de residência

O tempo de residência indica o tempo médio de permanência do efluente no interior do biodigestor. No processo de biodigestão anaeróbia, esta permanência deve acontecer em torno de 30 a 50 dias para garantir a eficiência no tratamento do efluente e uma boa geração de gás metano. Estes altos valores levam à necessidade de reatores de grandes volumes, o que pode ser um complicador ao implementar a biodigestão anaeróbia. Alguns fatores, como o controle da temperatura, a utilização de sistema de mistura e a utilização de leito (material suporte) para imobilizar os microrganismos são fatores importantes para minimizar o tempo de residência e merecem atenção especial no projeto e desenvolvimento dos reatores (YADVIKA *et al.*, 2004).

### Agitação

A ausência de agitação pode formar zonas estratificadas dentro do biodigestor: espuma no topo, lodo no fundo e uma camada fina de líquido entre estas duas zonas. Os

microrganismos metanogênicos estão presentes em maior quantidade no lodo e uma pequena quantidade na camada líquida intermediária. As espumas são ricas em ácidos orgânicos e podem causar problemas, tais como diminuir o volume efetivo do reator, provocar corrosão no topo do reator ou nas tubulações e ainda dificultar o fluxo do gás gerado. Desta forma, a mistura apropriada no biodigestor se torna importante visto que melhora o processo de biodigestão anaeróbia, facilitando o contato entre microrganismos e o efluente e ainda diminuindo os efeitos negativos da formação das espumas ácidas (BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007).

Segundo Yadvika *et al.* (2004) algumas técnicas comuns para promover a agitação são o uso de pistões, raspadores, reciclo do gás gerado ou do lodo. Ainda, segundo os autores, a alimentação diária do reator em detrimento da alimentação periódica, fornece a agitação necessária ao processo.

### 2.3 Reatores aplicados à Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Agropecuários

Os biodigestores mais comuns, em atividades agropecuárias são: o tipo Canadense, o tipo Indiano e o tipo Chinês. Em geral, eles podem ser considerados de baixo nível tecnológico e adequados à aplicação para resíduos rurais. Desta forma, possuem como vantagem o baixo custo e a facilidade de construção e operação. Entretanto, não possuem controle de variáveis operacionais, tais como temperatura e pH e devem ser operados com teor de sólidos em torno de 6 a 8 % m/v (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). O biodigestor modelo Canadense (Figura 2.2) é o mais utilizado no Brasil. Ele é um modelo tipo horizontal, que apresenta uma caixa de carga em alvenaria e uma cúpula inflável, feita de uma manta plástica maleável (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2016).



Figura 2.2: Exemplo de um biodigestor tipo Canadense (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).



Os biodigestores Indiano e Chinês são feitos enterrados ao solo. A grande diferença entre eles é que a cúpula do biodigestor indiano é feita por um gasômetro móvel, que se movimenta para cima e para baixo de acordo com a maior ou menor produção de biogás (Figura 2.3). O modelo chinês apresenta uma cúpula fixa e por isso trabalha à pressão variável, o que pode ser um risco devido à produção de biogás (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

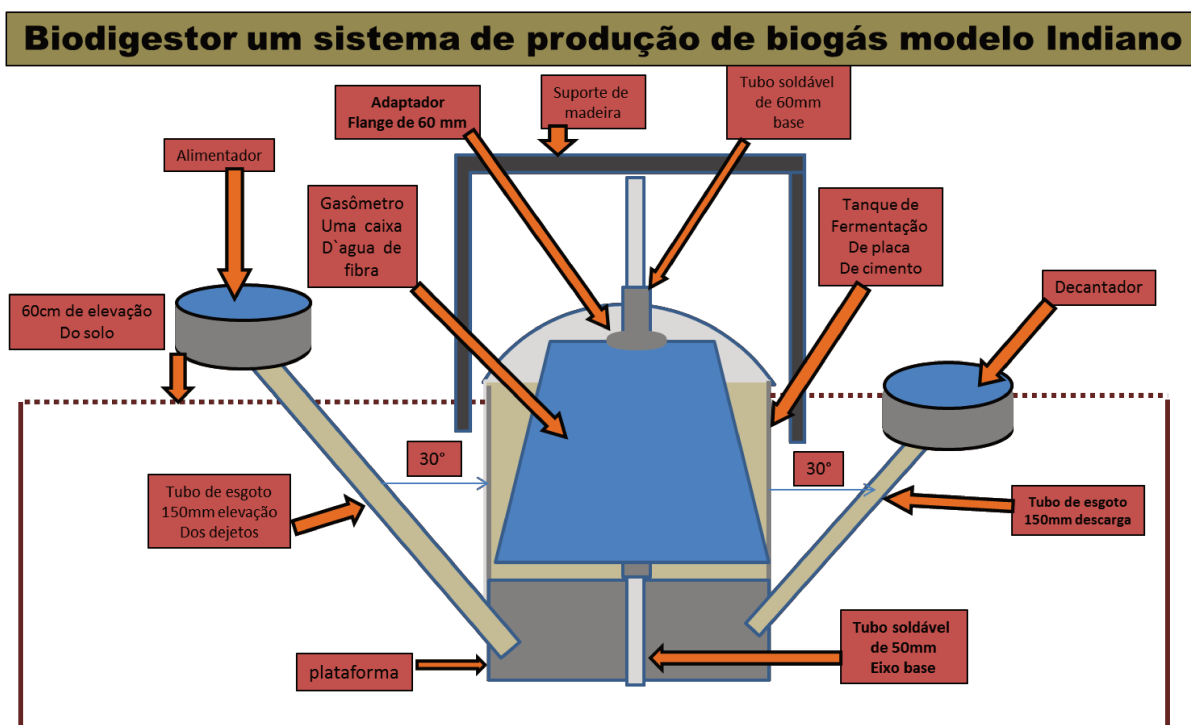


Figura 2.3: Biodigestor tipo modelo indiano (OLIVEIRA, 2012).

#### 2.4 Resíduos Agropecuários para a Biodigestão Anaeróbia

Tradicionalmente, os resíduos de origem animal (estrupe), em especial aqueles provenientes da criação de suínos ou de gado leiteiro, vêm sendo utilizados como substratos na digestão anaeróbia (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014). Segundo os autores, mais de 50% das publicações sobre digestão anaeróbia, entre os anos de 2010 e 2013, se referem ao uso de estrumes animais.

Em geral, os estrumes são compostos, em grande parte, por carboidratos, proteínas, lipídios e lignina (Figura 2.4). Entretanto, a capacidade de geração de metano é muito dependente do tipo de criação, da linhagem, idade e tipo de alimentação, os quais irão influenciar na composição do estrume (MØLLER; SOMMER; AHRING, 2004).

Os estrumes animais são considerados muito adequados ao processo de biodigestão anaeróbia, face à alta biodegradabilidade, disponibilidade e concentração de nutrientes, tais

como o nitrogênio. O nitrogênio é um nutriente essencial para a manutenção da biomassa anaeróbia, representada pela composição  $C_5H_7NO_2$ . Ele é fornecido na forma de íon amônio, pela conversão de substâncias orgânicas complexas em substâncias orgânicas solúveis, representadas pela glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), conforme ( 2.1 (HUSAIN, 1998).



Entretanto, apesar dos benefícios apresentados pela presença do nitrogênio, altos teores do mesmo, podem inibir a biodigestão anaeróbia em função da toxicidade da amônia. Neste contexto, a codigestão com resíduos lignocelulósicos de produção agrícola, os quais são ricos em carbono, tem se tornado umas das opções mais investigadas, para minimizar os efeitos negativo devido ao excesso de nitrogênio presente nos estrumes (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014). A biomassa proveniente destes resíduos agrícolas é formada em grande parte por celulose, hemicelulose e lignina, além de uma pequena porção de outros componentes como pectinas, polissacarídeos solúveis, proteínas, clorofila e sais inorgânicos (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012).

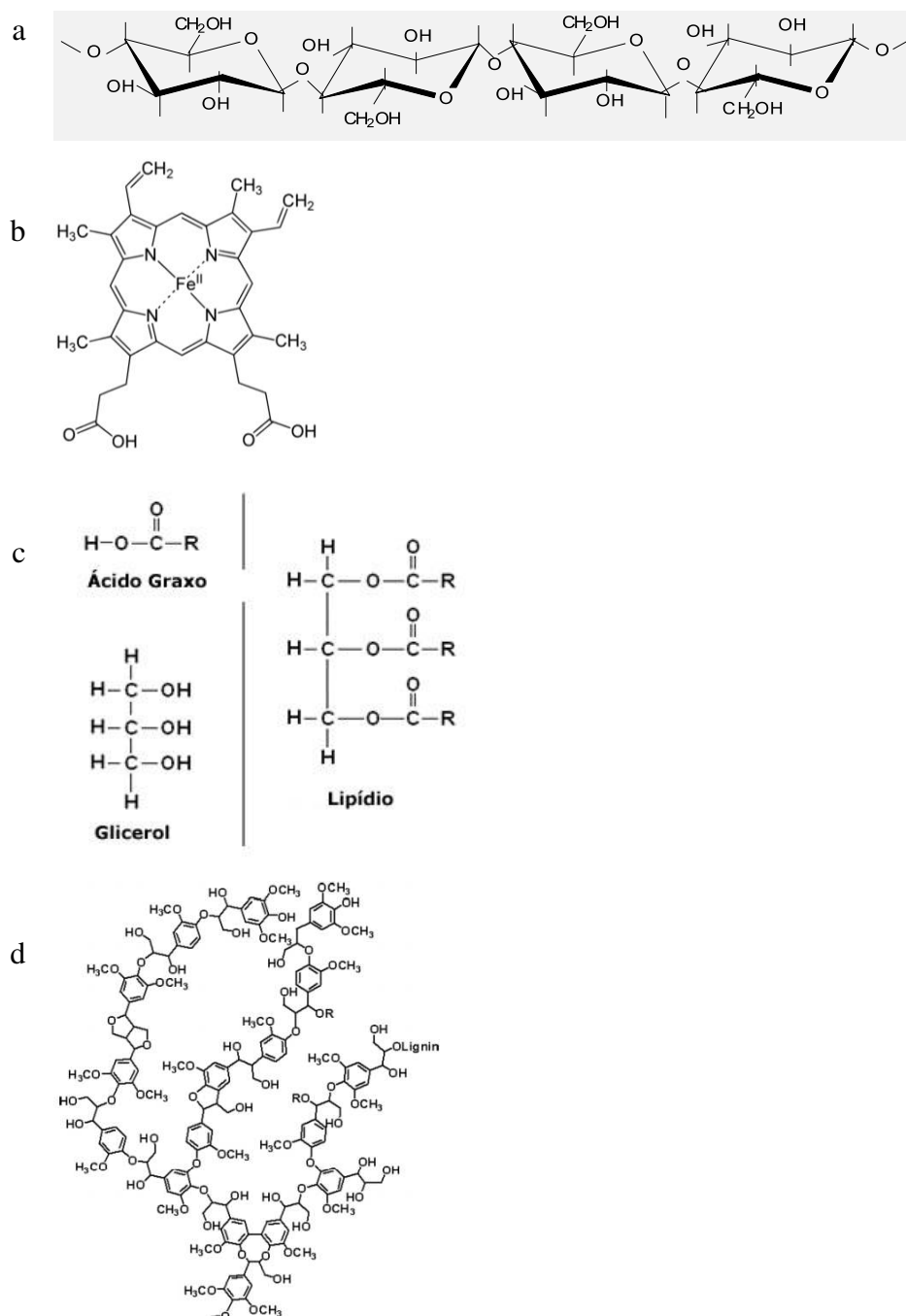


Figura 2.4: a) Representação da cadeia de celulose, como exemplo de um carboidrato; b) estrutura química da hemoglobina; como exemplo de proteína; c) representação de um lipídio e suas unidades formadoras e d) representação de uma macromolécula de lignina.

A celulose, a hemicelulose e a lignina são polímeros estruturais formadores das paredes celulares. A composição e o teor destes polímeros irão depender da espécie, bem como da idade e estágio de crescimento da biomassa (PÉREZ *et al.*, 2002). Cada célula da planta tem uma parede responsável por conferir às mesmas o tamanho, a forma, a resistência mecânica, a proteção biológica, entre outras funções (BUCKERIDGE; DANTAS; DE SOUZA, 2014). As paredes celulares podem ser primárias ou secundárias, sendo que as

paredes secundárias são derivadas das paredes primárias mediante estiramento e inclusão da lignina (BIDLACK; MALONE; BENSON, 1992). A Figura 2.5 apresenta um esquema da formação da parede celular secundária e da organização entre seus principais componentes. A celulose é um polímero linear de  $\beta$ -glicose e corresponde de 40 a 50 % da biomassa. Na celulose, as unidades de  $\beta$ -glicose se ligam lado a lado, formando longas cadeias lineares, estabilizadas por ligações de hidrogênio (inter e intramolecular) e interações de van der Waals. As longas cadeias proporcionam a formação de uma estrutura fibrosa e resistente, denominadas microfibrilas (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; FRANCISCO JUNIOR, 2008). A hemicelulose, que corresponde entre 25-30 % da biomassa, é um polímero ramificado formado principalmente por diferentes açúcares, entre eles a glicose, a manose e a galactose. Comparada à celulose, a hemicelulose é facilmente hidrolisada nos seus monômeros constituintes, em função da presença das cadeias laterais em sua estrutura (TURLEY, 2008; PÉREZ *et al.*, 2002). A hemicelulose se liga à superfície da microfibrila de celulose, formando o domínio celulose-hemicelulose da parede celular (BUCKERIDGE; DANTAS; DE SOUZA, 2014). A lignina é uma molécula polifenólica complexa, altamente aromática, com uma estrutura complexa e reticulada. A função da lignina é fornecer suporte estrutural, resistência química e biológica às plantas (TURLEY, 2008; PÉREZ *et al.*, 2002). A partir a Figura 2.5, observa-se que, na parede celular secundária, as microfibrilas de celulose se apresentam conectadas às cadeias de hemicelulose e parecem incorporadas nas cadeias de lignina circundante (BIDLACK; MALONE; BENSON, 1992).

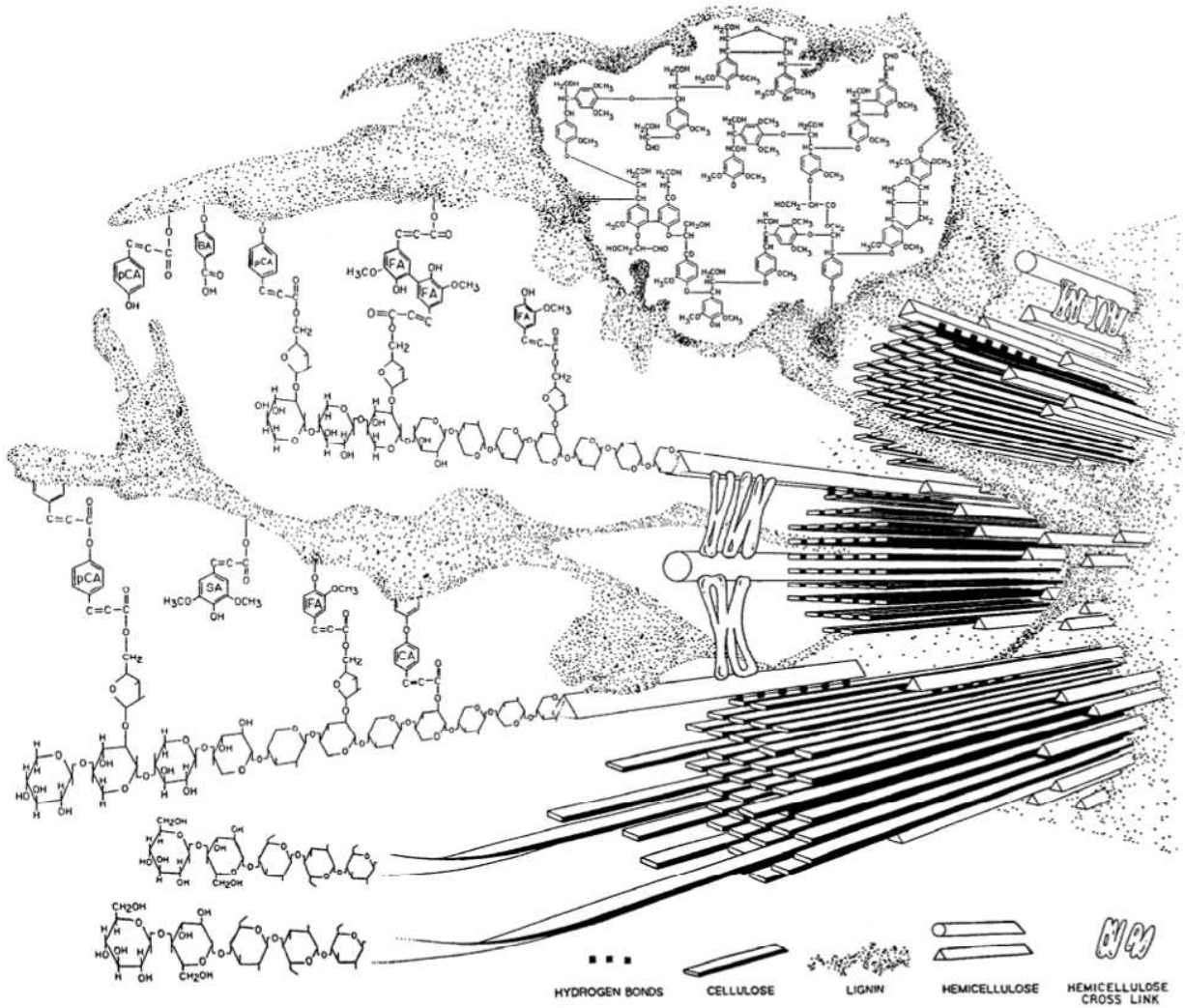


Figura 2.5: Esquema da organização dos principais constituintes da parede celular: celulose, hemicelulose e lignina (BIDLACK; MALONE; BENSON, 1992). Os componentes estão organizados de forma que as microfibrilas de celulose e as cadeias de hemicelulose estão embebidas em lignina.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS PARA FINS ENERGÉTICOS E PRODUÇÃO DE MATERIAIS

#### 3.1 Introdução

O Brasil ocupa uma posição proeminente no agronegócio mundial, produzindo mais de 300 produtos para consumo interno e exportando para mais de 200 países. Em 2013, as exportações incluindo principalmente café, açúcar/álcool, carne e soja alcançaram mais de 100 bilhões de dólares (INFORMA ECONOMICS FNP, 2015). As produções de carne suína, de banana e de arroz também devem ser destacadas no agronegócio brasileiro. Desde 2001, o Brasil ocupa a quarta posição na produção de carne suína, com aproximadamente 10 milhões de toneladas por ano (DIAS, 2011). O clima e o solo brasileiro são muito favoráveis à produção de banana em todo território nacional, sendo o Brasil o quinto maior produtor mundial e responsável por 7 % de toda a produção existente (em torno de 7 milhões de toneladas). O Brasil também ocupa a nona posição na produção mundial de arroz, sendo o maior produtor da América Latina. Em 2015, a produção de arroz alcançou 12 milhões de toneladas e, na última década, teve 20 % de aumento na produtividade (INFORMA ECONOMICS FNP, 2015).

A importância e o crescimento destas atividades contribuem para o aumento da geração de resíduos agrícolas, os quais devem ser utilizados de forma mais eficiente, a fim de minimizar os impactos ambientais. Estima-se que uma tonelada de casca de arroz seja gerada por cada 4 toneladas de arroz colhido e 3 toneladas de pseudocaule de bananeira são gerados para cada 1 tonelada de banana produzida. Esses resíduos são tradicionalmente deixados no solo de plantação como fertilizante orgânico, embora este uso não lhes agregue valor (RAMBO, MAGALE K D *et al.*, 2011). Além disso, a produção brasileira de suínos tem sido realizada principalmente em confinamento, que tem a desvantagem de gerar uma grande quantidade de resíduos e consumir uma grande quantidade de água, em um pequeno espaço (SOUZA, C. F. *et al.*, 2009).

Em função da grande quantidade produzida, a casca de arroz, o pseudocaule de bananeira e o efluente de suinocultura são resíduos potenciais para serem utilizados como matéria-prima em biorrefinarias. Este é um conceito análogo a uma refinaria de petróleo, que utiliza da biomassa (matéria-prima renovável) para produzir produtos e energia mediante a integração de processos de conversão e operações unitárias (CHERUBINI, 2010). Neste contexto os resíduos agropecuários vêm sendo investigados para a produção de energia e

materiais. Para a produção de energia/combustíveis destacam-se a combustão, a pirólise rápida e a biodigestão anaeróbia (GUERRERO *et al.*, 2016; GUIMARÃES *et al.*, 2009; KAMDEM *et al.*, 2016; SOLTANI *et al.*, 2015; ZHANG; CHEN; XIONG, 2017).

Os processos de combustão de biomassa consistem em uma série de reações químicas, em que a biomassa é queimada em condições específicas (alta temperatura, forte turbulência e tempo de residência suficiente à reação) gerando principalmente dióxido de carbono (eventualmente monóxido de carbono) e vapor de água. A composição química e a análise proximal influenciam diretamente as propriedades térmicas (como o poder calorífico) e são parâmetros importantes para avaliar a adequação da biomassa para o uso direto na combustão (GARCÍA *et al.*, 2012, 2014).

A pirólise rápida é uma tecnologia termoquímica emergente para a produção de um combustível líquido. Neste processo, a biomassa se decompõe muito rapidamente, na ausência de oxigênio, a temperaturas na faixa de 300 a 500 °C, para gerar principalmente vapores e aerossóis e alguns carvões e gases. Após o arrefecimento e a condensação, é formado um líquido homogêneo, marrom escuro, cujo poder calorífico é cerca de metade de um óleo combustível convencional (17 MJ/kg). Praticamente, qualquer tipo de biomassa pode ser considerada para a pirólise rápida e o rendimento líquido depende especialmente do teor de umidade e de cinzas. É obtido um alto rendimento de líquido para alimentações de biomassa com baixo teor de cinzas e o teor de umidade inferior a 10 % (BRIDGWATER, 2012).

A biodigestão anaeróbia é um tratamento biológico realizado por microrganismos anaeróbicos para estabilizar a matéria orgânica ao produzir biogás. Tradicionalmente, os estrumes animais são os mais utilizados como substrato principal neste processo, embora não sejam os mais eficientes devido à deficiência de carbono (C) e ao alto teor de nitrogênio (N) (WU *et al.*, 2010). Além da relação C/N, o material sólido seco (ou o teor de umidade) também é importante quando se considera o uso de cosubstratos. A quantidade de biomassa adicionada ao biodigestor deve ser calculada para evitar comprometer a qualidade do processo. Em geral, o estrume animal e o lodo de esgoto são tratados através de biodigestão anaeróbia úmida, que consiste em uma matéria-prima orgânica com conteúdo sólido abaixo de 15 % em massa (KOTHARI *et al.*, 2014).

Outra aplicação promissora da biomassa, em especial os resíduos lignocelulósicos como o caule de bananeira e a casca de arroz é a produção de subprodutos. Devido ao elevado teor de fibras no pseudocaule ele tem sido investigado principalmente para ser usado como enchimento para polímeros e para produção de papel e tecido. Considerando o alto teor de

sílica na casca de arroz, ela tem sido utilizada no processo de adsorção, para remoção de metais pesados de efluentes industriais, pigmentos, aditivos para plantas ou mesmo na produção de materiais à base de sílica (GUIMARÃES *et al.*, 2009; SOLTANI *et al.*, 2015). A composição à base de compostos carbonáceos como a celulose, a hemicelulose e a lignina permitem a liquefação destes resíduos para a produção de biopoliol, o qual é o precursor da produção de poliuretano (DEMIRBAŞ, 2000).

### 3.1.1 Objetivo

Considerando a importância de conhecer as propriedades das biomassas, visando o uso para a geração de energia e a produção de biomateriais, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a casca de arroz (*Oryza sativa*), o pseudocaule de bananeira (*Musa sp*) e o efluente de suinocultura. Esses resíduos foram caracterizados por análises físico-químicas que determinam os seguintes parâmetros: Carbono Orgânico, o Nitrogênio Total Kjeldahl e o Fósforo Total. O efluente de suinocultura foi avaliado conforme o teor de umidade. O pseudocaule de bananeira e a casca de arroz foram submetidos as análises proximal e termogravimétrica, a determinação do poder calorífico e também foram submetidos ao processo de extração de biossílica e liquefação para a produção de biopoliol. O conhecimento do potencial destes resíduos tem como importância o melhor aproveitamento dos mesmos a fim de minimizar os impactos ambientais e obter produtos com valores comerciais mais elevados.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Amostragem

As amostras de casca de arroz (*Oryza sativa*) e de pseudocaule de bananeira (*Musa sp*) foram coletadas durante um período de três meses, na produção da UFV-Campus Florestal. As amostras de casca de arroz foram obtidas entre os meses de janeiro a março, referentes à colheita do plantio realizado nos meses de outubro e novembro. O pseudocaule de bananeira também foi coletado no mesmo período. As amostras coletadas totalizaram em torno de 2 kg de cada biomassa. Após a coleta, elas foram pré-secas a 65 °C, em estufa, durante dois dias, para eliminar a umidade extrínseca e assim obter amostras nas mesmas condições operacionais e capazes de serem manipuladas. Depois disso, elas foram moídas utilizando um moinho de facas (Marconi - MA280) para obter fibras entre 0,5 - 1,0 mm de comprimento e



em seguida foram armazenadas para a realização das análises físico-químicas e obtenção dos biomateriais.

O efluente de suinocultura (EfS), utilizado como substrato nos experimentos, foi amostrado no estágio de terminação na unidade de produção em confinamento de suínos (linhagem Agrocere) da UFV- *Campus* Florestal e prontamente levados para o laboratório.

### 3.2.2 Análises Físico-Químicas

#### 3.2.2.1 Carbono Orgânico (C)

O carbono orgânico foi determinado seguindo o método Walkey-Black, que se baseia na oxidação do carbono orgânico pelo íon dicromato e o ácido sulfúrico, por 30 minutos, a 150 °C. O teor de carbono orgânico foi calculado por titulação da solução oxidada com sulfato ferroso hexahidratado (SILVA, 2009).

#### 3.2.2.2 Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)

O NTK foi medido de acordo com os métodos padrão da American Public Health Association (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998). Neste método, após a digestão ácida, o nitrogênio orgânico é convertido em amônio. As amostras foram destiladas com o analisador Kjeldahl (TE-0364, Tecnal) em meio alcalino e absorvidas em ácido bórico. O teor de amoníaco foi determinado por titulação com um ácido clorídrico padrão.

#### 3.2.2.3 Fósforo Total (P)

O fósforo total foi determinado por colorimetria a 725 nm, seguindo o método do azul de molibdênio. Neste método as amostras são primeiramente digeridas usando ácido perclórico e em seguida é adicionado uma solução contendo o ácido molibdofosfórico, o qual é reduzido com a adição de ácido ascórbico, resultando em um complexo de cor azul (SILVA, 2009).

#### 3.2.2.4 Teor de Umidade e Análise Proximal

O teor de umidade foi determinado como a perda de massa após a secagem a 105 °C em estufa por 2 h ou até obtenção de massa constante. O teor de cinzas foi determinado como o resíduo após a combustão num forno de mufla a 710 °C, durante 1 h. A matéria volátil (MV) foi determinada como a fração em massa liberada quando 1,0 g de amostra foi aquecida em um forno de mufla a 850 °C durante 7 min. A porcentagem de carbono fixo (CF) foi a

fração que permaneceu depois de subtrair as cinzas e o conteúdo de matéria volátil (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

#### 3.2.2.5 Determinação de grupos químicos por FT-IR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

Os grupos funcionais da biossílica e do biopoliol foram identificados por espectros obtidos por FT-IR, utilizando um Espectrômetro Frontier (Perkin Elmer), com acessório universal de amostragem, ATR. As medidas foram realizadas dentro da área do infravermelho médio (4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ). As amostras foram distribuídas diretamente na superfície do cristal ATR (germânio) e analisadas no modo de transmissão. A resolução foi ajustada para 4  $\text{cm}^{-1}$  e foram realizadas 16 varreduras (scans) os quais foram corrigidas utilizando ar ambiente como *background*. Os espectros foram tratados pelo software Perkin Elmer Spectrum V 10.03.06.0100.

#### 3.2.2.6 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas de análise termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA 250, fornecido pela TA Instruments. Os parâmetros de operação estabelecidos foram: rampa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , fluxo de ar (atmosfera oxidante) ou nitrogênio (atmosfera inerte) a 20  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , faixa de temperatura de análise entre 25 e 700  $^{\circ}\text{C}$ , massa de amostra de aproximadamente 10,0 mg e cadinho (panela) de platina. O instrumento TG foi calibrado usando oxalato de cálcio monohidratado.

#### 3.2.2.7 Poder calorífico superior

O poder calorífico foi obtido por combustão, utilizando uma bomba calorimétrica (IKA C200), de acordo com a norma ASTM E 711 (RAMBO, M. K.D.; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). As amostras ( $200 \pm 0,2$  mg) foram colocadas diretamente no cadinho e inseridas no vaso. Uma rosca de algodão foi anexada ao fio de ignição da platina e colocada em contato com a amostra. O recipiente foi preenchido com oxigênio (99,95 %) a 30 bar. O calorímetro foi previamente calibrado usando pastilhas de combustão certificadas, produzidas a partir de ácido benzóico e fornecidas pela IKA®.

### 3.2.3 Subprodutos

#### 3.2.3.1 Extração da Biossílica

Uma porção da biomassa (10 g) foi lixiviada com uma solução de ácido clorídrico e ácido nítrico (3:1), seguido por um tratamento com uma solução de ácido sulfúrico e peróxido

de hidrogênio (2:1). A solução restante foi filtrada e a fase sólida foi recolhida e secada a 100 °C, durante 2 horas e depois calcinada num forno mufla a 600 °C, durante 4 h (CHAKRAVERTY; MISHRA; BANERJEE, 1988). O pó obtido foi analisado por espectro FT-IR e a morfologia investigada utilizando um estereomicroscópio (Opticam OPTZ Standard).

### 3.2.3.2 Síntese do Biopoliol

A liquefação foi realizada em uma autoclave vertical (autoclaves Primatec) a 120 °C, sob pressão de vapor absoluta de 2 atm, por 0,5 e 1,5 horas (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; RAFIQUIL *et al.*, 2000). A casca de arroz e o pseudocaule de bananeira foram adicionados em erlenmeyers, contendo o solvente (glicerol bruto) e o catalisador (ácido sulfúrico). Foi utilizado catalisador a uma concentração de 7 % (m/m) e uma razão molar da biomassa/solvente de liquefação de 5:1. A mistura reacional resultante foi filtrada para separar o resíduo e a porção líquida (filtrado). O resíduo foi secado a 105 °C durante 24 horas e utilizado para calcular o rendimento da liquefação (3.1):

$$\text{Rendimento da liquefação (\% (m/m))} = \left( \frac{\text{Massa da Biomassa} - \text{Massa do resíduo}}{\text{Massa da biomassa}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

O filtrado também foi secado a 85 °C para se obter o polioliol e eliminar o etanol de lavagem. O número de hidroxilas dos polióis foi determinado de acordo com os padrões ASTM D 445 e ASTM D4274 (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; RAFIQUIL *et al.*, 2000).

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Caracterização Físico-Química e Potencialidade para Fins Energéticos

A conversão de biomassa visa a transformação de materiais sólidos carbonáceos em combustíveis e produtos químicos. A decomposição da biomassa depende das propriedades físicas e químicas. A análise proximal (umidade, cinzas, matéria volátil e teor fixo de carbono) é conveniente para avaliar o potencial de utilização da biomassa como combustível, pois estes parâmetros influenciam diretamente no poder calorífico. A composição química também é uma informação importante sobre a biomassa: quanto maior o teor de carbono e hidrogênio melhor será o poder calorífico (GARCÍA *et al.*, 2014). Os resultados para análises proximal, poder calorífico, C e NTK, da casca de arroz e do pseudocaule de bananeira são apresentados na Tabela 3.1. Os dados foram comparados com valores do carvão vegetal obtidos na literatura (GARCÍA *et al.*, 2012).

Tabela 3.1: Resultados da Análise Proximal, Carbono Orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Poder Calorífico para a Casca de Arroz (CA) e o Pseudocaule de Bananeira (PB)

	Análise Proximal (% (m/m))				C (% (m/m))	NTK (% (m/m))	Poder Calorífico (kJ/kg)
	Umidade	Cinzas	MV	CF			
CA	6,45 ±0,23	12,75 ± 0,08	74,08 ± 0,63	13,77	50,5 ±2,7	0,38 ± 0,02	13.745
PB	7,67 ±0,34	4,54 ± 0,30	88,92 ± 0,56	6,54	64,9 ± 3,2	0,47 ±0,03	11.498
Carvão Vegetal <sup>1</sup>	5,29	5,9	26	68,10	79,34 <sup>2</sup>	0,65 <sup>2</sup>	29.712

MV: material volátil; CF: carbono fixo; C: carbono orgânico; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl

<sup>1</sup> García *et al.*, 2012

<sup>2</sup> Resultados obtidos por Perkin-Elmer CNH 2400.

De acordo com a análise imediata, a casca de arroz e o pseudocaule de bananeira analisados apresentaram baixo teor de umidade, 6,45 % (m/m) e 7,47 % (m/m), respectivamente. Os resultados foram compatíveis com o carvão vegetal (5,29 % (m/m)) e inferiores a 10%, o que é esperado para a biomassa pré-seca e também é favorável aos processos de combustão. O alto teor de umidade pode ter um impacto indesejável sobre a qualidade e eficiência da combustão, uma vez que a evaporação é um processo endotérmico (GARCÍA *et al.*, 2012, 2014). O teor de cinzas foi de 12,15% (m/m) para casca de arroz e 4,54% (m/m) para o pseudocaule de bananeira. As cinzas representam a parte inorgânica do combustível após a combustão completa e pode indicar a presença de espécies de silício. Em resíduos de biomassa, espera-se que o teor de cinzas esteja na faixa de 5 a 20% (m/m). Maiores valores podem afetar a conversão de energia de biomassa, pois criam alta resistência térmica devido à geração de depósitos de escória (FERNANDES *et al.*, 2013). A biomassa analisada também apresentou alto teor de carbono. Os teores de material volátil (VM) e carbono fixo (CF) foram de 74,08 % (m/m) e 13,77 % (m/m) para casca de arroz e 88,92 % (m/m) e 6,54 % (m/m) para o pseudocaule de bananeira. Comparando com o carvão vegetal, os valores indicam que os resíduos da biomassa possuem maior razão VM/CF. Isso implica em uma maior reatividade, uma vez que a matéria volátil facilita a ignição a baixas temperaturas (GARCÍA *et al.*, 2012).

A casca de arroz e o pseudocaule de bananeira apresentaram um poder calorífico atraente, de 11,5 a 13,7 MJ/kg (para o carvão vegetal é de 29,7 MJ/kg). Estes resultados estão de acordo com a análise proximal que indica altos níveis de matéria orgânica (alto teor de carbono) e baixo teor de umidade e cinzas. Além disso, os dados obtidos pelo método Walkley-Black apontaram que o carbono é o principal componente na casca de arroz (50,5 %

(m/m)) e no pseudocaule de bananeira (64,9 % (m/m)). Espera-se que o carbono contribua positivamente, aumentando o poder calorífico (GARCÍA *et al.*, 2014). Os resultados obtidos para o teor de nitrogênio (0,38 % (m/m) para a CA e 0,47 % (m/m) para o PB) são considerados satisfatórios, uma vez que implicam em baixa concentração de óxidos e gases tóxicos gerados durante o processo de conversão termoquímica, que causam impactos ambientais indesejáveis (FERNANDES *et al.*, 2013).

Considerando os parâmetros avaliados na análise proximal e o teor de carbono, a casca de arroz e o pseudocaule de bananeira são adequados para serem utilizados em pirólise rápida, tendo como desvantagem o alto teor de cinzas presentes na casca de arroz (BRIDGWATER, 2012).

Por outro lado, o efluente de suinocultura não é uma biomassa apropriada para processo de combustão ou pirólise rápida devido ao alto teor de umidade (97,1 % (m/m)). Ele pode ser usado na biodigestão anaeróbia, para a produção de metano, uma vez que pode fornecer os nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) para este tratamento biológico. Tradicionalmente, os dejetos animais têm sido utilizados como substrato principal, embora não sejam os mais eficientes devido à baixa relação C/N (em massa). Neste trabalho, o efluente de suinocultura apresentou 13,0 g L<sup>-1</sup> de carbono e 2,1 g L<sup>-1</sup> de nitrogênio. Estes resultados apresentam uma razão C/N de aproximadamente 6. Durante a biodigestão anaeróbia, os microrganismos precisam de uma proporção em torno de 25: 1 de carbono para nitrogênio e 1: 5 a 7 de fósforo para nitrogênio (CHERNICHARO, 2007). De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.2, as concentrações de nitrogênio e fósforo (2,1 g L<sup>-1</sup> e 0,6 g L<sup>-1</sup>) no efluente de suinocultura resultam em uma relação P/N (em massa) de 1: 3,5. Os resultados apontam que, neste resíduo, o fósforo não é um nutriente limitante para a biodigestão anaeróbia. Os resultados obtidos estão coerentes com a caracterização de dejetos de suínos, em fase de terminação, realizada por Souza *et al.* (2009), em granjas da Zona da Mata mineira.

O alto teor de carbono orgânico e o baixo teor de nitrogênio também podem contribuir para transformar a pseudocaule de bananeira e a casca de arroz em alternativas interessantes a serem utilizadas como cosubstratos para a digestão anaeróbia de efluente de suinocultura. Eles podem aumentar a relação C/N para a mistura e isso é importante para evitar a liberação de grandes quantidades de amônia, o que pode ser inibitório para os metanógenos. Considerando a característica do processo e o baixo teor de umidade na casca de arroz e no pseudocaule de bananeira, 6,45 e 7,67 % em massa, respectivamente, podem ser usados em

pequena porção como cosubstratos no processo de biodigestão anaeróbia úmida (KOTHARI *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2010).

Tabela 3.2: Resultados de Umidade, Carbono Orgânico, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Fósforo Total (P), para o efluente de suinocultura

Parâmetros Analisados	Resultados Obtidos	Resultados da Literatura (SOUZA <i>et al.</i> , 2009)
Umidade (m/m%)	97,1 ±2,2	86,5-97,6
C (g L <sup>-1</sup> )	13,0 ± 10,0	10,0- 59,8
NTK (g L <sup>-1</sup> )	2,1 ±1,3	3,3-10,4
P (g L <sup>-1</sup> )	0,6 ±0,2	0,2-2,1

Para corroborar os resultados das análises físico-química e avaliar a estabilidade térmica das amostras, as análises termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) foram realizadas sob atmosfera oxidante e inerte. A Figura 3.1 apresenta curvas TG/DTG para haste de banana e casca de arroz sob atmosfera oxidante. Para ambas as biomassas, o primeiro estágio de decomposição ocorre a temperaturas entre 50-100 °C e é atribuído principalmente a perdas de água e compostos voláteis.

De acordo com as curvas TG/DTG, a casca de arroz apresenta estabilidade térmica até 200 °C e acima desta temperatura as perdas de massa são maiores. O segundo estágio, de 220 a 350 °C, corresponde à degradação da matéria orgânica, incluindo principalmente hemicelulose e celulose. O terceiro estágio, que está entre 400-500 °C, corresponde principalmente à degradação da lignina. O pseudocaule de banana apresenta comportamento semelhante, embora a decomposição de matéria orgânica comece a 150 °C. O resíduo que permanece acima de 500 °C pode ser considerado como cinzas (FERNANDES *et al.*, 2013; GUIMARÃES *et al.*, 2009). A partir da Figura 3.1, pode-se observar que a perda de massa devido à matéria orgânica à celulose e à hemicelulose ocorreu no segundo estágio e representa cerca de 60% em massa para o pseudocaule de banana e 50% em massa para a casca de arroz. Esses resultados são consistentes com o teor de carbono orgânico e cinzas mostrado na Tabela 3.1. Eles também são coerentes com a literatura que mostra que a casca de arroz tem mais teor de lignina em comparação com o pseudocaule de banana (RAMBO, M. K.D.; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). Segundo curva TG/DTG, os valores de lignina são de aproximadamente 18 % em massa e 15 % em massa para a CA e ou PB, respectivamente.

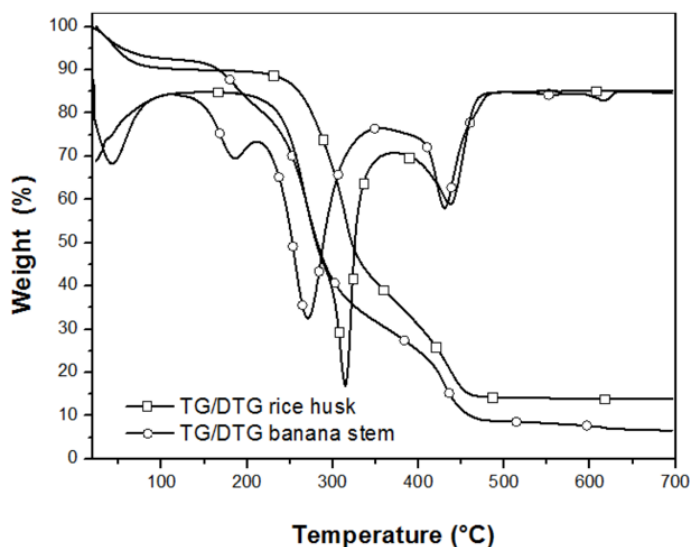


Figura 3.1: Curva TG/DTG para casca de arroz (rice husk - □) e o pseudocaulo de bananeira (banana stem - o) sob atmosfera oxidante.

Em atmosfera inerte, as amostras apresentam um evento a menos que em atmosfera oxidante (Figura 3.2). Após a perda de água (abaixo de 100 °C), a degradação da matéria orgânica ocorreu em um estágio que se estendeu de aproximadamente 200 a 500 °C. Esta degradação corresponde às principais reações da pirólise lignocelulósica: despolimerização, descarboxilação e craqueamento (FERNANDES *et al.*, 2013). Considerando a faixa de temperatura do evento e a quantidade de material degradado, estes resíduos têm grande potencial para serem usados em um processo de pirólise rápida.

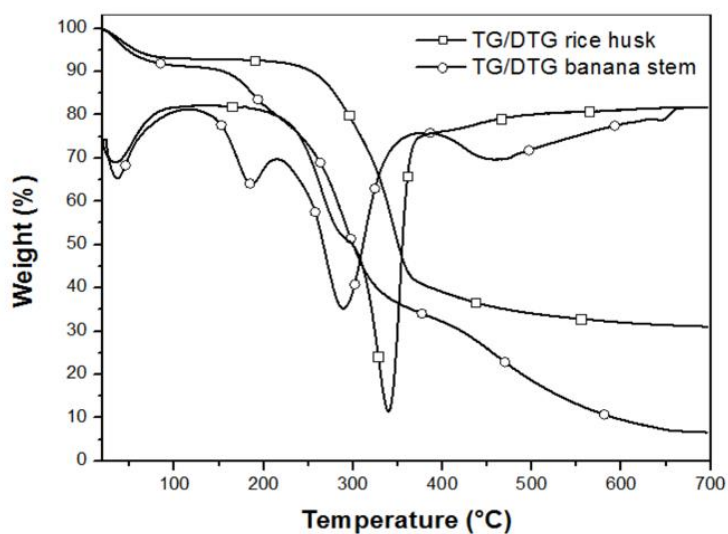


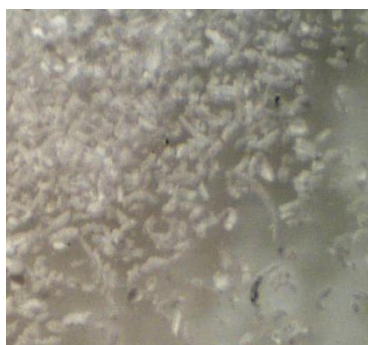
Figura 3.2: Curva TG/DTG para casca de arroz (rice husk - □) e o pseudocaulo de bananeira (banana stem - o) sob atmosfera inerte.

### 3.3.2 Subprodutos (biomateriais)

O teor de cinzas e o resíduo remanescentes na curva TG/DTG foram os principais indicativos para a presença de compostos inorgânicos, em especial a sílica no pseudocaule de bananeira e na casca de arroz. A biossílica extraída foi quantificada obtendo os seguintes resultados: 1) casca de arroz:  $12,7 \pm 0,4$  % (m/m) e pseudocaule de bananeira  $2,1 \pm 1,0$  % (m/m). Além da diferença de quantidade, a biossílica obtida pela casca de arroz apresentou-se mais fina e mais branca, o que pode ser devido à pureza e morfologia deste produto (Figura 3.3).

A presença de grupos de silício foi confirmada por FT-IR, como mostrado na Figura 3.4. Os espectros das biomassas indicam a presença do grupo siloxano (Si-O-Si), que é tipicamente forte, com uma banda proeminente em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Smidt *et al.*, 2002). Esta banda, em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$ , foi ampliada devido ao aumento do conteúdo inorgânico após o processo de extração da biossílica. Os espectros também mostram picos em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos à presença de sílica amorfa (O-Si-O) (AMUTHA; SIVAKUMAR, 2013; SMIDT *et al.*, 2002).

a)



b)

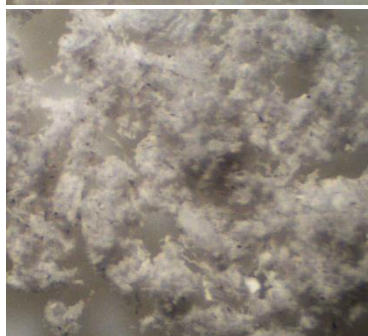


Figura 3.3: Micrografia ótica da biossílica a partir de a) casca de arroz; b) pseudocaule de bananeira.

Tradicionalmente, a sílica é preparada a partir da reação de carbonato de sódio com areia de quartzo, a altas temperaturas, para formar silicatos de sódio e, em seguida, estes silicatos reagem com ácido sulfúrico para precipitar a sílica. Entre os danos ambientais



causados por este método, as emissões de dióxido de carbono devem ser destacadas. Portanto, a biomassa surge como uma fonte alternativa para obter pó de sílica (SOLTANI *et al.*, 2015). Embora, neste trabalho, a biossílica tenha sido extraída por um processo químico, ela também pode ser produzida a partir de combustão de biomassa para gerar energia (a cinza é rica em sílica) ou mesmo por um processo microbiológico. Rohatgi *et al.*, (1987) utilizou a fermentação para diminuir a matéria orgânica e permitir que a sílica fosse liberada do material fibroso orgânico. Desta forma, a biodigestão anaeróbia pode ser um processo alternativo para extrair biossílica da biomassa.

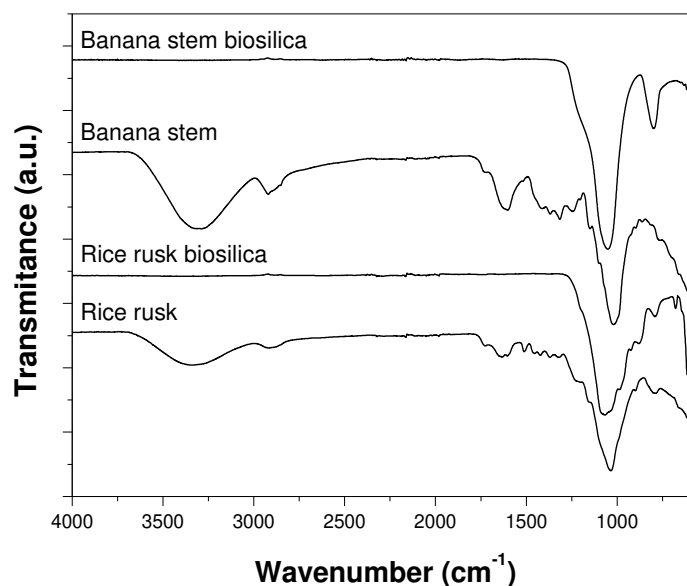


Figura 3.4: Espectro de FT-IR da análise das biomassas e das biossílicas. Rice rusk= casca de arroz; Banana Stem= pseudocule de bananeira.

A liquefação da casca de arroz e do pseudocaulo de bananeira são resíduos potenciais a serem utilizados na síntese de biopoliol. A liquefação foi eficiente, apresentando rendimentos em torno de 70 % (Tabela 3.3). Os biopolióis obtidos neste estudo mostraram o número de hidroxila entre 296 e 534 mg KOH g<sup>-1</sup>, o que é adequado para produzir espumas rígidas (VILAR, 2002). Aumentando o tempo de reação, observou-se uma diminuição do rendimento de liquefação e um aumento do número de hidroxila que indica que as reações de repolimerização ocorrem com o tempo de reação mais longo. Nesse sentido, esses estudos preliminares mostraram que é possível adaptar as propriedades biopoliol ao escolher os parâmetros da liquefação (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016).

Tabela 3.3: Resultados para os melhores resultados de rendimento de liquefação e os respectivos número de hidroxila para a Casca de Arroz (CA) e Pseudocaulo de Banana (PB)

	Parâmetros de Reação			Rendimento (% (m/m))	Número de Hidroxila (mg KOH g <sup>-1</sup> )
	Catalisador (%)	Tempo (h)	Solvente/biomassa (%)		
CA	7	0.5	5:1	65.8	296
CA	7	1.5	5:1	60.5	376
PB	7	0.5	5:1	79.5	484
PB	7	1.5	5:1	73.7	534

Os espectros de infravermelhos das biomassas e biopolíois são mostrados na Figura 3.5 e indicam as principais mudanças na estrutura química pelo processo de liquefação e apresentam as principais bandas características dos compostos lignocelulolíticos. A banda a 3306 cm<sup>-1</sup>, correspondente às ligações dos grupos OH aromáticos e alifáticos, que é mais expressiva nos espectros de polióis e confirma a eficiência da liquefação. Em 2938 e 2888 cm<sup>-1</sup>, que se refere ao alongamento dos grupos metilo e metileno, as bandas são menos intensas na biomassa comparada aos polióis, o que pode ser explicado devido ao processo de liquefação, que decompõe as macromoléculas da fibra em menores moléculas, aumentando a quantidade desses grupos. Uma banda intensa a 1034 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento dos grupos C-O de celulose e também do glicerol (o solvente de liquefação). (WANG, Y. *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2014).

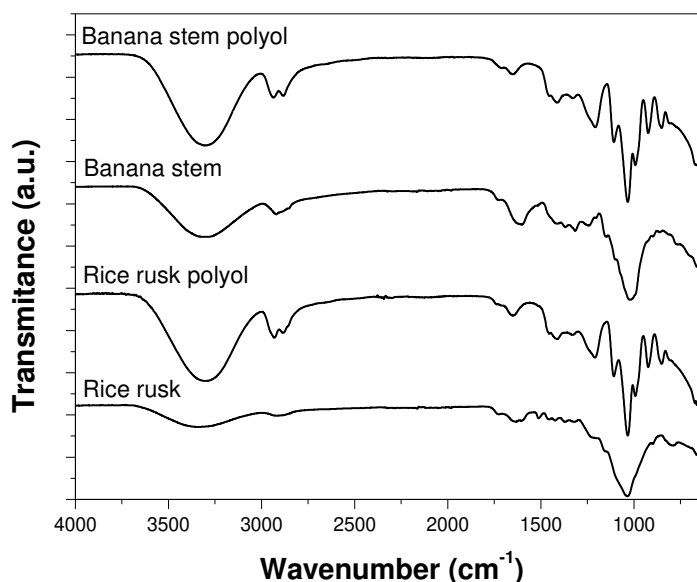


Figura 3.5: Espectro de FT-IR da análise das biomassas e dos biopolíois. Rice rusk= casca de arroz; Banana Stem= pseudocaulo de bananeira.

### **3.4 Conclusão**

As biomassas avaliadas são resíduos abundantes da produção de arroz, de banana e carne suína e, portanto possuem grande potencial para serem utilizadas em biorrefinarias para a geração de energia e materiais. Os resultados do potencial calorífico, teor de nitrogênio, carbono e umidade na casca de arroz e no pseudocaule de banana são compatíveis com os de carvão vegetal e são parâmetros importantes, especialmente para aplicações em processos de combustão. O baixo teor de umidade para as matérias-primas pré-preparadas e a faixa de temperatura em que ocorre a degradação da matéria orgânica são parâmetros importantes a serem considerados para aplicações em processos de pirólise rápida. O efluente de suinocultura é uma biomassa apropriada para ser investigada na biodigestão anaeróbia visando a produção de biogás, uma vez que pode fornecer os principais nutrientes para o processo: carbono, nitrogênio e fósforo. Este processo pode ser melhorado usando casca de arroz e pseudocaule de bananeira como cosubstratos para uma melhor relação C/N. Estes resíduos também podem ser utilizados para a produção de compostos como biossílca, fibras lignocelulósicas e síntese de biopolíois. Este trabalho mostra que esses resíduos agrícolas apresentam um grande potencial para serem utilizados como matéria-prima renovável, em biorrefinaria.

## 4. EFEITO DA AGITAÇÃO E DO USO DA CASCA DE ARROZ NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA

### 4.1 Introdução

A partir da investigação realizada no Capítulo 3 e das conclusões sobre o potencial das biomassas investigadas, o presente capítulo irá apresentar um estudo de codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz, sob condições mesofílicas e termofílicas. O estudo foi realizado em escala laboratorial, avaliando também o efeito da agitação nos sistemas de biodigestão anaeróbia, para posteriormente poder replicar os melhores resultados em escala piloto.

A biodigestão anaeróbia tem sido utilizada com sucesso para uma variedade de tipos de biomassa, como por exemplo: efluentes domésticos, agropecuários ou industriais com alta carga orgânica e alta concentração de resíduos sólidos. A tecnologia é atrativa haja vista que, em condições adequadas de funcionamento, produz benefícios ambientais realizando o tratamento de efluentes em conjunto com a geração de calor ou energia. Contudo, atenção especial deve ser dada às condições do processo, tais como pH e temperatura do meio, para que elas sejam favoráveis aos microrganismos e os mesmos possam agir na matéria orgânica, formando os produtos de interesse. Estas são algumas limitações nos processos aeróbios, que somados ao tempo de residência, às condições de agitação e aos tipos de matérias-primas utilizadas, influenciam na produção e nas características do biogás (CUADROS *et al.*, 2011; MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014; YADVIKA *et al.*, 2004).

O entendimento da operação do biodigestor e o controle de suas principais variáveis operacionais são de grande importância para melhorar o desempenho do processo de digestão anaeróbia e aumentar a produção de biogás, seja em plantas industriais ou de menor porte. Neste cenário, dois fatores merecem maiores investigações: o sistema de agitação e o uso de cosubstratos.

Com relação ao sistema de agitação do meio digestivo, sabe-se que o uso de agitação adequada afeta a geração de biogás, mas não existe um consenso quanto ao melhor tipo e a intensidade mais apropriada (LINDMARK *et al.*, 2014). Conforme as informações da Tabela 4.1, observou-se que os sistemas de biodigestão anaeróbia já estudados apresentam diferentes configurações e variáveis operacionais, tais como: tipo de agitador; intensidade e intermitência da agitação; escala do reator; tipo de biomassa e temperatura de trabalho; os quais são relevantes para a avaliação de desempenho do processo de biodigestão anaeróbia.

Essa diversidade de condições dificulta identificar isoladamente, quando e como a agitação do meio traz benefícios. Os principais benefícios relatados são o aumento na produção de metano quando comparado ao sistema sem agitação, em escala laboratorial (ROJAS *et al.*, 2010) e principalmente em escala piloto (ROJAS *et al.*, 2010; VAN HULLE *et al.*, 2014) e também a melhoria na homogeneidade do sistema. A agitação evita a formação de espumas e orgânicos voláteis no topo e a estratificação da biomassa nos biodigestores, os quais são fatores que podem dificultar a liberação do biogás produzido pela decomposição da matéria orgânica (BATISTA; VAN WEELDEN; ANDERSEN, 2013; LINDMARK *et al.*, 2014; VAN HULLE *et al.*, 2014).

Também foi observado por Rojas *et al.* (2010) que a taxa de produção de biogás parece aumentar na presença de agitação para a biomassa heterogênea (esterco + silagem de milho), o que pode impactar na diminuição do tempo de residência. Apesar dos benefícios apresentados, resultados contraditórios são apresentados por Batista *et al.* (2013) e Van Hulle *et al.* (2014) os quais não observaram aumento na quantidade de metano produzido por biodigestores com agitação nos trabalhos realizados em escala laboratorial.

Outra forma de avaliação da influência da agitação no desempenho dos biodigestores é a comparação da agitação contínua e intermitente. Estudos que comparam as duas formas de agitação indicam que os melhores resultados de geração de biogás foram encontrados para os biodigestores de agitação intermitente (KAPARAJU *et al.*, 2008; KOWALCZYK *et al.*, 2013; RICO *et al.*, 2011). Tais estudos apresentam como lacuna a comparação dos resultados entre biodigestores com agitação contínua /intermitente e biodigestores que não utilizam agitação.

A partir da revisão de literatura realizada, observou-se também que muitos estudos não apresentam informações necessárias para a reprodução da agitação em escala maiores. Em geral, a agitação é descrita somente em função da velocidade de jatos de recirculação de lodo ou biogás e de propulsores (KOWALCZYK *et al.*, 2013; RICO *et al.*, 2011; ROJAS *et al.*, 2010; VAN HULLE *et al.*, 2014) ou até mesmo utilizando termos vagos tais como “manualmente”, “vigorosamente” e “minimamente” para descrevê-la (KAPARAJU *et al.*, 2008; STROOT *et al.*, 2001).

Tabela 4.1: Comparação entre diversos sistemas de biodigestão anaeróbia

Autores	Escala	Regime	T (°C)	Substrato	%S.T.	Agitação			Agitador	Obs.
						Sem	Contínua	Intermitente		
Rojas <i>et al.</i> , 2010	Lab.	Batelada	37	Silagem de milho + resíduo rico em lipídios	7-13	X	X		Barra magnética (60 rpm)	2
	Piloto	Contínuo	37	Silagem de milho + resíduo rico em lipídios	7-13	X	X		Similar à escala laboratorial (não foi descrito velocidade)	2
Batista <i>et al.</i> , 2013	Lab.	Batelada	5, 15, 25 e 35	Dejetos suínos	5, 7-10	X	X		Shaker (180 rpm)	1
Van HULLE <i>et al.</i> , 2014	Lab.	Semicontínuo	35	Esterco de boi em água	12-13	X	X		Circulação do biogás (1L/min)	1
	Piloto	Semicontínuo	35	Esterco de boi em água	12-13	X	X		Recirculação do biogás (9L/min)	2
Kaparaju <i>et al.</i> , 2008	Lab.	Semicontínuo	55	Esterco de boi em água	8		X	X	Misturador de pá	3
	Piloto	Semicontínuo	55	Esterco de boi em água	8		X	X	Misturador de pá	3
Kowalczyk <i>et al.</i> , 2013	Lab.	Semicontínuo	-	Esterco + espiga de milho	-		X	X	Misturador de pá	3
	Lab.	Semicontínuo	-	Esterco + silagem de milho	-		X	X	Misturador de pá	3
Rico <i>et al.</i> , 2011	Piloto	Semicontínuo	37	Esterco de boi	6		X	X	Recirculação do efluente	3
Tian <i>et al.</i> , 2015	Piloto	Semicontínuo	35	Palha de Milho	5	X	X	X	Misturador de pá (80 rpm)	3

Lab = laboratorial, %S.T.: porcentagem de sólidos totais (% m/v)

Obs: 1) Agitação contínua, utilizada pelos autores, não afetou o desempenho na geração de metano e biogás comparado ao sistema sem agitação; 2) Agitação contínua, utilizada pelos autores, melhorou o desempenho na geração de metano e biogás comparado ao sistema sem agitação; 3) Agitação intermitente, utilizada pelos autores, melhorou o desempenho na geração de metano e biogás, comparado à agitação contínua e/ou ausência de agitação.

A ausência de informações sobre o dimensionamento dos biodigestores, do sistema de agitação e das características do fluido dificulta a reprodução do padrão de escoamento e da mistura proporcionada aos componentes em função de parâmetros como número de Reynolds, Gradiente de Velocidade ou Tempo de Mistura (McCABE *et al.*, 2005). Sabe-se que a agitação é responsável por um grande consumo de energia (>50%) em plantas de biogás (KOWALCZYK *et al.*, 2013). Desta forma, torna-se importante um estudo sistemático, que considere a hidrodinâmica e as condições de homogeneidade obtidas pela agitação na avaliação do desempenho dos biodigestores em diferentes escalas.

Processos de digestão anaeróbia utilizando combinações de substratos, denominados "codigestão anaeróbia", apresentam grandes benefícios, que estimularam diversos estudos, resultando em um aumento expressivo de publicações nesta área. Pesquisa realizada por Mata-Alvarez *et al.* (2014) aponta para um crescimento de publicações, principalmente entre os anos de 2012 a 2013. Apesar deste crescimento, novos estudos ainda se mostram necessários para ajudar a elucidar o comportamento da mistura de dois ou mais componentes na biodigestão anaeróbia.

Em estudo realizado por Bacenetti *et al.* (2013), que avalia reatores comerciais com configurações semelhantes, observa-se que a produção de biogás varia consideravelmente em função da biomassa utilizada. A mistura de silagem de milho aos dejetos suínos, em uma proporção aproximada de 50% em massa, aumentou em três vezes a produção de biogás (m<sup>3</sup> de biogás por tonelada de sólidos totais), comparado ao uso somente de dejetos suínos. Quando estes substratos são utilizados separadamente, a silagem de milho produz apenas 60% mais gás em relação ao que é produzido apenas com dejetos suínos.

Experimentos realizados em escala laboratorial, em regime de batelada apontam que a codigestão se mostrou mais eficiente comparada à monodigestão e que os melhores resultados acontecem para misturas com a razão carbono/nitrogênio (C/N) em torno de 20. Razões C/N superiores a 30, em geral, apresentam resultados piores na produção de biogás. Este fator se deve ao aumento da concentração de material lignocelulósico, que pode ser considerado uma fração indisponível para os microrganismos (CUETOS *et al.*, 2011; HAIDER *et al.*, 2015; LI, *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2013).

A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos principais trabalhos que avaliaram o desempenho da codigestão, os quais envolvem basicamente estudos em escala laboratorial, realizados na faixa mesofílica (em torno de 35 °C) e que apresentaram como critério de avaliação do desempenho a relação C/N e a carga orgânica aplicada. Pouco se discute quanto

ao regime operacional, ao sistema de agitação aplicado, à faixa de temperatura utilizada e à manutenção das condições operacionais quando os experimentos são extrapolados para a escala piloto.

Diante da revisão da literatura aqui apresentada, observa-se que existem importantes lacunas a serem preenchidas sobre a influência concomitante da faixa de temperatura, do sistema de agitação e da adição de resíduos lignocelulósicos no desempenho dos biodigestores. Também, é importante que tais estudos adotem condições operacionais que possibilitem realizar a transposição entre os experimentos laboratoriais e plantas em escala piloto/comercial.



Capítulo 4: Efeito da agitação e do uso da casca de arroz na biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura

Tabela 4.2: Comparação de parâmetros operacionais e resultados referentes ao uso de codigestão de fontes disponíveis na literatura

Autores	Escala	Regime	T (°C)/ TR <sup>1</sup>	Substrato/ cosubstrato	CH <sub>4</sub> / SV <sub>ad</sub> <sup>2</sup>	%S.T. <sup>3</sup>	Agitação	Obs.
Ye et al., 2013	Laboratorial	Batelada	37/45	Dejetos suínos Cama de frango e casca de arroz	362 384	≈ 10	Manual (2 vezes ao dia)	1, 2
	Laboratorial	Batelada	35/60	Dejetos suínos Milho Canola Girassol	357 450 300 330	≈ 3	Barra magnética (250 rpm)	1,2
Cuetos <i>et al.</i> , 2011	Laboratorial	Semicontínuo	35/50	Dejetos suínos Milho Canola Girassol	460 510 390 460	≈ 3	Hélice com 3 lâminas (velocidade?)	3
	Laboratorial	Batelada	37/35	Dejetos suínos Casca de arroz	254 268	≈ 8	Manual (2 vezes ao dia)	1,2
Li et al., 2015	Piloto	Semicontínuo	37/19	Dejetos suínos Casca de arroz	- 413 (biogás)	≈ 8	6 vezes ao dia, 80 rpm por 30 min	4
	Laboratorial	Batelada	37/45	Resíduos alimentares Casca de arroz	- 584	≈ 4	Manual (2 vezes ao dia, sacudindo por 1 min.)	2
Panichnumsin <i>et al.</i> , 2010	Laboratorial	Batelada	37/120	Dejetos Suínos Polpa de Mandioca	344 391	≈ 7	Não Houve	1
	Piloto	Semicontínuo	37/19	Dejetos Suínos Polpa de Mandioca	316 514	≈ 3	1,67 Hz, por 15 minutos a cada meia hora	1
Abouelenien <i>et al.</i> , 2014)	Laboratorial	Batelada	35/40	Dejetos de frango Mistura de resíduos (coco/mandioca e café)	600 631	10	Não Houve	1
	Laboratorial	Batelada	55/40	Dejetos de frango Mistura de resíduos (coco/mandioca e café)	490 695	10	Não Houve	1

<sup>1</sup> TR: tempo de residência (dias); <sup>2</sup> Volume de CH<sub>4</sub> (mL) por Sólidos Voláteis adicionados (SV<sub>ad</sub> em g); <sup>3</sup>% S.T.: porcentagem de sólidos totais (% m/v)

Obs: 1) A codigestão, utilizada pelos autores, se mostrou mais eficiente comparada à monodigestão; 2) Melhores resultados foram encontrados para a razão C/N em torno de 20; 3) Não houve diferença significativa entre a mono e a codigestão; 4) A produção líquida de biogás variou consideravelmente em função da carga orgânica aplicada.

## **4.2 Objetivos**

Considerando o que foi exposto no item anterior, este capítulo tem como objetivo geral avaliar a influência do sistema de agitação de um biodigestor anaeróbio e também das faixas de temperatura mesofílica e termofílica, sobre o desempenho de biodigestores que operam com efluente de suinocultura associado à casca de arroz. O desempenho será avaliado de acordo com a quantidade do metano gerado e da qualidade do efluente tratado, mediante o monitoramento dos parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO); sólidos totais, fixos e voláteis; carbono orgânico (C); nitrogênio total Kjeldahl (N); razão C/N e potencial hidrogeniônico (pH) e alcalinidade intermediária/parcial (AI/AP).

Para cumprir este objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos para este trabalho:

- construir biodigestores de bancada, com mecanismos de monitoramento de temperatura e agitação;
- operar os biodigestores considerando a avaliação dos seguintes parâmetros de operação:
  - Ausência e presença de agitação;
  - Ausência e presença de casca de arroz
  - Condições mesofílicas (35 °C) e termofílicas (50 °C)
- avaliar o desempenho dos reatores mediante a quantificação do metano e o monitoramento de parâmetros físico-químicos antes, durante e após o processo.

Com o presente trabalho, espera-se ser possível realizar as seguintes contribuições para o estudo de digestão anaeróbia utilizando resíduos agropecuários:

- obter informações que conduzam à escolha de combinações mais adequadas de resíduos agropecuários a serem utilizados na biodigestão anaeróbia, considerando a disponibilidade, as características nutricionais (razão C/N) e os efeitos das principais variáveis de operação dos biodigestores: agitação; temperatura e presença de resíduos lignocelulósicos no desempenho dos reatores;
- propor formas mais adequadas de operação da agitação, considerando como resposta o desempenho do biodigestor na geração de biogás;
- fornecer dados que subsidiem o projeto de biodigestores em escala comercial, mediante a experiência obtida em escala de bancada e piloto.

### 4.3 Materiais e métodos

#### 4.3.1 Biodigestores escala laboratorial: montagem, sistemas de aquecimento, agitação e monitoramento de metano.

Para a execução da etapa em escala laboratorial, foram construídos 12 biodigestores, em recipiente de vidro, utilizando kitsatos com a capacidade total de 1200 mL. Os biodigestores foram imersos em banhos termostáticos, para controlar a temperatura do processo. Eles foram colocados sobre agitadores magnéticos, para permitir a agitação do sistema. Também possuíam um sistema para coleta e medição do volume do metano. Uma visão geral pode ser observada na Figura 4.1. Uma descrição detalhada do sistema e da operação será apresentada a seguir.

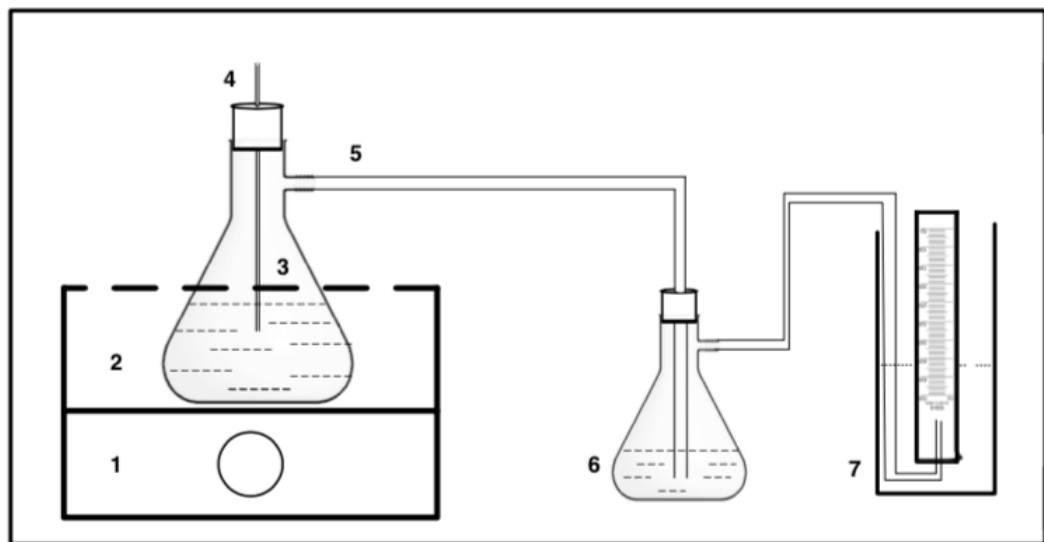


Figura 4.1: Esquema de montagem realizada para os experimentos, em escala laboratorial, com controle de temperatura e agitação.

1) Agitador magnético; 2) Banho para aquecimento; 3) Biodigestor (Kitasato de 1200 mL); 4) Coleta do efluente para análises durante o processo; 5) Saída de biogás; 6) Solução 3 mol/L de NaOH; 7) Proveta para coleta e leitura do gás

##### 4.3.1.1 Sistema de Aquecimento para os Biodigestores em Escala Laboratorial

Para manter os biodigestores a 35 ou 50 °C, foram utilizados dois banhos com controlador de temperatura microprocessado digital marca/modelo SOLAB/SL 155 e BIOTHEC/bt350/4,5. Os biodigestores foram imersos em uma caixa plástica que recebeu água do banho, mediante a circulação com auxílio de uma bomba submersa Litwin/B.S. 1200, com potência de 25 W e vazão entre 1000 e 1200 L/h.

#### 4.3.1.2 Sistema de Agitação para os Biodigestores em Escala Laboratorial

A caixas com os biodigestores foram colocadas sobre agitadores magnéticos, a fim de permitir a agitação do sistema. Em cada biodigestor submetido à agitação, foi colocado uma barra magnética de 4 cm de comprimento. A agitação foi realizada com objetivo de homogeneizar o sistema, a cada seis horas, em regime laminar. Ela foi realizada de forma intermitente e menos vigorosa (regime laminar,  $Re < 10.000$ ), visto que estas condições apresentaram melhores resultados em trabalhos que comparavam o desempenho de biodigestores em função de diferentes tipos de agitação (KAPARAJU *et al.*, 2008; KOWALCZYK *et al.*, 2013; RICO *et al.*, 2011; STROOT *et al.*, 2001; TIAN, L. *et al.*, 2015). O controle da agitação foi realizado pelo temporizador da marca Loud, modelo TL63A.

O número de Reynolds ( $Re$ ) resultante da velocidade de rotação e o tempo de agitação necessários para completa homogeneização foram calculados conforme proposto por Fox e Gex (1956). A definição destes parâmetros nos biodigestores de bancada é importante para possibilitar um estudo futuro de escalonamento. A seguir serão apresentadas as equações utilizadas para se calcular  $Re$  e o tempo de agitação ( $t$ ) (CRAIG; NIEUWOUDT; NIEMAND, 2013; FOX, E. A.; GEX, 1956; LEBRANCHU *et al.*, 2017).

O número de Reynolds ( $Re$ ) é dado por:

$$Re = \frac{\rho N D_p^2}{\mu} \quad (4.1)$$

Na (4.1),  $\rho$  e  $\mu$  são, respectivamente, a massa específica ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e a viscosidade absoluta ( $\text{Pa s}$ ) do fluido,  $D_p$  é o diâmetro do propulsor (m) e  $N$  é a velocidade de rotação, em rotações por segundo.

O tempo de mistura ( $t$ ) é dado pela (4.2):

$$t = \frac{f_p y^{1/2} d_t}{(N D_p^2)^{2/3} g^{1/6}} \quad (4.2)$$

na qual,  $y$  é a altura do fluido no reator (m),  $d_t$  é o diâmetro do reator (m),  $N$  a rotação por segundo,  $D_p$  é o diâmetro do propulsor (m),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ) e  $f_p$  é o fator de tempo de mistura (número adimensional) obtido a partir do número de  $Re$ , conforme correlação proposta por Fox e Gex (1956) e apresentadas nas Figuras 1 e 2 do respectivo estudo. Para auxiliar no cálculo de  $Re$  e do tempo de agitação foram determinadas a massa específica e a viscosidade do substrato inserido nos biodigestores, conforme item 4.3.6.5.

#### *4.3.1.3 Coleta e medição de metano em Escala Laboratorial*

O biogás foi coletado pela saída lateral do Kitasato, por uma mangueira e direcionado para um frasco lavador, com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3 mol/L, a fim de capturar o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico. Em seguida, o gás purificado se direcionava para uma proveta graduada, para a medição do volume de metano produzido, mediante o método de deslocamento do volume de água. O volume de gás coletado no experimento foi convertido para o volume nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). A temperatura ambiente e o volume de gás foram monitorados diariamente. A pressão atmosférica foi obtida pelos dados da Estação Meteorológica presente no Campus UFV- Florestal. O volume de metano foi apresentados em função do volume diário, do volume acumulado ao longo do tempo ou do volume específico, o qual é representado pelo volume de gás em função da quantidade de sólidos voláteis adicionados ao sistema, pela adição dos substratos.

#### *4.3.2 Delineamento experimental, apresentação dos resultados e análise estatística para os testes em escala laboratorial*

Para a realização do presente trabalho foram montados 12 biodigestores que permitiram que os testes fossem realizados em duplicata. Os testes foram realizados seguindo um planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$  (TEÓFILO; FERREIRA, 2006) com os seguintes níveis das variáveis: temperatura, 35 ou 50 °C; com ou sem agitação e com ou sem cosubstrato (casca de arroz).

A configuração resultou nas combinações de 1 a 4 apresentadas na Tabela 4.3. Os experimentos 5 e 6 foram complementares, a fim de ajudar na interpretação dos resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$  e também proporcionar a interpretação dos resultados mediante a investigação por um planejamento fracionário completo ( $2^2$ ), à temperatura de 35 °C.

Conforme configuração apresentada na Tabela 4.3, a Identificação foi elaborada seguindo a seguinte lógica: 1) “B” equivale ao termo biodigestor em escala laboratorial; 2) seguido foi identificada a temperatura de operação do biodigestor (35 ou 50); 3) havendo a presença de agitação, foi adicionado a letra A, seguida do valor da temperatura e finalmente, 4) havendo a presença de casca de arroz, foi adicionado o termo CA.

Tabela 4.3: Identificação dos biodigestores e configuração proposta para os experimentos utilizando controle de temperatura (35 ou 50 °C), agitação (A) e presença de casca de arroz (CA)

Experimento	Identificação	Temperatura (°C)	Agitação	Casca de Arroz
1	B35A	35	Sim	Não
2	B50	50	Não	Não
3	B35CA	35	Não	Sim
4	B50ACA	50	Sim	Sim
5	B35	35	Não	Não
6	B35ACA	35	Sim	Sim

Os resultados de geração de metano e das demais variáveis físico-químicas, monitoradas ao longo processo, foram apresentadas em função do tempo de biodigestão. Ressalta-se que os gráficos temporais apresentados no item 4.4 (Resultados e Discussão) foram plotados utilizando linhas de conexão aos pontos monitorados, como um artefato visual para melhorar a visualização dos resultados.

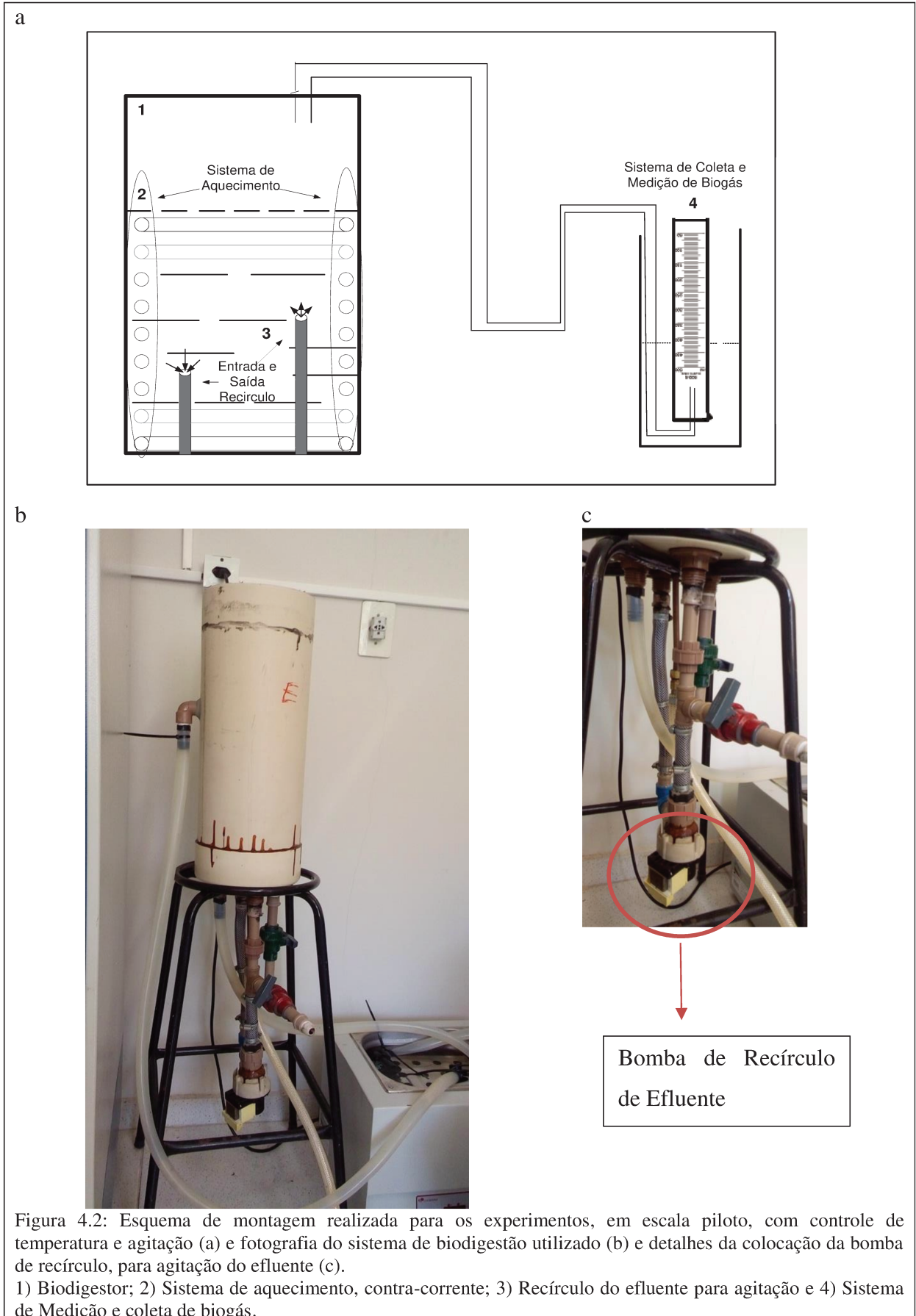
Os resultados de geração de metano acumulado foram submetidos ao uma análise de variância (ANOVA) a fim de avaliar as variáveis e a interações que são significativas ao processo. A ANOVA foi realizada utilizando o software Microsoft Excel e as Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Os testes de hipótese foram realizados para um nível de confiança de 90 % e nível de significância ( $\alpha$ ) de 10 %. Neste caso, a hipótese nula foi rejeitada quando os resultados reportados pelo p-valor foram menores que o nível de significância (0,10). Ou seja, para p-valor  $> 0,10$ , existiu a aceitação da hipótese nula, significando que as amostras dos grupos analisados não possuem diferença estatística significativa e que as variáveis (agitação, temperatura, casca de arroz) não apresentam influência no processo de geração de metano (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Os resultados também foram avaliados utilizando o diagrama de Pareto, elaborado via software Statistica 7.0 (VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003).

### 4.3.3 Biodigestores escala piloto: montagem, sistemas de monitoramento de metano, aquecimento e agitação

Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos em escala laboratorial em escalas maiores, foi proposto a execução dos testes em dois biodigestores em escala piloto. Os testes realizados receberam a seguinte nomenclatura: P35CA e P35ACA, onde 1) “P” equivale ao termo biodigestor em escala piloto; 2) seguido foi identificada a temperatura de operação do biodigestor (35); 3) havendo a presença de agitação, foi adicionado a letra A, seguida do valor da temperatura e finalmente, 4) havendo a presença de casca de arroz, foi adicionado o termo CA. Os biodigestores foram construídos em PVC, utilizando materiais de tubulação para esgoto (Figura 4.2 (b)). A altura dos biodigestores é de 50 cm, o diâmetro é de 20 cm, com um volume total de 15,7 litros e capacidade nominal de 8 L. Os biodigestores possuem sistema para controle de temperatura (serpentina interna), entrada e saída para recirculação efluente e inclusão de uma bomba cinética para promover a recirculação do efluente (Figura 4.2 (c)) e, conseqüentemente, a agitação do sistema e também um sistema para coleta e medição de volume do biogás. Uma visão geral pode ser observada na Figura 4.2 (a). Uma descrição detalhada do sistema e da operação será apresentada a seguir.

#### *4.3.3.1 Sistema de Aquecimento para os Biodigestores em Escala Piloto*

O aquecimento do efluente é realizado por uma serpentina interna, de cobre, com diâmetro interno de 1,07 cm e externo de 1,27 cm, com 6 metros de comprimento e ocupando uma altura de 32 cm no biodigestor. Para manter os biodigestores a 35 °C, utilizou-se banhos com controle de temperatura para fornecer a água à serpentina, mediante a circulação com auxílio de uma bomba submersa Litwin/B.S. 1200, com potência de 25 W e vazão entre 1000 e 1200 L/h.





#### 4.3.3.2 Sistema de Agitação para os Biodigestores em Escala Piloto

A agitação do efluente foi realizada por recirculação do efluente. Uma tubulação, de 1,91 cm de diâmetro, a 7 cm de altura, direciona o fluido para uma bomba cinética (ASKOLL 602301), que retorna com o mesmo na forma de jato para o interior do biodigestor, a 16 cm de altura, em uma velocidade de 0,26 m/s. A agitação foi realizada de forma intermitente e menos vigorosa (regime laminar,  $Re < 2.000$ ). O controle deste sistema foi realizado pelo temporizador da marca Loud, modelo TL63A.

O tempo de agitação, necessário para à homogeneização, foi calculado conforme proposto por Fox e Gex (1956) e considerando a agitação em regime laminar. A vazão da bomba e, conseqüentemente, a velocidade do jato, foi ajustada a fim de se obter  $Re < 2000$ , o que corresponde a um regime laminar. Para a agitação por meio de jato,  $Re$  é dado pela (4.3) (CRAIG; NIEUWOUDT; NIEMAND, 2013; FOX, E. A.; GEX, 1956; MEYER; ETCHELLES, 2007).

$$Re = \frac{\rho D_o V_o}{\mu} \quad (4.3)$$

Na Equação (4.3),  $\rho$  e  $\mu$  são, respectivamente, a massa específica ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e a viscosidade absoluta ( $\text{Pa s}$ ) do fluido,  $D_o$  é o diâmetro do jato (m) e  $V_o$  é a velocidade do jato (m/s).

O tempo de mistura ( $t$ ) é dado pela (4.4):

$$t = \frac{f_o y^{1/2} d_t}{(D_o V_o)^{2/3} g^{1/6}} \quad (4.4)$$

na qual,  $y$  é a altura do fluido no reator (m),  $d_t$  é o diâmetro do reator (m),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $D_o$  é o diâmetro do jato (m),  $V_o$  é a velocidade do jato (m/s) e  $f_o$  é o fator de tempo de mistura (número adimensional) obtido a partir  $Re$ , conforme correlação proposta por Fox e Gex (1956) e apresentadas nas Figuras 1 e 2 do respectivo estudo. Para auxiliar no cálculo de  $Re$  e do tempo de agitação foram determinadas a massa específica e a viscosidade do substrato inserido nos biodigestores, conforme item 4.3.6.5.

#### 4.3.3.3 Coleta e medição de metano em Escala Piloto

O biogás foi coletado pelo topo do biodigestor, por uma mangueira e direcionado para um frasco lavador, com solução NaOH 3 mol/L, a fim de capturar o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico. Em seguida, o gás purificado se direcionava para um frasco graduada (gasômetro), para a medição do volume de metano produzido, mediante o método de

deslocamento do volume de água. O volume de gás coletado no experimento foi convertido para o volume nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). A temperatura ambiente e o volume de gás foram monitorados diariamente. A pressão atmosférica foi obtida pelos dados da Estação Meteorológica presente no Campus UFV- Florestal. O volume de metano produzido foi apresentado em função do volume diário, do volume acumulado ao longo do tempo ou do volume específico, o qual é representado pelo volume de metano em função da quantidade de sólidos voláteis adicionados ao sistema, pela adição dos substratos ( $\text{mL (CH}_4\text{)/g (SV}_{\text{ad}})$ ). Os resultados gráficos temporais apresentados de geração de metano (diário ou acumulado) foram plotados utilizando linhas de conexão aos pontos monitorados, como um artefato visual para melhorar a visualização dos resultados.

#### 4.3.4 Amostragem, preparação dos substratos e inóculos

As amostragens da casca de arroz e do efluente de suinocultura foram realizadas conforme apresentado no item 3.2.1.

O lodo, obtido a partir de um ensaio de biodigestão anaeróbia, foi utilizado como inóculo (IN). Para isso, foi realizada a biodigestão anaeróbia dos dejetos suínos em duas condições distintas de temperatura: 35°C (processo mesofílico) e 50°C (processo termofílico). Os dejetos frescos foram colocados em dois biodigestores, por 40 dias, em regime de batelada, sendo este tempo suficiente para estabilizar a comunidade microbiana (BOUŠKOVÁ *et al.*, 2005; TIAN, Z. *et al.*, 2015). O *start-up* foi realizado com alteração direta da temperatura ambiente para as temperaturas de interesse e o controle de estabilidade do processo de digestão anaeróbia foi realizado por meio da análise da relação alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP), conforme descrito no item 4.3.5. O lodo foi considerado pronto para armazenamento quando a razão AI/AP atingiu valores inferiores a 0,30 (CHERNICHARO, 2007). O lodo foi mantido a 35 °C ou 50 °C até o momento da inoculação. O inóculo foi adicionado a fim de introduzir no sistema partículas com alta atividade metanogênica e prevenir a acidificação durante o *start-up* do processo (NEVES; OLIVEIRA; ALVES, 2004).

#### 4.3.5 Alimentação dos biodigestores

Os biodigestores foram alimentados com uma mistura de efluente de suinocultura casca de arroz e inóculo, formando o efluente inicial (EfIn) conforme quantidades apresentadas na Tabela 4.4. A mistura substrato, cosubstrato e inóculo proporcionou uma alimentação do biodigestor a aproximadamente 65% da sua capacidade volumétrica, de forma a resguardar as saídas de coleta do gás. Os experimentos foram realizados em regime batelada e os biodigestores foram operados por 40 dias ou até haver estabilização na geração de gás.

A massa de casca de arroz foi adicionada a fim de aumentar a relação C/N existente no efluente de suinocultura, mantendo uma concentração de sólidos totais menor que 10 % m/v, referente a um processo úmido (HAIDER *et al.*, 2015; KOTHARI *et al.*, 2014).

Tabela 4.4: Alimentação dos biodigestores em escala de bancada e escala piloto

Biodigestor	Efluente (L)	Casca de Arroz (g)	Inóculo (mL)
Bancada	0,6	12	50
Piloto	7,5	160	400

A razão C/N foi calculada utilizando a Equação (4.5 (HAIDER *et al.*, 2015):

$$C/N = \frac{(VD \cdot CD) + (MCA \cdot CCA)}{(VD \cdot ND) + (MCA \cdot NCA)} \quad (4.5)$$

no qual VD é o volume de dejetos em litros, CD e ND são, respectivamente, a concentração de carbono e nitrogênio nos dejetos em (g/L). MCA é a massa de casca de arroz em kg e CCA e NCA são a concentração de carbono e nitrogênio na casca de arroz em g/kg, respectivamente

#### 4.3.6 Descrição da análises físico-químicas e do monitoramento

As análises físico-químicas para caracterização dos substratos/inóculo foram realizadas antes da alimentação, durante a biodigestão anaeróbia e assim que finalizado o processo, a fim fornecer dados para avaliar o desempenho do processo. Um resumo das análises e respectivas aplicações estão apresentados na Tabela 4.5. As descrições das análises de Carbono Orgânico, Nitrogênio Total Kjeldahl, e Umidade/Análise Proximal estão apresentadas no Capítulo 3 (Item 3.2.2). As demais análises serão descritas a seguir.

*Capítulo 4: Efeito da agitação e do uso da casca de arroz na biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura*

Tabela 4.5: Análises para o monitoramento durante a alimentação, saída dos biodigestores e biodigestão anaeróbia (BioAn)

Parâmetro	Alimentação		Saída	Durante BioAn	Método
	Efluente	Lodo Casca			
DQO	X		X	X	5220 D. (APHA; AWWA; WEF, 1998) <sup>1</sup>
Sólidos Totais (ST), Fixos (SF) e Voláteis (SV)	X	X	X	X	2540 B / 2540 E /2540 G (APHA; AWWA; WEF, 1998)
Umidade/ Análise Proximal			X		(RENDEIRO <i>et al.</i> , 2008)
Carbono Orgânico (C)	X	X	X		(SILVA, 2009)
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	X	X	X		4500-Norg B. (APHA; AWWA; WEF, 1998)
AI/AP (alcalinidade intermediária e parcial)			X	X	Método Titulométrico (RIPLEY <i>et al.</i> , 1986)
pH	X		X	X	Método potenciométrico
Metano			X		Medição do deslocamento da água (volume)

<sup>1</sup>AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998.

*4.3.6.1 Razão alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP):*

Para avaliar a estabilidade do processo foi monitorada a AI/AP no efluente final (EfFn). A análise foi realizada por meio de titulação do efluente com ácido sulfúrico 0,6 N até o pH 5,75 que fornece a AP; e titulação até o pH 4,3, que fornece a AI. A relação destas grandezas acontece pelo volume de ácido gasto na titulação até se atingir os respectivos pH, conforme Equação ( 4.6). O produto da análise da alcalinidade em dois estágios é a relação AI/AP e os valores desta razão superiores a 0,3 sugerem a instabilidade do processo de digestão anaeróbia (RIPLEY *et al.*, 1986; CHERNICHARO, 2007).

$$\frac{AI}{AP} = \frac{Vol. \dot{A}c_{pH4,3} - Vol. \dot{A}c_{pH5,75}}{Vol. \dot{A}c_{pH5,75}} \quad (4.6)$$

*4.3.6.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO):*

Esta análise se baseia na quantificação da espécie  $Cr^{6+}$ , advinda da oxidação da matéria orgânica na presença da espécie  $Cr_2O_7^{2-}$ . O sistema é composto de bloco de digestão para DQO (Dry Block/Lucadema) e do Espectrofotômetro de UV-Visível (AJX1000/Micronal) para a quantificação colorimétrica;

*4.3.6.3 Sólidos Totais(ST), Fixos (SF) e Voláteis (SV):*

Estas análises foram realizadas por métodos gravimétricos utilizando estufas de bancada, para a secagem da amostra a 105 °C e determinação dos sólidos totais e o forno

mufla, para incineração à 600 °C e a determinação dos sólidos fixos. Os sólidos voláteis são obtidos pela diferença entre os sólidos totais e fixos;

#### 4.3.6.4 Potencial Hidrogeniônico (pH):

As aferições de pH foram realizadas por leitura direta, utilizando um potenciômetro de bancada marca/modelo TEKNAL/T1000.

#### 4.3.6.5 Viscosidade e Massa Específica do Fluido:

Para auxiliar no cálculo de  $Re$  e do tempo de agitação foram determinadas a massa específica e a viscosidade do substrato inserido nos biodigestores. A massa específica foi obtida pela técnica de picnometria, a partir da medida da massa que ocupa o volume conhecido de um picnômetro (DANIELS *et al.*, 1970), utilizando a relação apresentada na Equação (4.7).

$$\rho = \frac{\text{massa do substrato (kg)}}{\text{volume do picnômetro (m}^3\text{)}} \quad (4.7)$$

Os dados de viscosidade foram obtidos com o auxílio de um viscosímetro rotacional analógico, marca QUIMIS, Modelo Q860A. A viscosidade foi calculada conforme Equação 4.8 a partir da leitura indicada no disco graduado do viscosímetro multiplicada por um coeficiente dependente do Spindle e da velocidade de trabalho, apresentados na Tabela 4.6. A viscosidade foi medida utilizando o Spindle nº 0, conforme recomendado para fluidos de baixa viscosidade (QUIMIS, 2013), em velocidades que podem variar de 6 a 60 rpm.

$$\text{Viscosidade (mPa}\cdot\text{s)} = \text{Leitura} \cdot \text{Coeficiente} \quad (4.8)$$

Tabela 4.6: Tabela de Coeficiente para Spindle nº 0

Velocidade (rpm)	60	30	12	6
Spindle nº 0	0,1	0,2	0,5	1

Fonte: Manual de instruções de operação QUIMIS, Modelo Q860A (QUIMIS, 2013).

## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Ensaio de biodigestão anaeróbia em escala laboratorial

#### 4.4.1.1 Caracterização físico-química do efluente de suinocultura (EfS), da casca de arroz (CA) e do inóculo (IN).

Os resultados obtidos para as análises físico-químicas do efluente de suinocultura (EfS), da casca de arroz (CA) e do lodo utilizado como inóculo (IN) estão apresentados na Tabela 4.7. Os resultados reportados para efluente inicial (EfIn) se referem à soma das contribuições de cada parâmetro calculado no EfS, na CA e no IN, com exceção da massa específica ( $\rho$ ) e da viscosidade ( $\mu$ ) que foram medidos em uma amostra de EfIn.

Observa-se que o EfS possui uma baixa concentração de sólidos totais (ST = 18,9 g L<sup>-1</sup>) e que em torno de 70 % destes sólidos são voláteis (SV). Os altos teores de SV, carbono orgânicos (C) e DQO representam a presença de grande quantidade de matéria orgânica, o que é um fator positivo para a realização da biodigestão anaeróbia do EfS. Entretanto, observa-se que o EfS possui uma elevada concentração de nitrogênio, levando a uma baixa relação C/N. A adição de 12 gramas de casca de arroz proporcionou o aumento da razão C/N de 4,7 para 8,4. Este valor está abaixo das condições ideais (C/N em torno de 20) reportadas na literatura (CUETOS *et al.*, 2011; HAIDER *et al.*, 2015; LI, D. *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2013), porém permitiu que o sistema operasse com teores de ST inferiores a 10 % (m/v), dentro da faixa de um processo úmido. Optou-se por manter a biodigestão anaeróbia dentro das condições do processo úmido, a fim de garantir que os sistemas tradicionalmente utilizados para estrumes animais também sejam utilizados para a codigestão de resíduos lignocelulósicos, sem a necessidade de alterar as formas de manuseio, agitação e/ou incluir o pré-tratamento (KOTHARI *et al.*, 2014). O pH medido no EfS apresentou-se dentro da faixa ideal para o processo de biodigestão anaeróbia e não foi necessário realizar a correção do mesmo (MAO *et al.*, 2015). O inóculo apresentou um alto teor de ST, entretanto como foi utilizado somente 50 mL por biodigestor, o uso do mesmo não impactou significativamente as características do EfIn. A adição de 50 mL de inóculo permitiu uma razão o substrato/inóculo, em termos de SV, igual a 7,8.

Os resultados de massa específica e viscosidade indicam que houve pouca variação destas propriedades quando foi adicionado casca de arroz ao efluente de suinocultura. Resultados presentes na literatura sugerem que existe pouca variação da massa específica do efluente de suinocultura a baixas concentrações de sólidos totais (ST < 30 % (m/m)) (LANDRY; LAGÜE; ROBERGE, 2004). Efluentes compostos por resíduos lignocelulósicos,

também apresentaram pouca variação da massa específica a baixas concentrações de ST no estudo de solução feita com palha de milho, em concentrações inferiores a 10 % (m/v) (TIAN, L. *et al.*, 2014).

Tabela 4.7: Resultados dos parâmetros físico-químicos para o efluente de suinocultura (EfS), casca de arroz (CA), inóculo (IN) e efluente inicial (EfIn), resultante da misturas destes três componentes utilizados na biodigestão anaeróbia

	EfS	CA	IN	EfIn <sup>3</sup>
ST <sup>1,2</sup>	18,9 ± 0,9	942,0 ± 2,1	146,2 ± 23,3	50,0
SF <sup>1,2</sup>	6,0 ± 0,8	147,9 ± 2,3	35,7 ± 2,0	11,9
SV <sup>1,2</sup>	13,0 ± 0,3	740,8 ± 2,4	110,5 ± 21,8	37,0
C <sup>1,2</sup>	12,3 ± 1,5	505 ± 27	-	13,4
NTK <sup>1,2</sup>	2,59 ± 0,06	3,8 ± 0,2	-	1,6
C/N	4,7	133	-	8,4
DQOt (g L <sup>-1</sup> )	55,4 ±	-	-	-
DQOs (g L <sup>-1</sup> )	10,0 ± 3,6	-	-	-
pH	6,76 ± 0,01	-	-	6,76
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1076,9 ± 16,7	-	-	1065,1 ± 109,3
$\mu$ (mN s/m <sup>2</sup> )	1,8 ± 0,2	-	-	1,9 ± 0,1

1) Resultados expressos em g x kg<sup>-1</sup> para CA e g x L<sup>-1</sup> para EfS e EfIn; 2) Efluente Inicial (EfIn): Quantidade calculada considerando 600 mL de EfS e 12 g de CA.

As propriedades reológicas de fezes/estrupe animal tendem a um comportamento não Newtoniano à medida que a concentração de ST no fluido aumenta (CHEN, 1986; EL-MASHAD *et al.*, 2005; LANDRY; LAGUË; ROBERGE, 2004). Entretanto, na concentração aproximada de 5 %m/v de ST utilizada neste experimento, observou-se que não houve alteração das medidas de viscosidade, quando houve a variação da velocidade de rotação do viscosímetro, para o mesmo Spidle. Para fluídos Newtonianos, a viscosidade é independente da taxa de deformação cisalhante e, considerando os viscosímetros rotacionais, esta taxa de deformação está representada pela velocidade de rotação (ANDREUCETTI; LEITE; D'ANGELO, 2011). Portanto, devido a não variação da viscosidade do EfS e EfIn, para diferentes velocidade de rotação, pode-se afirmar que o mesmo apresenta comportamento típico de fluído Newtoniano, sendo aplicáveis as equações propostas para o tempo de mistura (*t*).

#### 4.4.1.2 Cálculo do tempo de agitação necessário à homogeneização (*t*) dos biodigestores em escala laboratorial.

A partir dos dados de massa específica, viscosidade e características dos biorreatores, foi calculado o tempo mínimo de agitação necessário à homogeneização (*t*) do sistema de biodigestão anaeróbia, conforme modelo proposto em 4.3.1. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Parâmetros para calcular o número de  $Re$  e o tempo de agitação ( $t$ ) necessário à homogeneização do sistema

Parâmetros	$\rho$	$\mu$	$D_p$	$Re$	$N$	$y$	$d_t$	$g$	$f_p$	$t$
Valores	1065	0,0019	0,04	4484	5	0,07	0,12	9,80	70	38

$\rho$ : densidade do efluente ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\mu$ : Viscosidade do efluente em ( $\text{N s/m}^2$ ),  $D_p$ : diâmetro do propulsor (m),  $Re$ : valor máximo para regime laminar,  $N$ : rotação por segundo,  $y$ : altura do fluido no reator (m),  $d_t$ : diâmetro do reator (m),  $g$ : gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $f_p$ : fator de tempo de mistura obtido a partir do número de  $Re$  (Fox; Gex, 1956),  $t$ : tempo de mistura calculado (s).

Considerando as propriedades iniciais do fluido (massa específica e viscosidade), as características do propulsor e a necessidade de estabelecer a agitação em regime laminar ( $Re$  entre  $10^2$  e  $10^4$ ), a velocidade de rotação foi estabelecida a 300 rpm (ou 5 revoluções por segundo). A partir de  $Re$  calculado (4484) obteve-se o fator de tempo de mistura ( $f_p = 70$ ) que, em conjunto com as características do biodigestor, proporcionou como resultado o tempo de 38 segundos como o mínimo necessário à completa homogeneização do sistema. Em função da escala de trabalho do temporizador (Loud/Tl63A), a agitação foi programada para 1 minuto de duração.

#### 4.4.1.3 Resultados do monitoramento do volume de metano, para biodigestores em escala laboratorial.

Os dados de volume acumulado de metano, produzido ao longo de 40 dias de biodigestão anaeróbia, para os ensaios realizados no planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$  estão apresentados na Figura 4.3. Observa-se que a ordem decrescente de produção de metano foi: B35CA, B35A, B50ACA, B50A. Os biodigestores que operaram a 35 °C obtiveram melhor desempenho comparado aos biodigestores a 50 °C e a presença de casca de arroz proporcionou melhor desempenho, considerando as duas faixas de temperaturas estudadas.

Os perfis das curvas de volume acumulado de metano variaram de acordo com as configurações propostas aos ensaios. Para melhor interpretação destes resultados, a curva de produção de metano foi associada à curva de crescimento bacteriano. Ressalta-se que, o metano é um dos principais produtos obtidos pelo metabolismo do consórcio de microrganismos durante a digestão anaeróbia e, portanto, a formação deste produto está intimamente ligada à fase de desenvolvimento dos microrganismos (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014). A interpretação dos resultados de geração de metano também foi realizada frente aos resultados de pH, DQO solúvel, AI/AP obtidos em nove campanhas de amostragem, ao longo dos 40 dias de biodigestão anaeróbia, para uma das duplicatas dos seguintes experimentos: B50ACA, B50, B35A, B35CA e B35.



Na Figura 4.3, observa-se na parte A, a qual se estende até o 10º dia, que o comportamento dos biodigestores é muito semelhante. Esta fase pode estar associada ao início e aumento do crescimento dos microrganismos frente ao novo meio rico em substratos, os quais eles estão inseridos. Estes resultados são corroborados pelos valores de DQO solúvel monitorados nas duplicatas B50ACA, B50, B35A, B35CA e B35. A partir da Figura 4.5, observa-se um pico muito elevado para DQO solúvel, em 4 dos 5 biodigestores monitorados, no 8º dia operação. Este pico sugere uma grande disponibilidade de matéria orgânica, prontamente disponíveis para serem utilizadas no metabolismo dos microrganismos.

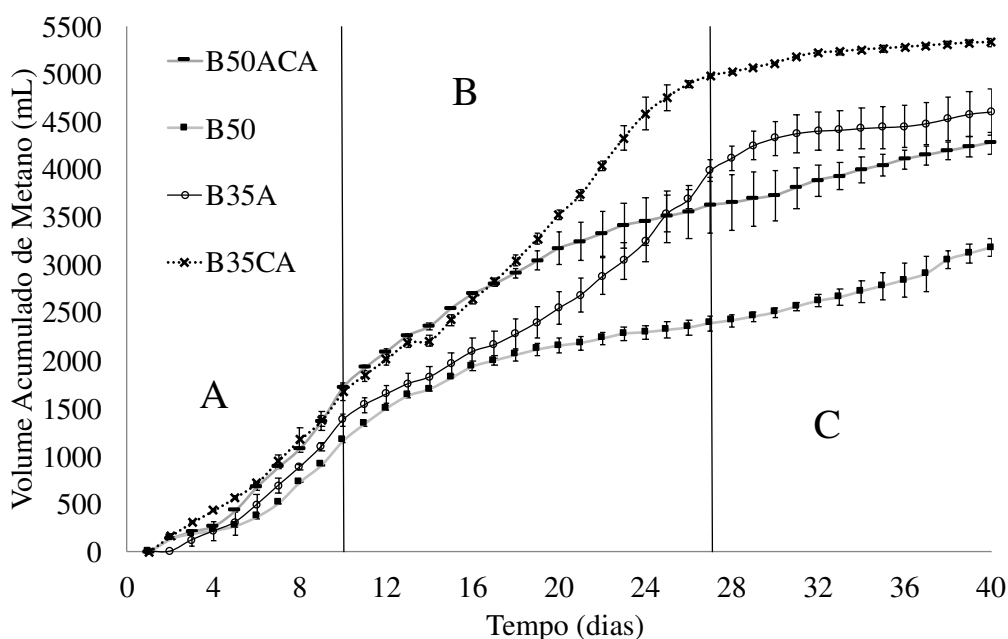


Figura 4.3: Volume acumulado de metano produzido ao longo de 40 dias do ensaio de biodigestão anaeróbia. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$ . B50ACA e B50: biodigestores operados a 50 °C, sendo o primeiro com agitação e casca de arroz. B35A e B35CA: biodigestores operados a 35 °C, sendo o primeiro com agitação e o segundo com casca de arroz.

Na parte B, observa-se um perfil variado de geração de metano, principalmente após o 13º dia de monitoramento, o qual é caracterizado por um momento onde todos os biodigestores apresentaram um ponto de mínimo na geração de metano (Figura 4.4). Segundo Kythereotou *et al.* (2014), as bactérias e as arqueias passam por fases bem características de crescimento e morte ou estagnação do crescimento, em função das variações do meio, como a presença de nutrientes ou inibidores. Durante o monitoramento contínuo das duplicatas B50ACA, B50, B35A, B35CA e B35, observou-se que o pH apresentou uma elevação por volta do 12º dia, chegando a 8,06 e 8,10 para os biodigestores B50ACA e B50, respectivamente (Figura 4.6). O pH para os biodigestores operados a 50 °C também se manteve mais alto (próximo ou maior que 8,00) ao longo do tempo. O pH ideal para o

processo de biodigestão anaeróbia está na faixa de 6,8 a 7,4 e a operação de biodigestores em pH menor que 6,5 ou acima de 8,0 pode comprometer a produção de metano (CHERNICHARO, 2007). A partir da Figura 4.3, observa-se que a produção de metano para os biodigestores B50ACA e B50 é menor que os biodigestores operados a 35 °C. Isto pode ser explicado pelos valores de pH, os quais irão favorecer a conversão do íon amônio em amônia (componente tóxico à biodigestão anaeróbia) ou mesmo inibir o crescimento de bactérias acidogênicas, os quais possuem crescimento ótimo reportado na faixa de pH entre 5,0 e 6,5 (CHERNICHARO, 2007; MAO *et al.*, 2015).

Nos biodigestores operados a 35 °C, observa-se que a taxa de produção de metano a partir do 27º dia se torna menor e contínua (região C). Nos biodigestores operados a 50 °C o aumento na geração de metano é ainda observado na região C e acontece de forma contínua e gradual, indicando que eles ainda não se estabilizaram. A operação de biodigestores em condições termofílicas pode ser interessante por promover maior redução de patógenos e favorecer o processo de hidrólise. Entretanto, em condições termofílicas a biodigestão anaeróbia pode ser mais afetada por condições operacionais como o pH e a toxicidade de substâncias. Por exemplo, a temperaturas mais elevadas, a forma não ionizada da amônia, a qual é mais tóxica aos microrganismos, é favorecida. Este fator se torna mais significativo na biodigestão anaeróbia de estrumes animais, os quais são muito ricos em amônia, devido à hidrólise de proteínas (SUNG; LIU, 2003). Desta forma, devido à característica do efluente utilizado neste trabalho, somado ao alto valor de pH monitorado ao longo do processo e à temperatura de operação (50 °C) pode-se inferir que o pior rendimento dos biodigestores B50ACA, B50A se deve a presença de amônia. Provavelmente, não houve uma inibição total do sistema de biodigestão anaeróbia devido ao aumento da capacidade dos microrganismos em tolerar variações de pH e variações na concentração de amônia ao longo do tempo (SUNG; LIU, 2003). Entretanto, houve uma redução na taxa de produção de metano, comparado às condições mesofílicas, da mesma forma como observado por Wang *et al.*, (2014).

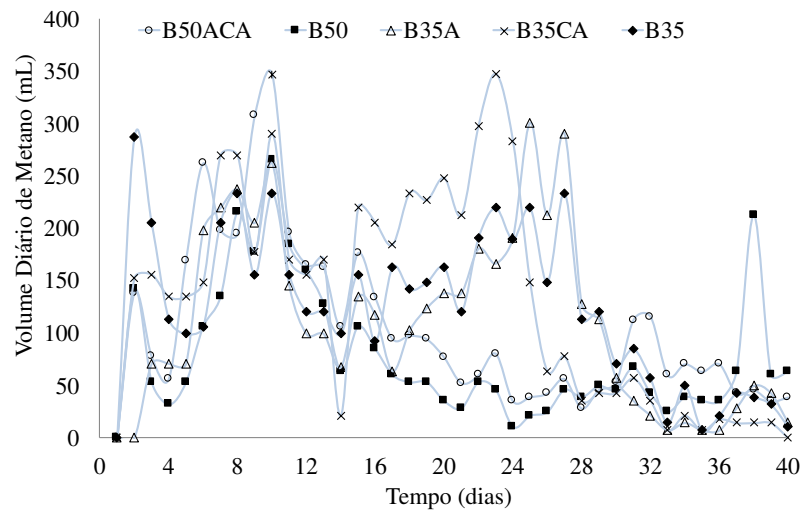


Figura 4.4: Volume diário de metano produzido pelos biodigestores submetidos ao monitoramento do efluente, durante o processo. B50ACA e B50: biodigestores operados a 50 °C, sendo o primeiro com agitação e casca de arroz. B35, B35A e B35CA: biodigestores operados a 35 °C, sendo o segundo com agitação e o terceiro com casca de arroz.

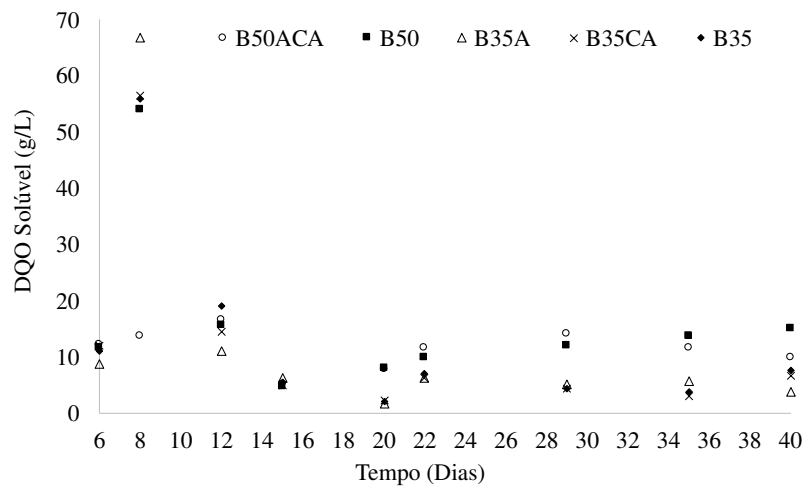


Figura 4.5: Resultados para o monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) solúvel, em 10 dias do processo de biodigestão anaeróbia.

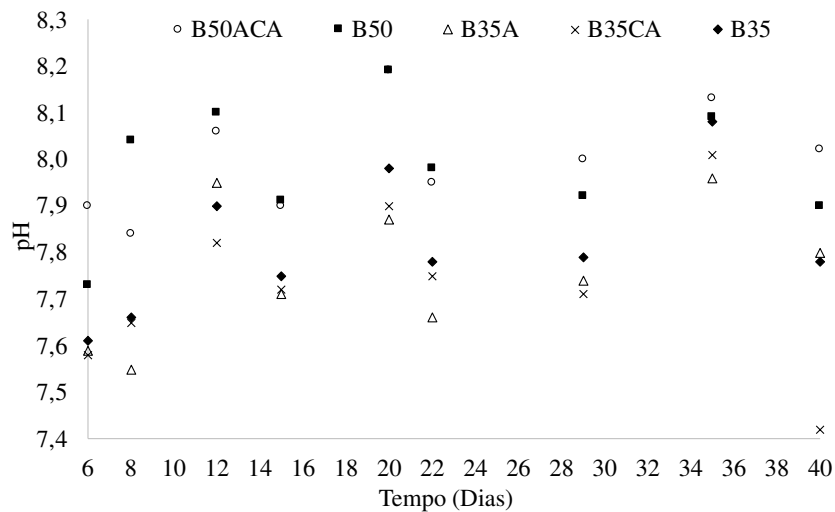


Figura 4.6: Resultados para o monitoramento do pH, em 10 dias do processo de biodigestão anaeróbia.

O volume de metano acumulado em 40 dias de biodigestão anaeróbia, medidos para cada experimento, referente a planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$ , estão sumarizados na Tabela 4.9. Os resultados, juntamente com o diagrama de Pareto (Figura 4.7), possibilitaram avaliar como a geração de metano foi influenciada pelos fatores agitação (presença ou ausência), temperatura (35 e 50 °C) e casca de arroz (presença ou ausência).

Tabela 4.9: Volume médio de metano produzido, acumulado, na CNTP. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$

Experimento	Identificação	Agitação	Temperatura (°C)	Casca de Arroz	CH <sub>4</sub> <sup>1</sup>
1	B35A	Sim (300 rpm)	35	Não	4607±247
2	B50	Não	50	Não	3185±95
3	B35CA	Não	35	Sim (12 g)	5334±262
4	B50ACA	Sim (300 rpm)	50	Sim (12 g)	4281±110

1) Volume (mL) acumulado, na CNTP.

Pelo diagrama de Pareto, os resultados, cujos os efeitos padronizados ultrapassaram a linha de significância a 90% de confiança, foram considerado significativas ao processo. Neste caso, observa-se que a temperatura foi o fator que mais influenciou o processo, seguido da presença de casca de arroz. Observa-se, também, que o aumento da temperatura teve um efeito negativo na geração de metano e a presença de casca de arroz teve um efeito positivo na geração e metano. Os resultados apresentados foram corroborados pela análise de variância (Tabela 4.11), o qual indica p-valor igual a 0,0003 e 0,0009 para os fatores temperatura e presença de casca de arroz, respectivamente.

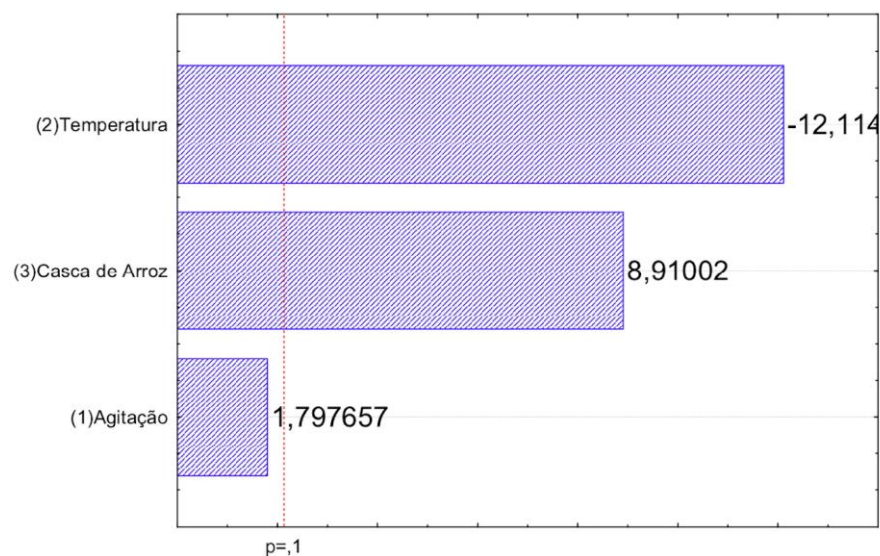


Figura 4.7: Diagrama de Pareto referente ao planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$ .

Os dados de volume acumulado de metano, produzido ao longo de 40 dias de biodigestão anaeróbia, para os ensaios realizados no planejamento fatorial  $2^2$  estão apresentados na Figura 4.8 e sumarizados na

Tabela 4.10. Na Figura 4.8, observa-se que a diferença de geração de metano, para as diversas configurações dos biodigestores, operados a 35 °C, foi pequena e o perfil da curva de geração de metano também é muito semelhante.

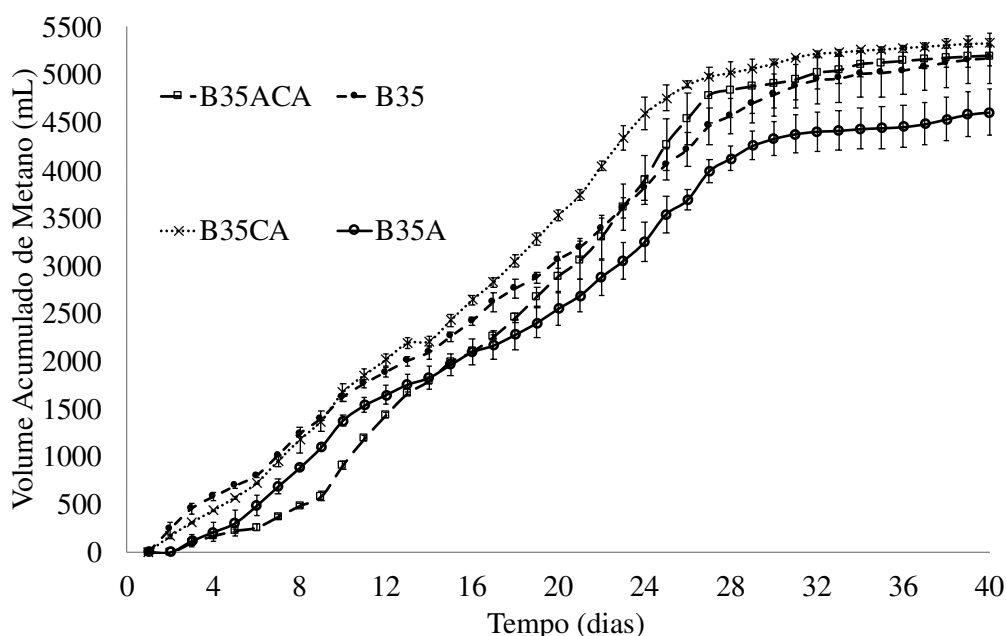


Figura 4.8: Volume acumulado de metano produzido ao longo de 40 dias de operação dos biodigestores, a 35 °C. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário  $2^2$ . B35ACA: com agitação e com casca de arroz; B35: sem agitação e sem casca de arroz; B35CA: sem agitação, com casca de arroz; B35A: com agitação, sem casca de arroz.

Tabela 4.10: Volume médio de metano produzido, acumulado, na CNTP. Resultados referentes ao planejamento fatorial fracionário  $2^2$

Experimento	Identificação	Agitação	Temperatura (°C)	Casca de Arroz	CH <sub>4</sub> <sup>1</sup>
1	B35A	Sim	35	Não	4607 ± 247
3	B35CA	Não	35	Sim	5334 ± 38
5	B35	Não	35	Não	5172 ± 262
6	B35ACA	Sim	35	Sim	5200 ± 53

1) Volume (mL) acumulado, na CNTP;

A pesar da pequena diferença entre os resultados, a partir do diagrama de Pareto (Figura 4.9), pode ser observado que a presença de casca de arroz e a agitação foram significativos ao processo realizado a 35 °C. Entretanto, a presença de casca de arroz apresentou um efeito positivo e a agitação teve um efeito negativo, na geração de metano. Os resultados apresentados foram corroborados pela análise de variância (Tabela 4.11) os quais

indicam p-valor  $< 0,10$  para estes dois fatores. Entretanto, a interação entre a casca de arroz e a agitação não influenciaram significativamente a geração de metano (p -valor  $> 0,1712$ ).

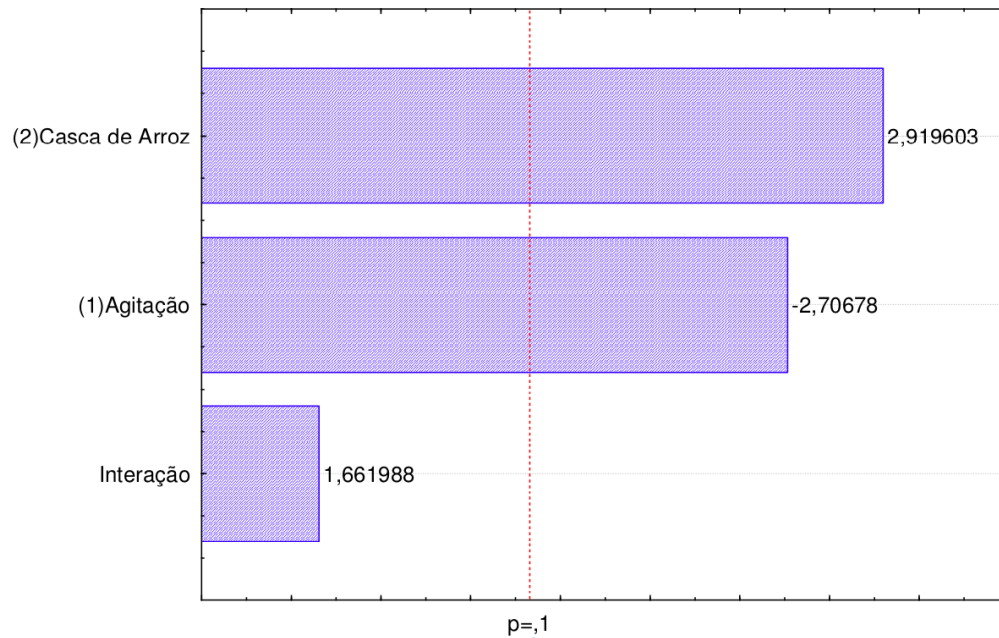


Figura 4.9: Diagrama de Pareto referente ao planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$ .

Segundo Wu *et al.* (2010), o aumento na geração de metano, em função da codigestão de efluente de suinocultura com resíduos de colheita, como a palha da aveia, obteve aumento significativo na geração de metano, com resultados de até 16 vezes o volume líquido acumulado de metano, comparado à monodigestão de efluente de suinocultura. Resultados menos expressivos também são encontrados na literatura. A codigestão de efluente de suinocultura com polpa de mandioca, resíduo da produção de amido, aumentou de 0,8 a 8,0 %, a geração de metano, comparado somente à monodigestão do efluente (PANICHNUMSIN *et al.*, 2010). Li *et al.* (2015) obtiveram um aumento em torno de 5% na geração de metano, ao realizar a codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz. Apesar das diferenças encontradas, em grande parte dos trabalhos consultados, a codigestão se mostrou mais eficiente na geração de metano, comparada à monodigestão (ABOUELENIEN *et al.*, 2014; CUETOS *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015; PANICHNUMSIN *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2010; YE *et al.*, 2013) e demonstra que os resultados obtidos neste trabalho estão coerentes com a literatura.

Os dados estatísticos apresentados neste trabalho e os resultados referentes à agitação presentes na literatura demonstram que em biodigestores, que operam em escala de bancada

(volumes próximos ou menores que um litro) e com um percentual de sólidos totais abaixo de 10 % m/v, a agitação não foi um fator significativo na produção de metano/biogás. Por exemplo, Batista *et al.* (2013) e Van Hulle *et al.* (2014) não observaram aumento na quantidade de metano produzido por biodigestores com agitação contínua, nos trabalhos realizados em escala laboratorial. Stroot *et al.* (2001) observaram que a biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos urbanos e lodos de estação de tratamento sob condições mínimas de agitação obtiveram melhor desempenho quando comparados a agitação contínua. A agitação intermitente melhorou o desempenho na geração de metano e biogás, comparado à agitação contínua nos trabalhos realizados por Kaparaju *et al.* (2008), Kowalczyk *et al.* (2013) e Rico *et al.* (2011). Um dos fatores que pode ter afetado o desempenho dos biodigestores, quando na presença de agitação, é a ruptura dos flocos microbianos, pelas barras magnéticas, o que pode ter causado uma perturbação na sinergia entre os microrganismos (AQUINO *et al.*, 2007; STROOT *et al.*, 2001). Outro fator que pode ter contribuído para que a agitação não seja significativa é que a menor dimensão do biodigestor facilita a homogeneização do sistema, em função da difusão dos compostos químicos formados durante as reações bioquímicas.

Tabela 4.11: Variáveis consideradas e respectivos códigos e níveis utilizados para a construção do planejamento

Variável	Identificação	Nível		p-valor 2 <sup>3-1</sup>	p-valor 2 <sup>2</sup>
		Alto	Baixo		
Agitação	Agit	300 rpm <sup>1</sup>	Ausência	0,146	0,0537
Temperatura	Temp	50 °C	35 °C	0,0003	-
Casca de Arroz	CA	12 g	Ausência	0,0009	0,0433
Interação Agit/CA		-	-	-	0,1712

1) Equivalente a 5 revoluções por segundo

A partir da comparação dos gráficos de geração diária de metano é possível inferir os momentos em que a presença de casca de arroz foi mais significativa no desempenho do processo de biodigestão anaeróbia. A área circulada na Figura 4.10, apresenta um volume de metano maior comparado à mesma área, na Figura 4.11. Na Figura 4.8, esta área corresponde a uma maior taxa de produção de metano para os biodigestores B35CA entre os dias 18 e 26. De acordo com estudos realizados por Lei *et al.* (2010) a curva de geração diária de metano, em função da biodigestão anaeróbia da casca de arroz, apresenta dois grandes picos: o primeiro em torno do 20º dia e o segundo em torno do 60º dia. É possível correlacionar estes dois picos à biodegradação predominante da hemicelulose e da celulose, respectivamente. A hemicelulose apresenta uma estrutura mais ramificada, com cadeias laterais curtas, o que a

torna mais susceptível à hidrólise, comparada à celulose e, portanto mais susceptível ao processo de biodegradação (LIMA *et al.*, 2018; PÉREZ *et al.*, 2002). Apesar da casca de arroz ter se mostrado um fator significativo na codigestão com efluente de suinocultura, o aumento na geração de metano correspondeu apenas a biodegradação de uma pequena fração da parte orgânica, predominantemente da hemicelulose.

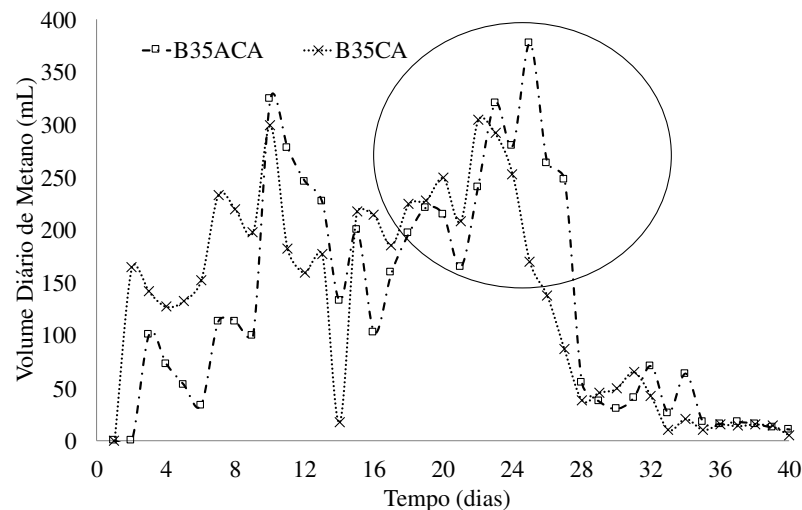


Figura 4.10: Volume diário de metano produzido, para os biodigestores B35ACA e B35CA, operados com casca de arroz (CA). A área circunscrita representa a região afetada pela biodigestão anaeróbia da CA.

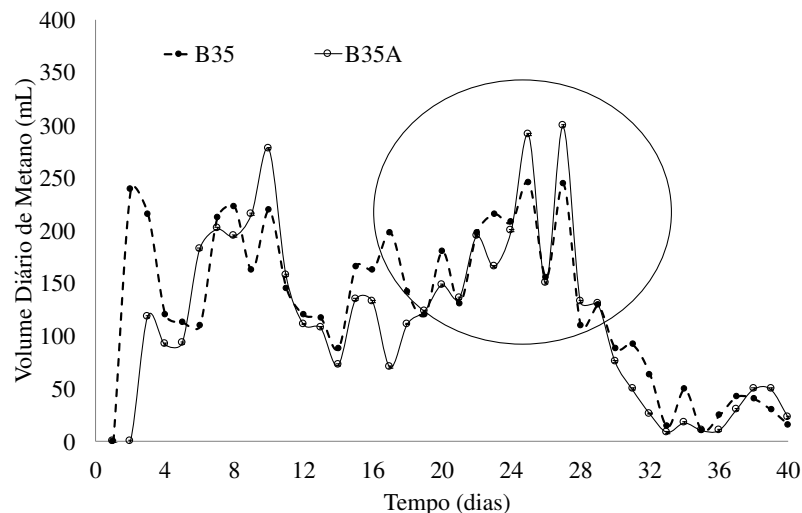


Figura 4.11: Volume diário de metano produzido para os biodigestores B35 e B35A, operados sem casca de arroz. A mesma região foi circunscrita para comparação com a Fig. 4.6.

Segundo Chandra *et al.* (2012), a produção de metano para a biodigestão anaeróbia de casca de arroz está em torno de 290 mL (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>). Entretanto, tais valores são dependentes do tempo de biodigestão. No trabalho realizado por Ye *et al.* (2013), os autores obtiveram valores de geração em torno 205 mL (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>), para 45 dias de biodigestão anaeróbia da casca de arroz e Li *et al.* (2015) obtiveram 178 mL (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>), para 35 dias



de biodigestão anaeróbia. Lei *et al.* (2010) obtiveram resultados de 280 mL (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>), para 120 dias de biodigestão anaeróbia. Em função da característica recalcitrante da casca de arroz, observa-se que o tempo de residência é superior comparado ao efluente de suinocultura, o qual está em torno de 30 a 40 dias (CUETOS *et al.*, 2011; LEITE *et al.*, 2018). A adição de resíduos lignocelulósicos melhorou a razão C/N, porém adicionou um substrato com uma matriz muito diferente ao efluente e com uma fonte de carbono menos disponível. Durante os ensaios de biodigestão anaeróbia, observou-se que parte da casca de arroz adicionada ao sistema se depositou no lodo, podendo não ter sofrido o processo de degradação no tempo adequado ao sistema alimentado em batelada.

Algumas alternativas para melhorar o aproveitamento energético da casca de arroz e demais resíduos lignocelulósicos podem ser: 1) enriquecer os inóculos com microrganismos provenientes do bolo ruminal ou do esterco bovino a fim de melhorar a disponibilidade e, portanto, a biodigestão anaeróbia da celulose, da hemicelulose e da lignina (LIMA *et al.*, 2018; WALL *et al.*, 2015; YAN; SELVAM; WONG, 2014), 2) em função da deposição observada da casca de arroz no lodo e do tempo de biodegradação do mesmo, é importante avaliar o benefício desta codigestão em um processo abastecido continuamente com os dois substratos (efluente de suinocultura e casca de arroz, a fim de aumentar o tempo de residência da casca de arroz e, por fim, 3) buscar um aproveitamento múltiplo destes resíduos, como a produção do etanol de segunda geração, o qual poderá fornecer o etanol como produto originado dos processo de pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação e a produção de metano, a partir do liquor residual do pré-tratamento (RABELO *et al.*, 2011).

#### 4.4.2 Resultados do monitoramento do efluente: escala laboratorial.

A Tabela 4.12 apresenta a caracterização final dos efluentes tratados nos biodigestores. A partir dos resultados apresentados, observa-se que houve grande remoção da matéria orgânica inicial, que é representada pelos parâmetros DQO, SV e C. Os piores resultados para a remoção de ST, SV e DQO coincidem com os biodigestores com menor geração de metano (B50ACA, B50). O pH final está dentro do aceitável para um processo de biodigestão anaeróbia (6,0-8,0). O nitrogênio teve pouca alteração na concentração, demonstrando que não é um nutriente limitante ao processo, estando em excesso mesmo com a adição da casca de arroz. A razão AI/AP indica que os biodigestores operados a 35 °C finalizaram o processo com maior estabilidade comparado aos biodigestores operados a 50 °C.

Capítulo 4: Efeito da agitação e do uso da casca de arroz na biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura

Tabela 4.12: Caracterização físico-química do efluente inicial e final, para os testes realizados a 35 e 50 °C

Identificação	$\bar{X}^a$ s <sup>b</sup>	ST (g/L)	Série Sólidos		DQOt (g/L)	DQOs (g/L)	NTK (g/L)	C (g/L)	pH	AI/AP
			SF (g/L)	SV (g/L)						
Efluente <sup>c</sup>	$\bar{X}$	18,9	6,0	13,0	55,4	10,0	2,59	12,3	6,76	-
	s	0,9	0,8	0,3		3,6	0,06	1,5	0,01	
B50ACAa	$\bar{X}$	11,6	3,7	7,9	16,4	7,6	2,27	4,3	7,94	0,28
	s	0,9	3,5	2,6	5,2	0,6	0,05	0,3	0,01	0,04
B50ACAb	$\bar{X}$	11,6	3,4	8,2	19,1	9,9	2,28	5,6	8,02	0,19
	s	3,3	2,5	4,3	1,7	2,0	0,12	0,7	0,06	0,11
B50a	$\bar{X}$	6,6	3,3	3,3	15,9	11,2	2,20	3,6	7,91	0,44
	s	2,5	0,2	2,6	3,2	0,8	0,00	0,1	0,05	0,06
B50b	$\bar{X}$	9,1	3,2	5,9	15,4	15,0	2,25	4,6	7,90	0,46
	s	1,3	1,2	0,4	1,1	1,7	0,02	0,7	0,04	0,01
B35Aa	$\bar{X}$	8,8	1,4	7,4	7,4	3,4	2,14	1,9	7,76	0,15
	s	0,6	0,1	0,5	0,2	0,1	0,02	0,2	0,08	0,04
B35Aa	$\bar{X}$	9,1	3,6	5,4	9,5	3,8	2,25	2,1	7,80	0,18
	s	1,3	1,7	3,0	1,2	1,1	0,02	0,3	0,04	0,06
B35CAa	$\bar{X}$	7,1	3,4	3,8	5,9	6,6	2,02	1,6	7,42	0,21
	s	1,6	1,1	2,1	0,8	1,7	0,05	0,0	0,39	0,08
B35CAa	$\bar{X}$	7,1	2,8	8,2	8,7	6,7	2,27	1,5	7,77	0,14
	s	0,4	2,1	2,4	0,2	1,7	0,05	0,6	0,06	0,02
B35a	$\bar{X}$	6,8	2,7	5,9	10,0	4,6	2,13	1,0	7,78	0,11
	s	1,0	0,3	0,5	5,4	1,1	0,00	0,2	0,07	0,03
B35a	$\bar{X}$	7,0	2,7	6,9	8,1	7,7	2,09	1,1	7,81	0,18
	s	1,5	2,1	0,7	5,1	1,7	0,05	0,1	0,06	0,07
B35ACAa	$\bar{X}$	5,2	0,1	4,6	9,5	2,4	2,21	3,0	7,77	0,15
	s	1,0	0,0	3,1	2,1	0,8	0,02	0,8	0,06	0,04
B35ACAb	$\bar{X}$	5,3	0,1	2,8	14,8	4,4	2,25	4,8	7,83	0,16
	s	0,1	0,0	1,1	3,2	0,0	0,02	0,4	0,06	0,09

<sup>a</sup> Média; <sup>b</sup> Desvio Padrão da Amostra; <sup>c</sup> Valores referentes à caracterização do efluente de suinocultura, desconsiderando a contribuição da casca de arroz.

#### 4.4.3 Resultados do monitoramento em escala piloto: parâmetros de operação, qualidade do efluente e geração de metano.

Em função dos resultados obtidos em escala laboratorial, dois biodigestores em escala piloto foram abastecidos com efluente de suinocultura e casca de arroz, para avaliar se existe influencia da agitação na geração de metano, para escalas maiores de trabalho. Os biodigestores com (P35ACA) e sem agitação (P35CA) foram operados em paralelo e as duplicatas “a” e “b” foram realizadas em momentos distintos.

A massa específica e a viscosidade dos efluentes (Tabela 4.13) foram medidas a fim de calcular o tempo mínimo de agitação necessária à homogeneização do sistema (t) conforme proposto no item 4.3.2 e apresentado nas Tabelas 4.13 e 4.14.

Tabela 4.13: Resultados das análises de Massa específica ( $\rho$ ) e Viscosidade ( $\mu$ )

Efluente Inicial <sup>1</sup>	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (N.s/m <sup>2</sup> )
P35ACAA / P35CAA	1080,6 ± 10,4	0,0017 ± 0,0006
P35ACAB / P35CAB	1105,0 ± 24,9	0,0083 ± 0,0010

<sup>1</sup> Efluente Inicial considerando a mistura do efluente de suinocultura e da casca de arroz.

Considerando as propriedades iniciais do fluido (massa específica e viscosidade), as características do biodigestor e a necessidade de estabelecer a agitação em regime laminar ( $Re$   $1 \times 10^2$  e  $2 \times 10^2$ ), a velocidade do jato foi estabelecida a 0,18 m/s e 0,26 m/s para os ensaios P35ACAA / P35CAA e P35ACAB / P35CAB, respectivamente, o que proporcionou uma agitação de 2 minutos para o ensaio “a” e 5 minutos para o ensaio “b”. Os parâmetros para calcular  $Re$  e o tempo de agitação necessário à homogeneização do sistema estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Parâmetros para calcular o número de  $Re$  e o tempo de agitação ( $t$ ) necessário à homogeneização do sistema

Parâmetros/Valores	$\rho$	$\mu$	$D_0$	$V_0$	$Re$	$y$	$dt$	$g$	$f_0$	$t$
P35ACAA / P35CAA	1080,6	0,0018	0,019	0,18	2018	0,33	0,20	9,80	34	120
P35ACAB / P35CAB	1105,0	0,0083	0,019	0,26	1840	0,33	0,20	9,80	100	269

$\rho$ : densidade do efluente (kg m<sup>-3</sup>),  $\mu$ : Viscosidade do efluente em (N s/m<sup>2</sup>),  $D_p$ : diâmetro do tubo (m),  $Re$ : valor máximo para regime laminar,  $V_0$ : velocidade do jato (m/s),  $y$ : altura do fluido no reator (m),  $d_t$ : diâmetro do reator (m),  $g$ : gravidade (m s<sup>-2</sup>),  $f_0$ : fator de tempo de mistura obtido a partir do número de  $Re$  (Fox; Gex, 1956),  $t$ : tempo de mistura calculado (s).

Os biodigestores foram avaliados quanto à geração diária de metano, por 35 dias em função do volume diário (Figura 4.12 e Figura 4.14) e volume acumulado produzido (Figura 4.13 e Figura 4.15). Nas duas campanhas, ensaios “a” e “b” os biodigestores com e sem agitação apresentaram uma produção significativa de metano até por volta do 15º dia. A partir desta data a redução é contínua indicando que o processo de geração de metano não teve um bom desempenho.

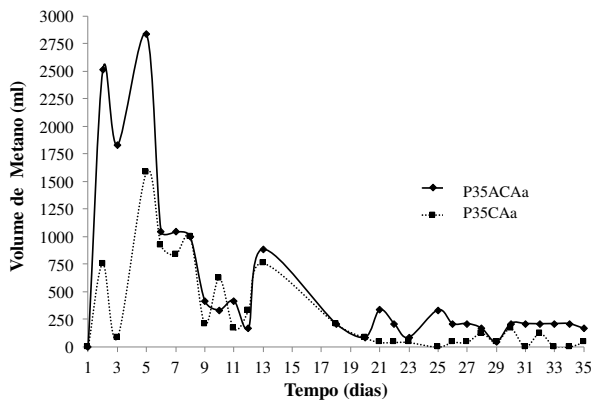


Figura 4.12: Volume diário de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAa e P35CAa.

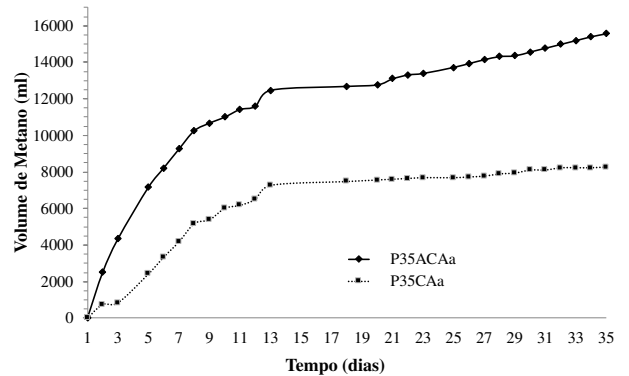


Figura 4.13: Volume acumulado de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAa e P35CAa.

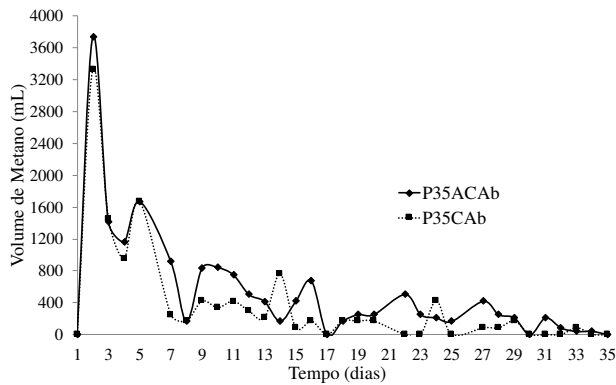


Figura 4.14: Volume diário de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAb e P35CAb.

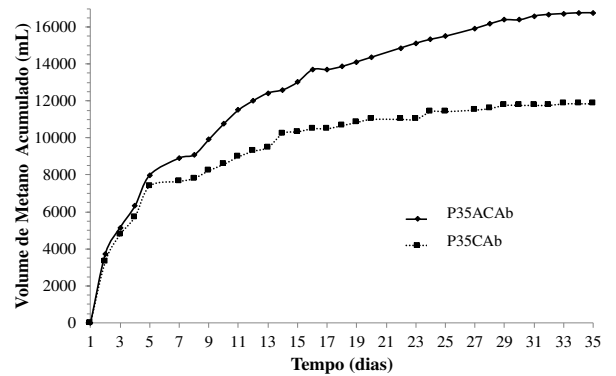


Figura 4.15: Volume acumulado de Metano (mL) para os biodigestores P35ACAb e P35CAb.

Este desempenho inferior ao esperado pode ser avaliado quando comparada a produção específica de metano –  $\text{mL (CH}_4\text{)/g (SV}_{\text{ad}}\text{)}$ - para os biodigestores em escala piloto e os biodigestores de bancada. A partir Tabela 4.15 observa-se que a produção específica para o biodigestor B35ACA é de  $311,37 \text{ mL (CH}_4\text{)/g (SV}_{\text{ad}}\text{)}$ , enquanto para os biodigestores em escala piloto estes valores se encontram entre  $37,61$  e  $70,68 \text{ mL(CH}_4\text{)/g (SV}_{\text{ad}}\text{)}$ . Apesar dos biodigestores com agitação apresentarem resultados melhores comparados aos biodigestores sem agitação, ambos estão muito abaixo dos valores obtidos em escala laboratorial. Um dos fatores que pode ter influenciado este resultado é que proporcionalmente, a quantidade de inóculo adicionado aos biodigestores piloto foi menor, quando comparado aos biodigestores em escala laboratorial.

Tabela 4.15: Volume acumulado de metano ( $V_T$ ) e produção específica ( $V_T$  em função dos sólidos voláteis adicionados ( $SV_{ad}$ ))

Identificação	$SV_{ad}$ (g)	$V_T$ (L)	mL ( $CH_4$ )/g ( $SV_{ad}$ )
P35ACAa	220,70	15,60	70,68
P35CAa	220,70	8,30	37,61
P35ACAb	285,97	16,80	58,75
P35CAb	285,97	11,90	41,61
B35ACA	16,70	5,20	311,37

Os biodigestores P35ACAa e P35CAa foram avaliados quanto ao pH, AI/AP e SV nas condições iniciais e finais. A partir da Tabela 4.16, observa-se que o pH teve leve aumento, mas se mantendo dentro das condições aceitáveis para o processo de biodigestão anaeróbia. A relação AI/AP finalizou bem superior ao considerado estável ( $< 0,30$ ) e os SV teve uma redução comparada aos piores resultados na escala de bancada (B50 e B50ACA).

Tabela 4.16: Monitoramento dos biodigestores P35ACAa e P35CAa para os parâmetros ao pH, AI/AP e SV nas condições iniciais e finais

Identificação	pH			AI/AP		SV (g/L)
	P35ACAa	P35CAa	P35ACAa	P35CAa	P35ACAa	P35CAa
Inicial	6,74	6,74	-	-	12,78	12,78
Final	7,34	7,33	1,33	1,43	8,65	6,25

pH: potencial hidrogeniônico; AI/AP: razão alcalinidade intermediária e parcial; SV: sólidos voláteis.

Para compreender melhor a evolução do processo em escala piloto, os parâmetros pH, AI/AP e SV foram acompanhados ao longo do tempo nos ensaios “b” e os resultados estão apresentados na Tabela 4.17. A partir da Tabela 4.17, observa-se que o pH teve uma elevação gradual e contínua, se mantendo dentro das condições ideais em todo o processo. O teor de SV teve uma grande redução inicial, provavelmente devido à sedimentação de parte dos sólidos presentes e da biodigestão anaeróbia de sólidos dissolvidos e se manteve alto ao longo do processo. A relação AI/AP se manteve alta em todo processo, tendo uma leve redução para o biodigestor P35ACAb. Na relação AI/AP o parâmetro AI indica a alcalinidade em função dos ácidos orgânicos e o parâmetro AP indica a capacidade de tamponamento do sistema em função da alcalinidade dos bicarbonatos. Valores muito altos de AI/AP (o recomendado está em torno de 0,3, mas deve ser avaliado em função do histórico do biodigestor) indicam que existe a inibição da metanização, em função do acúmulo de ácidos orgânicos, os quais são produtos intermediários do processo de biodigestão anaeróbia e precursores da produção de metano (DROSG, 2013). A partir dos resultados dos parâmetros monitorados e o do baixo

volume de metano produzido, pode-se concluir que houve um desenvolvimento deficiente da comunidade de microrganismos metanogênicos nos biodigestores em escala piloto. Os biodigestores P35ACAA e P35ACAB tiveram maior geração de metano, entretanto os resultados obtidos dificultaram a avaliação da influência da agitação no processo.

Tabela 4.17: Monitoramento dos biodigestores P35ACAB e P35CAB para os parâmetros pH, AI/AP e SV ao longo do processo

Identificação	pH			AI/AP		SV (g/L)
	P35ACAB	P35CAB	P35ACAB	P35CAB	P35ACAB	P35CAB
Inicial (1)	6,49	6,49	-	-	20,93	20,93
3	6,51	6,56	2,73	2,38	7,50	13,12
5	6,87	6,78	2,44	2,39	9,28	15,07
7	6,73	6,71	2,23	2,61	14,28	19,74
8	6,89	6,88	2,55	2,83	10,59	21,24
9	6,99	6,87	2,69	2,88	9,62	15,04
11	7,31	7,01	2,21	2,61	8,67	13,24
14	7,06	6,93	2,15	2,18	10,74	11,24
15	6,92	6,93	1,97	2,37	9,76	9,39
16	7,44	7,05	1,84	2,27	8,44	7,62
17	7,21	7,23	2,03	2,33	7,44	7,18
18	7,26	7,13	1,94	2,19	9,12	10,61
21	7,27	7,15	1,78	2,09	8,03	10,13
22	7,28	7,12	1,97	2,32	10,60	10,53
24	7,33	7,19	1,97	2,66	8,17	7,73
25	7,15	7,00	1,74	2,37	8,36	7,98
28	7,63	7,29	1,83	2,09	8,31	7,51
30	7,24	7,17	1,68	2,08	7,89	7,39
32	7,44	7,20	1,82	1,70	8,15	7,43
Final (35)	7,13	6,95	1,49	2,32	6,58	7,30

pH: potencial hidrogeniônico; AI/AP: razão alcalinidade intermediária e parcial; SV: sólidos voláteis.

#### **4.5 Conclusão**

A partir da discussão apresentada, pode-se concluir que:

- ✓ Em pequenas escalas, a presença agitação não é um fator operacional significativo na biodigestão anaeróbia de efluente com baixos percentuais de sólidos totais, mesmo com a adição da casca de arroz. Este resultado deve ser considerado com cautela quando houver o aumento de escala de trabalho, visto que a homogeneização do sistema se torna mais difícil, em volumes maiores.
- ✓ A presença de agitação promoveu melhor resultado nos biodigestores em escala piloto, comparados à ausência de agitação. Entretanto, a baixa produção de metano dificultou uma avaliação mais confiável destes resultados.
- ✓ Os biodigestores em condições mesofílicas apresentaram melhores resultados de geração de metano e qualidade de efluente comparados aos biodigestores em condições termofílicas. Tais resultados são em grande parte devido às características do efluente de suinocultura utilizado, o qual possui grande quantidade de proteínas e conseqüentemente é favorável à produção de amônia no sistema operado a 50 °C.
- ✓ O uso de casca de arroz aumentou a produção de metano. Entretanto, apenas parte deste substrato foi biodegradado, indicando que o potencial de geração da casca de arroz é maior do que foi obtido neste experimento. É necessário utilizar mecanismos para melhorar a biodegradação deste cosubstrato, como o enriquecimento do inóculo com microrganismos degradadores de lignina e holocelulose e aumentando o tempo de permanência da casca de arroz nos biodigestores, os quais serão alvo de investigação nos próximos capítulos

## **5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INOCULAÇÃO DE MICRORGANISMOS, PROVENIENTES DO RÚMEN BOVINO, EM BIODIGESTORES ANAERÓBIOS**

### **5.1 Introdução**

A partir dos resultados do Capítulo 4, observou-se que a casca de arroz foi um fator significativo na produção de metano. Entretanto, observou-se também que a contribuição que ela exerceu foi pequena, em função da difícil biodegradabilidade dos compostos lignocelulósicos.

Fortificar os inóculos com microrganismos provenientes do bolo ruminal ou do esterco bovino é uma alternativa viável para melhorar a disponibilidade da celulose, da hemicelulose e da lignina e, conseqüentemente melhorar a bio/codigestão (LIMA *et al.*, 2018; WALL *et al.*, 2015; YAN; SELVAM; WONG, 2014). Apesar do caráter recalcitrante da biomassa lignocelulósica, ela pode ser digerida e utilizada eficientemente como forma de energia para os ruminantes (BERCHIELLI; PIRES; OLIVEIRA, 2011). Estes animais possuem pré-estômagos apropriados para a realização do processo fermentativo e o aproveitamento de plantas fibrosas. Eles não produzem as enzimas necessárias à degradação da celulose e outros polissacarídeos presentes na parede celular de vegetais, entretanto permitem o desenvolvimento de bactérias, protozoários, fungos e archeas que realizam esta função (BERCHIELLI; PIRES; OLIVEIRA, 2011). A ação destes microrganismos produz os ácidos graxos de cadeia curta, provenientes predominantemente da celulose e hemicelulose e essenciais para o metabolismo do ruminante (WEIMER; RUSSELL; MUCK, 2009).

Wall *et al.* (2015) utilizou microrganismos provenientes do bolo ruminal para a biodigestão anaeróbia de silagem de capim e observou melhorias no processo realizado em escala piloto em regime contínuo. Entretanto não observou diferença significativa na fortificação dos inóculos, quando em teste batelada, utilizando biodigestores em escala laboratorial.

Lima *et al.* (2018) utilizou um inóculo proveniente de biodigestores tipo UASB enriquecido com fezes bovinas ou líquido ruminal, na biodigestão anaeróbia de bagaço de cana. Neste trabalho, os melhores resultados de geração de metano foram para os inóculos enriquecidos com fezes bovinas, seguido dos inóculos enriquecidos com líquido ruminal. Segundo os autores, os melhores resultados utilizando as fezes bovinas pode ser explicado devido, não somente à modificação da microbiota, mas também devido ao aumento de nitrogênio no sistema de biodigestão anaeróbia, melhorando a razão carbono/nitrogênio.



A detecção de microrganismos (*Enterobacter*, *Bifidobacterium thermacidophilum* and *Caloramator*) provenientes da inoculação de fezes bovinas para a biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares demonstrou que os mesmos foram os responsáveis pela rápida produção de etanol e butirato (produtos da hidrólise dos resíduos alimentares) e conseqüentemente na maior produção de metano (YAN; SELVAM; WONG, 2014).

Atualmente existem muitos estudos que investigam a fortificação dos inóculos com microrganismos provenientes do rúmen, principalmente quando direcionado à biodigestão anaeróbia de material lignocelulósico (BUDIYONO *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2018; OKEH; ONWOSI; ODIBO, 2014; WALL *et al.*, 2015; YAN; SELVAM; WONG, 2014). Entretanto, não foi detectado estudo que utiliza esta técnica, quando existe a codigestão de efluente de suinocultura com material lignocelulósico. A diferença fisiológica entre suínos e ruminantes leva a uma dieta diferenciada e, conseqüentemente, a comunidade microbiana e a composição química dos excrementos das duas espécies são diferentes (KIM *et al.*, 2014). Desta forma, espera-se que a inoculação de microrganismos provenientes do rúmen, seja pela adição direta do bolo ruminal ou pela adição dos excrementos, possa melhorar a codigestão de efluente de suinocultura e resíduos lignocelulósicos, aumentando a produção de metano.

Neste trabalho, três diferentes inóculos foram produzidos a fim de avaliar a influência da presença de microrganismos provenientes do rúmen bovino na codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz. Os inóculos foram avaliados quanto à capacidade de produção de biometano, utilizando como indicadores do processo o volume total produzido, o volume em função da concentração de sólidos voláteis adicionados, a atividade metanogênica específica, a constante cinética de produção de metano e a qualidade do efluente tratado (AQUINO *et al.*, 2007; LOPES; LEITE; PRASAD, 2004; MØLLER; SOMMER; AHRING, 2004). Os resultados obtidos em escala laboratorial foram utilizados como referência para execução de teste pilotos em biodigestores com capacidade nominal para 8 litros e alimentação em batelada, os quais foram avaliados em função da geração de metano.

## **5.2 Objetivos**

- Avaliar se a adição do bolo ruminal ou dos excrementos bovinos gera um inóculo mais eficiente à codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz;
- Aplicar os indicadores do processo: volume total de metano produzido, volume de metano em função da concentração de sólidos voláteis adicionados, atividade metanogênica específica e constante de bioestabilização, para avaliar o inóculo produzido e o processo de biodigestão anaeróbia.

### **5.3 Materiais e métodos**

#### **5.3.1 Amostragem**

As amostragens da casca de arroz e do efluente de suinocultura foram realizadas conforme apresentado no item 3.2.1.

Para a amostragem do bolo ruminal foi utilizado um Bovino Nelore, previamente fistulado. O animal foi alimentado normalmente e após duas horas da alimentação foi conduzido ao brete respeitando o bem-estar animal. Após ser colocado no brete, a fístula foi aberta para a coleta manual de uma pequena amostra do bolo ruminal (300 g). No local de manutenção do animal foram coletadas as fezes frescas (aproximadamente 300 g). Foram descartadas as partes superiores e inferiores das fezes e utilizados a parte mais interna para a inoculação. Assim que coletadas, a amostra de bolo ruminal e dos excrementos bovinos foram imediatamente misturadas ao efluente de suinocultura, no biodigestor. O uso do animal fistulado, para coleta do bolo ruminal foi aprovado pelo Comitê de Ética no Uso de Animais (CEUA/UFV), conforme processo 38/2017.

#### **5.3.2 Condução dos experimentos de biodigestão anaeróbia**

Para a produção dos inóculos e para o ensaio de codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz, foram utilizados 6 biodigestores, os quais foram imersos em banho termostático para a manutenção da temperatura de trabalho a 39 °C, temperatura ótima de funcionamento do rúmen bovino (BERCHIELLI; PIRES; OLIVEIRA, 2011). Foi utilizado um sistema de biodigestão anaeróbia, conforme experimentos em escala laboratorial realizados no Capítulo 4, item 4.3.1, entretanto sem a utilização do mecanismo de agitação.

##### *5.3.2.1 Produção dos Inóculos*

Foi realizado um ensaio de biodigestão anaeróbia para a produção de três inóculos. O inóculo controle foi produzido somente com efluente de suinocultura (IEF) e dois inóculos foram produzidos fortificando o efluente de suinocultura com bolo ruminal (IBR) e excrementos bovinos (IEX). Para a produção do inóculo IEF a biodigestão anaeróbia foi conduzida com 600 mL de efluente de suinocultura. Para produzir os inóculos IBR e IEX, 500 mL de efluente foram misturados a 150 gramas de bolo ruminal e excrementos bovinos, respectivamente. Os experimentos foram realizados em batelada, em escala de bancada. A biodigestão anaeróbia foi conduzida por 45 dias, até a estabilização da geração de metano, em pH entre 6,0 e 7,5. Para correção do pH, foi utilizada solução de bicarbonato de sódio.

Observou-se, na literatura, diferentes formas para a preparação do inóculo enriquecido com microrganismos do conteúdo ruminal. Alguns estudos utilizaram o líquido obtido a partir da filtração do conteúdo ruminal (BUDIYONO *et al.*, 2014; WALL *et al.*, 2015). Outros, optaram pela utilização do líquido presente no rúmen, em detrimento da parte sólida e fibrosa (GUEGUIM KANA *et al.*, 2012; LOPES; LEITE; PRASAD, 2004). Estas práticas, porém, podem não ter garantido a fortificação do inóculo e, conseqüentemente, a confiabilidade dos resultados. Neste trabalho, portanto, algumas precauções foram tomadas para a preparação dos inóculos. A primeira foi o uso da temperatura de 39 °C para condução do processo de biodigestão anaeróbia, que é considerada a temperatura ótima de funcionamento do rúmen bovino (BERCHIELLI; PIRES; OLIVEIRA, 2011). Também, a manipulação do conteúdo ruminal e do esterco bovino, na preparação do inóculo, favoreceu o contato mínimo com o ambiente aeróbio. Por fim, considerando que 75 % dos microrganismos ruminais estão aderidos à fração sólida (alimentos fibrosos) e somente 25 % encontra-se na fração líquida, (BERCHIELLI; PIRES; OLIVEIRA, 2011; WEIMER; RUSSELL; MUCK, 2009), optou-se pela adição direta e imediata do conteúdo ruminal (sólido) ao biodigestor e assim, conduzir o ensaio de biodigestão anaeróbia para a produção do inóculo enriquecido.

#### *5.3.2.2 Ensaio de codigestão*

O ensaio de codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz foi baseado no teste de capacidade de produção de biometano (Biomethane Potential Assay- BMP) e similar ao teste de atividade metanogênica específica (Specific Methanogenic Activity- SMA) (BERTOLINO; CARVALHO, 2008; HUSSAIN; DUBEY, 2014).

Nesta etapa, os inóculos (lodo) previamente produzidos foram utilizados para digerir a mistura de 600 mL de efluente de suinocultura e 12 gramas de casca de arroz. A quantidade de inóculo adicionado foi realizada em função da concentração de sólidos voláteis (SV) presentes no lodo, respeitando a condição de 2 a 5 g SV ( $\approx$  2 a 5 g SV/L), por biodigestor. Tal procedimento buscou atender as condições necessárias ao teste de atividade metanogênica específica (SMA) (AQUINO *et al.*, 2007). Foram realizadas análise da concentração de sólidos voláteis (SV) no lodo (Ld), no efluente de suinocultura (EfS) e na casca de arroz (CA). A quantidade de SV adicionados à cada biodigestor correspondeu ao somatório das contribuições do inóculo, da casca de arroz e do efluente de suinocultura (SV<sub>T</sub>). A DQO medida no EfS foi considerada como o valor inicial da biodigestão anaeróbia (DQOi). Por exemplo, para a codigestão realizada no Teste 1, utilizando o inóculo enriquecido com bolo ruminal (BR1), foi adicionado 100 mL de lodo, 12 g de casca de arroz e 600 mL de efluente

de suinocultura (EfS), totalizando: 20,5 g/L de SV<sub>T</sub>; 12,7 g/L de DQO<sub>i</sub> e 2 g de biomassa (g SV).

A configuração e a nomenclatura propostas para os experimentos encontram-se na Tabela 5.1. Ressalta-se que, foram realizados dois testes sequenciais, denominados Teste 1 e Teste 2, sendo portanto adicionados os sufixos 1 e 2, respectivamente, para a indicação do testes.

Tabela 5.1: Configuração proposta para os experimentos para avaliação do uso dos inóculos nos biodigestores

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO
BR	Inóculo de Bolo Ruminal + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura
EX	Inóculo de Excremento bovino + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura
EF	Inóculo de Efluente de Suinocultura + Efluente de Suinocultura + Casca de Arroz

O parâmetros utilizados para execução dos ensaios de BMP e SMA encontram-se na Tabela 5.2. A biodigestão anaeróbia e o monitoramento de metano foram conduzidos até a estabilização da geração de metano. Foram realizados testes controles somente com os inóculos produzidos, porém os resultados obtidos foram desprezíveis e não serão apresentados.

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados para execução dos ensaios de capacidade de produção de biometano (BMP) e atividade metanogênica específica (SMA)

	Teste 1			Teste 2		
	BR1	EX1	EF1	BR2	EX2	EF2
SV Ld (g/L)	20,0 ± 1,5	63,5 ± 6,1	64,0 ± 2,4	74,4 ± 0,3	87,0 ± 0,4	86,1 ± 2,9
SV EfS (g/L)	16,0 ± 1,1	16,0 ± 1,1	16,0 ± 1,1	21,0 ± 1,2	21,0 ± 1,2	21,0 ± 1,2
SV CA (% (m/m))	74,08 ± 0,63	74,08 ± 0,63	74,08 ± 0,63	74,08 ± 0,63	74,08 ± 0,63	74,08 ± 0,63
Volume Ld (mL)	100	30	30	60	50	50
Volume EfS (mL)	600	600	600	600	600	600
Massa CA (g)	12	12	12	12	12	12
SV <sub>T</sub> (g/L)	20,5	20,4	20,4	26,0	25,9	25,8
DQO <sub>i</sub> (g/L)	12,7 ± 3,6	12,7 ± 3,6	12,7 ± 3,6	59,6 ± 6,2	59,6 ± 6,2	59,6 ± 6,2
BM (g SV)	≈2,0	≈2,0	≈2,0	≈4,5	≈4,5	≈4,5

SV: sólidos voláteis; Ld: lodo/inóculo; EfS: efluente de suinocultura; CA: casca de arroz; SV<sub>T</sub>: somatório das contribuições de SV dos substratos e inóculo; DQO<sub>i</sub>: Demanda Química de Oxigênio inicial; BM: biomassa.

### 5.3.3 Capacidade de produção de biometano (Biomethane Potential Assay- BMP)

A capacidade de produção de biometano foi avaliada em função do volume total de metano produzido (V<sub>T</sub> CH<sub>4</sub>- mL) e do volume de metano em função da concentração de sólidos voláteis adicionados (mL (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>)). A quantidade de sólidos voláteis adicionados correspondeu ao somatório das contribuições do inóculo, da casca de arroz e do efluente de suinocultura. Os resultados de geração de metano (diário ou acumulado) foram

plotados ao longo do tempo de biodigestão e foram utilizadas linhas de conexão aos pontos monitorados, como um artefato visual para melhorar a visualização dos resultados.

O resultado do volume de metano produzido foi comparado ao valor teórico máximo, calculado a partir do somatório das contribuições da casca de arroz e do efluente de suinocultura. Neste caso, foi considerado que a casca de arroz tem capacidade de produzir 178 mL de metano por grama de SV adicionados (LI *et al.*, 2015) e o efluente de suinocultura produz metano em função da quantidade de DQO adicionada, conforme proposto por CHERNICHARO (2007), na (5.1):

$$V_{CH_4} = DQO/f(t) \quad (5.1)$$

Onde  $V$  é o volume de metano dado em litros; a DQO adicionada ao sistema é dada em g/L e  $f(t)$  é um fator de correção para a temperatura de operação do biodigestor (g DQO/L):

$$f(t) = p \cdot K_{DQO}/R \cdot (273 + T) \quad (5.2)$$

Para a (5.2),  $p$  é a pressão atmosférica (1 atm),  $K_{DQO}$  é a DQO correspondente a um mol de  $CH_4$ , sendo dada por 64 g DQO/mol,  $R$  é a constante dos gases (0,08206 atm L/mol K) e  $T$  a temperatura operacional do biodigestor ( $^{\circ}C$ ).

A partir da comparação dos valores teóricos de produção de metano dos valores medidos, foi calculada a eficiência ( $E$ ) dos biodigestores, conforme (5.3):

$$E = \frac{\text{Volume de metano medido}}{\text{Volume de metano teórico}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

#### 5.3.4 Atividade Metanogênica Específica (SMA)

A capacidade máxima de produção de metano pelo consorcio de microrganismos presentes nos inóculos é conhecida como Atividade Metanogênica Específica (SMA) e foi avaliada seguindo a metodologia de cálculo proposta por CHERNICHARO (2007). A produção volumétrica de metano foi monitorada diariamente e representada graficamente. A determinação da SMA foi feita, inicialmente, obtendo-se a taxa de produção de metano a partir do coeficiente angular do trecho de maior inclinação. O coeficiente foi dado pelo volume de metano acumulado em função do tempo de incubação ( $mL (CH_4) \cdot dia^{-1}$ ). A taxa obtida foi então dividida pela quantidade de biomassa inicial presentes no biodigestor (representada pelo SV do inóculo) e o valor da SMA foi dado como  $mL (CH_4) \cdot g^{-1} (SV) \cdot dia^{-1}$ . Para a comparação com dados da literatura, a produção volumétrica de metano foi

convertida em g DQO. Tal conversão é possível, sabendo-se o coeficiente estequiométrico da oxidação de metano, conforme reação química apresentada na Equação 5.4.



A partir da (5.4) tem-se que 1 mol de gás metano equivale ao consumo de 2 mols de gás oxigênio (demanda de oxigênio). Desta forma, 1 mol de metano equivale a 64g de DQO. Considerando as condições normais de temperatura e pressão, os quais o volume de metano monitorados foram reportados, tem-se que 1 g de DQO, equivale a 350 mL de CH<sub>4</sub> (CHERNICHARO, 2007) e, portanto, a SMA pode ser apresentada como g (DQO) · g<sup>-1</sup> (SV) · dia<sup>-1</sup>.

### 5.3.5 Modelos cinéticos

Dois modelos cinéticos foram utilizados para ajustar os dados de produção de metano e obter a constante cinética de reação (k): 1) O modelo cinético de Primeira Ordem Exponencial (DENNEHY *et al.*, 2016; PELLERA; GIDARAKOS, 2016) e o modelo Cone (LIMA *et al.*, 2018). O processo de biodigestão anaeróbia é composto por uma sequência de reações. Entretanto, a taxa global é determinada pela etapa mais lenta. Normalmente, a hidrólise é considerada esta etapa limitante, sendo a base para os dois modelos utilizados (VAVILIN *et al.*, 2008).

Apesar da simplicidade do modelo cinético de Primeira Ordem Exponencial, o mesmo foi utilizado neste trabalho por ter demonstrado um ajuste adequado e preciso (coeficiente de determinação -  $R^2 > 0,90$ ) em estudos que utilizaram a biodigestão anaeróbia /codigestão de diferentes resíduos (DENNEHY *et al.*, 2016; DONOSO-BRAVO; PÉREZ-ELVIRA; FDZ-POLANCO, 2010; PELLERA; GIDARAKOS, 2016). Neste modelo  $M(t)$  é o volume de metano acumulado (mL), para um determinado dia,  $M_m$  é o volume máximo de metano (mL),  $t$  é o tempo dado em dias e  $k$  é a constante cinética, dada em dia<sup>-1</sup>, conforme apresentado na (5.5).

$$M(t) = M_m \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (5.5)$$

O modelo de Cone (5.6) é baseado em uma função sigmoide e, neste caso, a forma em “s” permite modelar a produção de gás em dois estágios. A constante adimensional de curvatura ( $n$ ) permite identificar uma fase de retardo na produção de metano (*lag phase*), em função das limitações/maturidade dos microrganismos para degradar os substratos disponíveis (GROOT *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2018).

$$M(t) = \frac{M_m}{1 + (kt)^{-n}} \quad (5.6)$$

A avaliação da adequação dos modelos foi realizada considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio quadrático (“*root mean square error*”-*RMSE*). Neste caso, o *RMSE* foi utilizado para avaliar a diferença entre os valores de metano obtidos a partir do modelo/ constantes calculados e os valores medidos experimentalmente. Quanto menor o valor de *RMSE*, mais adequado o modelo (DENNEHY *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2018). O ajuste aos modelos foi realizado utilizando a ferramenta Solver, do Microsoft Office Excel, mediante a minimização do erro entre os valores medidos e os valores preditos pelo modelo.

### 5.3.6 Análises Físico-químicas dos inóculos e substratos

As amostras de excrementos bovinos, bolo ruminal e efluente de suinocultura foram submetidas às análises de Carbono Orgânico (C) (SILVA, 2009), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998).

Para avaliar o desempenho do processo de biodigestão anaeróbia utilizando os três diferentes inóculos, o efluente de suinocultura e a casca de arroz foram submetidos à análise de sólidos voláteis. O efluente de suinocultura também foi analisado em função da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998; RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

O lodo resultante do Teste 2 foi analisado em função da concentração de sólidos totais e sólidos voláteis, a fim de auxiliar a interpretação das análises microbiológicas (item 5.3.7) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998).

Os resultados das análises físico-químicas e do monitoramento da produção de metano foram apresentados em função das médias e dos respectivos desvios padrões.



### 5.3.7 Análise qualitativa de bactérias degradadoras de matéria orgânica

Com o objetivo de avaliar a microbiota existente nos lodos produzidos, foi realizada uma análise qualitativa de bactérias degradadoras de matéria orgânica, utilizando como referência a metodologia para determinação de unidades formadoras de colônias (UFC) (TORTORA; FUNKE; CAE, 2012).

A produção de metano, referente aos ensaios de codigestão propostos na Tabela 5.1 e referentes ao Teste 2, foi monitorada e uma das duplicatas foi interrompida assim que iniciou a estabilização da produção (20 dias). Foi mantido no kitasato, uma altura referente a 200 ml (lodo + efluente residual) e esta mistura foi homogeneizada e mantida a 39 °C. O lodo destes ensaios foi recolhido para análise microbiológica e para quantificação de sólidos totais e voláteis.

De cada lodo (BR, ES e EF) foi retirada uma alíquota de 1 mL e adicionadas a 9 mL de solução salina (0,85 g L<sup>-1</sup>) e a partir dessa diluição (10<sup>-1</sup>) foram realizadas diluições seriadas de 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-9</sup>, 10<sup>-10</sup>. Para o crescimento das bactérias, amostras de 1 mL de cada diluição foram transferidas para placas de Petri, seguido da adição do meio de cultura específicos, conforme o método de incorporação em placa (*pour plate*) (TORTORA; FUNKE; CAE, 2012). As amostras foram incubadas, em meio micro oxigenado, a 35 °C, por 7 dias.

Foram utilizados 3 meios de cultura: 1) meio Digs: rico em nutriente para favorecer o crescimento de todo os tipos de bactérias, em menor tempo de incubação; 2) Meio lignolítico: contém apenas lignina como fonte de carbono, a fim de favorecer o crescimento de bactérias degradadoras de lignina; 3) Meio celulolítico: contém apenas celulose como fonte de carbono, a fim de favorecer o crescimento de bactérias degradadoras de celulose. As análises foram realizadas em duplicata e foi feito um controle para cada meio. Após a incubação, foi realizada a contagem de colônias bacterianas que cresceram nas placas e a Unidades Formadoras de Colônias (UFC) foram estimadas conforme (5.7). Para maior precisão na contagem, foram utilizadas, como referência, as placas com 25-250 colônias (TORTORA; FUNKE; CAE, 2012).

$$\text{UFC/mL} = \text{UFC contadas na placa} \cdot \text{fator de diluição} \cdot (1/\text{alíquota}) \quad (5.7)$$

A composição de cada meio de cultura, para 1000 mL de solução, está descrita a seguir. Todos tiveram o pH ajustado para 6,5 e tiveram a adição de fungicida Cerconil (2 mL de solução 0,1 g L<sup>-1</sup>).

1. Meio Digs: 2,0 g de glicose; 2,0 g de ácido málico; 1,5 g de peptona bacteriológica; 2,0 g de levedura; 0,5 g de fosfato de potássio dibásico; 0,5 g de sulfato de magnésio heptahidratado; 1,5 de ácido glutâmico; 15 g de ágar bacteriológico (DÖBEREINER JOHANA; ANDRADE; BALDANI, 1999).

2. Meio lignolítico: 1,2 g de nitrato de 3,0 g de fosfato de potássio monobásico, 6,0 g de fosfato de potássio dibásico, 0,2 g de sulfato de magnésio heptahidratado, 0,05g de cloreto de cálcio, 0,001g de sulfato de zinco, 0,01g de sulfato de manganês, 1,0 g de extrato de levedura, 10,0 g de lignina, 15 g de ágar bacteriológico (LOZADA, 2015).

3. Meio celulolítico: 10 g de celulose microcristalina, 3 g de nitrato de sódio, 1 g de sulfato de amônio, 0,5 g sulfato de magnésio, 0,5 g de cloreto de potássio, 10 g de sulfato de ferro heptahidratado, 20 g de ágar bacteriológico (LOZADA, 2015). Após a incubação, as placas foram preenchidas com solução de iodo (2,0 g de iodeto de potássio 1,0 g de iodo para 300 ml água destilada) por 5 a 10 minutos para identificar os locais de formação das colônias (KASANA *et al.*, 2008). Segundo os autores, na presença da solução de iodo nos locais afetados pela produção de celulase (ao redor das colônias) apresentam zonas claras e os locais onde não ocorrem a hidrólise da celulose apresentam uma coloração preto azulada devido ao complexo formado desta solução com polissacarídeos.

#### *5.3.7.1 Influência dos excrementos bovinos no start-up do biodigestor em escala piloto*

Em função dos resultados obtidos em escala laboratorial, o lodo obtido ao final do Teste 1, foi utilizado para avaliar a influência da inoculação de excrementos bovinos em biodigestor, em escala piloto e regime batelada, conforme operação descrita no item 4.3.3. Dois ensaios de biodigestão anaeróbia foram conduzidos com 7,5 litros de efluente de suinocultura, 160 g de casca de arroz e 400 mL de inóculo. O biodigestor A utilizou inóculos proveniente da biodigestão anaeróbia somente de efluente de suinocultura e o biodigestor B utilizou o inóculo enriquecido com excrementos bovinos. Os ensaios foram conduzidos a 39 °C, com agitação intermitente a cada 6 horas. O gás gerado foi conduzido para gasômetros graduados, após ser lavado por uma solução de NaOH 3mol/L (Figura 4.2). O sistema foi avaliado em função da geração de CH<sub>4</sub> (mL) por SV adicionados (g).

## 5.4 Resultados e Discussão

### 5.4.1 Produção dos inóculos

O efluente de suinocultura, os excrementos bovinos e o bolo ruminal foram submetidos a análises físico-químicas assim que coletados. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Observa-se que o efluente de suinocultura apresenta uma relação C/N muito inferior comparado ao bolo ruminal e aos excrementos bovinos e teores de ST e SV também inferiores.

Tabela 5.3 – Resultados da caracterização físico-química do Bolo Ruminal, Excremento Bovino e Efluente de Suinocultura, utilizados para a produção dos inóculos, em função da concentração de Carbono Orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)

IDENTIFICAÇÃO	C	NTK <sup>1</sup>	C/N	% ST <sup>1</sup>	% SV
Bolo Ruminal <sup>1</sup>	69±16	1,8±0,1	38	158 ±50	96,2
Excremento bovino <sup>1</sup>	71±8	3,2±0,6	22	146±3	92,3
Efluente Suinocultura <sup>2</sup>	16,7±0,6	3,1±0,5	5,4	50±2	69,3

<sup>1</sup>Bolo Ruminal/ Excremento bovino: Concentração em g kg<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>Efluente Suinocultura: g L<sup>-1</sup>

Estes substratos foram utilizados para produzir três inóculos diferentes. O inóculo controle foi produzido a partir da biodigestão anaeróbia somente de efluente de suinocultura (IEF) e outros dois inóculos foram produzidos a partir da biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura com bolo ruminal (IBR) e excrementos bovinos (IEX), conforme identificação e resultados de geração de metano apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Volume total de metano produzido durante os ensaios de biodigestão anaeróbia (BioAn) para a produção dos inóculos. Valores médio, na CNTP

Composição do sistema de BioAn	Volume Acumulado de CH <sub>4</sub> (mL)
Efluente de Suinocultura + Bolo Ruminal (IBR)	5693 ± 602
Efluente de Suinocultura + Excremento bovino (IEX)	8640 ± 1206
Efluente de Suinocultura (IEF/controle)	2556 ± 192

A geração de metano foi utilizada como indicador de desenvolvimento dos microrganismos necessários à biodigestão anaeróbia. Ela foi monitorada diariamente e assim que iniciou o processo de estabilização de produção de metano, o lodo foi coletado e armazenado para as etapas seguintes. Observa-se que houve uma geração muito grande de metano para os sistemas enriquecidos com bolo ruminal e excrementos bovinos. Tais resultados são provavelmente devido à grande contribuição de SV que eles propuseram ao sistema e a melhoria na relação C/N, comparado à biodigestão anaeróbia somente do efluente de suinocultura (LIMA *et al.*, 2018).

#### 5.4.2 Ensaio de codigestão e indicadores do processo

Para avaliar se os inóculos enriquecidos com bolo ruminal e excrementos bovinos melhoram a biodigestão anaeróbia e a produção de metano do efluente de suinocultura associado à casca de arroz, uma porção dos inóculos previamente preparados, foram utilizados nos ensaios de Capacidade de Produção de Biometano (BMP) e Atividade Metanogênica Específica (SMA). Foram utilizados em torno de 30 a 100 mL do lodo do processo de biodigestão anaeróbia, como inóculo (Tabela 5.2), a fim de minimizar a contribuição positiva da composição química do bolo ruminal e dos excrementos bovinos, em especial a razão C/N, conforme detectado no item 5.4.1.

Os resultados dos ensaios de BMP e SMA encontram-se na Tabela 5.5. A partir destes resultados, observa-se que, para o Teste 1, o volume acumulado de metano produzido pelos biodigestores foi maior quando utilizado o inóculo produzido com bolo ruminal (4086 mL). O pior resultado foi para a biodigestão anaeróbia que utilizou inóculo produzido somente com efluente de suinocultura (1847 mL). Os resultados do volume de metano em função da concentração de sólidos voláteis adicionados (mL (CH<sub>4</sub>)/g SV<sub>ad</sub>) foi baixa para todos os biodigestores, quando comparados aos dados da literatura. A produção de metano, devido a biodigestão anaeróbia somente de efluente de suinocultura, está em torno de 350 ml (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>) (CUETOS *et al.*, 2011; MØLLER; SOMMER; AHRING, 2004; PANICHNUMSIN *et al.*, 2010; YE *et al.*, 2013). Tais resultados demonstram a falta de maturidade dos inóculos produzidos, especialmente do EF1, que apresentou uma eficiência muito baixa no ensaio de biodigestão anaeróbia (40,2 %) e uma baixa capacidade de produção de metano (SMA=0,09).

Tabela 5.5 Resultados para execução dos ensaios de capacidade de produção de biometano (BMP) e atividade metanogênica específica (SMA), para a codigestão de casca de arroz e efluente de suinocultura

	Teste 1			Teste 2		
	BR1	EX1	EF1	BR2	EX2	EF2
V <sub>T</sub> CH <sub>4</sub> (mL)	4086 ± 71	3714 ± 343	1847 ± 44	6386	7457	7183
CH <sub>4</sub> / SV <sub>ad</sub> (mL/g)	199,3	182,1	90,5	246	288	278
CH <sub>4</sub> teórico (mL)	4594	4594	4594	15717	15717	15717
Eficiência (E)	88,9	80,8	40,2	40,6	47,4	45,7
SMA (g DQO/ g SV.dia)	0,32	0,29	0,09	0,34	0,33	0,30

BR: Inóculo preparado com Bolo Ruminal + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura; EX: Inóculo preparado com Excremento Bovino + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura; EF: Inóculo preparado com Efluente de Suinocultura+ Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura.

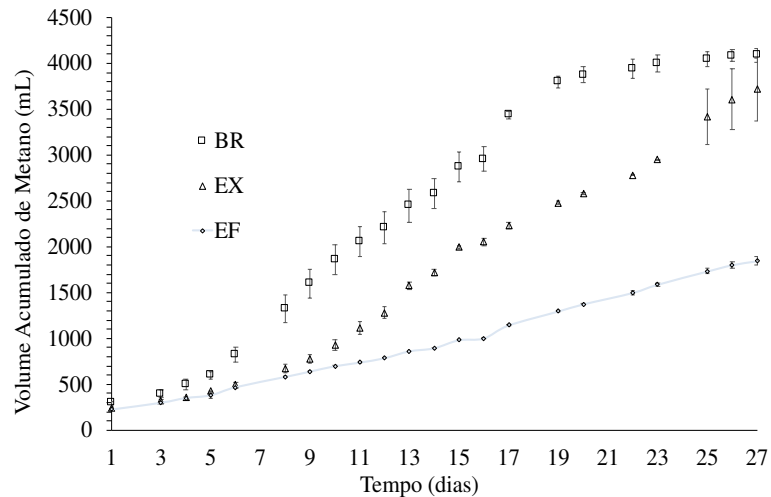
V<sub>T</sub> CH<sub>4</sub>: volume total de metano produzido; CH<sub>4</sub>/SV<sub>ad</sub>: volume de metano produzido em função da concentração de sólidos voláteis adicionados.

O Teste 2 foi realizado seguindo os mesmos critérios do Teste 1. Entretanto, houve aumento na concentração de  $SV_T$  e na  $DQO_i$  em função da característica do efluente coletado e utilizado na biodigestão anaeróbia. Parte do lodo produzido no Teste 1 foi coletado e utilizado como inóculo no Teste 2, dando continuidade à avaliação da influência dos inóculos BR, EX e EF. A concentração da biomassa nos biodigestores foi em torno de 4,5 g (SV) e o volume coletado de cada lodo foi muito próximo. Observou-se que os lodos produzidos apresentaram características muito semelhantes e uma concentração de SV entre 74,4 e 87,0 g/L.

Os valores de volume total ( $V_T CH_4$ ) e específico (ml (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>)) de metano produzido e da SMA aumentaram no Teste 2, comparado ao Teste 1, para todos os inóculos avaliados. Tais resultados podem ser devido ao aumento da disponibilidade de matéria orgânica, como pode ser visto pelo aumento da  $DQO_i$  e do  $SV_T$  e também pela melhoria na maturidade dos inóculos utilizados. Para o Teste 2, observa-se que os valores da SMA para os inóculos BR2, EX2 e EF2 são muito próximos, diferentemente do Teste 1. Sabe-se que os resultados de SMA são muito dependentes das condições operacionais, como o tipo/concentração de substrato utilizado. Entretanto, os valores e o comportamento da SMA obtidos no Teste 1 e 2 estão coerentes com a literatura (AQUINO *et al.*, 2007; HUSSAIN; DUBEY, 2014). Os valores da produção específica de metano (CH<sub>4</sub>/SV<sub>ad</sub>) estão mais próximos aos valores encontrados na literatura (em torno de 400 ml (CH<sub>4</sub>)/g (SV<sub>ad</sub>)). É interessante observar que mesmo com a redução da eficiência, houve uma evolução do Teste 1 para o Teste 2 e todos os teste de biodigestão anaeróbia apresentam resultados semelhantes independente dos inóculos utilizados.

A Figura 5.1 apresenta a curva do volume de metano acumulado em função dos dias de monitoramento, para os Teste 1 e 2. A partir desta curva é possível verificar que o uso dos inóculos enriquecidos favoreceram a produção de metano, durante o Teste 1. Este é um indicativo de que o consórcio microbiano foi melhorado com a adição de bolo ruminal ou dos excrementos bovinos, para um prazo mais curto de biodigestão anaeróbia. Entretanto, observa-se que a geração de metano passa a ter pouca diferença entre os biodigestores tratados com os diferentes inóculos, na realização do Teste 2. Ressalta-se que o Teste 2 teve uma das duplicatas interrompidas para a realização dos testes microbiológicos.

A: Teste 1



B: Teste 2

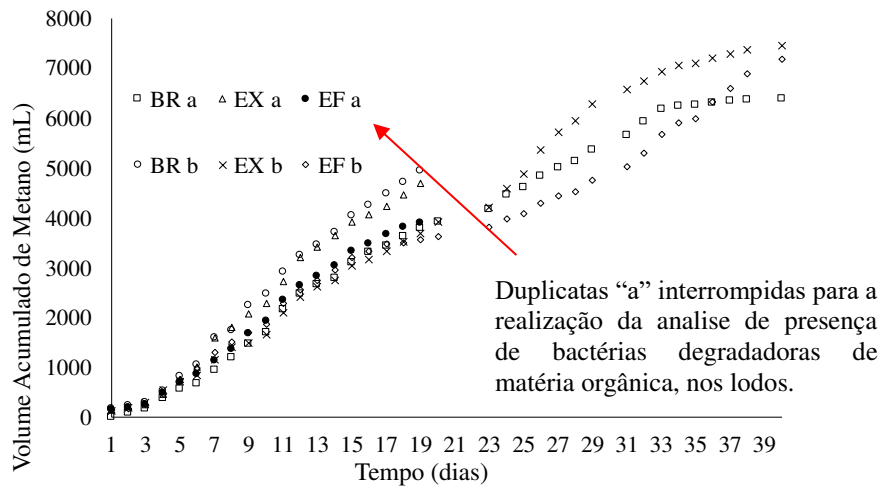


Figura 5.1: Volume de metano (mL) acumulado para os Teste 1 (A) e Teste 2 (B).

### 5.4.3 Modelos cinéticos

Entre os dois modelos cinéticos testados para ajustar os dados de produção de metano, o modelo Cone se apresentou sendo o mais adequado, em função dos valores de  $R^2$  e  $RMSE$  obtidos (Tabela 5.6). A Figura 5.2 apresenta uma comparação entre os valores reais de volume de metano acumulado em função do tempo, para o ensaio de biodigestão anaeróbia BR1 e os valores preditos pelo modelo Exponencial de Primeira Ordem e o modelo Cone. A partir da Figura 5.2 e dos valores da constante adimensional de curvatura ( $n$ ) apresentados na Tabela 5.5, observa-se que o melhor ajuste ao modelo Cone se deve a presença de uma *lag phase* na produção de metano. Este comportamento é explicado pela desaceleração no crescimento bacteriano, causada pela necessidade de adaptação dos microrganismos ao novo meio/ substratos que estão disponíveis (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014).

Tabela 5.6 – Estimativa dos parâmetros cinéticos e critérios estatísticos para a seleção do modelo para os testes de codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz

Modelo	Parâmetros	Teste 1			Teste 2		
		BR1	EX1	EF1	BR2	EX2	EF2
Exponencial Primeira Ordem	$k$ (d <sup>-1</sup> )	0,066	0,045	0,049	0,048	0,054	0,057
	$M_m$ (mL)	4500	4100	2100	5500	5000	4400
	R <sup>2</sup>	0,902	0,853	0,915	0,855	0,863	0,858
	RMSE	417	427	145	511	471	439
Cone	$k$ (d <sup>-1</sup> )	0,087	0,064	0,070	0,076	0,076	0,080
	n	2,6	2,7	1,9	3,0	2,8	3,0
	$M_m$ (mL)	4500	4100	2100	5071	5000	4400
	R <sup>2</sup>	0,985	0,972	0,931	0,994	0,991	0,991
	RMSE	165	184	131	100	117	109

BR: Inóculo preparado com Bolo Ruminal + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura; EX: Inóculo preparado com Excremento Bovino + Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura; EF: Inóculo preparado com Efluente de Suinocultura+ Casca de Arroz + Efluente de Suinocultura.

A constante cinética  $k$  reflete a velocidade no qual a matéria orgânica é degradada e a velocidade de produção de metano. Quanto maior  $k$ , mais rápida será a estabilização do sistema (LOPES; LEITE; PRASAD, 2004). Considerando as constantes calculadas a partir do modelo Cone, observa-se que elas se encontram abaixo de resultados para efluente de suinocultura reportados na literatura: 0,28 d<sup>-1</sup> (DENNEHY *et al.*, 2016) e 0,1 d<sup>-1</sup> (VAVILIN *et al.*, 2008). Tais valores podem ter sido influenciados pela presença de casca de arroz no efluente de suinocultura. Estudos cinéticos utilizando resíduos lignocelulósicos, em geral, apresentam constantes cinéticas mais baixas, em função da maior dificuldade de hidrólise/biodegradação dos mesmos. Vavilin *et al.* (2008) reporta valores de  $k$  variando de 0,009 a 0,094 (d<sup>-1</sup>) para resíduos agropecuários; Lima *et al.* (2018) obteve valores de  $k$  entre 0,012 e 0,049 (d<sup>-1</sup>) para o bagaço de cana. Os valores reportados são valores típicos, mas a grande variação dos mesmos é devido as condições experimentais, tais como tipo/concentração de inóculo, temperatura do processo e presença de pré-tratamento.

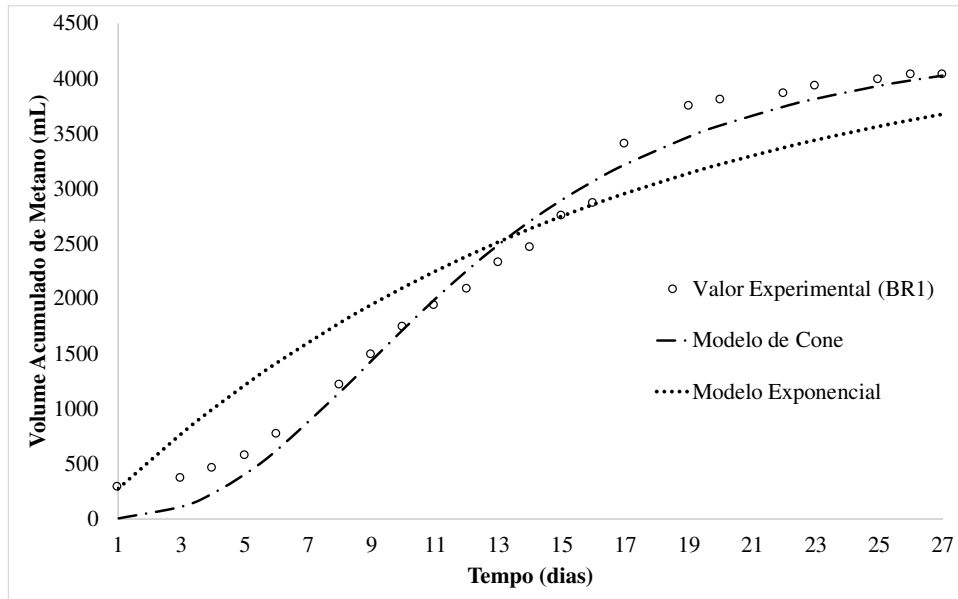


Figura 5.2: Perfil de geração de metano em função do tempo para a codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz, utilizando inóculo enriquecido com bolo ruminal. Curva experimental comprada às curvas obtidas a partir dos modelos de Primeira Ordem Exponencial e Cone.

#### 5.4.4 Avaliação dos lodos produzidos

##### 5.4.4.1 Indicativo do número de colônias degradadoras de matéria orgânica nos lodos e Atividade Metanogênica Específica (AME)

As placas preenchidas com meio Digs apresentaram um grande crescimento de bactérias. Nas diluições abaixo de  $10^{-10}$  o crescimento proporcionou a formação de um filme de bactérias nas placas. Na diluição  $10^{-10}$  foi possível identificar as colônias separadamente, apesar das mesmas se apresentarem em grande quantidade ( $>250$ ). A Figura 5.3 apresenta o padrão de crescimento das colônias, para os três inóculos investigados, no meio Digs.



Figura 5.3: Padrão de crescimento das colônias, para os três inóculos investigados, no meio Digs, na diluição de  $10^{-10}$ .



No meio lignolítico, o crescimento bacteriano foi baixo para todos os inóculos: em torno de 10 a 40 colônias, na diluição  $10^{-2}$ . Acrescenta-se que, o meio rico em lignina é muito escuro, o que pode ter dificultado a identificação do crescimento bacteriano, conforme pode ser observado na Figura 5.4.

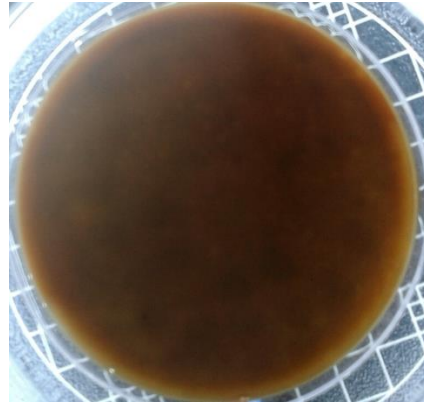


Figura 5.4: Padrão de crescimento das colônias, para os três inóculos investigados, no meio lignolítico, na diluição de  $10^{-2}$ .

O meio celulolítico apresentou um grande crescimento de colônias. Observa-se que após a aplicação da solução de iodo, o controle adquiriu a coloração escura característica do complexo formado entre a celulose e a solução (Figura 5.6 a). As placas com menores diluições apresentaram zonas muito claras em contraste com as zonas escuras, sugerindo que houve uma grande área afetada pela celulase e conseqüentemente um grande crescimento bacteriano. Na diluição  $10^{-10}$ , houve a formação de pequenos pontos claros, os quais permitiram distinguir as colônias, em torno de 40 unidades por placa (Figura 5.6 b).

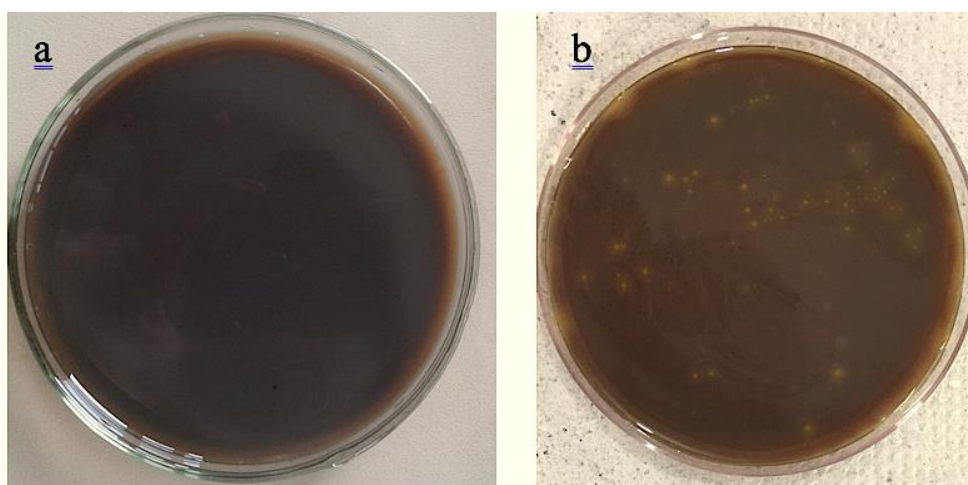


Figura 5.5: Perfil de crescimento bacteriano nas placas em meio celulolítico: a) placa referente ao controle; b) placa referente ao crescimento bacteriano em diluição  $10^{-2}$ ; c) placa referente ao crescimento bacteriano em diluição  $10^{-10}$ .

Observou-se que as placas seguiram um mesmo padrão de crescimento bacteriano, para os três inóculos investigados. Ao avaliar o crescimento no meio Digs, pode-se dizer que existe uma comunidade bacteriana muito grande nos três inóculos, muito superior a  $250 \times 10^{10}$  milhões de UFC por ml de amostra. A quantidade de bactérias degradadoras de celulose também é muito significativa, na ordem de  $40 \times 10^{10}$  milhões de UFC por ml de amostra. As degradadoras de ligninas também estão presentes, porém em quantidades bem inferiores, em torno de  $10^2$  milhões de UFC por ml de amostra. A similaridade na quantificação da comunidade bacteriana nos três inóculos analisados (Tabela 5.7), bem como a similaridade dos valores da SMA podem explicar os resultados de geração de metano após os 20 dias de biodigestão anaeróbia, do Teste 2, conforme apresentado na Figura 5.1.

Tabela 5.7 – Teores de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) para as amostras de lodo submetidas à análise qualitativa de bactérias degradadoras de matéria orgânica e a respectiva ordem de grandeza da Unidade Formadora de Colônias (UFC), por grama de lodo adicionado

IDENTIFICAÇÃO	ST (g L <sup>-1</sup> )	SV (g L <sup>-1</sup> )	Bactérias (totais) (UFC/g lodo)	Bactérias Lignolíticas (UFC/g lodo)	Bactérias Celulolíticas (UFC/g lodo)
Bolo Ruminal	99,5 ± 2,3	74,4 ± 0,4	>>2,5 x 10 <sup>13</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>	4,0x 10 <sup>12</sup>
Excrementos	111,2 ± 2,6	87,0 ± 0,4	>>2,2 x 10 <sup>13</sup>	0,9 x 10 <sup>3</sup>	3,6 x 10 <sup>12</sup>
Efluente Suinocultura	112,8 ± 4,4	86,1 ± 2,9	>>2,2 x 10 <sup>13</sup>	0,9 x 10 <sup>3</sup>	3,5 x 10 <sup>12</sup>

#### *5.4.4.2 Influência dos excrementos bovinos no start-up do biodigestor em escala piloto*

A partir da Figura 5.6, observa-se que o biodigestor (B) que utilizou o lodo enriquecido com excrementos bovinos (EX1), reproduziu os resultados de bancada, em relação a geração específica de metano (311,2 mL (CH<sub>4</sub>)/ g (SV<sub>ad</sub>)). Entretanto, o biodigestor (A), que utilizou apenas lodo proveniente de efluente de suinocultura (EF1) obteve 50,5 mL (CH<sub>4</sub>)/ g (SV<sub>ad</sub>), o qual representa um resultados muito inferior aos resultados obtidos com experimentos em escala de laboratorial (288 mL de CH<sub>4</sub>/g SV<sub>ad</sub>) e ou mesmo comparado ao biodigestor B (enriquecido com excrementos bovinos).

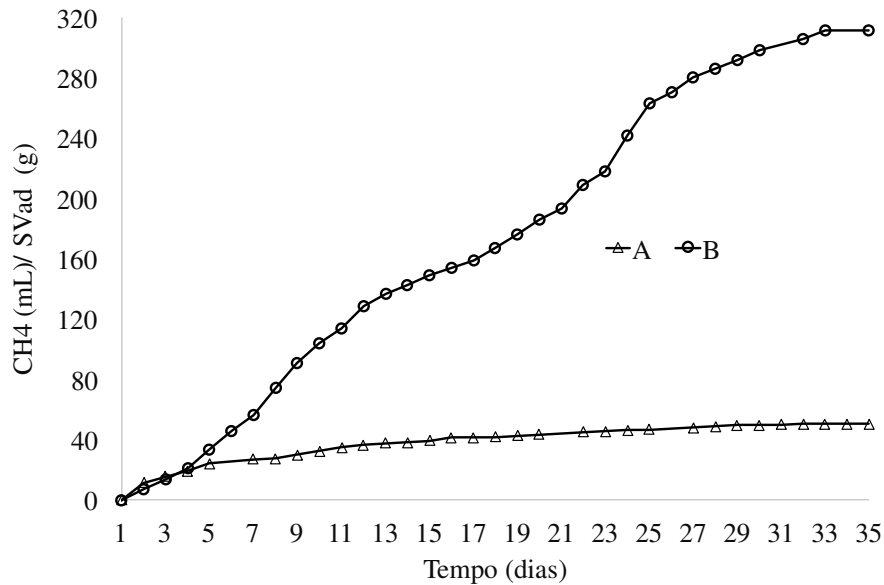


Figura 5.6: Volume acumulado de metano, em função dos SV adicionados, para o biodigestores operando com o inóculo obtido somente com efluente de suinocultura (A) e enriquecido com excrementos bovinos (B).

Um dos grandes problemas na digestão anaeróbia é o tempo considerável para o *start-up* do processo, que muitas vezes envolve um lodo com capacidade de inoculação muito ruim (DE ZEEUW; LETTINGA, 1980). Ainda, segundo os autores, o tempo de aproximadamente 6 semanas é suficiente para que o lodo aumente sua capacidade metanogênica para valores ideais ao processo de biodigestão anaeróbia. Mas, para que isto seja possível, é importante que a taxa inicial de aplicação não exceda consideravelmente a capacidade metanogênica específica do lodo, para que não exista comprometimento da etapa de adaptação do lodo ao novo substrato (DE ZEEUW; LETTINGA, 1980; HUSSAIN; DUBEY, 2014). A partir dos dados de SMA para os lodos EX1 e EF1: 0,29 e 0,09 g DQO/ g SV.dia, respectivamente e, em função da elevada carga orgânica aplicada ao sistema (DQO = 59,6 g/L), pode-se dizer que a quantidade/qualidade do lodo adicionado ao biodigestor A não foi suficiente para o tratamento anaeróbio do efluente. Provavelmente, em escala de bancada a utilização do lodo EF1 levou a resultados satisfatórios no teste seguinte, em função da melhor homogeneização que um sistema em menor escala permite (maior diluição de orgânicos voláteis e menos impacto no pH do sistema).

## **5.5 Conclusão**

A utilização de microrganismos provenientes do rúmen bovino melhorou a codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz, principalmente no início do processo. Em escala laboratorial, com a continuidade dos testes de biodigestão anaeróbia, os lodos enriquecidos começaram a diminuir a influência na melhoria do processo. Tais resultados podem ter ocorrido, visto que com o passar do tempo, houve um amadurecimento do inóculo preparado somente com o efluente de suinocultura (IEF), o qual atingiu os patamares de Atividade Metanogênica Específica dos demais inóculos. Outro fator que deve ser considerado, é que no segundo teste de codigestão, o efluente de suinocultura, utilizado como substrato, apresentou uma carga orgânica muito elevada. Este fato, diminui a contribuição da carga orgânica proveniente de casca de arroz e proporcionou um meio mais fácil de biodegradação para o inóculo IEF.

Em escala piloto, o biodigestor que operou com inóculo enriquecido com excrementos bovinos (IEX) apresentou uma geração específica de metano muito superior ao uso somente do inóculo IEF. Em função dos resultados obtidos em escala piloto e laboratorial e, considerando a disponibilidade das fezes bovinas comparada ao bolo ruminal, pode-se considerar as fezes bovinas como uma opção interessante a ser utilizada no *start-up* de biodigestores que operam com efluente de suinocultura e material lignocelulósico.

## 6. INVESTIGAÇÃO DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA, EM ESCALA PILOTO, EM REGIME SEMICONTÍNUO

### 6.1 Introdução

Na execução dos Capítulos 4 e 5, observou-se que, parte da casca de arroz submetida à biodigestão anaeróbia com efluente de suinocultura, aparentemente depositou-se no lodo, podendo não ter sofrido o processo de degradação no tempo o qual foi submetido o sistema de alimentação batelada. Alguns autores, os quais investigaram a produção de biogás/metano teórica e a produção real, obtida mediante a codigestão de resíduos lignocelulósicos e efluente de suinocultura (testes em alimentação batelada), apontam que a produção obtida foi inferior aos valores teóricos (LI *et al.*, 2015; PANICHNUMSIN *et al.*, 2010). A produção real chega a ser 55 % inferior ao teórico ao utilizar casca de arroz (LI *et al.*, 2015) e 73 % inferior ao utilizar a polpa de mandioca (PANICHNUMSIN *et al.*, 2010) como cosubstratos do efluente de suinocultura. Esta é uma evidência de que a adição de um resíduo lignocelulósico pode melhorar a razão C/N, porém pode não contribuir de forma eficiente para a produção de biogás.

A casca de arroz é composta em sua maior parte por celulose, hemicelulose e lignina, os quais são fonte de carbono, porém possuem uma estrutura rígida e de difícil biodegradação (YUE; LI; YU, 2013). O tempo de residência necessário à biodegradação da casca de arroz é superior ao efluente de suinocultura, o qual geralmente não ultrapassa 35 dias para testes em alimentação batelada (CUETOS *et al.*, 2011; LEITE *et al.*, 2018). Já a casca de arroz, pode precisar de até 120 dias para chegar próximo à produção teórica esperada de 290 mL CH<sub>4</sub>/g SV<sub>ad</sub> (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; LEI *et al.*, 2010).

Diante do problema apresentado e das constatações dos Capítulos 4 e 5, o objetivo deste capítulo foi realizar uma investigação da codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz, em biodigestores pilotos, em regime de alimentação batelada, seguido do regime de alimentação semicontínuo. A intenção foi permitir que a biodigestão anaeróbia utilizasse um tempo de residência de aproximadamente 20 dias, mas que também permitisse que a casca de arroz permanecesse no sistema por mais de 50 dias, em função da sua deposição. Desta forma, o objetivo principal deste capítulo foi avaliar se a contribuição da casca de arroz, para a produção de biogás é melhor ao utilizar um regime de alimentação semicontínuo comparado à alimentação batelada.

Para realizar esta avaliação, a biodigestão anaeróbia foi monitorada ao longo de 55 dias, utilizando a geração de biogás como principal parâmetro de desempenho. O processo semicontínuo também foi monitorado em função da razão alcalinidade (FOS/TAC), do pH, da DQO e da concentração de carbono orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e, também, da concentração de metano no biogás.

Um diferencial neste trabalho foi realizar a caracterização do lodo obtido ao final do processo da biodigestão anaeróbia. Esta caracterização consistiu da análise do teor de sólidos totais (ST), lignina (solúvel e insolúvel) e holocelulose, a fim de avaliar a quantidade de casca de arroz que permaneceu depositada no lodo, a princípio, sem contribuir para a produção de biogás.

Outro ponto importante deste trabalho foi buscar consolidar a análise FOS/TAC como um indicador do processo de codigestão do efluente de suinocultura e resíduos lignocelulósicos, a fim de direcionar a alimentação, em função da carga orgânica volumétrica que pode ser aplicada ao sistema. O FOS/TAC (similar ao AI/AP, utilizado no Capítulo 4) é um parâmetro de medida de alcalinidade e está relacionado à capacidade de tamponamento dos sistemas de biodigestão anaeróbia e pode ser considerado um bom indicador do equilíbrio/desequilíbrio do processo. Estes parâmetros pode ser utilizado como um método para monitorar uma planta de biogás e a partir dos resultados avaliar como a alimentação pode ser realizada, a fim de aumentar a produção de biogás, sem comprometer a estabilidade da biodigestão anaeróbia (LOSSIE; PÜTZ, 2011).

O FOS/TAC vem apresentando resultados relevantes em trabalhos que utilizam a monodigestão de estrumes animais (AMARAL *et al.*, 2016; BRAMBILLA *et al.*, 2012; CÓRDOBA; FERNÁNDEZ; SANTALLA, 2016). Segundo Brambilla *et al.* (2012), o FOS/TAC foi o parâmetro que melhor representou a estabilização do processo de biodigestão anaeróbia do estrume de gado leiteiro. O FOS/TAC também foi relevante para avaliar a monodigestão de resíduos lignocelulósicos (WALL *et al.*, 2015) ou a codigestão dos mesmos com estrume animal (KAFLE; KIM, 2013; KRESS *et al.*, 2018). Entretanto, nos trabalhos identificados na literatura, apenas Kress *et al.* (2018) utilizou o FOS/TAC para avaliar a estabilização do processo de biodigestão anaeróbia em função da redução do tempo de agitação e apenas Di Maria *et al.* (2012); Kafle *et al.* (2013) e Amaral *et al.* (2016) utilizaram este parâmetro como indicador da carga orgânica a ser aplicada ao sistema de biodigestão anaeróbia.

## **6.2 Objetivos**

Diante das constatações de deposição da casca de arroz no lodo e do maior tempo de biodegradação dos resíduos lignocelulósicos comparado aos estrumes animais, o principal objetivo deste capítulo foi avaliar se a contribuição da casca de arroz, para a produção de biogás, foi melhor ao utilizar um processo de biodigestão com alimentação semicontínua comparado à alimentação batelada. O processo foi monitorado utilizando a produção de biogás e parâmetros físico-químicos como indicadores de desempenho da biodigestão anaeróbia, a fim de contribuir na investigação proposta.

Para cumprir este objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos para este capítulo:

- operar os biodigestores, em escala piloto, em condições mesofílicas, primeiramente por alimentação batelada, seguido de alimentação semicontínua.
- avaliar o desempenho dos biodigestores mediante a quantificação do biogás e do metano e o monitoramento de parâmetros físico-químicos (FOS/TAC, pH, DQO, concentração de carbono orgânico (C), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), sólidos totais (ST) e voláteis (SV)) antes, durante e após o processo de biodigestão anaeróbia.
- Quantificar a carga orgânica volumétrica aplicada e controlar o mecanismo de agitação dos biodigestores, a fim de relacionar estas condições operacionais aos parâmetros monitorados, em especial a quantidade de biogás e o FOS/TAC.
- Caracterizar o lodo gerado ao final do processo, a fim de estimar a quantidade de casca de arroz que se depositou e permaneceu sem ser biodegradada.

### 6.3 Materiais e Métodos

6.3.1 Amostragem e condução dos experimentos de biodigestão anaeróbia em alimentação batelada e semicontínua.

Dois ensaios de biodigestão anaeróbia foram conduzidos utilizando os biodigestores em escala piloto, conforme esquema de operação apresentado na Figura 4.2. Os testes realizados receberam a seguinte nomenclatura: P35CA e P35ACA, onde 1) “P” equivale ao termo biodigestor em escala piloto; 2) seguido foi identificada a temperatura de operação do biodigestor (35); 3) havendo a presença de agitação, foi adicionado a letra A, seguida do valor da temperatura e finalmente, 4) havendo a presença de casca de arroz, foi adicionado o termo CA.

O biodigestor P35ACA, foi operado, inicialmente, com agitação intermitente a cada 6 horas e o biodigestor P35CA foi operado sem agitação. Os ensaios foram conduzidos a 35 °C. Os biodigestores foram alimentados, inicialmente, para uma operação em regime batelada, por 21 dias. Após a estabilização da geração de biogás, os biodigestores começaram a ser alimentados de forma semicontínua. Ou seja, a cada dois dias, foram adicionados aos biodigestores uma mistura de 600 mL de efluente de suinocultura (EfS) e 12 grama de casca de arroz e retirados 600 mL do efluente tratado. As quantidades de efluente de suinocultura, de casca de arroz e de inóculo, utilizados para formar o efluente inicial de abastecimento (EfIn), estão apresentados na Tabela 6.1. A amostragem do efluente de suinocultura e da casca de arroz e a preparação do inóculo foram realizadas conforme descrito no item 4.3.4.

Tabela 6.1: Quantidade de efluente de suinocultura (EfS), casca de arroz e inóculo utilizados nos testes em alimentação batelada e alimentação semicontínua

Tipo de Alimentação	EfS (L)	Casca de Arroz (g)	Inóculo (mL)
Batelada	7,0	140	400
Semicontínuo	0,6	12	Proveniente da etapa anterior, em batelada

6.3.2 Análises físico-químicas e monitoramento do processo

As análises físico-químicas para caracterização dos substratos foram realizadas antes da alimentação e a cada saída do processo, a fim fornecer dados para avaliar o desempenho do mesmo. Um resumo das análises e respectivas aplicações estão apresentados na Tabela 6.2. As descrições das análises de DQO, Carbono Orgânico, Nitrogênio Total Kjeldahl, Umidade/Análise Proximal, Sólidos Totais e Voláteis, pH e medição de gás pelo



deslocamento do volume, estão apresentadas no Capítulo 3 e 4. As demais análises: FOS/TAC, lignina, holocelulose e quantificação de metano, serão descritas a seguir.

Ressalta-se, que neste capítulo o gás coletado não foi tratado na solução de NaOH, sendo portanto feito a medição do biogás, no gasômetro. Os resultados de geração de biogás foram apresentados em termos de geração diária bruta e também como produção específica (em termos de dos sólidos voláteis adicionados) ao final de cada etapa avaliada (batela ou batelada + semicontínuo).

Os resultados de geração diária de biogás, FOS/TAC e pH foram plotados ao longo do tempo de biodigestão. Nas apresentações gráficas, foram utilizadas linhas de conexão aos pontos monitorados, como um artefato visual para melhorar a visualização dos resultados.

Tabela 6.2: Análises para o monitoramento durante a alimentação e saída dos biodigestores

Parâmetros	Alimentação			Saída		Método
	EfS	CA	Efluente	Lodo	Gás	
DQO	X		X			5220 D. (APHA; AWWA; WEF, 1998) <sup>1</sup>
Sólidos Totais (ST), Fixos (SF) e Voláteis (SV)	X	X		X	X	2540 B / 2540 E /2540 G (APHA; AWWA; WEF, 1998)
Umidade/ Análise Proximal		X				(RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008)
Carbono Orgânico (C)	X	X	X			(SILVA, 2009)
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	X	X	X			4500-Norg B. (APHA; AWWA; WEF, 1998)
FOS/TAC			X			Método Titulométrico (DROSG, 2013)
pH	X		X			Método potenciométrico
Lignina		X		X		Método Klason modificado (SLUITER <i>et al.</i> , 2012)
Holocelulose		X		X		ASTM D-1104 (MORAIS <i>et al.</i> , 2010)
Metano					X	Cromatografia Gasosa (LIMA <i>et al.</i> , 2018)
Biogás					X	Medição do deslocamento da água (volume)

<sup>1</sup>AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1998.

### 6.3.2.1 Quantificação de metano

A quantificação de metano, em termos de % v/v no biogás, foi realizada na amostra de gás coletada no gasômetro e armazenada em um botijão (amostra composta). Ao final do processo de biodigestão anaeróbia, as amostras armazenadas foram coletadas em um bag tipo Tedlar <sup>(R)</sup>, para posterior análise cromatográfica. A análise foi realizada utilizando um

cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo 2014/ TCD) equipado com detector por condutividade térmica (TCD), operado a 120 °C e 85 mA. A coluna capilar utilizada foi tipo Restek®, 30m, 0.53mm ID, 20um. O nitrogênio, 99,9 % de pureza , foi utilizado como gás de arraste (1.66 mL min<sup>-1</sup>) e a calibração foi realizada utilizando uma mistura gasosa com gás metano de concentração padronizada (25 % mol CH<sub>4</sub>) (LIMA *et al.*, 2018).

#### 6.3.2.2 FOS/TAC

Para obter a razão FOS/TAC, uma amostra de efluente foi periodicamente retirada do biodigestor, após o tratamento. A amostra foi centrifugada para prosseguir a titulação, a qual foi realizada com 20 mL de amostra e utilizando ácido sulfúrico 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A titulação foi primeiramente conduzida até o pH 5,0, referente à alcalinidade dos bicarbonatos e em sequência, conduzida até pH 4,4, referente à alcalinidade dos ácidos orgânicos. A razão FOS/TAC foi calculada conforme proposto por Drogg (2013) e apresentado na Equação 6.1.

$$FOS/TAC = \frac{\{(B - A) \cdot \frac{20}{V_{am}} \cdot \frac{N_{ac}}{0,1} \cdot 1,66\} \cdot 500 \cdot V_{am}}{0,5 \cdot N_{ac} \cdot A \cdot M_{CaCO_3} \cdot 1000} \quad (6.1)$$

Onde, B é o volume (mL) de ácido sulfúrico utilizado até atingir o pH 4,4; A é o volume (mL) de ácido sulfúrico utilizado até atingir o pH 5,0; N<sub>ac</sub> é a normalidade do ácido (mol/L); V<sub>am</sub> é o volume da amostra titulada (mL) e M<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> é a massa molar do carbonato de cálcio (100 g/mol).

#### 6.3.2.3 Quantificação da lignina

A lignina insolúvel foi determinada conforme método Klason (SLUITER *et al.*, 2012; VALIM *et al.*, 2018). Aproximadamente 3 mL de cada lodo e 300 mg de casca de arroz foram submetidos à hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% m/v), por aproximadamente 2 h. Os sistemas hidrolisados foram diluídos com 84 mL de água destilada e as soluções resultantes foram autoclavadas a 120 °C, durante 1 h. Uma filtração a vácuo foi realizada nas soluções autoclavadas. Os resíduos sólidos obtido na filtração foram submetidos à secagem, à 105 °C , até massa constante. As massas foram registradas para descontar a concentração de sólidos fixos (APHA; AWWA; WEF, 1998; RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008), conforme análises realizadas paralelamente e assim obter a concentração de lignina insolúvel.

#### *6.3.2.4 Quantificação da holocelulose*

A holocelulose foi extraída da biomassa (entre 0,5 a 1,0 para a casca de arroz e aproximadamente 5 mL, para cada lodo) mediante a digestão das amostras em uma solução de ácido acético glacial e clorito de sódio, realizada em banho-maria, a 70 °C, sob intensa agitação (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Uma filtração a vácuo foi realizada nas soluções digeridas. Os resíduos sólidos obtidos na filtração foram submetidos à secagem, à 105 °C, até massa constante. As massas foram registradas para descontar o teor de umidade, obtida respectivamente em cada amostra (APHA; AWWA; WEF, 1998; RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008) e assim obter a concentração de holocelulose.

## 6.4 Resultados e Discussão

### 6.4.1 Monitoramento de biogás em regime batelada e semicontínuo

A primeira etapa deste teste consistiu em um abastecimento em batelada, dos biodigestores em escala piloto com agitação (P35ACA) e sem agitação (P35CA). A biodigestão anaeróbia foi conduzida por 21 dias, tempo que começou a estabilizar a geração de biogás (BG). A produção específica, acumulada ao longo dos 21 dias, foi de 85,5 e 94,3 mL (BG)/g (SV)<sub>ad</sub> para os biodigestor P35ACA e P35CA, respectivamente e pode ser observada na Figura 6.1. O desempenho dos biodigestores foi semelhante, entretanto a biodigestor P35CA, operado sem agitação, teve maior produção de biogás.

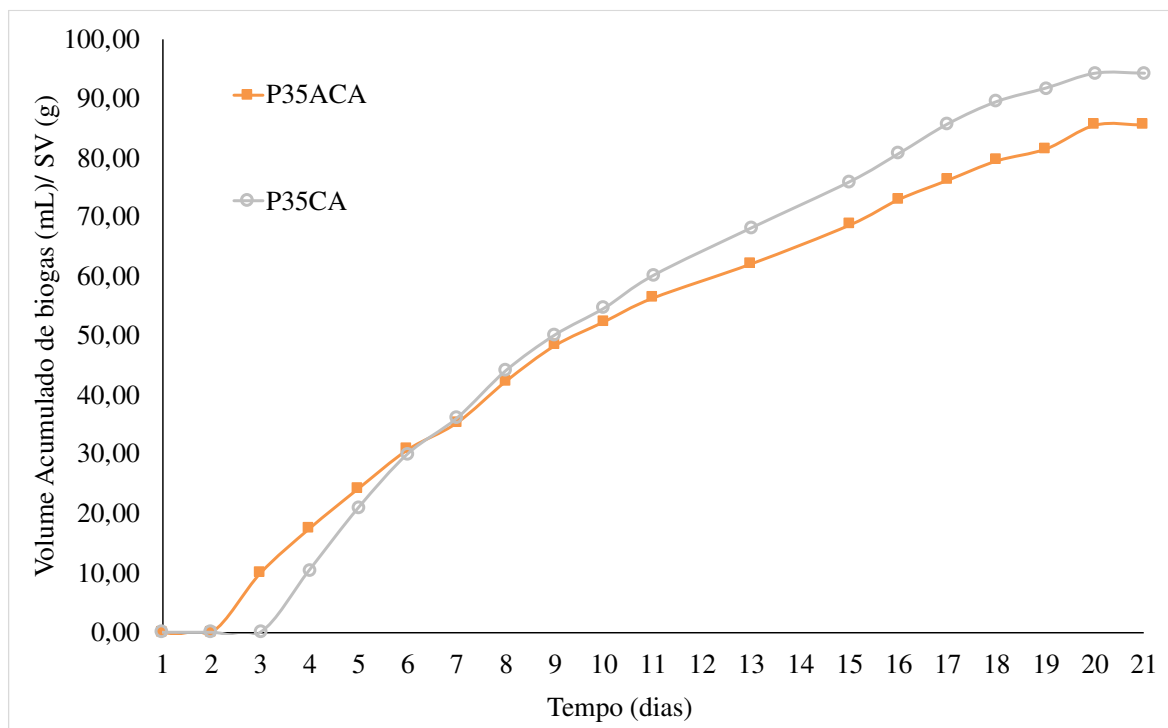


Figura 6.1: Produção específica, acumulada ao longo dos 21 dias, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA).

A partir de 21 dias, os biodigestores começaram a ser operados em regime semicontínuo. Eles foram abastecidos a cada dois dias, respeitando uma carga orgânica entre 1,0 e 1,5 g(SV) L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, para evitar a sobrecarga do processo (AMARAL *et al.*, 2016). O monitoramento diário deste processo está apresentado na Figura 6.2, a qual está dividida nas regiões A e B. Na região A, os biodigestores P35ACA e P35CA foram operados com e sem agitação, respectivamente. Na região B, a agitação de P35ACA foi desligada e eles passaram a operar sob as mesmas condições. A partir de uma avaliação das regiões A e B, pode ser

observado que a agitação teve um efeito positivo na geração de biogás e os resultados obtidos são compatíveis com a literatura, as quais apresentam resultados positivos da agitação na biodigestão anaeróbia ou codigestão de resíduos agropecuários, em biodigestores em escala piloto (ROJAS *et al.*, 2010; TIAN, L. *et al.*, 2015; VAN HULLE *et al.*, 2014).

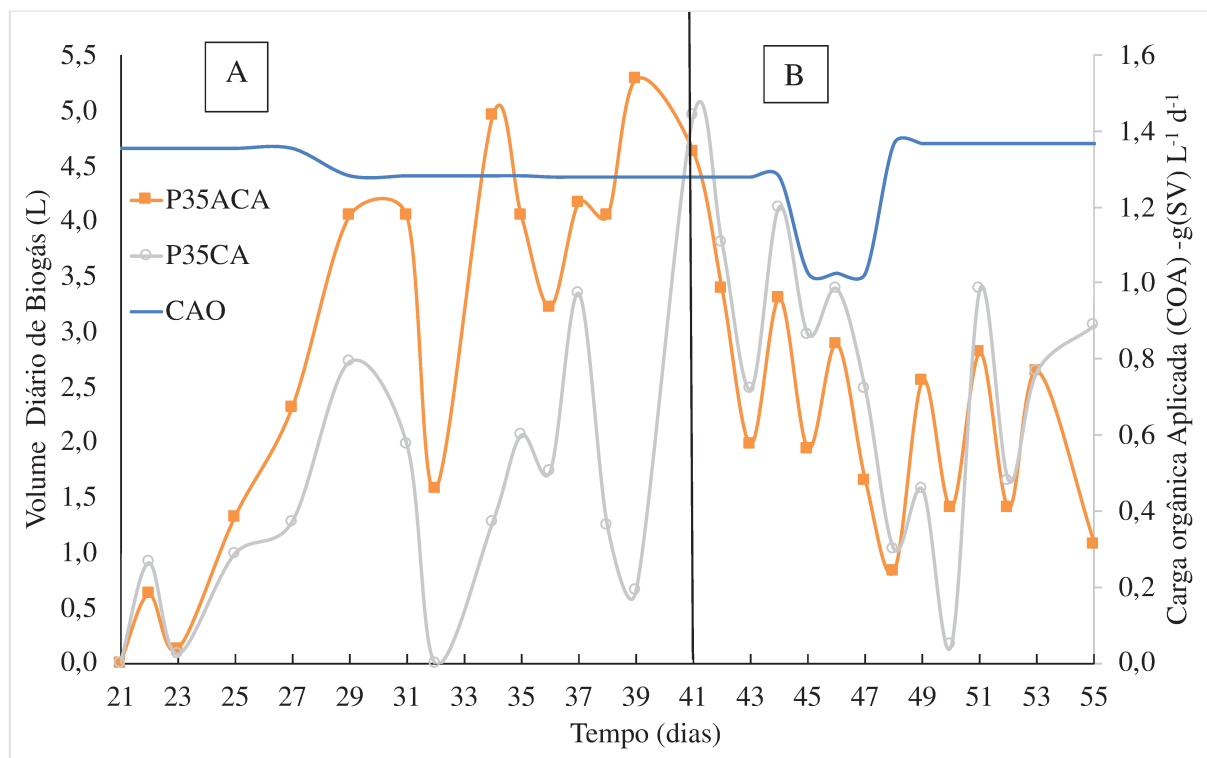


Figura 6.2: Produção diária de biogás, em regime semicontínuo, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA). A região B apresenta os resultados quando os biodigestores foram colocados sob mesma condição de operação (desligada a agitação de P35ACA).

A Tabela 6.1 apresenta um resumo da produção específica de biogás (mL (BG)/g (SV<sub>ad</sub>) na etapa realizada por alimentação batelada e ao final do processo completo (batelada + semicontínuo). A partir dos resultados apresentados, pode ser observado que a agitação foi importante para aumentar a quantidade de biogás produzida por P35ACA ao longo do processo. Mesmo com a interrupção da agitação no 41º dia, o biodigestor P35ACA teve uma produção de biogás 17 % maior, comparado ao biodigestor P35CA. Em biodigestores alimentados em batelada, os substratos iniciam com uma concentração máxima e ao longo do tempo esta concentração vai diminuindo a fim de formar os produtos de reação, entre os quais se destaca o biogás, o qual é recolhido do processo. Já na alimentação semicontínua, em função da alimentação que é realizada a cada dois dias, a concentração dos substratos tendem a se manter constante. Neste processo, coexistem substratos e produtos de reação em maior quantidade, comparado ao processo batelada. Este pode ser o motivo pelo qual a agitação se

torna mais significativa no processo com alimentação semicontínua, em função de uma maior necessidade de homogeneização do meio.

A qualidade do biogás, em função da concentração de metano foi semelhante para P35ACA e P35CA e abaixo do esperado, visto as concentrações de metano, no biogás, apresentadas na literatura estão em torno de 50 % v/v (LI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017). Ressalta-se que, neste trabalho, a concentração de metano foi realizada em uma amostra composta por todo gás produzido no processo. O monitoramento contínuo da concentração de metano seria importante para identificar os momentos em que esta produção foi comprometida e associá-la a outros parâmetros de monitoramento, como o FOS/TAC e o pH.

Tabela 6.3: Produção específica de biogás (mL (BG)/g (SV<sub>ad</sub>) na etapa realizada por alimentação batelada e ao final do processo completo (batelada + semicontínuo) e concentração de metano obtida no biogás

Parâmetro	Biodigestor	
	P35ACA	P35CA
Biogás na Batelada (mL (BG)/g (SV <sub>ad</sub> ))	85,5	94,3
Biogás no processo completo (mL (BG)/g (SV <sub>ad</sub> ))	185,5	153,6
% v/v de CH <sub>4</sub> no biogás coletado ao final do processo completo	33,6 ± 2,4	34,9 ± 5,0

A Figura 6.3 apresenta a taxa volumétrica de produção de biogás. Para referência, também foi apresentada na Figura 6.3 a Carga Orgânica Aplicada (CAO), o qual variou de aproximadamente 1,0 a 1,4 g(SV) L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> em função da composição do efluente de suinocultura coletado e da casca de arroz, os foram utilizados na alimentação dos biodigestores.

A partir da Figura 6.3, observa-se que a taxa volumétrica de produção de biogás variou entre 0,1 a 0,75 (L/ L d), sendo os resultados coerentes com experimentos de codigestão de resíduos lignocelulósicos e estrume animal, presentes na literatura (LI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014b). Considerando o percentual de metano no biogás (Tabela 6.1), a taxa volumétrica (máxima) de produção de metano foi de 0,26 (L/ L d). Em estudo realizado por Yang e colaboradores (2016), a taxa volumétrica de produção de metano, devido a biodigestão anaeróbia de efluente de suinocultura, foi de 0,50 (L / L d), para biodigestores operados a 25 °C, para uma carga orgânica (COA) de aproximadamente 1,5 g(SV) L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Ainda, segundo os autores, a taxa volumétrica de produção de metano variou linearmente com o aumento da carga orgânica, na faixa de temperatura de 25 a 35, até uma COA de 5 g(SV) L<sup>-1</sup>

$^1 \text{ d}^{-1}$  (YANG *et al.*, 2016). Esta linearidade também foi obtida pela codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz, no trabalho realizado por Li e colaboradores (2015). Entretanto, considerando a linearidade obtida neste trabalho, a taxa volumétrica de produção de biogás estimada para uma COA de  $1,5 \text{ g(SV) L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  seria de  $0,70 \text{ (L / L d)}$  e a taxa volumétrica de produção de metano seria de aproximadamente  $0,35 \text{ (L / L d)}$  (LI *et al.*, 2015). Considerando que a produção de biogás/metano é proporcional à taxa de degradação dos substratos, estes resultados demonstram que a taxa volumétrica de produção de biogás/metano é menor quando existe a codigestão do efluente de suinocultura com resíduos lignocelulósicos, os quais são mais difíceis de serem biodegradados.

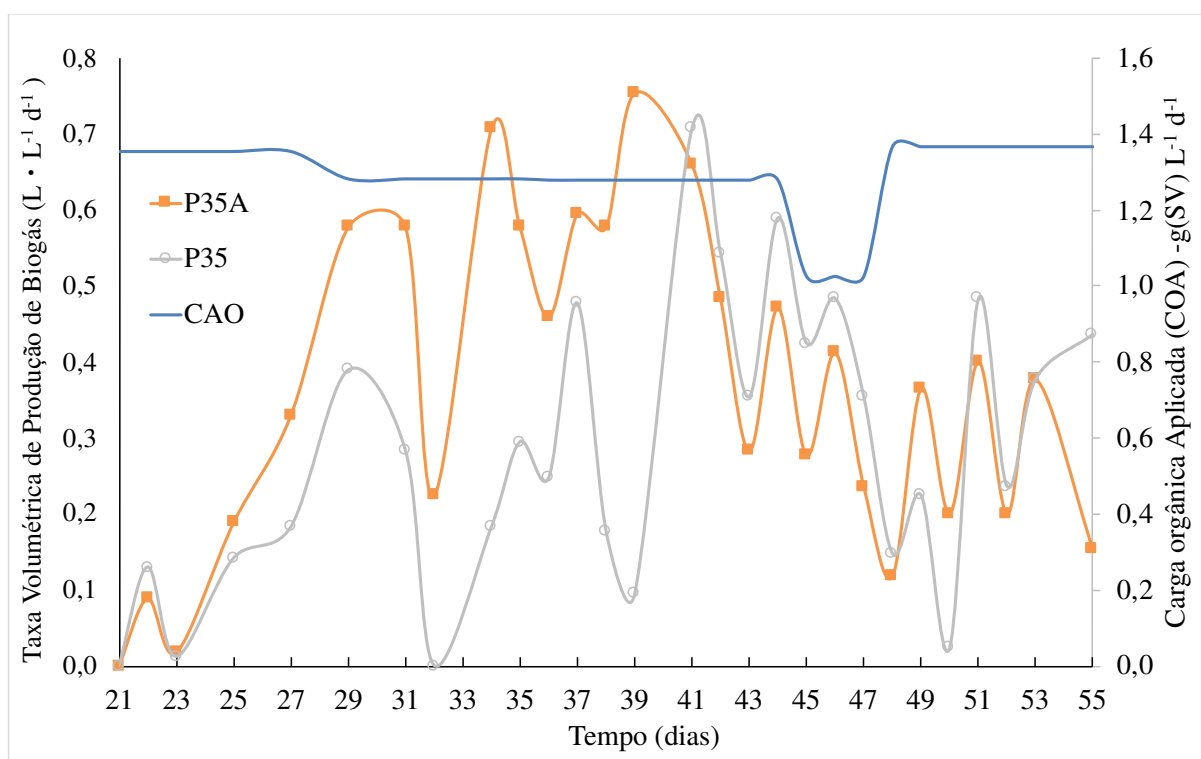


Figura 6.3: Taxa Volumétrica de Produção de biogás, em regime semicontínuo, para o biodigestores operado com agitação e casca de arroz (P35ACA) e com casca de arroz, mas sem agitação (P35CA).

#### 6.4.2 Resultados do monitoramento do pH e FOS/TAC

O desempenho do processo de codigestão também foi avaliado em função dos parâmetros FOS/TAC e pH. Na Figura 6.4, observa-se que o monitoramento do FOS/TAC pode ser eficiente para direcionar a quantidade de carga orgânica a ser aplicada na codigestão do efluente de suinocultura com a casca de arroz (WALL *et al.*, 2015). A maior produção de biogás aconteceu entre o 34º e 40º dia de biodigestão anaeróbia (Figura 6.2). De acordo com a Figura 6.4, estes dias corresponderam a um valor de FOS/TAC abaixo da alimentação

excessiva e acima da região referente a uma alimentação muito pobre, de carga orgânica. Portanto, segundo os resultados do FOS/TAC, a partir do 41º dia, os biodigestores deveriam ser operados com um tempo de residência menor, a fim de aumentar a carga orgânica aplicada e melhorar a geração de biogás.

Outra informação relevante é a influência da agitação que pode ser observada no resultado do FOS/TAC. Em especial, entre o 34º e 41º dias, que corresponde ao um período em que os biodigestores operam em relativa estabilidade e o biodigestor P35ACA funcionou com a recirculação do efluente ligada, o valor de FOS/TAC foi 50 % superior para o biodigestor P35CA, sem agitação. Kress *et al.* (2018) também observou alteração no valor do FOS/TAC, quando alterou a agitação do sistema. Segundo o autor, ao reduzir o intervalo de agitação de 10 para 2 minutos a cada meia hora, o valor de FOS/TAC aumentou 16 %, demonstrando que a agitação é um fator importante para o bom desempenho da biodigestão anaeróbia (KRESS *et al.*, 2018).

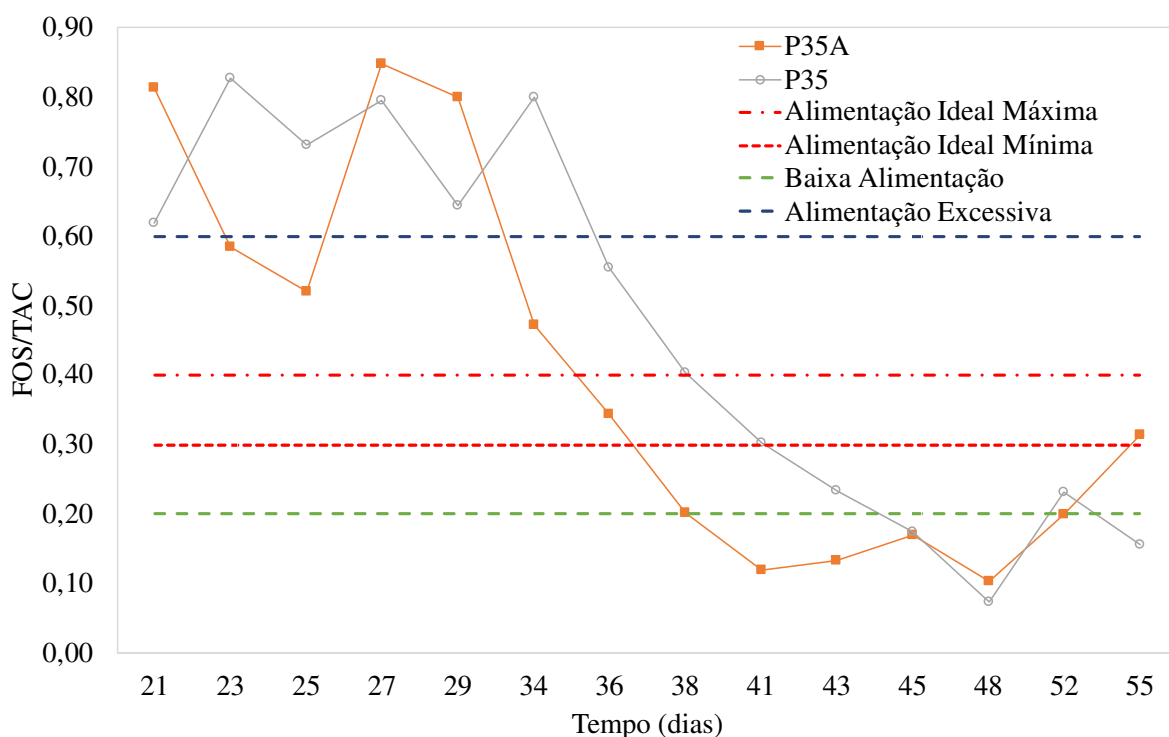


Figura 6.4: Monitoramento do FOS/TAC ao longo do processo semicontínuo.

O pH monitorado se mostrou estável ao longo do processo e dentro dos limites ideais para a biodigestão anaeróbia (Figura 6.5). O pH teve uma tendência a diminuir (< 7,4) nos momentos em que houve elevados valores de FOS/TAC e que correspondem a uma excessiva entrada de carga orgânica e aumento na concentração de orgânicos voláteis (DROSG, 2013).



Estes resultados demonstram que o monitoramento do pH, do FOS/TAC e da carga orgânica aplicada são ferramentas importantes que devem ser utilizadas para evitar uma sobrecarga do sistema, e conseqüentemente o azedamento do processo ( $\text{pH} < 6,0$ ).

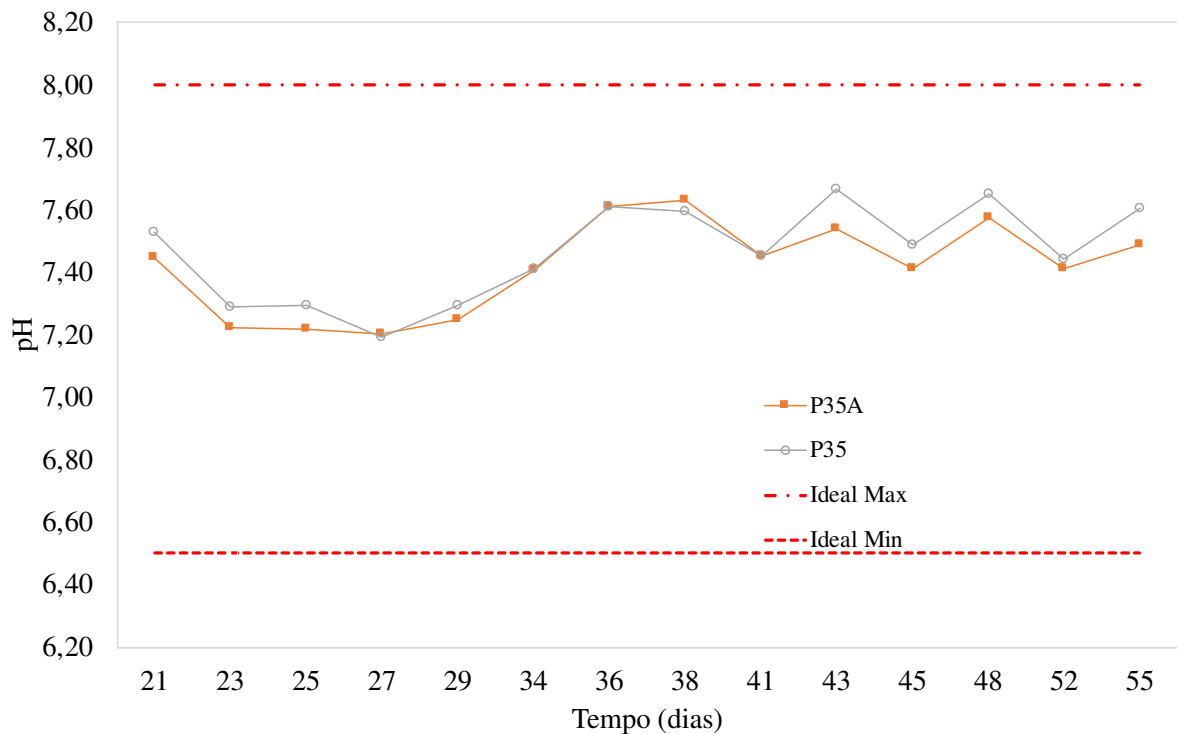


Figura 6.5: Monitoramento do pH ao longo do processo semicontínuo.

#### 6.4.3 Monitoramento do efluente de suinocultura (EfS) e do efluente tratado (saída do biodigestor)

O efluente de suinocultura foi monitorado a fim de apresentar as características do substrato de alimentação ao biodigestor. Nesta etapa foram desconsideradas as contribuições da casca de arroz ao efluente de suinocultura, em função da pequena quantidade que foi adicionada da mesma. O efluente tratado e retirado concomitante à alimentação também foi monitorado. Os parâmetros analisados foram: concentração de carbono (C), concentração de sólidos totais (ST) e voláteis (SV), concentração de nitrogênio (NTK) e demanda química de oxigênio (DQO). A partir dos resultados do monitoramento, ao quais estão apresentados na Tabela 6.4, pode ser observado que a redução da carga orgânica do efluente, representada pelos parâmetros C, SV e DQO foi em torno de 50 a 60 %. Estes resultados estão coerentes com a baixa produção de metano e indicam que o processo precisa melhorar o desempenho.

Outra observação interessante, obtida pela Tabela 6.4, foi a grande redução da concentração de NTK no 55º dia. Este abaixamento coincide com o tempo de biodegradação

da celulose, o qual apresenta grande representatividade em torno do 60º dia de biodigestão anaeróbia (LEI *et al.*, 2010). Este resultado merece uma investigação futura, mediante a realização de um experimento com maior tempo de processo de codigestão. Ressalta-se que, o abaixamento da concentração de nitrogênio deve direcionar o abastecimento do biodigestor com maior quantidade de estrume animal, os quais geralmente apresentam uma pequena razão C/N (10-20) e podem enriquecer o processo de biodigestão anaeróbia com maior quantidade de nitrogênio (CUETOS *et al.*, 2011; PANICHNUMSIN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014).

Tabela 6.4 - Caracterização físico-química do efluente de suinocultura (EfS) e do efluente tratado e coletado nos biodigestores P35ACA e P35CA, ao longo do processo

Parâmetro	Tempo	Efluente	P35ACA	P35CA
C (g/L)	1	3,49 ± 1,27	-	-
	21	6,63 ± 0,56	2,14 ± 0,14	1,50 ± 0,35
	29	7,73 ± 1,97	3,64 ± 0,07	5,94 ± 0,14
	36	5,79 ± 1,41	4,09 ± 0,14	3,69 ± 0,14
	43	6,58 ± 5,92	3,54 ± 2,47	2,04 ± 0,21
	55		0,45 ± 0,07	2,09 ± 1,41
NTK (g/L)	1	0,81 ± 0,12		
	21	1,85 ± 0,03	1,20 ± 0,03	1,14 ± 0,00
	29	1,61 ± 0,03	1,18 ± 0,00	1,22 ± 0,00
	36	1,67 ± 0,00	1,34 ± 0,06	1,36 ± 0,03
	43	1,26 ± 0,06	1,34 ± 0,00	1,32 ± 0,03
	55		0,14 ± 0,00	0,12 ± 0,03
ST (g/L)	1	10,02 ± 1,86	-	-
	21	16,79 ± 0,34	6,49 ± 1,49	6,39 ± 2,11
	29	15,11 ± 1,76	7,72 ± 0,79	9,68 ± 0,30
	36	15,03 ± 2,11	8,86 ± 0,30	10,59 ± 1,68
	43	9,11 ± 0,02	5,04 ± 0,32	6,41 ± 0,31
	55		4,21 ± 0,65	4,43 ± 0,14
SV(g/L)	1	8,70 ± 0,47		
	21	12,90 ± 0,59	3,74 ± 0,78	4,01 ± 0,13
	29	12,49 ± 0,08	5,89 ± 0,90	6,57 ± 0,23
	36	12,07 ± 1,68	6,08 ± 0,52	7,17 ± 1,27
	43	7,56 ± 0,44	2,99 ± 0,32	5,57 ± 0,46
	55		2,05 ± 0,57	2,50 ± 0,60
DQO (g/L)	1	19,33 ± 3,70		
	21	34,40 ± 0,92	11,07 ± 2,28	13,69 ± 4,58
	29	27,03 ± 6,07	9,23 ± 0,93	10,30 ± 1,22
	36	21,29 ± 9,35	14,40 ± 4,33	7,97 ± 0,74
	43	20,36 ± 5,70	6,70 ± 0,93	8,43 ± 1,49
	55		11,45 ± 3,42	14,52 ± 2,53

C: carbono; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; DQO: demanda química de oxigênio.

#### 6.4.4 Caracterização do lodo ao final do processo

Para avaliar a contribuição da casca de arroz nestes 55 dias de codigestão e investigar o fator predominante para a diminuição da razão entre o valor de biogás produzido e o valor

teórico calculado obtidos em estudos relacionados (LI *et al.*, 2015; PANICHNUMSIN *et al.*, 2010), o lodo gerado no processo foi coletado e analisado em função da concentração dos sólidos totais (ST), da lignina insolúvel e da holocelulose. Os resultados obtidos foram comparados à casca de arroz (CA) e estão apresentados na Tabela 6.5.

A partir destes resultados, observa-se que a quantidade de lodo coletado e o teor de ST, correspondeu a 1,9 L; 118 g/L e 2,0 L; 102,9 g/L, para os biodigestores P35ACA e P35CA, respectivamente. Visualmente, observou-se que parte destes sólidos totais eram compostos por casca de arroz. Sabendo-se que a concentração de holocelulose na casca de arroz corresponde a 56,03 % da massa total, a quantidade de CA, que ficou sem biodegradar, foi estimada em função da concentração de holocelulose medida no lodo. Desta forma, a quantidade de casca de arroz estimada no lodo P35ACA e P35CA foi de 202,8 e 169,5 g, respectivamente. Sabendo-se que a quantidade de CA adicionada ao longo do processo (batelada + semicontínuo) foi de 352 g, a quantidade depositada no lodo foi de 58 % para o biodigestor P35ACA e 48 % para os biodigestores P35CA. Ressalta-se que este resultado é apenas uma estimativa de quanto de casca de arroz não foi biodegradada e desconsidera qualquer perda pelo efluente considerado tratado. Entretanto, observa-se que os valores são significativos e demonstram que o substrato precisa de um longo prazo para ser biodegradado.

Ainda, segundo a Tabela 6.5, os resultados da concentração de lignina insolúvel, obtidos na base seca, demonstram que houve um aumento destes teores quando comparado a lignina na casca de arroz à lignina obtida no lodo dos biodigestores. Por outro lado, o teor de holocelulose, nos lodos coletados, diminuiu comparado à casca de arroz. Tais resultados permitem realizar uma comparação entre a relação lignina insolúvel/holocelulose na casca de arroz e nos lodos coletados. Observa-se que esta relação diminuiu quando comparado os valores obtidos para a casca de arroz (1/1,80) aos valores obtidos para os lodos dos biodigestores P35ACA (1/1,19) e P35CA (1/1,24). Tal redução indica um melhor desempenho do processo de biodigestão anaeróbia em biodegradar a holocelulose em comparação a lignina, presente na casca de arroz. Estes resultados estão coerentes com o perfil de crescimento bacteriano apresentado nos meios celulolíticos e lignolíticos apresentados, no Capítulo 5: no meio lignolítico houve um crescimento muito pobre de colônias e no meio celulolítico houve um crescimento significativo de colônias, mesmo quando foi realizado uma grande diluição do lodo. Desta forma, a pouca quantidade de microrganismos degradadores de lignina presentes nos biodigestores levou a um aumento da concentração da mesma, quando comparada à holocelulose.

Tabela 6.5 - Caracterização do lodo coletado nos biodigestores P35ACA e P35CA, ao final do processo

Parâmetros analisados	Amostras		
	Casca de Arroz	Lodo P35ACA	Lodo P35CA
Volume de Lodo (L)	-	1,9	2,0
ST (g/L)	-	118,4 ± 1,3	102,9 ± 1,7
Massa de CA no lodo (g)	-	202,8	169,5
% de CA depositada no lodo	-	58	48
Lignina Insolúvel (% m/m)	31,04 ± 2,93	42,35 ± 3,96	36,94 ± 0,48
Holocelulose(% m/m)	56,03 ± 3,37	50,52 ± 1,58	46,16 ± 3,19
Lignina Insolúvel/ Holocelulose	1/ 1,80	1/ 1,19	1/1,24

## **6.5 Conclusão**

A partir do estudo realizado pode-se concluir que:

O desempenho da codigestão dos resíduos casca de arroz e efluente de suinocultura, os quais possuem características de biodegradabilidade muito diferentes, foi melhor quando realizado o processo com alimentação semicontínua, comparado à alimentação batelada. Provavelmente, a deposição da casca de arroz no lodo promoveu uma maior permanência da mesma no processo, o qual se estendeu por 55 dias e promoveu uma fonte de fornecimento contínuo de compostos orgânicos ao processo. A deposição da casca de arroz foi importante para aumentar o tempo de residência destes resíduo lignocelulósico no sistema e permitir que ela colaborasse para aumentar a produção de biogás.

A agitação intermitente, em regime laminar, foi importante para aumentar a quantidade de biogás produzida no biodigestor P35ACA, operado em regime semicontínuo. Em biodigestores, com alimentação semicontínua, a concentração dos substratos tendem a se manter constante. Neste processo, coexistem substratos e produtos de reação em maior quantidade, comparado ao processo batelada. Este pode ser o motivo pelo qual a agitação se tornou mais significativa no processo com alimentação semicontínua, em função de uma maior necessidade de homogeneização do meio.

O monitoramento de parâmetros físico-químicos, que indicam a concentração de carbono e nitrogênio no sistema, pode ser importante para direcionar o abastecimento do biodigestor em função de maior ou menor quantidade de estrume animal ( geralmente rico em nitrogênio) e resíduos lignocelulósico (rico em carbono).

O monitoramento dos biodigestores, mediante os parâmetros FOS/TAC e pH demonstrou ser eficiente para direcionar a carga orgânica que deve ser aplicada ao sistema, a fim de manter a estabilidade e ao mesmo tempo garantir uma maior geração de biogás. Em especial, observou-se que os resultados obtidos na faixa ótima do FOS/TAC (0,3 a 0,4), apresentaram a maior produção de biogás.

## **7. ANÁLISE PRELIMINAR DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E COGERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

### **7.1 Introdução**

A produção de carne suína é uma atividade pecuária de grande importância comercial no Brasil. Essa atividade emprega aproximadamente um milhão de pessoas nos 26 estados da federação. Desde 2001, o Brasil alcançou a 4ª posição na produção de carne suína, chegando a produzir 3,75 Mt/ano, em 2017. A produção é difundida pelo território brasileiro e os maiores produtores são os estados de Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL, 2018; DIAS, 2011).

A cadeia produtiva de suínos brasileira é formada por 50 mil agricultores que trabalham em faixa e tipo de produção diferentes. Esta atividade tem sido realizada principalmente em sistemas confinados, com alimentação controlada e cuidados de saúde. Apesar da relevância econômica, as Agências de Meio Ambiente Brasileiras consideram os sistemas confinados de baixa qualidade ambiental e alto potencial poluidor, uma vez que gera uma grande quantidade de resíduos e consome uma grande quantidade de água. O desenvolvimento desta produção industrial mostrou a necessidade de tecnologias mais avançadas buscando maior eficiência e menor consumo de insumos e a redução de resíduos e efluentes (SOUZA, *et al.*, 2009).

A Figura 7.1 mostra um exemplo da coleta e tratamento de esgoto de uma pequena fazenda suína no sudeste do Brasil, que não fornece nenhum controle ambiental do processo. Nesse contexto, o uso da digestão anaeróbia é considerado promissor para a valorização energética dos resíduos produzidos no processo de suinocultura.



Figura 7.1: Coleta e tratamento de esgoto de uma pequena suinocultura, no sudeste do Brasil (fotografia da autora).

Na biodigestão anaeróbia, os substratos orgânicos são submetidos a um processo de biodegradação realizado por consórcio de microrganismos anaeróbios, a fim de minimizar a carga orgânica dos resíduos e como consequência, produzir biogás (CHERNICHARO, 2007). A biodigestão anaeróbia do efluente de suinocultura é conhecida como uma tecnologia “Waste-to-Energy”, visto que reduz o volume e o risco do efluente / lodo e, ao mesmo tempo, pode produzir calor ou eletricidade, por meio da geração de biogás. Além da redução dos impactos ambientais gerados pela disposição inadequada de resíduos, a implantação da biodigestão anaeróbia pode gerar uma renda extra para os agricultores (reduz as necessidades de energia elétrica), e pode proporcionar melhoria nos padrões sanitários nas áreas rurais e alinhamento com a legislação ambiental (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Mesmo com os benefícios apresentados, o biogás representa menos de 0,1 % da matriz energética brasileira, com um fornecimento de 126,6 MW (ANEEL, 2009; EPE, 2017a). Entretanto, o potencial brasileiro de Produção de Energia a partir do biogás obtido da biodigestão anaeróbia dos resíduos agropecuários é de 4.000MW, o que equivale a produção de 6,3 bi m<sup>3</sup> de metano por ano (EPE, 2014).

Dada a importância da digestão anaeróbia para o tratamento de esgoto e para a potencial de geração de energia, é necessário fornecer aos agricultores informações técnicas que estimulem a adoção dessa tecnologia e forneça dados adequados e acessíveis para a implantação de biodigestores e consequentemente do sistema de cogeração. Neste contexto duas ações permeiam este capítulo: 1) fornecer informações sobre a relação entre a demanda energética mensal de um determinado empreendimento e o potencial de geração de biogás em função da atividade agropecuária que ele exerce, em especial a suinocultura; 2) fornecer

informações de construção e operação de biodigestores, utilizando tecnologia acessível e de baixo custo. Estas ações, os quais serão discutidas a seguir, são importantes para que o produtor rural possa realizar uma análise do custo-benefício da biodigestão anaeróbia /sistema cogeração de energia elétrica e possa implementá-los de forma consciente.

### **Demanda energética mensal e potencial de geração de biogás**

Em geral, as informações disponíveis para análise econômica da implantação de biodigestores são realizadas mediante o uso de softwares para calcular a quantidade de biogás ou produção de energia em função das características da produção. Por exemplo, existem algumas calculadoras desenvolvidas em países europeus e nos Estados Unidos que usam dados simples de entrada, tais como o tipo de lavoura, a geração de esterco (conteúdo de sólidos secos), o resíduo animal (animal.kg/dia) e a tecnologia usada para o biodigestor e fornecem resultados relevantes, como o biogás e a produção de energia potencial (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014).

No Brasil, até onde é conhecido pela autora, existem dois softwares livre para este fim: o Probio 1.0, desenvolvido pela SANEPAR em parceria com a UFMG e o Simulador de Potencial de Biogás, desenvolvido pela CETESB. Ambos fornecem a quantidade total de biogás em função do potencial total do empreendimento. Além disso, o Probio 1.0 é mais adequado para efluentes domésticos e as cargas orgânicas elevadas (expressas em DQO), os quais são comuns para suinocultura, podem fornecer resultados finais incoerentes (LOBATO, 2011).

No Brasil, outras informações podem ser obtidas de literatura produzidas por agências do governo, como a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Nestas referências é comum relacionar o número de animais, como os suínos na terminação (DIAS *et al.*, 2011) ou número de matrizes (SOBESTIANSKY *et al.*, 1998), com o potencial de produção de biogás.

Em todos estas formas de cálculos apresentados, as informações obtidas priorizam o dimensionamento dos biodigestores, em função do potencial total de produção de biogás, o que pode levar à altos investimentos iniciais e desmotivar a implantação do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica. Uma alternativa é apresentar ao produtor rural a opção de dimensionar este sistema em função de sua demanda energética mensal e utilizando investimentos menores e que garantam o retorno financeiro mais rápido e preciso, em função da redução do consumo de energia elétrica fornecida pela concessionária.



### Construção e operação do sistema de biodigestão anaeróbia utilizando tecnologia acessível e de baixo custo

Os biodigestores mais comuns, em atividades agropecuárias são: o tipo Canadense, o tipo Indiano e o tipo Chinês. Em especial, os modelos Indiano e Chinês podem ser construídos utilizando tecnologia e materiais de fácil acesso aos produtores rurais. Por exemplo, o biodigestor tipo modelo indiano, construído em alvenaria, conforme proposto pela cartilha: 12 Passos para construir um Biodigestor (Figura 7.2), foi alvo do projeto “Biodigestores: Uma Tecnologia Social no Programa Nacional de Habitação Rural” (DIACONIA, [2012?]).



Figura 7.2: Biodigestor Anaeróbio, tipo modelo indiano (DIACONIA, [2012?]).

Ressalta-se que, em geral, os modelos propostos por programas sociais são muito simples e podem comprometer a eficiência do processo de biodigestão anaeróbia. A aparente simplicidade destes sistemas esconde sua complexidade dos processos físico-químicos e biológicos existentes no mesmo. A biodigestão anaeróbia é dependente de variáveis ambientais como pH, temperatura, carga orgânica, acidez/alcalinidade e concentração de amônia (CHERNICHARO, 2007; KOTHARI *et al.*, 2014). Por exemplo, a manutenção de uma temperatura uniforme (limite usual de variação de 2 °C ao dia) é fundamental para manter vivos os microrganismos anaeróbios dentro dos biodigestores (CHERNICHARO, 2007). A agitação apropriada no biodigestor é importante para homogeneizar o sistema, melhorando o contato entre microrganismos e o efluente e ainda diminuindo os efeitos negativos da formação das espumas ácidas (BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007).

Portanto, os biodigestores voltados para tecnologias sociais podem ser melhorados, a fim de garantir o bom desempenho do processo. A inserção do controle de temperatura e de um sistema de agitação são alternativas para melhorar estas tecnologias. Tais ações são importantes, principalmente, nas regiões do sul e do sudeste brasileiro, os quais podem ter variações bruscas de temperatura no outono e no inverno, o que pode comprometer todo o processo de biodigestão anaeróbia e conseqüentemente, o planejamento financeiro advindo da implantação deste sistema.

## **7.2 Objetivos**

Diante do exposto, este capítulo teve como objetivo realizar um estudo de viabilidade econômica do sistema de biodigestão anaeróbia em conjunto com um sistema para geração de energia elétrica, para atendimento às demandas de uma suinocultura de pequeno porte ou de uma pequena propriedade rural. Este estudo foi realizado a partir do dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia em função de faixas de consumo mensal de energia. Além disso, este estudo contemplou melhorias em biodigestores de baixo custo, mediante a contemplação de um sistema de aquecimento e controle de temperatura, bem como um sistema para recirculação e agitação do efluente.

### **Objetivos específicos**

A partir das faixas de demandas energéticas estabelecidas, foi possível

- Estimar a potência do motor necessária e o tempo de funcionamento do mesmo, para atendimento às demandas energéticas;
- Estimar a vazão de biogás necessária à alimentação do motor e, conseqüentemente o volume de efluente a ser tratado, para garantir esta vazão;
- Estimar o volume dos biodigestores e, quando necessário, o volume do sistema de armazenamento de biogás
- Estimar o número mínimo de suínos (quantidades de matrizes ou animais na terminação/mensal), necessários para garantir a geração de energia .

Esta etapa foi essencial para realizar o dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica e, a partir daí, avaliar os custos de implantação e o tempo de retorno do investimento.

Portanto, a partir deste dimensionamento, foi possível:

- Avaliar os custos referentes aos motogeradores

- Avaliar os custos para os reatores de biodigestão anaeróbia e, quando necessários, para o sistema de armazenamento de biogás
- Avaliar os custos para a implantação de sistemas de aquecimento e recirculo do efluente, dentro dos biodigestores.
- Realizar um estudo de tempo de retorno do investimento

### 7.3 Metodologia

#### 7.3.1 Contextualização e Análise de Custo do Sistema de Biodigestão Anaeróbia /Cogeração de Energia Elétrica

Este estudo utilizou a produção de suínos em confinamento, realizada na Universidade Federal de Viçosa, Campus Florestal, como referência para a obtenção de dados de suinocultura. Para o levantamento dos custos referentes à construção do sistema de biodigestão anaeróbia/cogeração de energia elétrica, foram realizadas pesquisas na internet em sites como [www.americanas.com.br](http://www.americanas.com.br) ou [www.mercadolivre.com.br](http://www.mercadolivre.com.br). Quando necessário, foi realizada uma pesquisa de mercado na cidade de Florestal/MG ou mesmo cotações com fornecedores específicos.

A primeira etapa do trabalho constitui do dimensionamento do tratamento de efluente, considerando a necessidade de alimentação (por biogás) do motogerador. Para a definição de faixas de consumo de energia, foram realizadas visitas em propriedades rurais da região de Florestal.

Para o dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica, foram consideradas as seguintes faixas de demanda mensal de energia: <300 kWh; 300-500 kWh; 500-700 kWh e 1000-1200 kWh. Para o atendimento a estas demandas, foram determinados a potência e o tempo necessário de funcionamento diário do motogerador (horas e dias). A vazão de biogás para alimentar o motogerador foi calculada considerando  $0,75 \text{ m}^3/\text{kW}$  de potência do motor (TIWARI; MISHRA, 2012). O cálculo da carga orgânica requerida para gerar o volume de biogás foi realizada considerando que 1 kg de sólidos voláteis (SV) gera  $0,45 \text{ m}^3$  de biogás (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006). O volume de efluente a ser tratado foi calculado considerando 20 g/L em termo de SV (LEITE *et al.*, 2018).

O porte do empreendimento de suinocultura foi avaliado pelo número de matrizes, que pode ser entendido pela quantidade de porcas reprodutoras. A quantidade de água/geração de efluente também pode ser estimado por este número de matrizes do empreendimento. Neste trabalho utilizou-se como referência a geração total de 65 litros de efluente/dia, por matriz

presente no empreendimento. A quantidade de animais na terminação (animais adultos, em torno de 100 kg) são estimadas em 2,5 a quantidade de matrizes presentes no empreendimento (DIAS, 2011; LEITE *et al.*, 2018).

Definidos as necessidades energéticas e o dimensionamento do sistema, foi realizada uma busca de alternativas de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia disponíveis no mercado, direcionado a baixas potências de instalação. Em seguida, foi realizada uma estimativa de custos para a implantação de um sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia. O levantamento dos custos considerou a aquisição do motogerador (pesquisa de mercado) mais o custo de construção do biodigestor, considerando as duas possibilidades descritas a seguir:

- 1º) Biodigestor, tipo modelo indiano, construído em alvenaria, conforme proposto pela cartilha: 12 Passos para construir um Biodigestor, realizado pela Diaconia e produto do projeto “Biodigestores: Uma Tecnologia Social no Programa Nacional de Habitação Rural” (DIACONIA, [2012?])
- 2º) Biodigestor tipo modelo Chinês, construído em alvenaria, seguindo as mesmas dimensão do modelo tipo Indiano, com o direcionamento do gás para gasômetro externo, no caso um balão de armazenamento Figura 7.3.

Independente do porte do empreendimento, considerou-se a construção de biodigestores com capacidade aproximada de 9000 L. O custo dos biodigestores foi realizado considerando o valor unitário de cada biodigestor multiplicado pelo número de biodigestores necessários ao empreendimento. No custo dos biodigestores, também, foi considerado o tipo de gasômetro utilizado (caixa d’água ou balão), o sistema para controle de temperatura e para a agitação e as barreiras de umidade e ácido sulfídrico. O dimensionamento e a especificação para o controle de temperatura e a agitação serão descritos no item 7.3.2 e 7.3.3



Figura 7.3: Exemplo de um balão de armazenamento (balão azul, disposto ao lado do biodigestor), acoplado a um biodigestor tipo Canadense.

### 7.3.2 Dimensionamento e especificação para o sistema de aquecimento

Para poder especificar o sistema de aquecimento e definir a potência necessária à resistência interna, foi considerado que a perda de calor do biodigestor acontece preferencialmente no período noturno, pelo mecanismo de condução ( $Q_{cond}$ ) pela superfície (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A taxa de transferência de calor por condução foi calculada pela Equação (7.1)

$$Q_{cond} = kA_s \left( \frac{T_s - T_{viz}}{L} \right) \quad (7.1)$$

Onde  $k$  é a condutividade térmica do solo seco,  $A_s$  é a superfície que emite de condução,  $L$  é o comprimento do caminho por onde ocorre a troca por condução,  $T_s$  é a temperatura da superfície do biodigestor e  $T_{viz}$  é a temperatura da vizinhança.

A partir destas considerações foi calculado a potência necessária às resistências elétricas e a quantidade de energia em kWh/mês que elas devem suprir para manter os biodigestores em funcionamento, a 30 °C, por 4 h no período noturno, onde as temperaturas tendem a ser mais baixas e não existe ganho de calor pela irradiação solar.

### 7.3.3 Dimensionamento e especificação para o sistema de agitação

Para o dimensionamento e a especificação da bomba foi necessário calcular a altura de carga, a potência hidráulica requerida e a eficiência da bomba (FOX, R. W.; MCDONALD; PRITCHARD, 2014).

A altura de carga ( $H_p$ ) foi dada pela Equação 7.2.

$$H_p = \left( \frac{p}{\rho g} + V^2 + z \right)_{descarga} - \left( \frac{p}{\rho g} + V^2 + z \right)_{sucção} \quad (7.2)$$

Onde,  $p$  é a pressão à qual está submetido o fluido,  $V$  é a velocidade média do fluido,  $z$  é a altura acima da bomba,  $\rho$  é a massa específica do fluido e  $g$  é a aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ ).

A partir da altura de carga calculada ( $H_p$ ) e da vazão volumétrica ( $Q$ ) foi possível determinar a potência hidráulica ( $W_h$ ) (Equação 7.3).

$$W_h = \rho g Q H_p \quad (7.3)$$

Para isso, a vazão volumétrica ( $Q$ ) foi calculada conforme a Equação 7.4, utilizando a velocidade do jato ( $V_0$ ) e a área perpendicular ao escoamento ( $A$ ).

$$Q = A V_0 \quad (7.4)$$

Sendo que, a velocidade foi obtida pela Equação 4.3. Neste caso, para calcular a velocidade,  $Re$  foi estabelecido como 2000, o que corresponde a uma agitação em regime laminar (FOX, E. A.; GEX, 1956):

$$Re = \frac{\rho D_0 V_0}{\mu} \quad (4.3)$$

Na (4.3),  $\rho$  e  $\mu$  são, respectivamente, a massa específica ( $kg\ m^{-3}$ ) e a viscosidade absoluta ( $Pa\ s$ ) do fluido,  $D_0$  é o diâmetro do jato ( $m$ ) e  $V_0$  é a velocidade do jato ( $m/s$ ).

A eficiência da bomba ( $\eta$ ) foi obtida a partir da curva de dimensionamento fornecida por dados de fabricante (vazão x eficiência) (DANCOR, s.d.; SCHNEIDER, s.d.). A partir da eficiência e da potência hidráulica ( $W_h$ ) foi possível calcular a potência do motor ( $W_m$ ), utilizando a Equação 7.5.

$$\eta = \frac{W_h}{W_m} \quad (7.5)$$

O consumo de energia mensal da bomba foi estimado utilizando a potência do motor ( $W_m$ ) e do tempo de funcionamento diário da bomba. O tempo de funcionamento considerou uma única etapa de agitação diária, necessária à homogeneização do biodigestor. Para o cálculo do tempo de mistura, foi utilizada a Equação 4.4:

$$t = \frac{f_0 y^{1/2} d_t}{(D_0 V_0)^{2/3} g^{1/6}} \quad (4.4)$$

na qual ,  $y$  é a altura do fluido no reator (m),  $d_t$  é o diâmetro do reator (m),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ ),  $D_0$  é o diâmetro do jato (m),  $V_0$  é a velocidade do jato (m/s) e  $f_0$  é o fator de tempo de mistura (número adimensional) obtido a partir  $Re$ , conforme correlação proposta por Fox e Gex (1956) e apresentadas nas Figuras 1 e 2 do respectivo estudo.

#### 7.3.4 Análise da viabilidade econômica em função do Tempo de Retorno

A análise de viabilidade econômica foi realizada pelo Tempo de Retorno do investimento. Ele foi calculado considerando o valor total dos investimentos realizados e a estimativa anual dos retornos previstos (BHATTACHARYYA; BANERJEE, 2007). Os custos dos investimentos foram calculados considerando a aquisição do motogerador e a construção de cada biodigestor completo (com aquecimento e agitação) e ainda a inclusão de ao menos um kit filtro de gás/compressor de gás. Os retornos foram calculados considerando a quantidade de energia elétrica produzida. O preço da energia foi calculado a partir do preço atual da energia elétrica adquirida pela Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG).

## 7.4 Resultados e Discussão

### 7.4.1 Dimensionamento e investimento para construção de biodigestor e aquisição de motogerador

A Tabela 7.1 apresenta os resultados referentes ao dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica, em função da faixa de demanda energética mensal: <300 kWh; 300-500 kWh; 500-700 kWh e 1000-1200 kWh. Estão apresentados a potência requerida ao motor (kW), o respectivo tempo de funcionamento diário e o número de dias (mensal) de funcionamento para suprir a faixa de demanda energética. Também são apresentados a quantidade de biogás para alimentar o motor (vazão e volume mensal) e o volume de efluente que deve ser tratado mensalmente, para suprir esta quantidade (considerando o efluente a 20 g/L de Sólidos Voláteis). A Tabela 7.1 também apresenta o porte (mínimo) característico destes empreendimentos, em função do número de matrizes e animais em terminação, necessário para suprir a faixa de demanda energética, quando considerado o uso dos biodigestores somente para a monodigestão de efluente de suinocultura.

Tabela 7.1: Dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia elétrica, em função da faixa de demanda energética mensal

<b>Energia Mensal requerida (kWh)</b>	<b>1000-1200</b>	<b>500-700</b>	<b>300-500</b>	<b>&lt;300</b>
<b>Potência Motor ( kW)</b>	5	3	2	2
<b>Tempo de funcionamento diário do motor (h)</b>	8	8	8	4
<b>Número de dias de funcionamento mensal</b>	30	30	30	30
<b>Energia produzida mensalmente (kWh)</b>	1200	720	480	240
<b>Vazão de biogás (m<sup>3</sup>/h) para alimentar motor</b>	3,8	2,3	1,5	1,5
<b>Volume mensal de biogás (m<sup>3</sup>)</b>	900	540	360	180
<b>Volume de efluente a ser tratado (mensalmente) (m<sup>3</sup>)</b>	100	60	40	20
<b>Quantidade de matrizes correspondente</b>	51	31	21	10
<b>Animais na terminação (mensal)</b>	144	86	57	29

A partir da Tabela 7.1, observou-se que a maior potência requerida do motogerador é de 5 kW, para 8 h de funcionamento diário, sendo necessário para isso um empreendimento de 51 matrizes. A vazão de biogás necessária ao empreendimento de menor consumo energético, corresponde ao um volume mensal de efluente de 20 m<sup>3</sup> e correspondente a uma pequena produção de suínos, característica de pequenas propriedades rurais, com atividades diversificadas. É importante ressaltar que esta tabela direciona a quantidade de efluente de



suinocultura necessário, quando considerada a monodigestão do mesmo. Entretanto, a geração de biogás pode ser melhorada mediante a codigestão de resíduos agropecuários diferentes, como os resíduos lignocelulósicos. A partir Tabela 7.1, é possível que o produtor escolha a quantidade (volume de efluente) que deseja tratar por biodigestão anaeróbia, em função do seu consumo energético.

A partir da potência dos motogeradores, apresentada na Tabela 7.1, foi realizada uma pesquisa de mercado no âmbito nacional. A partir da pesquisa realizada, observou-se que a disponibilidade de motores de combustão para biogás, para baixas potências instaladas, os quais também possibilitam cogeração de calor, estão em torno de 25 a 35 kW. Estes são motores robustos, que podem funcionar por 24 horas, entretanto possuem custo elevado<sup>1</sup>, em torno de US\$ 1.000,00 por kW de potência instalada (LOBATO, 2011). Devido aos custos e ao grande potencial de geração de energia dos mesmos (demandando um grande empreendimento e grande geração de biogás), os mesmos foram desconsiderados para análise econômica neste trabalho.

Também, conforme pesquisa realizada, observou-se pouca disponibilidade de motogeradores com potência menor que 5 kW, no mercado nacional. As opções apresentadas pela empresa Shanghai Amazonas ([www.shanghaiamazonas.com](http://www.shanghaiamazonas.com)), foram as únicas identificadas e utilizadas para realizar o levantamento dos custos (Figura 7.4). Entretanto, ressalta-se que, segundo os fabricantes, os motogeradores são apropriados para Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e Gás Natural Veicular (GNV), precisando de testes para utilização de biogás.

---

<sup>1</sup> Modelo 25kW, Biogás Motores Estacionários ([www.biogasmotores.com.br](http://www.biogasmotores.com.br)): R\$ 80.000,00; Modelo CHP60, 35kW ([www.chpbrasil.com.br](http://www.chpbrasil.com.br)): R\$ 150.000,00. Valores desconsiderando frete e instalação.



Figura 7.4: Exemplo de motogerador nacional, movido à gás natural, 5 kW de potência (Fonte: www.shanghaimazonas.com).

Outras opções de motogeradores com potência menor que 5 kW, foram identificados em sítios de importação. Os mesmos foram avaliados na análise de custos, considerando 70 % do valor bruto, como as despesas de importação (somente tributos). Os resultados referentes ao dimensionamento da produção de energia e dos custos do motor, estão apresentados na Tabela 7.2. Observa-se que o custo do motogerador nacional é 50 % inferior ao importado, demonstrando um potencial promissor de uso do mesmo.

Tabela 7.2: Dimensionamento da produção de energia e custo do motogeradores

Energia Mensal requerida Mensal (kWh)	1000-1200	500-700	300-500	<300
Potência Motor ( kW)	5	3	2	2
Custo do Motor Nacional (para GNV), por kW (R\$)	1100,00	1300,00	1400,00	1400,00
Custo do Motor Nacional (para GNV) (R\$)	5500,00	3900,00	2800,00	2800,00
Custo do motor importado para biogás, por kW (US\$)	300,00	400,00	500,00	500,00
Cotação do Dólar	4,10	4,10	4,10	4,10
Despesas de importação (%)	70	70	70	70
Custo do motor importado (R\$)	10455,00	8364,00	6970,00	6970,00

As Tabelas 7.3 e 7.4 apresentam os custos referentes à implantação do biodigestor (tanques + gasômetros), em função da quantidade de efluente a ser tratado, a fim de garantir a demanda mensal de energia. O volume necessário para os biodigestores considerou um tempo

de residência de 20 dias, o qual é apropriado para o tratamento de efluente de suinocultura (LEITE *et al.*, 2018). Para comparar os custos, foi fixado o tamanho dos biodigestores e variado a quantidade necessária dos mesmos, para atender ao tratamento do efluente. Esta metodologia, para avaliar o custo, foi feita para manter a simplicidade do projeto de implantação dos biodigestores.

Na

Tabela 7.3, está apresentado o custo referente ao biodigestor proposto pela cartilha: 12 Passos para construir um Biodigestor (DIACONIA, [2012?]), com uma alteração na altura, a fim de garantir uma maior capacidade de tratamento de efluente (9 m<sup>3</sup>). Todas as partes de alvenaria, incluindo o tanque principal, apresentam um custo médio de R\$ 1.000,00 e o gasômetro, feito por uma caixa d'água de 3.000 L, custa em torno de R\$ 1.300,00. A mão-de-obra foi estimada em 5 diárias de R\$ 160,00 (valor regional), o que resulta em R\$ 800,00, por biodigestor. Os custos apresentados estão coerentes com a proposta realizada pela Diaconia (DIACONIA, [2012?]).

Tabela 7.3: Custos referentes à construção do biodigestor tipo indiano

<b>Energia Mensal requerida Mensal (kWh)</b>	<b>1000-1200</b>	<b>500-700</b>	<b>300-500</b>	<b>&lt;300</b>
<b>Volume de efluente a ser tratado (mensalmente) (m<sup>3</sup>)</b>	100	60	40	20
<b>Volume do biodigestor necessário para HRT =20 dias (m<sup>3</sup>)</b>	67	40	27	13
<b>Quantidade de biodigestores de 9 m<sup>3</sup></b>	8,00	5,00	3,00	2,00
<b>Custo mão-de-obra, por biodigestor (R\$)</b>	800,00	800,00	800,00	800,00
<b>Custo de material, por biodigestor (R\$)</b>	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
<b>Valor gasto com tanques de biodigestão (R\$)</b>	14400,00	9000,00	5400,00	3600,00
<b>Valor gasto com o gasômetro (caixa d'água) (R\$)</b>	10400,00	6500,00	3900,00	2600,00
<b>Valor total (R\$)</b>	24800,00	15500,00	9300,00	6200,00

A Tabela 7.4 apresenta os custos referentes à construção do biodigestor tipo chinês. Neste caso, os tanques possuem um volume total de 9 m<sup>3</sup>, entretanto, por não possuir um gasômetro móvel, o volume nominal foi considerado 30 % inferior. Em geral, devido à menor capacidade de tratamento de efluente por biodigestor, os custos de alvenaria aumentaram. Entretanto, os custos de mão-de-obra e do balão de armazenamento, são muito próximos ao biodigestor Indiano. Os dois modelos apresentam grande compatibilidade de custos, totalizando R\$ 3.050,00 a R\$ 3.100,00 por biodigestor.

Tabela 7.4: Custos referentes à construção do biodigestor tipo chinês

<b>Energia Mensal requerida Mensal (kWh)</b>	<b>1000-1200</b>	<b>500-700</b>	<b>300-500</b>	<b>&lt;300</b>
<b>Volume de efluente a ser tratado (mensalmente) (m<sup>3</sup>)</b>	100	60	40	20
<b>Volume do biodigestor necessário para HRT =20 dias (m<sup>3</sup>) e 70 % volume nominal</b>	87	52	35	17
<b>Quantidade de biodigestores de 9 m<sup>3</sup></b>	10	6	4	2
<b>Custo mão-de-obra, por biodigestor (R\$)</b>	800,00	800,00	800,00	800,00
<b>Custo de material, por biodigestor (R\$)</b>	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
<b>Valor gasto com tanques de biodigestão (R\$)</b>	18000,00	10800,00	7200,00	3600,00
<b>Valor do gasômetro bags 2m<sup>3</sup> (R\$)</b>	12500,00	7500,00	5000,00	2500,00
<b>Valor total (R\$)</b>	30500,00	18300,00	12200,00	6100,00

Uma terceira opção, seria substituir a construção em alvenaria do tanque do biodigestor chinês, por uma caixa d'água com capacidade de 10.000 L. Os custos de implementação aumentariam em torno de 15 %, entretanto a praticidade de implantação e a possibilidade de um biodigestor sobre o solo (o que facilita a manutenção) seriam as grandes vantagens desta opção.

#### 7.4.2 Sistema de aquecimento proposto: especificação e investimento

Para calcular a perda de calor do biodigestor, pelo mecanismo de condução ( $Q_{cond}$ ), foi utilizada a Equação 7.1. Algumas considerações foram feitas para a aplicação desta equação:

⇒ A área lateral do cilindro, com 2,2 m de diâmetro e 2,4 m de altura foi considerada como a superfície de troca de calor com o meio ( $A_s$ ), correspondendo a 16,6 m<sup>2</sup>.

⇒ A temperatura externa ao biodigestor ( $T_{viz}$ ) foi considerada como a média das temperaturas referentes aos meses mais frios de Florestal/MG (maio a agosto). Esta temperatura está em torno de 18 °C. Ressalta-se que nestes meses, as médias das temperaturas máximas não ultrapassam 28,5 °C e as médias mínimas chegam a ser menor que 10 °C (Instituto Nacional de Meteorologia / INMET, 2018).

⇒ A temperatura da superfície ( $T_s$ ) está, inicialmente, em equilíbrio com a solução presente no biodigestor. Para os meses frios, a temperatura do processo de biodigestão anaeróbia foi considerada como 30 °C.

⇒ Os biodigestores estão completamente enterrados ao solo. A condutividade térmica do solo seco ( $k$ ) é  $0,35 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (KREITH; BOHN, 2003). A condução acontece por uma camada de solo com espessura ( $L$ ) de 0,5 metro.

A partir destas considerações, a perda de calor para o meio foi de  $139,4 \text{ W}$  ( $\approx 0,14 \text{ kW}$ ). Considerando a perda de calor, a disponibilidade comercial e as características dimensionais, em especial, o comprimento, foi escolhida uma resistência de  $1 \text{ kW}$  para realizar o orçamento. Estas resistências elétricas, de uso submerso, podem ser adquiridas a um valor médio de R\$ 150,00. O conjunto termostato/sensor, para atuar no controle de temperatura, tem preços variando de R\$ 100,00 a 200,00 dependendo de fatores como fabricante e tipo (exemplo: analógico ou digital).

Além do investimento inicial para aquisição do sistema de aquecimento e de controle de temperatura, foi avaliado o consumo de energia elétrica em função do uso dos mesmos. Considerando que, nos meses mais críticos, seja necessário utilizar as resistências por um total de 4 horas diárias, durante todos os dias do mês (30 dias): o consumo de energia elétrica será  $120 \text{ kWh/mês}$  por biodigestor. Este valor corresponde a  $50 \%$  da capacidade de geração de energia de cada biodigestor, em função da biodigestão anaeróbia do efluente de suinocultura.

#### 7.4.3 Sistema de agitação do efluente: especificação e investimento

A agitação foi dimensionada pensando na recirculação do efluente, para homogeneização e evitando a turbulência do sistema. Para calcular a altura de carga ( $H_p$ ) e a Potência Hidráulica foram utilizados os dados apresentados na Tabela 7.5. Ressalta-se que, para o cálculo de  $H_p$  e a aplicação da Equação (7.2, as seguintes considerações foram realizadas: o recírculo acontece em regime permanente, o escoamento é incompressível, o atrito foi considerado desprezível, os diâmetros e a velocidade de descarga e sucção são iguais e a pressão de descarga e sucção foram corrigidas para a mesma elevação. A altura de descarga ( $z_d$ ) foi estabelecida como  $1,8 \text{ m}$  e a altura de sucção ( $z_s$ ) foi estabelecida em  $1,0 \text{ m}$ .

Tabela 7.5 – Dados para cálculo da altura de carga ( $H_p$ ) e da potência hidráulica ( $W_h$ )

Parâmetros	$\rho$	$\mu$	$D_0$	$Re$	$V_0$	$Q$	$z_d$	$z_s$	$g$	$H_p$	$W_h$
	1090,0	0,0018	0,019	2000	0,17	$5 \times 10^{-5}$	1,8	1,0	9,80	0,8	0,43

$\rho$ : densidade do efluente ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $\mu$ : Viscosidade do efluente em ( $\text{N s/m}^2$ ),  $D_0$ : diâmetro do jato/tubo (m),  $Re$ : valor máximo para regime laminar,  $V_0$ : velocidade do jato (m/s),  $Q$ : vazão volumétrica ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $z_d$ : altura de descarga (m),  $z_s$ : altura de sucção (m),  $g$ : gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $H_p$ : altura de carga (m),  $W_h$ : potência hidráulica (W).

Para as condições apresentada na Tabela 7.5, a altura de carga ( $H_p$ ) necessária para o bombeamento do fluido foi de 0,8 m e a potência hidráulica ( $W_h$ ) foi de 0,43 W. A partir de curvas de altura de carga em função da vazão volumétrica, de bombas obtidas no mercado (DANCOR, s.d.; SCHNEIDER, s.d.), foi observado que a eficiência ( $\eta$ ), para baixas vazões, estão em torno de 10 %. Desta forma, a partir da Equação 7.5, a potência do motor ( $W_m$ ) foi calculada em 4,3 W, o que equivale a uma potência de 0,005 cv. No mercado podem ser encontradas bombas profissionais com potência a partir de 1/10 a 1/3 cv (75 a 250 W), ao custo de R\$ 400,00 e temporizadores, para controlar o tempo de agitação, ao custo de R\$ 50,00.

O consumo de energia mensal da bomba foi estimado utilizando a potência do motor ( $W_m$ ) e o tempo de mistura, conforme calculado pela Equação 4.6. Os parâmetros para o cálculo do tempo de mistura ( $t$ ) estão apresentados na Tabela 7.6. O tempo calculado para que exista à homogeneização do sistemas a partir da recirculação do efluente está em torno de 60 minutos. Desta forma, considerado a agitação diária, por uma hora, e a potência da bomba de 75 W, o consumo referente à agitação foi estimado em 2,25 kWh/mês. Este consumo representa menos de 2 % da energia elétrica produzida mensalmente, por biodigestor.

Tabela 7.6 – Cálculo do tempo de mistura ( $t$ ) e funcionamento da bomba

Parâmetros	$\rho$	$\mu$	$D_0$	$V_0$	$Re$	$y$	$dt$	$g$	$f_0$	$t$
	1090,0	0,0018	0,019	0,18	2000	2,40	2,20	9,80	35	3670

$\rho$ : densidade do efluente ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $\mu$ : Viscosidade do efluente em ( $\text{N s/m}^2$ ),  $D_p$ : diâmetro do tubo (m),  $Re$ : valor máximo para regime laminar,  $V_0$ : velocidade do jato (m/s),  $y$ : altura do fluido no reator (m),  $d_t$ : diâmetro do reator (m),  $g$ : gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $f_0$ : fator de tempo de mistura obtido a partir do número de  $Re$  (Fox; Gex, 1956),  $t$ : tempo de mistura calculado (s).

#### 7.4.4 Resultados da análise preliminar da viabilidade econômica

A análise de viabilidade econômica foi realizada pelo Tempo de Retorno do investimento e está apresentada na Tabela 7.7. Os custos contemplaram: 1) a aquisição do motogerador nacional, 2) o modelo de biodigestor tipo indiano, 3) um sistema de aquecimento e agitação para cada biodigestor e 4) um filtro purificador de biogás e um compressor por empreendimento, os quais podem adquiridos por empresa especializada em projeto de biodigestores<sup>2</sup>.

O retorno financeiro foi calculado considerando a quantidade máxima de produção de energia para cada faixa de consumo dos empreendimentos rurais e o custo da energia rural no

---

<sup>2</sup> Cotação obtida pela BGS Equipamentos para Biogás: [www.bgsequipamentos.com.br](http://www.bgsequipamentos.com.br).

estado de Minas Gerais, incluindo os impostos, o qual pode chegar a 0,50 centavos por kWh (CEMIG, [2018?]). Desconsiderou-se no cálculo do Tempo de Retorno a manutenção/depreciação dos equipamentos e também as perspectivas de aumento da taxa de energia elétrica fornecida pela concessionária de Minas Gerais.

Tabela 7.7 – Custo final do sistema de biodigestão anaeróbia / cogeração de energia e Cálculo do Tempo de Retorno

<b>Energia Mensal requerida (kWh)</b>	<b>1000-1200</b>	<b>500-700</b>	<b>300-500</b>	<b>&lt;300</b>
<b>Potência Motor ( kW)</b>	5	3	2	2
<b>Custo do Motor Nacional (R\$)</b>	5.500,00	3.900,00	2.800,00	2.800,00
<b>Quantidade de biodigestores de 9 m<sup>3</sup></b>	8	5	3	2
<b>Custo total da Alvenaria/gasômetro/mão-de-obra (R\$)</b>	24.800,00	15.500,00	9.300,00	6.200,00
<b>Custo total Sistema de Aquecimento (R\$)</b>	2.400,00	1.500,00	900,00	600,00
<b>Custo total do Sistema de Agitação (R\$)</b>	3.600,00	2.250,00	1.350,00	900,00
<b>Filtro purificador de biogás (R\$)</b>	290,00	290,00	290,00	290,00
<b>Compressor de biogás (R\$)</b>	400,00	400,00	400,00	400,00
<b>Total (R\$)</b>	36.990,00	23.840,00	15.040,00	11.190,00
<b>Custo da Energia Elétrica consumida (R\$/mês)</b>	600,00	350,00	250,00	150,00
<b>Tempo de Retorno (anos)</b>	5,14	5,68	5,01	6,22

A partir da Tabela 7.7, observa-se que o Tempo de Retorno pode variar de 5 a 6 anos. Ou seja, o investimento será pago em 5 a 6 anos e a partir deste momento, o pequeno produtor terá uma redução anual de seus gastos com aquisição de energia elétrica. Ressalta-se que, os retornos em função da implantação da biodigestão anaeróbia vão além do que foi calculado. Eles podem ser considerados por itens não mensuráveis, tais como a adequação à legislação ambiental, melhoria das condições sanitárias e melhorias das condições ambientais, como a redução do odor. Além disso, existe a produção do biofertilizante, que pode ser usado na própria unidade rural e nos arredores, como complementação aos fertilizantes minerais inorgânicos.

Do ponto de vista da adequação ambiental do empreendimento, gerador de efluente de suinocultura, o Tempo de Retorno poderia ser considerado somente para a infraestrutura requerida ao sistema de cogeração de energia. Neste caso, o investimento adicional aos biodigestores (gasômetro + conjunto motogerador + filtro + compressor) tornaria o Tempo de Retorno mais atrativo, variando entre 2 a 3 anos.

Também, a partir da Tabela 7.7, pode ser observado que o custo com os Sistemas de Aquecimento e Agitação representa em torno de 15 % do investimento total. Portanto, estas

melhorais nos biodigestores representam pouco investimento diante do valor global e podem garantir o melhor funcionamento do processo e o retorno financeiro previsto.



## **7.5 Conclusão**

A partir do estudo de viabilidade econômica apresentado, pode-se concluir que é possível implementar um sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia, utilizando tecnologias acessíveis, para atender ao público de pequenos produtores rurais. Além disso, algumas considerações se tornam importantes, dentro deste contexto:

- O dimensionamento deste sistema, a partir da demanda energética da propriedade, é uma alternativa para poder implementar biodigestores de menor porte e, conseqüentemente, utilizando menor investimento inicial. Trabalhos futuros podem ser realizados a fim de elaborar um software, para atender a esta forma de dimensionamento do sistema;
- Quanto mais informações sobre o efluente gerado no processo, como teor de sólidos voláteis e vazão diária, mais adequado será o dimensionamento do sistema de biodigestão anaeróbia /cogeração de energia e melhor será o Tempo de Retorno do Investimento;
- Existe uma grande deficiência de motogeradores nacionais, de baixa potência (< 5 kW), os quais são fundamentais para ajudar a viabilizar o sistema de cogeração de energia elétrica;
- Os custos dos biodigestores tipo indiano e chinês são muito próximos. A preferência de um em relação ao outro, pode ser dada por uma avaliação, futura, de praticidade de implantação/operação e desempenho na biodigestão anaeróbia.
- Os sistemas de agitação e, principalmente, de aquecimento aumentaram o custo inicial do investimento e de consumo de energia dos biodigestores. Entretanto, eles são importantes para garantir o bom desempenho do processo, em especial, em regiões em que as estações outono/inverno são mais rigorosas;
- O uso da codigestão do efluente de suinocultura e resíduos lignocelulósicos é uma alternativa para aumentar a produção de biogás, em cada biodigestor e tornar o investimento mais atrativo;
- A redução do consumo de energia elétrica, proveniente das concessionárias, as melhorias sanitárias e ambientais e a produção de biofertilizante são os principais benefícios que podem ser obtidos com a implantação do sistema de biodigestão anaeróbia / cogeração de energia proposto neste trabalho.

## 8. CONCLUSÕES FINAIS

Entre as principais alternativas tecnológicas, métodos e informações levantadas neste trabalho, a fim de incentivar e melhorar o uso da biodigestão anaeróbia e promover a valorização dos resíduos agrícolas, podemos citar:

Os resíduos inicialmente avaliados, casca de arroz, pseudocaule de bananeira e efluente de suinocultura, apresentam um grande potencial para serem utilizados como matéria-prima renovável, em biorrefinarias. Os resíduos lignocelulósicos podem ser utilizados para a obtenção de biossílca e fibras lignocelulósicas, síntese de biopolíois e cosubstratos de estrumes animais, no processo de biodigestão anaeróbia.

A biodigestão anaeróbia foi objeto de análise mais aprofundada e aplicação destes resíduos, em função da maior simplicidade dos equipamentos utilizados no processo e, portanto pela possibilidade de ser utilizada com o propósito de Tecnologia Social.

Nos estudos de biodigestão anaeróbia, observou-se que a agitação, realizada pela recirculação do efluente, de forma intermitente e menos vigorosa, foi importante para um melhor desempenho do processo de biodigestão, em escala piloto.

O processo realizado a 35 °C (faixa mesofílica) foi mais fácil de ser conduzido e apresentou maior facilidade de estabilização, comparado ao processo que ocorreu a 50 °C (faixa termofílica).

O uso de um resíduo lignocelulósico, neste caso a casca de arroz, foi um fator significativo para aumentar a produção de metano, comparado à monodigestão. O potencial de geração de metano, pela casca de arroz, foi melhor aproveitado no processo com alimentação semicontínua comparado ao sistema com alimentação batelada.

A utilização de microrganismos provenientes do rúmen bovino melhorou a codigestão do efluente de suinocultura e da casca de arroz, principalmente no início do processo. Pode-se considerar as fezes bovinas como uma opção interessante a ser utilizada no *start-up* de biodigestores que operam com efluente de suinocultura e material lignocelulósico.

O monitoramento dos biodigestores, mediante os parâmetros FOS/TAC e pH demonstrou ser eficiente para direcionar a carga orgânica que deve ser aplicada ao sistema, a fim de manter a estabilidade e ao mesmo tempo garantir uma maior geração de biogás. Ressalta-se que estes métodos se destacaram pela facilidade de execução, interpretação e baixo custo envolvido.

Os biodigestores/sistema de cogeração de energia elétrica propostos no Capítulo 7, possuem relativa simplicidade. Entretanto, para que os biodigestores operem de forma

adequada, para garantir a produção de energia necessária a um tempo de retorno de 5 anos, é importante que os mesmos possuam um sistema para controle da homogeneização e aquecimento do efluente e também seja feito um monitoramento da carga orgânica aplicada e de indicadores do processo, pH e o FOS/TAC. Deve-se considerar também, o uso de resíduos lignocelulósicos, como a casca de arroz, para aumentar a produção de biogás, por biodigestor e tornar o investimento mais atrativo.

Entre alguns trabalhos futuros, identificados como potenciais e que poderão trazer contribuições relevantes no estudo da biodigestão anaeróbia, temos:

- A implantação dos biodigestores propostos no Capítulo 7, com o respectivo monitoramento da carga orgânica aplicada e dos indicadores do processo;
- Estudos direcionados à identificação dos melhores tipos de agitação. Ou seja, como promover a homogeneização a fim de melhorar o desempenho da geração de metano;
- Promover estudos de propriedades, em especial das propriedades reológicas, de estrumes animais e das misturas dos mesmos com resíduos lignocelulósicos. Estes estudos seriam importantes para identificar a intensidade da agitação aplicada aos sistemas de biodigestão anaeróbia.
- Identificar alternativas sustentáveis economicamente, que ajudem a aumentar a contribuição dos resíduos lignocelulósico na geração de metano;
- Elaborar modelos matemáticos que utilizem parâmetros físico-químicos de fácil acesso e resposta rápida, para compreender o processo biodigestão anaeróbia, prever à geração de metano e ajustar o processo para que o mesmo apresente o melhor desempenho.
- Realizar um estudo sistêmico e holístico do processo de codigestão, como por exemplo um estudo de Análise de Ciclo de Vida, a fim de avaliar a real viabilidade econômica do processo, quando considerado a cadeia logística, produção de subprodutos e resíduos e produção e venda do biogás.

## REFERÊNCIAS

ABOUELENIEN, F. et al. Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes. *Bioresource Technology*, v. 159, p. 80–87, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez35.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852414002211>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

AMARAL, A. C. DO et al. INFLUÊNCIA DA CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA NA RECUPERAÇÃO DE METANO EM UM REATOR CSTR TRATANDO DEJETO SUÍNO. XLV Congresso brasileiro de engenharia agrícola, n. August, p. 9, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington, DC: [s.n.], 1998.

AMUTHA, K.; SIVAKUMAR, G. Analytical analysis of synthesized biosilica from bioresidues. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 112, p. 219–222, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.038>>.

ANDREUCETTI, M. T.; LEITE, B. S.; D'ANGELO, J. V. H. Eucalyptus black liquor - Density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited. *O Papel*, v. 72, n. 12, p. 52–57, 2011.

ANEEL, 2009, Banco de Informações de Geração. Disponível em <[www.aneel.org.br](http://www.aneel.org.br)> Acesso em: 20 ago. 2017.

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 192–201, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522007000200010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000200010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. RELATÓRIO ANUAL 2018. 2018. 176 f. 2018. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf>>.

BACENETTI, J. et al. Anaerobic digestion of different feedstocks: Impact on energetic and environmental balances of biogas process. *Science of the Total Environment*, v. 463–464, p. 541–551, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.058>>.

BATISTA, A. P. DA S.; VAN WEELDEN, M. B.; ANDERSEN, D. S. Impact of Temperature and Mixing on Methane Production Rates of Swine Manures obtained from Deep pit Storages. ASABE Annual International Meeting Paper, 2013. Disponível em: <[http://lib.dr.iastate.edu/abe\\_eng\\_conf](http://lib.dr.iastate.edu/abe_eng_conf)>.

BERCHIELLI, T. T.; PIRES, A. V.; OLIVEIRA, S. G. Nutrição de Ruminantes. 2. ed. Jaboticabal: Funep, 2011.

BERTOLINO, S. M.; CARVALHO, C. F. Characterization and biodegradability of wastewater produced in university Campus. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 3, p. 271–277, 2008.

BHATTACHARYYA, B.C., BANERJEE, R., Environmental Biotechnology. Oxford University, 2007. 338 p.

BIDLACK, J.; MALONE, M.; BENSON, R. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc Okla Acad Sci, v. 56, n. 3, p. 51–56, 1992. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Molecular+Structure+and+Component+Integration+of+Secondary+Cell+Walls+in+Plants#0>>.

BOUŠKOVÁ, A. et al. Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. Water Research, v. 39, n. 8, p. 1481–1488, 2005.

BRAMBILLA, M. et al. Monitoring of the startup phase of one continuous anaerobic digester at pilot scale level. Biomass and Bioenergy, v. 36, p. 439–446, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.11.009>>.

BRASIL. LEI No 13.576, DE 26.12.2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l7498.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7498.htm)>. , 2017

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68–94, 2012.

BUCKERIDGE, M. S.; DANTAS, W.; DE SOUZA, A. P. Routes for cellulosic ethanol in Brazil. [S.l: s.n.], 2014. v. 1. .

BUDIYONO, B. et al. Increasing Biogas Production Rate from Cattle Manure Using Rumen Fluid as Inoculums. International Journal of Science and Engineering, v. 6, n. 1, p. 31–38, 2014. Disponível em: <<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ijse/article/view/5717>>.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal*, v. 85, p. 53–61, 2016.

CEBDS. Quais são as metas do Brasil para o Acordo de Paris? 2017. Disponível em: <http://cebds.org/blog/entenda-o-que-e-ndc-brasileira/#>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

CEMIG. Valores de tarifa e serviços. [2018?]. Disponível em: [https://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores\\_de\\_tarifa\\_e\\_servicos.aspx](https://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores_de_tarifa_e_servicos.aspx). Acesso em: 20 de nov. 2018.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. *Transferência de Calor e Massa: uma abordagem prática*. 4. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 904 p.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *Journal of Materials Science*, v. 23, n. 1, p. 21–24, 1988.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l.]: Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com.ez35.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1364032111005818>>. Acesso em: 15 nov. 2017. , 1 abr. 2012

CHEN, Y. R. Rheological properties of sieved beef-cattle manure slurry: Rheological model and effects of temperature and solids concentration. *Agricultural Wastes*, v. 15, n. 1, p. 17–33, 1986.

CHERNICHARO, C. A. DE L. *Reatores Anaeróbios*. 2 ed ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFMG, 2007.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept Using biomass instead of oil for producing energy.pdf. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CÓRDOBA, V.; FERNÁNDEZ, M.; SANTALLA, E. The effect of different inoculums on anaerobic digestion of swine wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 115–122, 1 mar. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715300488>>. Acesso em: 13 mar. 2018.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008. Disponível em: <<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025414042&dateT>

exte=&categoriaLien=id>.

CRAIG, K. J.; NIEUWOUDT, M. N.; NIEMAND, L. J. CFD simulation of anaerobic digester with variable sewage sludge rheology. *Water Research*, v. 47, n. 13, p. 4485–4497, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.011>>.

CUADROS, F. et al. Recycling, reuse and energetic valuation of meat industry wastes in extremadura (Spain). *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 4, p. 393–399, 2011.

CUETOS, M. J. et al. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 16, n. 5, p. 1044–1052, 2011.

DANCOR. Bombas Centrífugas de Aplicações Múltiplas: Série CAM/CAM-2. Disponível em: <http://www.dancor.com.br/dancor-site-novo/public/produtos/CAM-2>. Acesso: 10 de nov. 2018.

DANIELS, F. et al. *Experimental Physical Chemistry*, 7th ed. McGraw Hill Book Co, N.Y., 1970

DE ZEEUW, W.; LETTINGA, G. Acclimation of digested sewage sludge during start-up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. 1980, West Lafayette, Indiana: [s.n.], 1980. p. 39–47. Disponível em: <<http://earchives.lib.purdue.edu/cdm/compoundobject/collection/engext/id/31614/rec/1%0D>>

DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 41, n. 6, p. 633–646, abr. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890499001302>>. Acesso em: 6 set. 2017.

DENNEHY, C. et al. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Management*, v. 56, p. 173–180, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.032>>.

DIACONIA. 12 Passos para Construir um Biodigestor. Pernambuco, Brasil. [2012?].

DIAS, A. C. ET AL. Manual Brasileiro de Boas Práticas Agropecuárias na Produção de Suínos. Brasília: ABCS: MAPA; Concórdia: Embrapa Suínos e Aves: [s.n.], 2011.

DÖBEREINER JOHANA; ANDRADE, V. DE O.; BALDANI, V. L. D. Protocolos para Preparo de Meios de Cultura da Embrapa Agrobiologia. Seropédica: [s.n.], 1999.

DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Application of

simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 2, p. 607–614, 1 jun. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710003189?via=ihub>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

DROSG, B. Process monitoring in biogas plants. [S.l.]: IEA Bioenergy Disclaimer, 2013.

EL-MASHAD, H. M. et al. Rheological properties of dairy cattle manure. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 5, p. 531–535, 2005.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Agronegócio precisa se modernizar e acompanhar evolução de mercados. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/busca-de-noticias/-/noticia/33027115/agronegocio-precisa-se-modernizar-e-acompanhar-evolucao-de-mercados>. Acesso: 22 de março, 2019

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Nota técnica DEA 15/14: Inventário Energético de Resíduos Rurais. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>> Acesso em: 20 ago. 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2017. Rio de Janeiro, 2017a. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>> Acesso em: 28 maio 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Nota técnica: Novos Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2017b. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>> Acesso em: 20 ago. 2017.

FAAIJ, A. P. C. Bio-energy in Europe : changing technology choices. *Energy Policy*, v. 34, n. 2006, p. 322–342, 2006.

FERNANDES, E. R. K. et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 603–608, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.008>>.

FORSTER-CARNEIRO, T. et al. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 77, p. 78–88, 2013.

FOX, E. A.; GEX, V. E. Single-phase blending of liquids. *AIChE Journal*, v. 2, n. 4, p. 539–544, 1956.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. C. Introdução à Mecânica do Flúidos. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.



FRANCISCO JUNIOR, W. E. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. Química Nova na Escola, v. 29, 2008.

FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL. Tecnologia social: uma estratégia para o desenvolvimento. [S.l: s.n.], 2004.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.

GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. Fuel, v. 117, n. PARTB, p. 1139–1147, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>>.

GROOT, J. C. J. et al. Multiphasic analysis of gas production kinetics for in vitro fermentation of ruminant feeds. Animal Feed Science and Technology, v. 64, n. 1, p. 77–89, 1996.

GUERRERO, A. B. et al. GIS-Based Assessment of Banana Residual Biomass Potential for Ethanol Production and Power Generation: A Case Study. Waste and Biomass Valorization, v. 7, n. 2, p. 405–415, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-015-9455-3>>.

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. Industrial Crops and Products, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

HAIDER, M. R. et al. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. Bioresource Technology, v. 190, p. 451–457, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.105>>.

HUSAIN, A. Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion—a selected review. Biomass and Bioenergy, v. 14, n. 5–6, p. 561–571, 1 maio 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953497100472>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K. Specific methanogenic activity test for anaerobic treatment of phenolic wastewater. Desalination and Water Treatment, v. 52, n. 37–39, p. 7015–7025, 2014.

INFORMA ECONOMICS FNP. Agriannual 2015: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: [s.n.], 2015.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. Applied Energy, v. 103, p. 61–72, 2013.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.018>>.

KAMDEM, I. et al. Enhanced Biogas Production During Anaerobic Digestion of Steam-Pretreated Lignocellulosic Biomass from Williams Cavendish Banana Plants. *Waste and Biomass Valorization*, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9788-6>>.

KAPARAJU, P. et al. Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology*, Agitação: descrição do sistema não apresenta intensidade da agitação conforme configuração do equipamento para escala laboratorial. Utiliza-se os termos: agitação mínima e feito manualmete., v. 99, n. 11, p. 4919–4928, 2008.

KASANA, R. C. et al. A rapid and easy method for the detection of microbial cellulases on agar plates using Gram's iodine. *Current Microbiology*, v. 57, n. 5, p. 503–507, 2008.

KIM, S. Y. et al. Cattle manure enhances methanogens diversity and methane emissions compared to swine manure under rice paddy. *PLoS ONE*, v. 9, n. 12, p. 1–18, 2014.

KOTHARI, R. et al. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 174–195, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>>.

KOWALCZYK, A. et al. Different mixing modes for biogas plants using energy crops. *Applied Energy*, Não apresenta intensidade da agitação., v. 112, p. 465–472, 2013.

KRESS, P. et al. Effect of agitation time on nutrient distribution in full-scale CSTR biogas digesters. *Bioresource Technology*, v. 247, n. July 2017, p. 1–6, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.054>>.

KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; TASSOU, S. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy*, v. 71, p. 701–714, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.05.055>>.

LANDRY, H.; LAGUË, C.; ROBERGE, M. PHYSICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MANURE PRODUCTS. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 20, n. 3, p. 277–288, 2004.

LEBRANCHU, A. et al. Impact of shear stress and impeller design on the production of biogas in anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, v. 245, n. July, p. 1139–1147, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.113>>.

LEI, Z. et al. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge:

Effect of phosphate supplementation. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4343–4348, 1 jun. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez35.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852410001690>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

LEITE, S. A. F. et al. Biogas production on a small swine farm: Study of prediction using different models. *Chemical Engineering Transactions*, v. 65, 2018.

LI, D. et al. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresource Technology*, v. 189, p. 319–326, 2015.

LI, J. et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production. *Bioresource Technology*, v. 156, p. 307–313, 2014a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414000893>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

LI, J. et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production. *Bioresource Technology*, v. 156, p. 307–313, 2014b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414000893>>.

LIMA, D. R. S. et al. Influence of different thermal pretreatments and inoculum selection on the biomethanation of sugarcane bagasse by solid-state anaerobic digestion: A kinetic analysis. *Industrial Crops and Products*, v. 111, n. May, p. 684–693, 2018.

LINDMARK, J. et al. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 1030–1047, 2014.

LOBATO, L. C. S. Aproveitamento Energético de Biogás Gerado em Reatores UASB Tratando Esgoto Doméstico. 2011. 184 f. Universidade Federal de Minas Gerais/ UFMG; PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, 2011. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/189D.PDF>>.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresource Technology*, v. 94, n. 3, p. 261–266, 2004.

LOSSIE, U.; PÜTZ, P. Targeted control of biogas plants with the help of FOS / TAC. . Derio/Vizcaya: [s.n.], 2011. Disponível em: <[www.hach-lange.es](http://www.hach-lange.es)>.

LOZADA, J. A. R. Prospecção de bactérias do lodo de esgoto de abatedouro de aves com potencial degradador de substâncias orgânicas e promotor do crescimento de plantas.

2015. Universidade Federal Viçosa, 2015.

MAO, C. et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l: s.n.], 2015

MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 412–427, 2014.

MCMAHON, K. D. et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-II: Microbial population dynamics. *Water Research*, v. 35, n. 7, p. 1817–1827, 2001.

MEYER, P. A.; ETCHELLS, A. W. Mixing with Intermittent Jets with Application in Handling Radioactive Waste Sludges. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 85, n. 5, p. 691–696, 1 jan. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387620773099X#bib9>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Suinocultura de baixa emissão de carbono. Brasília: [s.n.], 2016.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES (MCTIC). Estratégia nacional de ciência, tecnologia e inovação: 2016-2022. Brasília: 2016. Disponível em: <http://www.finep.gov.br>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. RenovaBio permite aproveitamento energético de aterros sanitários: Programa valoriza combustível com menor emissão de CO<sub>2</sub>. 2018. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/renovabio-permite-aproveitamento-energetico-de-aterros-sanitarios](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/renovabio-permite-aproveitamento-energetico-de-aterros-sanitarios). Acesso em 18 de nov. 2018.

MØLLER, H. B.; SOMMER, S. G.; AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 5, p. 485–495, 1 maio 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez35.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0961953403001569>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 12, p. 2019–2024, 2004.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). 17 Objetivos para Transformar

Nosso Mundo. [2015?]. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/>. Acesso em 18 de nov. 2018

OKEH, O. C.; ONWOSI, C. O.; ODIBO, F. J. C. Biogas production from rice husks generated from various rice mills in Ebonyi State, Nigeria. *Renewable Energy*, v. 62, p. 204–208, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.006>>.

OLIVEIRA, A.C. Biodigestor um sistema de produção de biogaz modelo indiano. 2012. Disponível em: [http://abelmanto.blogspot.com/2012\\_07\\_01\\_archive.html](http://abelmanto.blogspot.com/2012_07_01_archive.html). Acesso em 02 de dez.2018.

OLIVEIRA, S. V. W. B. DE et al. Generation of bioenergy and biofertilizer on a sustainable rural property. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 2608–2618, 2011.

OLIVEIRA, P.; HIGARASHI, M. Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos. Santa Catarina: Embrapa Suínos e Aves, 2006.

PANICHNUMSIN, P. et al. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 8, p. 1117–1124, 2010.

PELLERA, F.-M.; GIDARAKOS, E. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 3217–3229, 1 set. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716301968?via%3Dihub>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *International Microbiology*, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.

RABELO, S. C. et al. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.081>>.

RAFIQUL, I. et al. Study on co-liquefaction of coal and bagasse by Factorial Experiment Design Method. *Fuel processing technology*, v. 68, n. 1, p. 3–12, 2000.

RAMBO, M. K. D. et al. Silica from rice Husk Ash as an additive for rice plant. *Journal of Agronomy*, v. 10, n. 3, p. 99–104, 2011.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>>.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida:

Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: [s.n.], 2008.

RICO, C. et al. Effect of mixing on biogas production during mesophilic anaerobic digestion of screened dairy manure in a pilot plant. *Engineering in Life Sciences*, v. 11, n. 5, p. 476–481, 2011.

ROHATGI, K.; PRASAD, S. V; ROHATGI, P. K. Release of silica-rich particles from rice husk by microbial fermentation. v. 6, p. 829–831, 1987.

ROJAS, C. et al. Stirring and biomass starter influences the anaerobic digestion of different substrates for biogas production. *Engineering in Life Sciences*, v. 10, n. 4, p. 339–347, 2010.

SCHNEIDER. Schneider Motobombas, Modelo: BC-98. Disponível em: <http://www.schneider.ind.br/media/203185/Curvas-BC-98.pdf>. Acesso em: 10 de nov. 2018.

SILVA, F. C. Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Brasília: [s.n.], 2009.

SMIDT, E. et al. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: Application in waste science. *Applied Spectroscopy*, v. 56, n. 9, p. 1170–1175, 2002.

SOBESTIANSKY J., WENTZ I., SILVEIRA P. R. S., SESTI L. A. C, 1998, Suinocultura Intensiva: Produção, Manejo e Saúde do Rebanho. 1 ed., Brasília: Embrapa, Brasil.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 899–935, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>>.

SOUZA, C. F. et al. Caracterizacao de dejetos de suinos em fase de terminacao. *Ceres*, v. 56, n. 2, p. 128–133, 2009.

SOUZA, O. et al. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 438–443, 2010.

STROOT, P. G. et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance. *Water Research*, v. 35, n. 7, p. 1804–1816, 2001.

SUNG, S.; LIU, T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, v. 53, n. 1, p. 43–52, 2003.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM

TUTORIAL. *Quim.Nova*, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TIAN, L. et al. Identifying proper agitation interval to prevent floating layers formation of corn stover and improve biogas production in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 186, p. 1–7, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.018>>.

TIAN, L. et al. Reducing agitation energy-consumption by improving rheological properties of corn stover substrate in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 86–91, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.023>>.

TIAN, Z. et al. Rapid establishment of thermophilic anaerobic microbial community during the one-step startup of thermophilic anaerobic digestion from a mesophilic digester. *Water Research*, v. 69, p. 9–19, 2015.

TIWARI, G.N.; MISHRA, R.K.. *Advanced renewable energy sources*, Royal Society of Chemistry: UK, 2012, 608 p.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B.; CAE, C. L. *Microbiologia*. 10. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2012.

VAN HULLE, S. W. H. et al. Importance of scale and hydrodynamics for modeling anaerobic digester performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 255, p. 71–77, 2014.

VAVILIN, V. A. et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, v. 28, n. 6, p. 939–951, 1 jan. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X07001390?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

VERÔNICA, C., MONTGOMERY, D.C., *Planejamento de Experimentos Usando Estatística*. Rio de Janeiro: E-Paper Serviço Editoriais, 2003. 260 p. Disponível em: <https://books.google.com.br>. Acesso em 24 de outubro de 2018.

VILAR, W. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 3 ed ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2002.

WALL, D. M. et al. Investigation of effect of particle size and rumen fluid addition on specific methane yields of high lignocellulose grass silage. *Bioresource Technology*, v. 192, p. 266–271, 1 set. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415007518>>. Acesso em: 8 nov. 2017.

WANG, M. et al. Methane production characteristics and microbial community

dynamics of mono-digestion and co-digestion using corn stalk and pig manure. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 8, p. 4893–4901, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.144>>.

WANG, X. et al. Effects of temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: Focusing on ammonia inhibition. *PLoS ONE*, v. 9, n. 5, p. 1–7, 2014.

WANG, Y. et al. Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, v. 2, n. 2, p. 32–40, 2009.

WEIMER, P. J.; RUSSELL, J. B.; MUCK, R. E. Lessons from the cow: What the ruminant animal can teach us about consolidated bioprocessing of cellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 21, p. 5323–5331, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.075>>.

WU, X. et al. Biogas and CH<sub>4</sub> productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 11, p. 4042–4047, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.052>>.

XIE, J. et al. Liquefaction behaviors of bamboo residues in a glycerol-based solvent using microwave energy. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 9, p. n/a--n/a, 2014.

YADVIKA, S. et al. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*, v. 95, n. 1, p. 1–10, 2004.

YAN, B. H.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Application of rumen microbes to enhance food waste hydrolysis in acidogenic leach-bed reactors. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 64–71, 1 set. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414003903>>. Acesso em: 8 nov. 2017.

YANG, H. et al. A model for methane production in anaerobic digestion of swine wastewater. *Water Research*, v. 102, p. 464–474, 1 out. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416304985?via=ihub>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

YE, J. et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. *Waste Management*, v. 33, n. 12, p. 2653–2658, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.014>>.

YUE, Z. B.; LI, W. W.; YU, H. Q. Application of rumen microorganisms for anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. [S.l.]: Elsevier.



Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412017658>>.

Acesso em: 8 nov. 2017. , 1 jan. 2013

ZHANG, S.; CHEN, T.; XIONG, Y. Effect of Washing Pretreatment with Aqueous Fraction of Bio-Oil on Pyrolysis Characteristic of Rice Husk and Preparation of Amorphous Silica. *Waste and Biomass Valorization*, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-017-9845-9>>.

ZHENG, Y. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 42, p. 35–53, jun. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128514000021>>. Acesso em: 3 jul. 2017.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. *EMBRAPA Algodão*, p. 54, 2010.

SLUITER, A. et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*. [S.l: s.n.], 2012.

VALIM, I. C. et al. Response Surface Methodologies to Investigate the Pretreatment of Sugarcane Bagasse via Alkaline Hydrogen Peroxide. v. 65, 2018.