

**INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE - CAMPUS ARAQUARI
MARIA PAULA PEDÃO DOMINGUES E MARINA BÊZ GÓRIO DA
SILVA**

**TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS
ORGÂNICOS: PRODUÇÃO DE BIOGÁS E
BIOFERTILIZANTES**

ARAQUARI/SC

2017

MARIA PAULA PEDÃO DOMINGUES E MARINA BÊZ GÓRIO DA SILVA

**TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS
ORGÂNICOS: PRODUÇÃO DE BIOGÁS E
BIOFERTILIZANTES**

Trabalho Final do Projeto de Iniciação Científica Integrada (PIC-QUIMI) apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Campus Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

Orientador: Cleder Alexandre.

ARAQUARI/SC

2017

RESUMO

Os problemas ambientais causados pela administração inadequada de resíduos estão se tornando cada vez mais acentuados, inclusive para as comunidades que vivem nas áreas rurais. Os resíduos orgânicos, quando não tratados e/ou dispostos inadequadamente, podem causar severos prejuízos socioambientais, inclusive com potencial de inviabilizar economicamente algumas atividades, pois podem contaminar o ar, o solo e a água, sob risco de infração legal. Com o objetivo de viabilizar uma tecnologia simples e que não somente estabilize os resíduos, mas também agregue valor aos mesmos, o presente trabalho teve a finalidade de avaliar o desempenho de um sistema de tratamento de resíduos por digestão anaeróbia (DA), utilizando biodigestores de fácil construção e que permitem a estabilização de pequenas quantidades de resíduos, além de agregar valor a elas, via produção de biogás e biofertilizantes. Foram estruturados dois biodigestores, os quais permitiram realizar a DA de duas diferentes combinações de resíduos, utilizando dejetos suínos, bovinos e alimento humano residual. Cerca de 40 dias após a inoculação dos biodigestores, foi avaliada a estabilidade das misturas, via relação C/N, assim como o percentual dos principais gases de interesse, *i.e.*, amônia (NH₃), gás sulfídrico (H₂S), metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂). Este trabalho visou apresentar os resultados iniciais de um sistema de tratamento e valorização de resíduos orgânicos, o qual busca a sustentabilidade dos sistemas ecológicos e o crescimento econômico, ou seja, a produção auto-sustentada, conforme conceitos da economia circular.

Palavras-chave: Dejetos pecuários, biodigestor anaeróbio, biogás e economia circular.

ABSTRACT

The environmental problems caused by inadequate waste management are becoming increasingly pronounced, including for communities living in rural areas. Organic waste, when not treated and / or inadequately disposed of, can cause severe socio-environmental damages, including the potential to economically impair some activities, as they may contaminate air, soil and water, under the risk of legal infraction. The aim of this work was to evaluate the performance of a waste treatment system by anaerobic digestion (AD), using biodigesters of easy to build and allow the stabilization of small quantities of waste, besides adding value to them, through the production of biogas and biofertilizers. Two digesters were constructed, which allowed AD to perform two different combinations of residues, using swine, cattle and residual human food. After 40 days of inoculation of the biodigesters, the stability of the mixtures was evaluated through C / N ratio, as well as the percentage of the main gases of interest, ie ammonia (NH₃), hydrogen sulphide (H₂S), methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂). This work aimed to present the initial results of a system of treatment and recovery of organic waste, which seeks the sustainability of ecological systems and economic growth, ie self-sustaining production, according to circular economy concepts.

Keywords: livestock waste, anaerobic biodigester, biogas, circular economy.

SUMÁRIO

1 TEMA.....	6
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	6
1.1.2 PROBLEMA.....	6
1.1.3 HIPÓTESES.....	6
2 OBJETIVO GERAL.....	7
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
3 INTRODUÇÃO.....	8
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
4.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	9
4.1.1 Fase hidrolítica.....	9
4.1.2 Fase de fermentação.....	10
4.1.3 Fase de acetogênese.....	10
4.1.4 Fase metanogênica.....	10
4.2 BIOGÁS.....	10
4.3 BIOFERTILIZANTES.....	11
5 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	12
5.1 CONSTRUÇÃO DOS BIODIGESTORES.....	12
5.2 ABASTECIMENTO DOS BIODIGESTORES.....	13
5.3 DEJETOS.....	13
5.4 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	13
5.4.1 <i>Análise de amônia e gás sulfídrico.....</i>	<i>14</i>
5.4.2 <i>Análise de gás carbônico e gás metano.....</i>	<i>14</i>

5.5 ESTABILIDADE DOS RESÍDUOS.....	14
5.5.1 <i>Temperatura</i>	14
5.5.2 <i>Análise de pH</i>	14
5.5.3 <i>Matéria Seca</i>	15
5.5.4 <i>Carbono/Nitrogênio</i>	15
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
6.1.1 Amônia (NH ₃).....	16
6.1.2 Gás Sulfídrico (H ₂ S).....	17
6.1.3 Gás Carbônico e Gás Metano.....	18
6.2 ESTABILIDADE DOS RESÍDUOS.....	19
6.2.1 <i>Temperatura</i>	19
6.2.2 <i>pH</i>	19
6.2.3 <i>Matéria Seca (MS)</i>	20
6.2.4 <i>Carbono Total(CT)</i>	21
6.2.5 <i>Análise do biogás por cromatografia gasosa</i>	22
7 CONCLUSÕES.....	23
REFERÊNCIAS.....	25

1 TEMA

Economia Circular e Resíduos Orgânicos: Tratamento e Valorização de Subprodutos.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Produção de biogás e biofertilizantes, via digestão anaeróbia.

1.2 PROBLEMA

Um dos principais problemas relacionado a criação de suínos e bovinos reside no apreciável volume de dejetos produzido, os quais estão atrelados a sustentabilidade econômica e ambiental desta atividade. O lançamento indiscriminado de dejetos não tratados em rios, lagos e no solo pode provocar doenças (verminoses, alergias, hepatite), trazer desconforto à população (proliferação de insetos e mau cheiro), além de provocar outros impactos no ambiente, como a morte de peixes e plantas. Desta forma, a busca por sistemas de tratamento de resíduos que, além de realizarem a estabilização, buscam a agregação de valor aos mesmos, deve ser fomentada, inclusive com a possibilidade da geração de novas fontes de renda.

Neste sentido, a digestão anaeróbia em biodigestores artesanais pode se constituir em alternativa tanto para a estabilização de dejetos animais/restos de alimentos, assim como para a produção de biogás de boa qualidade?

1.3 HIPÓTESES

A digestão anaeróbia em biodigestores artesanais é um método eficaz para o tratamento de dejetos animais/restos de alimentos e agregação de valor aos mesmos, via produção de biogás, constituindo-se em alternativa para melhorar a sustentabilidade de pequenas propriedades rurais.

2 OBJETIVO GERAL

Realizar o tratamento e a valorização de resíduos orgânicos, em ciclo fechado (resíduo zero, conforme conceitos da economia circular).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Estruturar biodigestores artesanais, em escala de bancada, para estabilização e valorização de resíduos orgânicos, *i.e.*, dejetos animais e restos de alimentos, via digestão anaeróbia (DA);
- b) Avaliar a eficiência do tratamento na estabilização dos resíduos, por meio da relação C/N das amostras inoculadas;
- c) Avaliar o potencial de produção do biogás em diferentes proporções de dejetos/restos de alimento;
- d) Qualificar o biogás em termos de produção de metano, amônia, gás carbônico e gás sulfídrico;
- e) Reciclar resíduos orgânicos e produzir fertilizantes renováveis.

3 INTRODUÇÃO

A agropecuária está em constante crescimento e a intensificação em seus sistemas de produção está gerando grave problema com aumento das agressões ambientais por conta dos dejetos animais. Os dejetos oriundos da agropecuária são responsáveis por 20% das emissões de gases poluentes na atmosfera, sendo um número altamente significativo, quando comparado às indústrias, que representam 32% dos emissores (KONZEN, 2005). Dentre as atividades agropecuárias a suinocultura é considerada pelos órgãos de controle ambiental a de maior impacto. Ela é reconhecida como atividade de grande potencial poluidor, em razão de gerar efluentes geralmente na forma líquida, com elevada carga de matéria orgânica, nutrientes e metais pesados (ex.: Cu e Zn) (STEINMETZ *et al.*, 2009). Quando integrada na agroindústria desenvolve os seus modelos de produção em sistemas produtivos de animais confinados (SPAC), onde novos métodos para o tratamento destes efluentes estão sendo desenvolvidos desde a última década, visando a uma qualidade melhor do efluente final. Para isso, integram-se desde processos físicos, químicos e biológicos, ao sistema de manejo adotado pelos produtores, associado aos procedimentos de alimentação e limpeza, resultando na produção dos dejetos. Estes dejetos produzidos são indicados como a principal causa dos problemas ambientais, quando liberados incorretamente no meio receptor natural (água e solo).

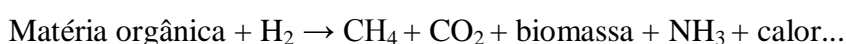
Atualmente o estado de Santa Catarina (SC) é o maior expoente da suinocultura brasileira, com um rebanho suíno de 6,5 milhões animais, e alguns produtores, hoje em dia apresentam dificuldades em cumprir a legislação vigente, quer pelo volume de dejetos produzidos nas suas unidades de produção, quer pelos problemas observados no dimensionamento dos sistemas de coleta, armazenamento e tratamento.

Logo, o atual projeto tem o propósito de implementar os preceitos da economia circular na agropecuária, onde pretendemos buscar o menor impacto possível de poluição e o reaproveitamento sistemático de tudo o que é produzido. Pretendemos tratar os dejetos via biodigestão anaeróbia e então quantificar o biogás, tendo também o biofertilizante como produto final, rico em minerais e/ou estimulantes vegetais, que podem ser utilizados como adubos em mudas.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

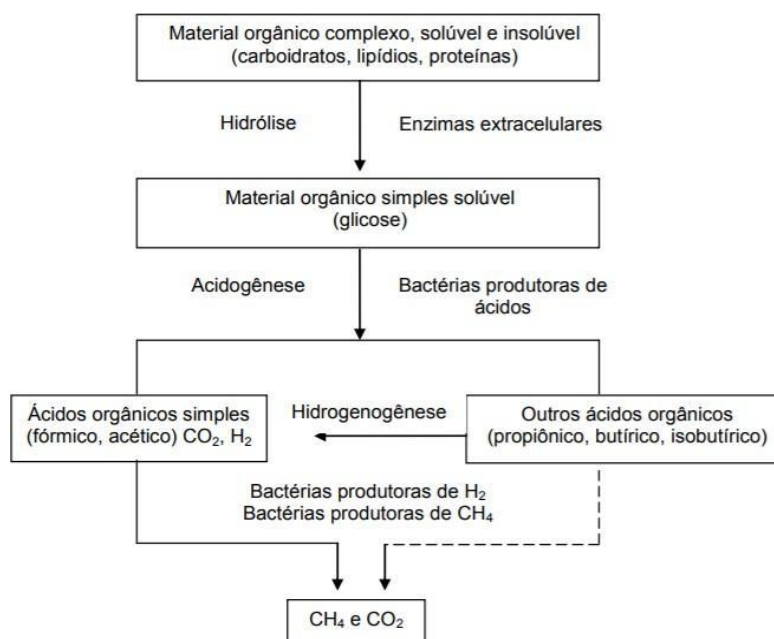
4.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia é um processo bioquímico que ocorre na ausência de oxigênio molecular livre, no qual diversas espécies de microrganismos interagem para converter compostos orgânicos complexos em CH₄, compostos inorgânicos como CO₂, N₂, NH₃, H₂S e outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como apresenta a seguinte equação:



Estes microrganismos estão dispostos na natureza, em aterros sanitários, trato digestório de animais e esterco (CRAVEIRO *et al.*, 1982). O processo de fermentação anaeróbia se divide em quatro fases: hidrolítica, acidogênese, acetogênese e metanogênese, como ilustra a Figura 1.

Figura 1- Etapas da biodigestão anaeróbia



Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2006).

4.1.1 Fase hidrolítica

Nesta fase as enzimas hidrolíticas extracelulares das moléculas complexas dos substratos solúveis degradam-se (hidrolisam) em pequenas moléculas que são transportadas para dentro das células dos microrganismos e metabolizadas (OLIVEIRA, 2004). Nessa fase

ocorre a transformação de proteínas em aminoácidos, de carboidratos em açúcares solúveis e de lipídeos em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina (SOUZA, 2005).



4.1.2 Fase de fermentação

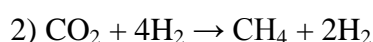
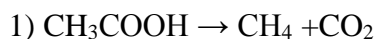
Os produtos gerados na primeira fase vão ser transformados em ácidos orgânicos (acético, propiônico, butírico, isobutírico, fórmico, hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) (OLIVEIRA, 2004).

4.1.3 Fase de acetogênese

As bactérias acetogênicas, denominadas como produtoras de hidrogênio convertem os produtos gerados da acidogênese em dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), acetato e ácidos orgânicos de cadeia curta (SOUZA, 2005).

4.1.4 Fase metanogênica

As bactérias metanogênicas convertem os ácidos orgânicos de cadeia curta, em metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (OLIVEIRA, 2004). 70% do metano formado provêm do acetato e o restante do dióxido de carbono e hidrogênio (NOGUEIRA, 1992).



A eficiência da biodigestão depende de condições específicas, como temperatura e pH do meio, tipo de substrato usado no processo, concentração de sólidos (carga orgânica) e tempo de retenção da biomassa no biodigestor, dentre outros. Ou seja, qualquer variação entre eles pode comprometer o processo.

4.2 BIOGÁS

Durante o processo de decomposição dos resíduos agropecuários, as bactérias retiram da biomassa parte das substâncias de que necessitam para a manutenção da sua sobrevivência, sendo parte da energia armazenada na biomassa liberada para a atmosfera na forma de gases e calor, através do processo de decomposição. Esse gás é chamado de biogás, uma fonte de energia abundante e de baixo custo. O biogás é composto por grande parcela de gás metano (CH₄), que quando lançado na atmosfera apresenta potencial de poluição 21 vezes superior ao dióxido de carbono (CO₂), no que se refere ao efeito estufa, sendo que sua utilização na

geração de energia leva a uma redução de potencial de poluição ambiental. (COELHO *et al.*, 2006).

O processo de formação do biogás recebe o nome de biodigestão, o qual acontece naturalmente com toda matéria orgânica. Esse processo ocorrerá no biodigestor, e que pode ser controlado, sendo os produtos dessa reação capturados e armazenados para posterior utilização.

Biodigestores são estruturas projetadas e construídas de modo a produzir a degradação da biomassa residual sem que haja qualquer tipo de contato com o ar. Isso proporciona condições para que alguns tipos especializados de bactérias, altamente consumidoras passem a predominar no meio e, com isso, provoque uma degradação mais acelerada da matéria orgânica (JÚNIOR, 2009). Devido à ação de microrganismos, a decomposição da matéria tem como produto o biogás, que fica armazenado na área livre do biodigestor. Este biogás é canalizado e pode ser utilizado para fins diversos, como para processos de aquecimento ou para geração de energia elétrica da qual utilize esse combustível (JÚNIOR, 2009). As vantagens de o Brasil ser um país com clima tropical se tornam favorável a ciclos biológicos que promovem a degradação anaeróbia, tanto em biodiversidade que nutre os detritos quanto às condições climáticas entre si, com temperaturas médias que garantem os processos biológicos. As altas temperaturas praticamente todo o ano e a intensa biodiversidade fazem com que os microrganismos que nutrem os detritos atuam continuamente (detritívoros) (JÚNIOR, 2009).

4.3 BIOFERTILIZANTES

O material digerido no biodigestor pode apresentar várias aplicações, uma destas seria a biofertilização de solos, pois apresenta características positivas, melhorando as propriedades físicas, biológicas e químicas do solo.

Segundo Cruzeiro *et al.*(1982), seus benefícios perante o solo estão em proporcionar uma melhor estrutura e atividade microbiológica, maior retenção de umidade, fornecimento de nutrientes minerais como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), que melhoram a fertilidade do solo. Além disso, apresenta o pH na faixa de 7 a 8, levemente alcalino, propiciando o crescimento de microrganismos, que restabelecem a vida do solo, levando ao equilíbrio do pH, uma vez que o mesmo depende do tempo de retenção da biomassa no biodigestor.

5 METODOLOGIA DE PESQUISA

5.1 CONSTRUÇÃO DOS BIODIGESTORES

Para o tratamento dos resíduos e a produção de biogás/biofertilizantes, foram estruturados dois biodigestores anaeróbios artesanais, com materiais de baixo custo, os quais funcionam por batelada. Os biodigestores foram alocados na Unidade de Ensino e Aprendizagem “Gestão de Resíduos”.

Para cada biodigestor, foi utilizado um tonel (bombona) e meio (200 L cada bombona inteira). As bombonas foram conectadas de forma a reservar um espaço de, aproximadamente, 170 L para o tratamento de resíduos e produção de biogás, além de mais 50 L para recolhimento do chorume. Os biodigestores anaeróbios artesanais são apresentados nas Figuras 2 e 3.

Fonte: As autoras.



Figura 2. Biodigestor 1

Fonte: As autoras.



Figura 3. Biodigestor 2

A partir da Figura 2, pode-se observar que o biodigestor possui uma torneira para retirada do chorume, uma porta circular lateral para retirada dos sólidos residuais do processo, uma conexão superior para retirada do biogás, além de um acesso no topo para inclusão do material a ser biodigerido.

Para a construção dos dois biodigestores, foram utilizados: 2 tonéis e meio (200 L cada), 20 cm de cano PVC 200 mm, 2 flanges de 40 mm, 2 curvas de PVC 40 mm, 2 metros de cano PVC 40 mm, 12 parafusos 5 cm com porca, 2 flanges de 20 mm, 2 torneiras e 2 metros de sombrite fino.

5.2 ABASTECIMENTO DOS BIODIGESTORES

Os biodigestor anaeróbios, foram preenchidos com esterco suínos, bovinos e restos de alimentos provindos do refeitório do Instituto Federal Catarinense - *Campus Araquari*.

O primeiro biodigestor anaeróbio (biodigestor 1) foi inoculado com 75% de dejetos suínos e 25% de alimentos, ou seja, 37,5 L de dejetos suínos e 12,5 L de restos de alimentos. O segundo biodigestor anaeróbio (biodigestor 2), foi preenchido com 50% de dejetos suínos, 25% de dejetos bovinos e 25% de alimentos, *i.e.*, 25 L de dejetos suínos, 12,5 L de dejetos bovinos e 12,5 L de restos de alimentos.

5.3 DEJETOS

Os dejetos foram coletados no dia 01/09/2017, juntamente com alimentos, provindos do refeitório e posteriormente, armazenados nos biodigestores. A coleta dos dejetos foi realizada com equipamentos como: carrinho de mão, duas pás e um balde. Para a composição dos substratos de abastecimento dos biodigestores, foram utilizados os dejetos excretados por bovinos e suínos, independentemente da categoria de idade, utilizando-se dois biodigestores para cada amostra avaliada. Para o abastecimento dos biodigestores, coletaram-se os dejetos dos bovinos produzidos no instante da ordenha, a fim de evitar fermentação excessiva e perdas na geração de biogás. As análises físico-químicas no material sólido foram realizadas um mês e oito dias após o abastecimento dos biodigestores, no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do IFC Araquari.

5.4 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Pela utilização de um kit específico, desenvolvido pela Embrapa, foi avaliada a composição do biogás por metodologias colorimétricas e volumétricas. O kit é composto por um amostrador de biogás, seringas coletoras, mini-orsat, reagentes, manual de instruções e acessórios. Possui baixo custo, o tempo de análise dura em torno de 30 minutos e é de fácil manuseio (ALFAKIT, 2011). As análises dos gases foram realizadas na UEA Gestão de Resíduos, onde se encontravam os dois biodigestores, no máximo de 15 a 20 minutos após a coleta do biogás.

5.4.1 *Análise de amônia e gás sulfídrico*

Para a análise de amônia e gás sulfídrico, a técnica consistiu em borbulhar o biogás em uma solução, envolvendo reagentes específicos, e após um tempo pré-estabelecido de 10 minutos, realizam-se as medidas. Os valores são encontrados pela comparação da intensidade

de cor desenvolvida com as cores de uma curva padrão pré-estabelecida, fornecida pelo fabricante, na qual obtém-se as concentrações dos respectivos gases. Sendo a determinação de amônia realizada pelo método “Azul de Indofenol”, e o gás sulfídrico pelo método do “Azul de metileno”.

5.4.2 *Análise de gás carbônico e gás metano*

Para a análise do gás metano e do gás carbônico, uma amostra do biogás é retirada pelas seringas do kit, onde ocorre a mistura com o reagente específico por borbulhamento em um tempo pré-estabelecido de 2 minutos. Utilizou-se, então, a escala auxiliar no suporte, que resulta na porcentagem de gás carbônico e do gás metano, pela diferença entre o volume de gás inicial e final. A determinação de CO₂ e CH₄ foi realizada pela adaptação do método de Orsat (KUNZ, 2005), KIT BIOGÁS.

5.5 ESTABILIDADE DOS RESÍDUOS

Para conhecer o perfil químico do material submetido a biodigestão, fez-se necessário a análise de parâmetros físico-químicos, como: Temperatura, pH, Matéria Seca (MS), Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e cinzas (carbono orgânico total). As amostras foram analisadas no Laboratório de química analítica e ambiental do Instituto Federal Catarinense – *Campus Araquari*.

5.5.1 *Temperatura*

A análise de temperatura foi realizada no final do tratamento, com um Termômetro de Escala -10 a +110 °C, Divisão 1 °C, 260 mm, Incoterm 5021.

5.5.2 *Análise de pH*

Para determinação do potencial hidrogeniônico, utilizou-se um pHmetro da marca MS Tecnocon modelo mPA 210, calibrado com tampão 4,0 e 7,0.

5.5.3 *Matéria Seca*

Iniciou-se a análise com a coleta das amostras dos dejetos suínos e bovinos. Logo em seguida as amostras e os cadinhos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente realizou-se a secagem das mesmas, com circulação de ar forçada e temperatura controlada a 65° C, durante 72 horas. Logo após as amostras foram retiradas e colocados em um dessecador, até as amostras esfriarem. Em seguida as mesmas foram pesadas.

% da matéria pré- seca = matéria pré-seca x 100/ matéria úmida

5.5.4 Análise de carbono/nitrogênio (C/N)

Para as análises de N, o método Kjeldahl foi utilizado. Neste método, digere-se 2g das amostras submetidas a DA, juntamente com 0,2 g de catalizadores (10:1 de N_2SO_4 e CuSO_4) em 5 mL de H_2SO_4 a 400°C , produzindo o sulfato de amônio que reage com o $\text{NaOH}_{(\text{conc.})}$ que em contato com a amônia volatilizada, transforma-se em NH_4OH e Na_2SO_4 , que entra em contato com 10 mL de solução de ácido bórico (H_2BO_3), resultando em 40 mL de borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$). Logo em seguida, realizou-se uma titulação de borato de amônio com HCl.

Para realizar a análise de resíduo mineral, pesamos os cadinhos vazios, em seguida 3g de amostra foram adicionadas nos cadinhos e posteriormente colocadas na mufla a 600°C durante 3 horas. Logo após esfriamento dos cadinhos a massa residual foi mensurada.

Concentração em massa de carbono:

Pré-mufla - Após mufla = Concentração de C/N (g).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tempo de retenção reduzido, pode tornar a digestão incompleta, desencadeando um desequilíbrio no processo (CRAVEIRO *et al.*, 1982).

Segundo Mazzucchi (1980), de acordo com os diferentes substratos (biomassa) utilizados para a alimentação do biodigestor, o tempo que o material permanece em digestão (tempo de retenção hidráulica) varia entre 4 a 60 dias, onde a produção de biogás já atingiu seu máximo e a partir desse ponto passa a decair.

6.1.1 Amônia (NH_3)

Substâncias como a amônia (NH_3), são tóxicas para as bactérias responsáveis pelo processo de biodigestão, podendo ser aceitáveis em concentrações baixas (RUIZ, 1992).

A Tabela 1 apresenta os valores de amônia produzido nos biodigestores.

Tabela 1 - Concentração de amônia em ppmV.

BIODIGESTOR	MÉTODO	NH_3
1	Azul de Indofenol	45,00
2	Azul de Indofenol	175,00

Em relação a produção de amônia, o biodigestor 2 (suínos, bovinos e alimentos), foi o que mais obteve produção, com 175 mL $NH_3 \cdot m^{-3}$ (Figura 4). Já, o biodigestor 1 (suínos e alimentos), com menor produção de 45 mL $NH_3 \cdot m^{-3}$ (Figura 5). Segundo Kunz, Oliveira e Piccinin (2007), a composição usual de amônia no biogás, é de aproximadamente 100 ppmV de amônia (NH_3), correspondente a 0,01%.

Fonte : As autoras.



Figura 4. NH_3

Fonte: As autoras.



Figura 5. NH_3

No biodigestor 2 ocorreu uma produção exagerada de NH_3 , apresentando uma concentração de 0,0175% no biogás possivelmente tornando a biomassa tóxica para as bactérias metanogênicas, sendo assim, a última etapa final de fermentação pode ter sido afetada, diminuindo a produção de metano neste biodigestor.

6.1.2 Gás Sulfídrico (H_2S)

Segundo Metcalf (2003), durante o processo de digestão é possível ocorrer o aparecimento de bactérias sulfetogênicas, que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, mas produz como subproduto o gás sulfídrico. De acordo com McCartney e Oleszkiewicz (1991), o equilíbrio químico das espécies de sulfeto é dependente do pH. Em condições ácidas, prevalece no meio a presença de H_2S sob a forma molecular; já em condições básicas, a formação de H_2S é inibida (prevalecem as formas ionizadas de sulfeto), controlando a formação de odor devido a sulfurados. É possível analisar na Figura 6 a coloração obtida para as amostras, a qual foi comparada com a curva padrão.



Fonte: As autoras.

Figura 6. H_2S

As concentrações de sulfeto de hidrogênio foram de 20 ppm (0,002%) nos dois biodigestores, valor relativamente baixo, pois segundo Kunz, Oliveira e Piccinin (2007), a composição de gás sulfídrico no biogás é de aproximadamente 500 ppmV. Este decréscimo na geração de gás sulfídrico ocorre, muito provavelmente, devido a uma aceleração na produção de ácidos orgânicos provocada pela atividade microbiana durante a fase ácida da digestão anaeróbia, precursora da fase metanogênica. Enquanto a fase metanogênica vai avançando o processo de biodigestão, estes ácidos, assim como o H_2 (precursor do H_2S) são gradativamente convertidos em CH_4 e CO_2 (TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993), resultando assim na depleção do H_2S .

Esses resultados mostram que 40 dias foram suficientes para redução significativa da concentração de sulfeto de hidrogênio nos biodigestores. Cabe salientar que esta concentração de H₂S ainda ficou em um nível que exige atenção na gestão de um aterro sanitário, por exemplo, devido à sua toxicidade e característica odorante. Segundo a *Occupational Safety & Health Administration* – OSHA (2009) ambientes ocupacionais com atmosfera cuja concentração de H₂S excede 30 ppm são considerados como ambientes de alta periculosidade e o limite de exposição recomendado pelo *National Institute for Occupational Safety and Health* – NIOSH (2011) é de até 10 ppm por 10 minutos (valor teto).

6.1.3 Gás Carbônico e Gás Metano

A quantificação dos gases é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantificação do metano (CH₄) e de dióxido de carbono (CO₂).

BIODIGESTOR	CO₂	CH₄
1	12%	87%
2	20%	79%

No biodigestor 1, composto por uma mistura entre alimentos e dejetos suínos, produziu-se um total de 87% de metano (CH₄). Enquanto isso, no biodigestor 2 (dejetos suínos, bovinos e alimentos) gerou-se 79% de metano.

Em condições anaeróbias, o CH₄ e o CO₂ são os principais gases gerados durante a biodegradação. Normalmente, a soma das concentrações desses gases, representa, em volume, mais de 95% do biogás (USEPA, 1995). A produção de CO₂ e CH₄, bem como a proporção entre eles, depende do equilíbrio dinâmico entre os diversos grupos microbianos que atuam na degradação dos resíduos e de diversos parâmetros físicos e químicos. Além disso, a formação de metano é considerada a etapa final do processo de bioconversão da matéria orgânica sob condições anaeróbias (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 1993).

As diferenças na produção de metano podem ser devido à quantidade de amônia produzida, ou seja, onde houve maior produção de amônia ocorreu à menor produção de metano, possivelmente devido ao potencial inibitório dos microorganismos. Ainda, diferenças no pH podem auxiliar nas explicações, conforme será demonstrado na sequência do trabalho.

6.2 ESTABILIDADE DOS RESÍDUOS

6.2.1 Temperatura

Obtemos temperaturas iguais entre o biodigestor 1 (suínos e alimentos) e o biodigestor 2 (suínos, bovinos e alimentos). A temperatura da biomassa observada nos biodigestores, após aproximadamente 40 dias de digestão, situou-se em 23 °C, o que indica que, naquele momento, a fase termofílica da digestão anaeróbia já havia cessado. Segundo Craveiro (1982), a temperatura da biodigestão anaeróbia é dividida em três faixas: a termofílica entre 50 e 70°C, a mesofílica entre 20 e 45°C, e a psicofílica abaixo de 20°C.

6.2.2 pH

O controle do pH, é de suma importância, pois se o pH estiver muito ácido as bactérias metanogênicas, que transformam os ácidos orgânicos em biogás, são eliminadas, afetando diretamente a produção de biogás. Os valores de pH do chorume dos biodigestores estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - pH

BIODIGESTOR	pH Final
1	7,50
2	8,10

Fonte: As autoras

Os valores de pH obtidos do biodigestor 1 (suínos e alimentos), são valores levemente alcalinos. Segundo Comastri Filho (1981), o pH ideal é em torno de 7, o que garantirá o metabolismo das bactérias metanogênicas, que só se desenvolvem em pH neutro. Já os valores obtidos do biodigestor 2 (suínos, bovinos e alimentos) mostraram-se um pouco mais alcalinos. Segundo Bryant (1979), a faixa ótima de pH para digestão anaeróbia de dejetos de bovinos é de 6,7 a 7,4, o que condiz com os resultados alcançados no biodigestor 1. Cabe destacar que as concentrações do íon amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3) são ditadas pelo pH, ou seja, quanto maior o pH a forma NH_3 prevalece (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000), inibindo também a produção de metano.

6.2.3 Matéria Seca (MS)

A tabela 4 apresenta o teor de MS encontrados nos biodigestores

Tabela 4 - Matéria Seca

BIODIGESTOR	FINAL
1 (suínos e alimentos)	36,8%
2 (suínos, bovinos e alimentos)	34,8%

Fonte: As autoras.

O teor de matéria seca encontrado indica que o substrato deveria ser umedecido, pois segundo LUCAS JR *et al.* (1993), ocorreu melhor produção de biogás em biodigestores modelo batelada, quando o teor de MS do substrato foi menor que 8% em relação a um teor de 16%.

No entanto, a determinação do teor de matéria orgânica (carbono) é mais relevante, permitindo verificar o grau de mineralização das amostras.

6.2.4 Carbono Total/Nitrogênio (C/N)

O nitrogênio, embora essencial ao processo, pode tornar-se um fator inibitório quando em altas concentrações na forma de amônia (apesar dos resultados NKT demonstrarem nitrogênio total). As concentrações do íon amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3) são ditadas pelo pH, com altos valores de pH a forma NH_3 prevalece, e é mais inibitória que a forma ionizada (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000). DAMIANOVIC (1992), conforme já apresentado.

Tabela 5- Nitrogênio/NKT

BIODIGESTOR	FINAL
1	1,07
2	1,01

Fonte: As autoras.

Para verificação da estabilidade dos resíduos e melhor produção de Biogás, a relação C/N deve ser em torno de 30, ou seja, 30 vezes mais carbono do que nitrogênio. Havendo excesso de carbono, o que ocorre quando se usa muito material celulósico (dejetos bovinos tendem a possuir mais celulose), o Biogás tende a possuir elevado teor de CO₂ e pouco CH₄. O mesmo ocorre se a matéria-prima é muito rica em nitrogenados (urina, sangue, etc.).

Com a metodologia de cinzas, utilizada neste trabalho, as quantidades de carbono encontradas foram de 34,6 (biodigestor 1) e 47,30 (biodigestor 2). Com base nos percentuais de C e N apresentados, as relações C/N são demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Carbono/Nitrogênio

BIODIGESTOR	Relação C/N
1	32,3
2	43,0

Fonte: as autoras

Estes resultados claramente demonstram que o biodigestor apresenta melhores condições para produção de biogás, em comparação com o apresentado na literatura quanto a estes parâmetros. Ainda, com esta relação C/N pode-se dizer que os resíduos ainda não estão totalmente estabilizados, sendo ainda possível a produção de mais biogás.

6.2.5 Análise do biogás por cromatografia gasosa (CG)

Amostras de gases dos biodigestores foram analisadas por cromatografia gasosa (CG), quanto a CO₂ e CH₄. As amostras foram coletadas utilizando bolsas plásticas especiais para coleta de gases, disponíveis no kit biogás. Observado-se os resultados da tabela 8, percebe-se nitidamente que a coleta não foi efetuada com sucesso devido as amostras terem sido contaminadas com ar atmosférico. Sendo assim, obtemos pequenas concentrações de CH₄ e maiores concentrações de CO₂, O₂ e N₂, como mostra a tabela 7.

Tabela 7 - Concentração dos gases componentes do biogás em porcentagem (%).

BIODIGESTOR	CH₄	CO₂	N₂	O₂
--------------------	-----------------------	-----------------------	----------------------	----------------------

1	0,055%	3,861%	87,360%	20,188%
2	0,128%	1,396%	76,321%	20,379%

Fonte: As autoras

Observado-se os resultados da tabela 8, percebe-se nitidamente que a coleta não foi efetuada com sucesso devido as amostras terem sido contaminadas com ar atmosférico. Sendo assim, obtivemos pequenas concentrações de CH₄ e maiores concentrações de CO₂, O₂ e N₂, como mostra a tabela 7.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta resultados parciais, principalmente devido a necessidade de avaliação do potencial agrônômico do chorume, o que ainda será realizado.

No entanto, os resultados até aqui obtidos na produção de biogás (valorização dos dejetos) são muito satisfatório no que se refere a elevada concentração de metano e baixa concentração de gás sulfídrico, o qual é corrosivo para sistemas de produção de energia elétrica, por exemplo.

Com relação ao tratamento dos dejetos, o biodigestor, embora remova a matéria orgânica e parte dos nutrientes, não deve ser visto como um sistema definitivo de tratamento anaeróbio dos dejetos de suínos e sim como parte de um processo de tratamento. O chorume, dependendo dos resultados a serem alcançados neste trabalho, poderá ser utilizado como fertilizante orgânico em propriedades que possuem disponibilidade de área agrícola ou, caso não seja utilizado como fertilizante natural, deverá passar por tratamento final para remoção de carga orgânica e nutriente, antes de ser lançado em cursos d'água

Um melhor acompanhamento de parâmetros básicos deve ser realizado durante a DA, ou seja, o monitoramento do pH e da temperatura, por exemplo. Os microrganismos produtores de metano são muito sensíveis a variações de temperatura, sendo que geralmente recomenda-se o aquecimento da biomassa e o isolamento térmico da câmara de digestão, principalmente nos estados do Sul do Brasil. No entanto, o controle da temperatura em biodigestores artesanais é complexo, mas precisa ser estudado.

A alta concentração de amônia (NH_3) encontrada influencia diretamente na produção do do biogás, a qual deve ser investigada e determinada por métodos mais precisos, pois a concentração de amônia afeta a fase final de fermentação. A simples quantificação de nitrogênio total não permitiu justificar as diferentes quantidades de amônia produzidas, o que necessita de maior investigação. No biodigestor 2 (suínos, bovinos e alimentos), a elevada concentração de amônia pode justificar a menor produção de metano, além da maior concentração de C. A necessidade de melhor acompanhamento do pH se justifica devido a valores alcalinos virem a favorecer a forma de nitrogênio NH_3 , sendo esta a forma mais inibitória do processo de metanização. O biodigestor 1 (suínos e alimentos) apresentou

valores de pH inferiores (7.5) se comparado ao biodigestor 2 (suínos, bovinos e alimentos), que apresentou de pH 8.10. Sendo assim, no biodigestor 1 (suínos e alimentos) a produção de nitrogênio foi menor e o potencial qualitativo do biogás foi maior.

Claramente devem ser tomados cuidados na escolha dos materiais residuais escolhidos, buscando seguir uma relação C/N teórica próxima a 30, o que melhora a produção de biogás, conforme resultados iniciais aqui apresentados. Isso justifica a escolha de materiais com mais carbono em sua constituição, quando se pretende misturá-los com dejetos suínos para produção de biogás, uma vez que estes são ricos em nitrogênio.

Os resultados aqui alcançados demonstram que os biodigestores artesanais são úteis como parte do tratamento de dejetos e restos de alimentos, principalmente para valorização dos mesmos, onde é possível produzir biogás de boa qualidade, conforme resultados prévios aqui alcançados. Como as pequenas propriedades geralmente diversificam suas atividades, é importante verificar o potencial de produção de biogás com diferentes resíduos orgânicos, o que foi realizado neste trabalho. Os restos de alimentos podem ter viabilizado uma melhor produção de biogás (elevando a concentração de carbono), demonstrando que também podem ser utilizados neste tipo de biodigestor, favorecendo seu uso inclusive em residências.

Resta claro que a DA e produção de biogás com resíduos orgânicos diversos é uma excelente alternativa para países agrícolas, como o Brasil, não somente tratando seus dejetos mas também agregando valor aos mesmos. A análise do potencial agrônomo do chorume será fundamental para um bom fechamento deste trabalho inicial sobre esta temática.

REFERÊNCIAS

BIODISELBR. **Ministério da agricultura, Pecuária e Abastecimento** (2006) Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/energia/biogas/biodigestor.htm>. Acesso: 28/11/2017.

CIDASC- Uso de dejetos de suínos usados como fertilizante viabiliza sustentabilidade em propriedades familiares no Oeste de SC .

.Disponível em: <<http://www.cidasc.sc.gov.br/blog/2013/05/27/uso-de-dejetos-de-suinos-usados-como-fertilizante-viabiliza-sustentabilidade-em-propriedades-familiares-no-oeste-de-sc/>> Acesso em 29/04/2017.

COMASTRI FILHO, J.A. Biogás – **Independência Energética do Pantanal Matograssense.**

CRAVEIRO, A. M. **Manual de biodigestores rurais.** São Paulo: 1982. p.61

ECYCLE- **Economia circular.** Disponível em:

<<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/63-meio-ambiente/2853-economia-circular-o-modelo-que-propoe-um-reaproveitamento-sistematico-de-tudo-o-que-e-produzido-inteligencia-planeta-organismo-vivo-autorregula-processo-ciclico-energia-sol-harmonia-regeneracao-design-regenerativo-economia-performance-cradle-berco.html>> Acesso em: 29/04/2017.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Unidade de Execução de Pesquisa de Âmbito Estadual de Corumbá, Corumbá, MS. 53p. Circular técnica, 9). Outubro 1981.

FACTOR, T. L.; Araújo, J. A. C.; Vilella Júnior, L. V. E. **Produção de pimentão em substratos e fertirrigação com efluente de biodigestor.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, p.143-149, 2008.

JÚNIOR, B. C. Embrapa – **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais.** 2. ed. Foz do Iguaçu: FAO. 2009.

KONZEN, E. A.. **Dejetos de suínos fermentados em biodigestores e seu impacto ambiental**

como insumo agrícola. In: SIMPÓSIO GOIANO DE SUINOCULTURA, 2., 2005, Goiânia. Seminários técnicos de suinocultura. Goiânia: Avesui Centrooeste, 2005. p. 56 - 64.

KUNZ, Airton; OLIVEIRA, Léo de; PICCININ, Luciana Souza. Manual de Análise do Biogás. Florianópolis: Alfakit, 2007.

LUCAS JUNIOR, J. et al. **Avaliação do uso de inóculo no desempenho de biodigestores abastecidos com estrume de frangos de corte com cama de maravalha.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 22., 1993, Ilhéus. Anais... Ilhéus:SBEA/CEPLAC, 1993. p. 915-930.

MAZZUCCHI, O. A. J. **Biodigestor Rural.** São Paulo, CESP, 1980. 29 p

McCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J.A. **Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate.** *Water Research*, v.25, n.2, p.203-209, 1991.

METCAF, A.; Eddy, M. S. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/>> Acesso em: 29 outubro 2017.

NIOSH **National Institute for Occupational Safety and Health**, 2011. Disponível em:<https://www.cdc.gov/niosh/oshworkforce/default.html>. Acesso: 18/11/2017.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: A alternativa energética.** São Paulo: Nobel, 1992. 93 p.

OLIVEIRA, P. A. V. Produção e aproveitamento do biogás. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: Manual de boas praticas**, Concórdia: Gestão Integrada de Ativos Ambientais, 2004. Cap. 4, p. 42-55.

OSHA **Occupational Safety & Health Administration**, 2009. Disponível em [:https://www.osha.gov/dep/2009_enforcement_summary.html](https://www.osha.gov/dep/2009_enforcement_summary.html). Acesso: 18/11/2017.

ROMA, P.H.S. **Biodigestor: Alternativa ara manejo do lixo em áreas ecoturísticas**. Monografia de Especializaçãodo Curso de Ecoturismo, Universidade de Brasília, Brasília, p. 46, 2003.

RUIZ, R. L.. **Microbiologia Zootécnica**. São Paulo: Roca, 1992. 314p

SEDIYAMA, M. S. D. et al - **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande PB- v.18, n.6, p.588–594.,2014. Disponível em: <http://www.agriambi.com.br/revista/v18n06/v18n06a04.pdf> . Acesso em: 03/05/2017.

SOUZA, C. de F. **Produção de biogás e tratamento de resíduos: Biodigestão anaeróbia. Ação Ambiental**, Viçosa, n. 34, p.26-29, nov./dez. 2005.

SOUZA, J. S. I.; Peixoto, A. M.; Toledo F. F. **Enciclopédia agrícola brasileira**, v. 1, 508 p. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”: Edusp, 1995.

STEINMETZ, R. L. R.; Kunz, A.; Dressler, F. E. M. M.; Martins, A. F. Study of metal distribution in raw end screened swine manure. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v.37, n.3, p.239-244, 2009.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. **Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues**. New York: Mcgraw-Hill, 1993. 978pg.