

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

IGOR DE SOUZA BATISTA

**CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA ENTRE DEJETO BOVINO E BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM SOLUÇÃO DE NAOH EM REGIME SEMI-
CONTÍNUO**

MEDIANEIRA

2021

IGOR DE SOUZA BATISTA

**CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA ENTRE DEJETO BOVINO E BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM SOLUÇÃO DE NaOH EM REGIME SEMI-
CONTÍNUO**

**Anaerobic co-digestion between cow manure and sugarcane bagasse
pretreated with NaOH solution in a semi-continuous mode**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Thiago Edwiges.

**MEDIANEIRA
2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

IGOR DE SOUZA BATISTA

**CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA ENTRE DEJETO BOVINO E BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM SOLUÇÃO DE NAOH EM REGIME SEMI-
CONTÍNUO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 09 de agosto de 2021

Prof. Thiago Edwiges
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Laércio Mantovani Frare
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Felipe Martins Damaceno
Mestrado
Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná

MEDIANEIRA

2021

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe Zeneide, meu irmão Emerson e minha avó Hilda, que foram minha base durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir com que eu pudesse alcançar meus objetivos, por suprir todas minhas necessidades e acompanhar-me nos momentos bons e nos momentos de grandes dificuldades.

À minha família, meu pai e meu avô que infelizmente hoje não estão aqui, mas farão sempre parte de mim, meu irmão, minha avó e em especial, à minha mãe Zeneide, por sempre acreditar, investir no meu potencial e me apoiar, além de ser minha base em tudo que conquistei e que poderei continuar orgulhando.

À Mylena Rosetti, que pude conhecer durante essa jornada e que me apoiou em muitos momentos importantes, além de ter compartilhado muitas horas de estudo para trabalhos e provas.

Aos meus amigos, em especial, Victor Zaffani, Nicoli Kozak, Julia Monteiro, Heracto Voigt, Eduardo Schulz, Eduarda Lorençon, Rômulo Moro e Murilo Henrique, que proporcionaram momentos alegres e de aprendizado.

A todos meus professores da graduação, que contribuíram com minha formação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Thiago Edwiges, pelo conhecimento, pelas experiências e dicas compartilhadas, além de que sempre esteve disposto para me auxiliar.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho e às pessoas com quem convivi durante esse período da graduação e que tiveram impacto em meu processo de aprendizado e formação.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

BATISTA, I. de S. **Co-digestão anaeróbia entre dejetos bovinos e bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com solução de NaOH em regime semi-contínuo**. 2021. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2021.

A produção de cana-de-açúcar se destaca mundialmente, com produção estimada de 628,1 milhões de toneladas no Brasil na safra 2021/22. Contudo, após seu processamento são gerados 28% de resíduos na forma de bagaço de cana-de-açúcar (BCA), que é um resíduo lignocelulósico de baixa degradabilidade, que limita o aproveitamento por processos biológicos de tratamento. Outro resíduo produzido em grande quantidade é o dejetos bovinos (DB), que é proveniente da bovinocultura, que possui cerca de 213 milhões de cabeças de gado no Brasil, sendo DB um resíduo apropriado e favorecedor de aproveitamento em processos biológicos de tratamento. Este estudo buscou avaliar o impacto da combinação de DB e de BCA pré-tratado com NaOH 5% como substratos na co-digestão anaeróbia para equilibrar parâmetros operacionais (relação C/N, pH, alcalinidade e teor de sólidos) em reator semi-contínuo. Foram coletadas amostras de DB e BCA, sendo uma fração do BCA pré-tratada com NaOH 5% (BCAP). O teste de potencial metanogênico em batelada foi feito em frascos de vidro de 125 mL e relação inóculo/substrato de 2:1. A co-digestão anaeróbia ocorreu em reator com volume de 5 L em regime semi-contínuo e diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV), sendo 0,40 (fase 1), 1,00 (fase 2) e 2,00 g SV $L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$ (fase 3). O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi de 20 dias na fase 1 e 40 dias nas fases 2 e 3. O potencial metanogênico obtido foi de 5,86, 9,44 e 13,63 L CH₄ kg SV⁻¹ para DB, BCA e BCAP, respectivamente. A produtividade de biogás durante a mono-digestão com DB (fase 1) foi de 0,17 L_{biogás} $L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, enquanto a co-digestão com BCA e BCAP (fase 2) resultou em produtividade de 0,45 e 0,49 L_{biogás} $L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$. Já a produtividade durante a co-digestão de DB com BCA e BCAP (fase 3) foi de 0,75 e 0,64 L_{biogás} $L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$. O volume de metano gerado durante a mono-digestão com DB (fase 1) foi de 284 L CH₄ kg SV⁻¹, enquanto a co-digestão com BCA e BCAP (fase 2) resultou em produtividade de 245 e 266 L CH₄ kg SV⁻¹. Já o volume de metano gerado durante a co-digestão de DB com BCA e BCAP (fase 3) foi de 198 e 173 L CH₄ kg SV⁻¹. As concentrações de CH₄ durante as fases 1, 2 e 3 foram de 64,11%, 54,59% e 53,26% sem pré-tratamento e de 63,83%, 54,32% e 54,20% com pré-tratamento, respectivamente. Comparando a fase 2 e 3, observa-se um incremento de 67% na produtividade de biogás em co-digestão com DB e BCA sem pré-tratamento e incremento de apenas 31% utilizando BCA pré-tratado na fase 3. Assim, definindo como a melhor condição operacional a co-digestão com DB e BCAP durante a fase 2, quando a COV foi de 1,00 g SV $L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, sendo observado um incremento de 8,9% na produtividade de biogás e 8,6% em volume de metano quando comparados à co-digestão de DB e BCA sem pré-tratamento.

Palavras-chave: reator semi-contínuo; equilíbrio de parâmetros; pré-tratamento alcalino.

ABSTRACT

BATISTA, I. de S. **Anaerobic co-digestion between cow manure and sugarcane bagasse pretreated with NaOH solution in a semi-continuous mode**. 2021. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2021.

Sugarcane production stands out in the world, and Brazil's sugarcane production in 2021/22 is estimated to be 628.1 million tons. However, after processing, 28% of waste is generated in the form of sugarcane bagasse (SB), which is a lignocellulosic waste with low degradability, which limits its use by biological treatment processes. Another type of waste produced in large quantities is cow manure (CM), which comes from cattle farms. Brazil has about 213 million cattle. CM is a suitable waste that is conducive to its use in biological treatment. This study aimed to evaluate the impact of the combination of CM and SB pretreated with 5% NaOH as substrates in anaerobic co-digestion to balance operational parameters (C/N ratio, pH, alkalinity, and solids content) in a semi-continuous reactor. CM and SB samples were collected, with a fraction of SB pretreated with 5% NaOH (SBP). The batch assay to determine the methanogenic potential was performed in 125 mL glass vials and a 2:1 inoculum/substrate ratio. The anaerobic co-digestion took place in a reactor with a volume of 5 L in a semi-continuous regime and different volumetric organic loads (VOC), being 0.40 (phase 1), 1.00 (phase 2), and 2.00 g VS $L_{\text{reactor}}^{-1} d^{-1}$ (phase 3). The hydraulic retention time (HRT) was 20 days in phase 1 and 40 days in phases 2 and 3. The methanogenic potential obtained was 5.86, 9.44, and 13.63 L CH₄ kg VS⁻¹ for CM, SB, and SBP, respectively. Biogas productivity during mono-digestion with CM (phase 1) was 0.17 L_{biogas} $L_{\text{reactor}}^{-1} d^{-1}$, while co-digestion with SB and SBP (phase 2) resulted in productivity of 0.45 and 0.49 L_{biogas} $L_{\text{reactor}}^{-1} d^{-1}$. The productivity during the co-digestion of CM with SB and SBP (phase 3) was 0.75 and 0.64 L_{biogas} $L_{\text{reactor}}^{-1} d^{-1}$. The volume of methane generated during mono-digestion with CM (phase 1) was 284 L CH₄ kg VS⁻¹, while co-digestion with SB and SBP (phase 2) resulted in productivity of 245 and 266 L CH₄ kg VS⁻¹. The volume of methane generated during the co-digestion of CM with SB and SBP (phase 3) was 198 and 173 L CH₄ kg VS⁻¹. The CH₄ concentrations during phases 1, 2 and 3 were 64.11%, 54.59% and 53.26% without pretreatment and 63.83%, 54.32% and 54.20% with pretreatment, respectively. Comparing phases 2 and 3, there is an increase of 67% in biogas productivity in co-digestion with CM and SB without pretreatment and an increase of only 31% using pretreated SB in phase 3. Thus, defining as the best working condition was co-digestion with CM and SBP during phase 2 when the VOC was 1.00 g VS $L_{\text{reactor}}^{-1} d^{-1}$, with an increase of 8.9% in biogas productivity and 8.6% by volume of methane when compared to co-digestion of CM and SB without pretreatment.

Palavras-chave: semi-continuous reactor; parameter balance; alkaline pretreatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação em relação ao porte e volume produzido das plantas de biogás em operação em 2019 no Brasil	18
Figura 2 – Processo de digestão anaeróbia	19
Figura 3 – Formação de metano	21
Figura 4 – Equilíbrio químico entre dióxido de carbono, íon bicarbonato e íon carbonato	24
Figura 5 – Localização do município de Medianeira-PR	28
Figura 6 – Produção acumulada de biogás a partir do inóculo	41
Figura 7 – Produção de biogás a partir de celulose microcristalina	42
Figura 8 – Produção de biogás a partir dos substratos	43
Figura 9 – Produtividade de biogás e volume de metano durante a operação dos reatores	45
Figura 10 – Concentração de metano ao longo do experimento	47
Figura 11 – Valores de pH do digestato	48
Figura 12 – Relação Al:AP do digestato	49
Figura 13 – Alcalinidade total do digestato	50
Figura 14 – Teor de sólidos totais	51
Figura 15 – Teor de sólidos voláteis em base seca	52
Figura 16 – Amônia livre	53
Figura 17 – Concentrações de AGV	54

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Bagaço de cana-de-açúcar	29
Fotografia 2 – Bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado	30
Fotografia 3 – Medição de biogás produzido por meio de seringa e manômetro	31
Fotografia 4 – Esquema dos equipamentos e estruturas utilizadas em laboratório	33
Fotografia 5 – Equipamento HPLC para determinação de AGV	39
Fotografia 6 – Acúmulo de bagaço de cana-de-açúcar e retenção de bolhas de biogás nos reatores	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Fases definidas para controle da produção de biogás	33
Quadro 2 – Parâmetros de caracterização inicial e de monitoramento	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização dos substratos e do inóculo	41
Tabela 2 – Produtividade média de biogás e volume médio de metano	44
Tabela 3 – Concentração médias de CH ₄ no biogás	46
Tabela 4 – Médias de pH, relação Al:AP e alcalinidade total no digestato	47
Tabela 5 – Teor médio de sólidos totais e voláteis	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	GERAÇÃO DE ENERGIA RENOVÁVEL A PARTIR DO BIOGÁS .	17
2.2	DIGESTÃO ANAERÓBIA	18
2.2.1	Hidrólise	19
2.2.2	Acidogênese	19
2.2.3	Acetogênese	20
2.2.4	Metanogênese	20
2.3	CANA-DE-AÇÚCAR COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS	21
2.3.1	Pré-tratamento do Bagaço de Cana-de-Açúcar para Aumentar a Produção de Biogás	22
2.4	DEJETO BOVINO COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS	22
2.5	CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COMO ESTRATÉGIA PARA MELHORAR O DESEMPENHO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E SEUS FATORES DE INFLUÊNCIA	23
2.5.1	pH	23
2.5.2	Teor de Sólidos	24
2.5.3	Relação C/N	25
2.5.4	Temperatura	25
2.5.5	Alcalinidade	26
2.5.6	Amônia	26

2.5.7	Ácidos Graxos Voláteis	27
3	METODOLOGIA	28
3.1	SUBSTRATOS E INÓCULO	28
3.1.1	Bagaço de Cana-de-Açúcar	28
3.1.2	Dejeto Bovino	29
3.1.3	Inóculo	29
3.2	PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	30
3.3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	31
3.3.1	Potencial Bioquímico de Metano	31
3.3.2	Reator de Mistura Completa em Regime Semi-Contínuo	32
3.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	34
3.4.1	Descrição dos Métodos	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO	40
	POTENCIAL DE BIOGÁS DOS SUBSTRATOS E DO INÓCULO	
4.2	EM BATELADA	41
4.3	DIGESTÃO ANAERÓBIA EM REGIME CONTÍNUO	43
4.3.1	Produção de Biogás	43
4.3.2	Estabilidade do Sistema	47
4.3.3	Ácidos Graxos Voláteis	53
5	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

O atual crescimento econômico brasileiro é compreendido por setores muito importantes, tendo destaque para a agricultura e a pecuária, que respondem por 21,4% e 8,5% do PIB nacional em 2019, respectivamente. Dentro desses setores, o crescimento contínuo nos últimos anos do cultivo de cana-de-açúcar e a bovinocultura confirmam os dados, representando 8 milhões de hectares de cana-de-açúcar e 213,68 milhões de cabeças de gado em território nacional, além disso, existem projeções de aumento da produção de ambos os setores (ABIEC, 2019; MAPA, 2020; TOOGE, 2020).

O crescimento nacional desses setores apresenta-se de maneira positiva quando visto por meio do viés econômico e social, mas ressalta-se que praticamente todas as atividades geram resíduos e passivos ambientais, estes que devem receber o manejo e tratamento ambiental adequados pois ainda podem ser utilizados em outras cadeias produtivas, seja em sua forma natural utilizados diretamente e/ou por meio de transformações físico-químicas, em muitas situações demandando custos.

Os principais resíduos gerados por essas cadeias produtivas são: o dejetos bovino e o bagaço de cana-de-açúcar, que são provenientes da bovinocultura e do cultivo da cana-de-açúcar, respectivamente. Uma forma de tratamento ambiental que pode ser aplicada utilizando os dois resíduos dá-se por meio da co-digestão anaeróbia, onde microrganismos de condição anaeróbia utilizam ambos os resíduos em seu metabolismo, de modo que resulte na produção de biogás e de um potencial fertilizante orgânico.

A geração e utilização de biogás são atualmente formas sustentáveis e ecológicas que apresentam grande destaque e crescimento no Brasil, além disso, estão sendo criadas políticas públicas e linhas de crédito que incentivam sua utilização em todo o território nacional. A co-digestão anaeróbia para produção de biogás torna possível a recuperação energética de resíduos, que anteriormente eram tratados como grandes passivos ambientais, em uma fonte de energia renovável e resultando em economia. Além disso, o material resultante da co-digestão, pode ser utilizado na forma de fertilizante orgânico, desta maneira incentivando sua utilização na substituição aos fertilizantes químicos, tornando possível a ciclagem de nutrientes e gerando em muitas propriedades uma economia circular.

Para que esse processo de aproveitamento de resíduos seja eficiente é

necessário que haja uma operação adequada, de maneira que todas as operações sejam avaliadas e monitoradas, ou seja, parâmetros físico-químicos, detecção de possíveis problemas operacionais, capacitação e atualização constante sobre as tecnologias mais atuais devem analisados e implementados, visando a obtenção da maior eficiência possível, à vista disso, pesquisas são extremamente necessárias para garantir o avanço dessa tecnologia.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho da co-digestão anaeróbia em sistema semi-contínuo a partir de uma mistura de dejetos bovinos e bagaço de cana-de-açúcar com e sem pré-tratamento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Coletar e caracterizar os substratos;
- Alimentar os reatores semi-contínuos com diferentes cargas orgânicas volumétricas;
- Monitorar a produção de biogás e metano para cada tratamento (carga orgânica);
- Monitorar a qualidade do digestato a partir de parâmetros de estabilidade do processo;
- Gerar um banco de dados capaz de apoiar a tomada de decisão em escala real.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

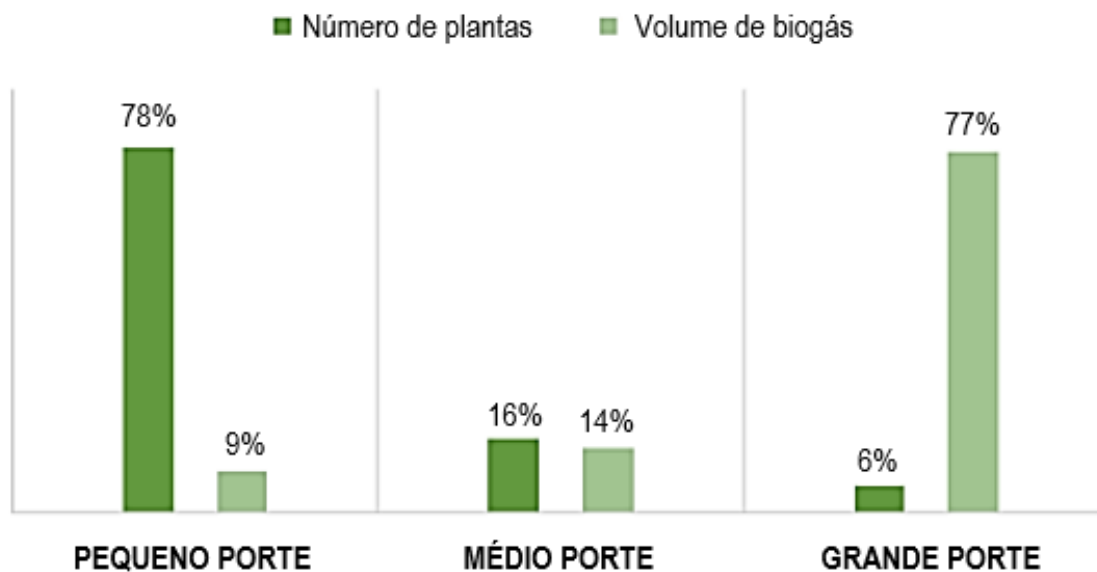
2.1 GERAÇÃO DE ENERGIA RENOVÁVEL A PARTIR DO BIOGÁS

O biogás é uma fonte de energia renovável que se utiliza do aproveitamento e tratamento de resíduos amplamente gerados em diversas cadeias produtivas por todo mundo, ele é uma alternativa amplamente viável na substituição dos combustíveis fósseis. Destaca-se que o termo “biogás” é visto e citado em milhares de pesquisas científicas com contribuição de autores de diversos países, evidenciando que é um assunto amplamente estudado e que conta com grande potencial de exploração científica (ZHANG; HU; LEE, 2016).

No Brasil, o grande crescimento da produção agroindustrial impulsiona a produção e uso do biogás, sendo um importante contribuinte e gerador de receitas ao País. Também promove o atendimento da demanda por energia elétrica em áreas distantes no meio rural, pois o produtor tem a possibilidade de gerar energia elétrica ou térmica por meio do biogás para seu próprio abastecimento local ou injetar na rede de distribuição, reduzindo assim a utilização de outras matérias-primas menos sustentáveis (FERNANDES; MARIANI, 2019).

Destaca-se que no ano de 2018, foram produzidos aproximadamente 84,6 bilhões de metros por ano no Brasil, indicando ser o País possui o maior potencial de produção de biogás do mundo. Conforme levantamento realizado em 2019, existem 521 plantas de biogás em operação, 15 sendo implantadas e 12 em reforma. Dentre as plantas em operação, 84% são utilizadas na geração de energia elétrica, 14% para energia térmica, 1% para biometano e 1% para energia mecânica. A Figura 1 apresenta dados referentes às plantas de biogás em operação, indicando que apesar de que plantas de pequeno porte ($\leq 1.000.000 \text{Nm}^3/\text{ano}$) representam o maior número de unidades, as plantas de grande porte ($\geq 5.000.001 \text{Nm}^3/\text{ano}$) possuem maior produção de biogás (CIBIOGÁS, 2020).

Figura 1 – Classificação em relação ao porte e volume produzido das plantas de biogás em operação em 2019 no Brasil

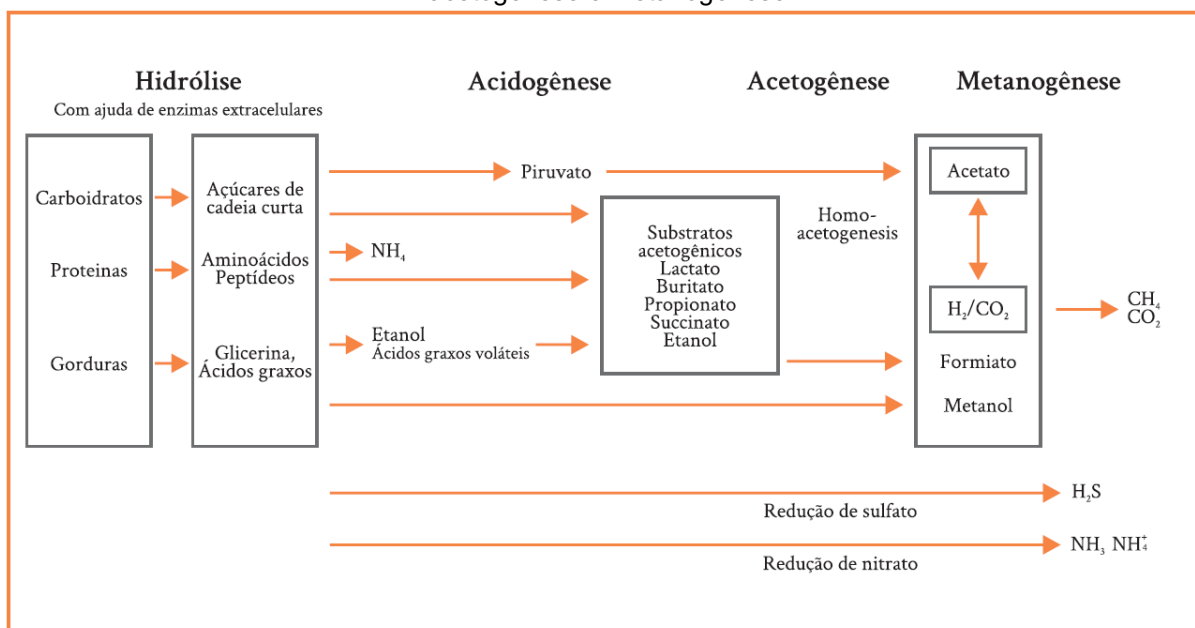


Fonte: (CIBIOGÁS, 2020).

2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico de conversão de compostos e materiais orgânicos em biofertilizante e geração de biogás por meio do metabolismo de bactérias em condições anóxicas que realizam a digestão de aminoácidos, glicose, ácidos graxos, glicerina, proteínas, carboidratos e lipídios (CHENG et al., 2020). O biogás gerado na digestão anaeróbia é constituído principalmente por gás metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) e é formado por meio das etapas hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2) (GÓMEZ CAMACHO et al., 2019).

Figura 2 – Processo de digestão anaeróbia detalhado nas etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese



Fonte: KUNZ; STEINMETZ; AMARAL (2019).

2.2.1 Hidrólise

A hidrólise é a etapa onde ocorre a degradação de polímeros insolúveis (carboidratos, celulose, proteínas e gorduras) e monômeros (açúcares de cadeia curta, aminoácidos e ácidos graxos) por meio da atuação das enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias hidrolíticas. Os substratos que são compostos por camadas de lignocelulose e lignina são degradados em menor velocidade (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Alguns estudos referentes à produção de biogás por meio da digestão anaeróbia evidenciam que a utilização de consórcios bacterianos (inóculo) podem promover a facilitação da degradação durante o processo de hidrólise e o aumento da produção de CH_4 quando utilizados substratos lignocelulósicos (LIU; WEI; LENG, 2021).

2.2.2 Acidogênese

Na etapa de acidogênese, as bactérias anaeróbias e facultativas são as responsáveis por esse processo de conversão dos compostos solúveis, formados após o processo de hidrólise, em moléculas mais simples, como: ácidos graxos

voláteis (ácidos propiônico, butírico, propiônico, entre outros ácidos), álcoois, aldeídos, CO_2 e NH_3 (ZHANG; SHEN; NI, 2015).

Os produtos resultantes desta etapa procedem de acordo com as espécies de microrganismos presentes no meio anaeróbico, apresentando variação conforme os substratos utilizados no processo e conseqüentemente são determinantes na taxa e rendimento desses produtos. Destaca-se também a possibilidade de geração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia livre (NH_3), fator este, que pode promover uma maior toxicidade e inibição da atividade plena dos microrganismos metanogênicos (KANDYLIS et al., 2016).

2.2.3 Acetogênese

A acetogênese é uma importante etapa do processo de digestão anaeróbia, onde microrganismos promovem reações acetogênicas, transformando os produtos da acidogênese (ácidos de cadeia longa) em compostos de menor peso molecular. Além disso, ocorre relação de simbiose entre bactérias homoacetogênicas que promovem o equilíbrio das reações químicas e arqueas metanogênicas que utilizam o acetato gerado nessa etapa para produção de metano (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

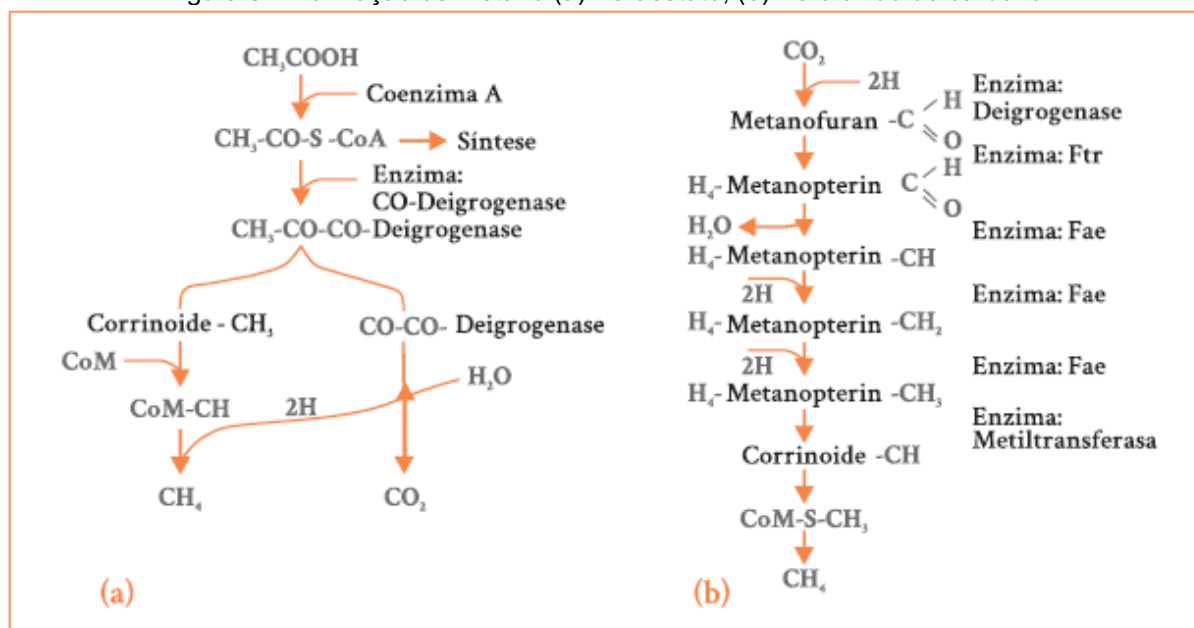
Existem sistemas de digestão anaeróbia de duas etapas que se mostram mais adequados em relação ao crescimento de microrganismos na etapa de acetogênese em reatores de digestão anaeróbia, possibilitando com que haja um menor tempo de retenção hidráulica, aumento da carga orgânica aplicada e da estabilidade do sistema (QIAN et al., 2019).

2.2.4 Metanogênese

Na etapa de metanogênese, os microrganismos metanogênicos podem crescer em ambiente de baixo potencial redox conforme características do substrato e fosforilação no transporte de elétrons, promovendo a degradação dos produtos da etapa de acetogênese, por via do acetato ou dióxido de carbono, produzindo uma mistura de gases composta majoritariamente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (Figura 3). Destaca-se que variações de pH e de altas concentrações de amônia podem causar interferências no processo desencadeado pelas bactérias arqueas

metanogênicas acetoclásticas devido sua sensibilidade a esses fatores. Dessa maneira, o acetato gerado na digestão anaeróbia é oxidado pelas bactérias homoacetogênicas produzindo CO_2 e H_2 , compostos utilizados para produz CH_4 por meio das arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019; ZHANG; HU; LEE, 2016).

Figura 3 – Formação de metano:(a) via acetato; (b) via dióxido de carbono



Legenda: CoA = coenzima A; CoM = coenzima M.
Fonte: (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

2.3 CANA-DE-AÇÚCAR COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma espécie de gramínea perene com origem principal no Sudoeste Asiático, Nova Guiné e Indonésia, sendo introduzida sua cultura no Brasil a partir da colonização portuguesa em torno de 1532, promovendo a criação dos primeiros engenhos de açúcar do País (SOBRINHO et al., 2019). Atualmente é uma das matéria-prima nas cadeias produtivas do açúcar e etanol, que são produzidos em larga escala no Brasil. Também se destaca mundialmente por ser uma fonte renovável de energia e que promove o desenvolvimento sustentável (HUGHES et al., 2020).

Estima-se uma produção de 628,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2021/22 no Brasil (CONAB, 2021), sendo que após ser processada em usinas de açúcar e álcool são geradas entre 140 e 157 milhões de toneladas por ano de

bagaço apresentando 50% de teor de umidade. Assim como outras matérias-primas, a utilização da cana-de-açúcar também gera resíduos sólidos, embora seja reduzido quando utilizado na alimentação de caldeiras, esses resíduos apresentam materiais lignocelulósicos, onde a atividade enzimática dos microrganismos presentes na digestão anaeróbia é prejudicada devido às características de sua parede celular (BAËTA et al., 2016; COSTA et al., 2013).

2.3.1 Pré-tratamento do Bagaço de Cana-de-Açúcar para Aumentar a Produção de Biogás

Por se tratar de um substrato recalcitrante devido a presença de materiais lignocelulósicos, o pré-tratamento é uma opção que pode possibilitar um aumento na produção de biogás quando o bagaço de cana-de-açúcar é utilizado na co-digestão de resíduos (ZHANG; HU; LEE, 2016). Uma das formas mais simples de pré-tratamento é alterando sua composição física, por meio da redução do tamanho das suas partículas, consequentemente aumentando a área de contato para interação com os microrganismos (HOSSEINI KOU PAIE et al., 2019).

A utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como pré-tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar promove um aumento da disponibilidade dos nutrientes por meio da quebra de compostos lignocelulósicos, solubilização parcial da hemicelulose e expansão da celulose, facilitando o aproveitamento dos nutrientes por microrganismos anaeróbios produtores de biogás (PIRES et al., 2006).

2.4 DEJETO BOVINO COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

As dejeções animais são resíduos gerados em alta quantidade que muitas vezes são aplicados diretamente na fertilização de solo sem devido tratamento, apresentando riscos de contaminação ambiental. O tratamento desse resíduo é uma forma de aproveitá-lo adequadamente e buscar a mitigação das possíveis contaminações de solo e águas subterrâneas. Os dejetos bovinos emitem poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa, como: gás amônia, sulfeto de hidrogênio, metano, óxido nitroso e materiais particulados. O aproveitamento energético dos dejetos bovinos pode ser feito por meio da digestão anaeróbia, sendo as dejeções aplicadas na forma de matéria-prima de alimentação de processos anaeróbios

visando o tratamento desse resíduo e obtendo como produtos: biogás e fertilizante orgânico (ACOSTA et al., 2021; TASNIM; IQBAL; CHOWDHURY, 2017).

A aplicação da digestão anaeróbia para tratamento e consequente geração de biogás e biofertilizante a partir do dejetos bovino busca tornar possível com que produtores de qualquer porte desse resíduo, possam aproveitá-lo de maneira que maximizem seus benefícios de maneira que possa haver a aplicação em solo de um produto em melhores condições e iniciar a produção de biogás, resultando em retorno financeiro aliado à proteção do meio ambiente (NESHAT et al., 2017).

2.5 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COMO ESTRATÉGIA PARA MELHORAR O DESEMPENHO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E SEUS FATORES DE INFLUÊNCIA

A utilização da co-digestão anaeróbia no tratamento de diferentes resíduos pode promover vantagens e otimizar o desempenho na produção de biogás. Cada resíduo agrega benefícios com suas próprias características, dentre elas destacam-se: pH, teor de sólidos totais e relação C:N, e quando esses resíduos são unidos em proporções adequadas na digestão anaeróbia podem proporcionar um incremento na produção de biogás. Além disso, durante o processo de digestão anaeróbia devem ser observados e acompanhados os inibidores da atividade metabólica das bactérias responsáveis pela produção de CH₄ (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; HUNTER; BLANCO; BORRION, 2021).

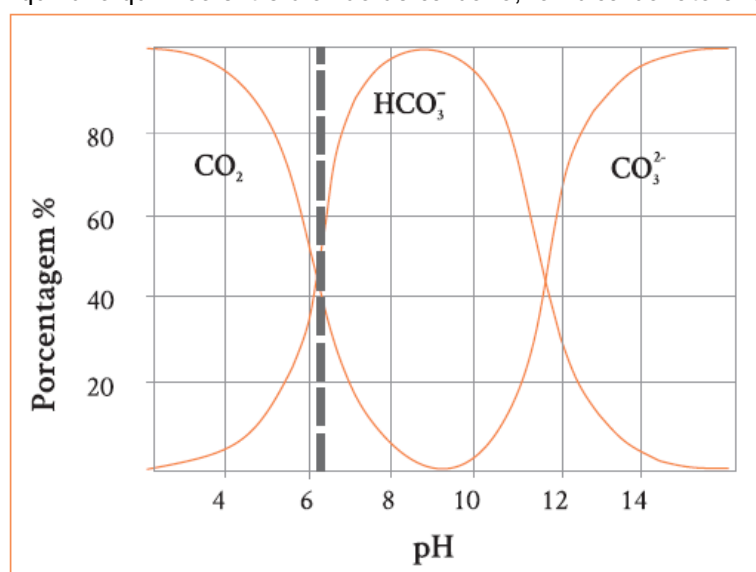
A co-digestão de dejetos bovino e bagaço de cana-de-açúcar torna possível um equilíbrio de parâmetros e promove a conversão de resíduos orgânicos em bioenergia, gerando biogás e biofertilizante rico em nutrientes. Além disso, eleva a capacidade de tamponamento do sistema, promove a diluição de potenciais compostos tóxicos, excesso de nutrientes, número de bactérias e reduz a inibição da amônia livre. Destaca-se ainda que a aplicação de pré-tratamento do resíduo rico em materiais lignocelulósicos pode favorecer e otimizar o processo de co-digestão (NESHAT et al., 2017; SUN et al., 2015).

2.5.1 pH

Sistemas de DA podem trabalhar em uma grande faixa de pH, valores entre 6,7 e 7,5 são considerados ótimos para as bactérias arqueas metanogênicas, já em

situações com pH menor que 6, ocorre aumento da concentração de ácidos graxos voláteis, essa situação causa inibição da produção de metano, eleva a quantidade de CO_2 que permanece dissolvido, formando ácido carbônico e causando a acidificação do meio reacional após o fim da capacidade de tamponamento do sistema. Desta maneira, justifica-se a necessidade de acompanhamento tanto do valor de pH (Figura 4), quanto da alcalinidade do sistema para determinar a prevalência de CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Figura 4 – Equilíbrio químico entre dióxido de carbono, íon bicarbonato e íon carbonato



Fonte: (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

O ajuste do pH por meio da utilização de inoculação inicial do processo de digestão anaeróbia facilita a etapa de hidrólise de forma que apresenta menor ocorrência de ácidos graxos de cadeia longa para serem metabolizados, e pode promover melhoria no rendimento de produção de biogás por meio da facilitação da atividade metabólica do sistema de digestão anaeróbia (LOGAN et al., 2021).

2.5.2 Teor de Sólidos

O teor de sólidos totais (ST) pode definir o sistema de DA como: úmidos ($\leq 10\%$ ST), semissecos ($10 - 20\%$ ST) e secos ($\geq 20\%$ ST). Digestores que utilizam alto teor de sólidos apresentam vantagem por serem reduzidos, embora muitos problemas ocorram devido ao possível acúmulo de sólidos no sistema. O teor de ST entre 10 e 25% podem apresentar redução da taxa de hidrólise e em situação de ST maiores

que 30% podem ocorrer dificuldades relacionadas à transferência de massa de gás e mistura dos substratos, assim indicando que concentrações menores que 10% de ST são mais benéficas (ABBASSI-GUENDOUZ et al., 2012). Para haver um acréscimo na produção de biogás pode ser utilizado um sistema que proporcione a mistura do sistema, mantendo a massa digerida mais homogênea. Com a presença de sistema de agitação, possibilitou-se a adoção de teor de ST entre 10 e 15%, apresentando acréscimos de 10 a 30% na produção de biogás (KARIM et al., 2005).

2.5.3 Relação C/N

A relação C:N também é um importante parâmetro, utilizada inicialmente para auxiliar na definição da proporção de substratos utilizados na DA. Destaca-se que o dejetivo bovino apresenta alto teor de nitrogênio (principalmente ureia, ácido úrico e proteínas), indicando baixa relação C:N e risco de inibição devido a possível presença de excesso de amônia no substrato, como consequência pode haver acúmulo de AGVs no sistema, além disso, pode aumentar a capacidade de tamponamento e tornar o sistema em estável, mas com baixa produção de biogás (ZHENG et al., 2021).

Para situações em que um dos substratos tem altos níveis de nitrogênio, pode-se optar pela co-digestão com substratos ricos em carbono, propiciando um equilíbrio e ajuste da relação C:N do sistema. Como o bagaço de cana-de-açúcar apresenta essa característica em relação ao seu teor de carbono e é um resíduo agrícola gerado em grandes quantidades pode ser associado ao dejetivo bovino para produção de biogás e tratamento dos resíduos, nos tratamentos utilizando a associação de dejetivo bovino com beterraba, grama e palha, o aumento da produção volumétrica de metano foi de 65%, 58% e 16%, respectivamente. Bons desempenhos para produção de biogás foram obtidos a partir de sistema que apresentaram relação C:N entre 25 e 30. (NING et al., 2019; ZHENG et al., 2021).

2.5.4 Temperatura

A temperatura tem importante função para que se tenha eficiência no processo de digestão anaeróbia, ela influencia na atividade enzimática das bactérias presentes no meio, conseqüentemente, interfere na taxa de produção de metano, geração de biogás e na qualidade do digestato gerado. A digestão anaeróbia apresenta melhores

resultados quando substratos são mantidos em temperatura mesofílica (30-40 °C) visando a geração de biogás e melhor desempenho das bactérias metanogênicas, inclusive essa faixa de temperatura possibilita menor inibição devido a presença de amônia acumulada. Esse parâmetro deve se manter constante e com poucas variações, pois foi verificado que variações maiores que 1 °C d⁻¹ podem acarretar a falha do processo, dessa maneira recomenda-se que as variações de temperatura não excedam 0,6 °C d⁻¹ (APPELS et al., 2011; GALLERT; BAUER; WINTER, 1998; GALLERT; WINTER, 1997; SÁNCHEZ et al., 2001; ZHANG et al., 2014).

2.5.5 Alcalinidade

A alcalinidade do processo de digestão anaeróbia representa a capacidade de tamponamento do meio quanto ao controle de ácidos gerados, ela é formada principalmente a partir de bicarbonatos, estes são consumidos pela reação com os ácidos presentes, promovendo neutralização e resultando em um menor impacto e possibilitando um melhor controle do processo de digestão anaeróbia em reatores. A baixa alcalinidade propicia a facilitação da acidificação do meio, já o excesso faz com o que o pH seja elevado, promovendo a elevação da concentração de amônia livre e reduz a atividade metabólica das bactérias metanogênicas. Para acompanhamento desse parâmetro pode-se utilizar a alcalinidade total e a relação entre alcalinidade intermediária (AI) e parcial (AP), onde a primeira referente aos bicarbonatos e a segunda aos ácidos voláteis. A faixa ótima de AI/AP se apresenta entre 0,3 e 0,4, valores abaixo de 0,3 indicam subcarga, já valores acima de 0,4 identificam sobrecarga de alcalinidade no processo (GERARDI, 2003; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019; MÉZES; TAMAS; BORBELY, 2011).

2.5.6 Amônia

A amônia é um composto formado a partir da biodegradação de materiais rico em proteínas e nitrogênio, se apresentando por meio do equilíbrio entre íon amônio (NH₄⁺) e amônia livre (NH₃), estes que apresentam diferentes concentrações de acordo com o pH e temperatura. A concentração de amônia livre presente na digestão anaeróbia tem grande importância para promoção do equilíbrio dos parâmetros, como é vista na relação C/N, além disso, destaca-se que a concentração em excesso de

amônia livre oferece grande toxicidade e prejudica o desempenho da produção de biogás por meio da inibição do processo executado pelas bactérias metanogênicas. Esse processo de inibição pode ser evitado a partir da aclimatação adequada dos substratos que forem aplicados à digestão anaeróbia (DA SILVA et al., 2015; DE PRÁ et al., 2012; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019; ZHANG et al., 2014).

2.5.7 Ácidos Graxos Voláteis

Os ácidos graxos voláteis (AGVs) são formados na etapa de fermentação acidogênese e acetogênese, alguns deles são: o ácido fórmico, acético, propiônico, butírico, isobutírico. Estes ácidos são utilizados posteriormente na ação das bactérias arqueas metanogênicas para a produção de biogás na fase metanogênica (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). A concentração de AGVs é determinante para o processo de digestão anaeróbia, o excesso dela causa desequilíbrio no processo metabólico, além disso, promove o consumo da alcalinidade e posterior alteração no pH do sistema, fatores estes que podem iniciar um processo de acidificação, tornando o ambiente inapropriado para os microrganismos metanogênicos (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; GERARDI, 2003).

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Câmpus Medianeira.

3.1 SUBSTRATOS E INÓCULO

3.1.1 Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi coletado em uma unidade produtora de caldo de cana-de-açúcar no município de Medianeira-PR (Figura 5).

Figura 5 – Localização do município de Medianeira-PR



Fonte: (DATAPÉDIA, 2020).

Após a coleta, o bagaço foi seco em temperatura ambiente ($\pm 29\text{ }^{\circ}\text{C}$) por três dias consecutivos em área descoberta e seco em estufa com circulação forçada de ar à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por quatro horas. Após a secagem, o bagaço foi triturado até dimensão média de 1 cm e armazenado em sacos plásticos hermeticamente fechados em temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fotografia 1).

Fotografia 1 – Bagaço de cana-de-açúcar: (a) exposto a temperatura ambiente em área externa; (b) após trituração; (c) armazenagem



Fonte: Autoria Própria (2020).

3.1.2 Dejeto Bovino

O dejeto bovino (DB) foi coletado em uma propriedade rural com criação gado confinado no município de Serranópolis do Iguaçu-PR. Foram coletados aproximadamente 60 L de dejeto líquido armazenado em caixa de passagem, que recebe as dejeções, a água de higienização das baias e água pluvial e 4 kg de DB fresco contido nas baias. O DB utilizado como substrato consistiu em uma mistura de 93,85% do dejeto líquido e 6,15% do dejeto fresco (m/m) para atingir teor de ST de aproximadamente 2,0% e misturados em bombona de 50 L e novamente armazenados em galões de 5 L em temperatura $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A mistura das duas frações de dejetos foi necessária visto que o elevado teor de água de higienização e de precipitação na esterqueira resultou em um tipo de dejeto com menores teores de sólidos que o padrão/médio. A mistura com dejeto fresco visou aumentar o teor de sólidos e, assim, proporcionar dados de produção de biogás mais representativo e condizentes com a caracterização dos dejetos gerados na região.

3.1.3 Inóculo

O inóculo foi coletado no Centro Internacional de Energias Renováveis – Cibiogás preparado a partir de uma mistura na proporção de 1:1 (v/v) de dois tipos de digestatos provenientes de reatores anaeróbios em escala real que recebem DB e dejeto suíno, e mantido em temperatura mesofílica de $37\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ em reator de 100 L e agitação de 60 RPM. Foram coletados aproximadamente 10 L do inóculo,

armazenados em galões de 5 L em temperatura de 37 °C para a desgaseificação por 5 dias até a partida dos reatores.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O pré-tratamento foi realizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5% (g/mL). Para a produção do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado (BCAP) adicionou-se 120 g de BCA triturado na solução de NaOH, permanecendo em contato por 24 horas em béquer de vidro com volume de 2 litros coberto. O BCAP foi lavado com água corrente em peneira de granulometria de 80 *mesh* (0,177 mm) por, no mínimo, 7 vezes em água corrente até que apresentasse pH equivalente ao da água de lavagem (pH 8,50), garantindo assim a neutralidade de pH e remoção da solução de NaOH. Em seguida, foi realizada a secagem do BCAP em estufa com circulação de ar forçada a 50°C durante 48 horas, sendo armazenado em embalagem plástica hermeticamente fechada em temperatura de 3 °C (Fotografia 2). O procedimento foi repetido nas mesmas condições até que obtivesse a massa de BCAP suficiente para alimentação do reator durante todo o seu período operacional.

Fotografia 2 – Bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado: (a) triturado, (b) após pré-tratamento e seca; (c) armazenagem



Fonte: Autoria Própria (2020).

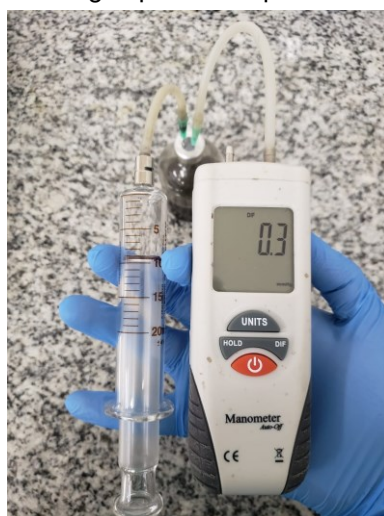
3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Potencial Bioquímico de Metano

Para determinação do potencial metanogênico, foram realizados testes em batelada em frascos de vidro de 125 mL com relação inóculo/substrato de 2/1. Foram incubadas em triplicata as amostras de inóculo, DB, BCA, BCAP, celulose microcristalina (controle). Para remoção do oxigênio presente nos frascos, foi recirculado gás nitrogênio (N₂) para que obtenção de ambiente exclusivamente anaeróbio para início da atividade biológica. Em seguida, os frascos foram lacrados e mantidos em estufa incubadora em temperatura de 37±1 °C.

Para determinação da produção de biogás, foi realizada leitura por meio de deslocamento do biogás em seringa de vidro de 20 e 100 mL de maneira que a pressão interna do frasco fosse igual a pressão atmosférica, verificada por meio de manômetro (Fotografia 3), sendo os volumes deslocados seguidamente normalizados conforme condições padrões de temperatura e pressão. As leituras foram realizadas diariamente nos primeiros 10 dias, a cada 2 dias entre o 10° e o 20° dia e posteriormente a cada 3 dias até que a produção de biogás representasse menos de 1% do total acumulado.

Fotografia 3 – Medição de biogás produzido por meio de seringa e manômetro



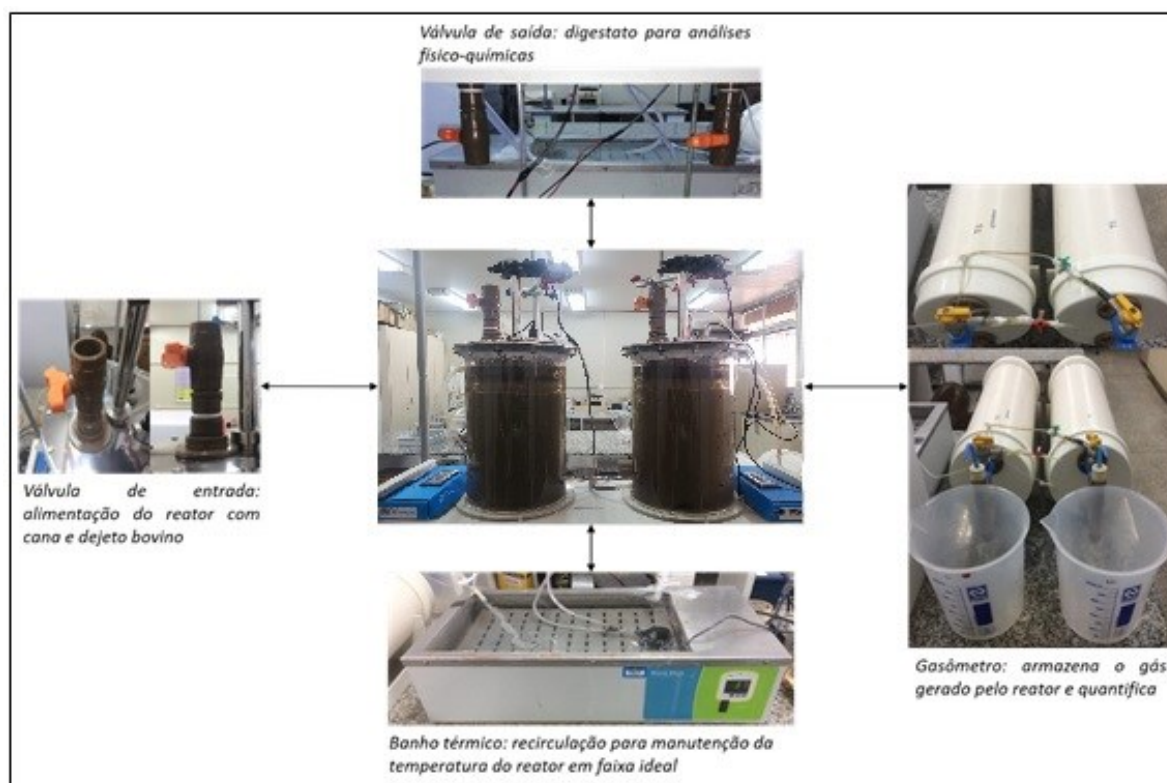
Fonte: Aatoria Própria (2021).

O teor de metano no biogás foi determinado por cromatografia gasosa (ASTM, 2014) em cromatógrafo (Perkin Elmer – Clarus 680) com Detector de Condutividade Térmica (TCD), coluna empacotada Plot Q, com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm. Gás hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 30 mL min⁻¹. A rampa de temperatura do forno foi programada para aumentar de 32 a 200 °C com taxa de 10 °C min⁻¹ e tempo de espera final de 2 minutos.

3.3.2 Reator de Mistura Completa em Regime Semi-Contínuo

A digestão anaeróbia em regime semi-contínuo foi realizada em reator de acrílico com volume total de 6 litros e volume operacional de 5 litros, composto por camada externa de recirculação de água previamente aquecida em banho térmico à 37 °C. A agitação é realizada por movimentação de motor elétrico acoplado a eixo com pás de mistura interna do reator com velocidade de 90 RPM durante 5 minutos a cada 20 minutos de operação. A alimentação é realizada com a adição de substratos para o sistema, ocorrendo na parte superior da tampa do reator, através de um tubo de PVC (1”), contendo uma válvula para controle da entrada e saída que percorre o reator com um distanciamento do fundo. A remoção do material digerido foi realizada a partir da purga na parte inferior do reator através de um tubo de PVC contendo válvula para controle da entrada e saída (Fotografia 4).

Fotografia 4 – Esquema dos equipamentos e estruturas utilizadas em laboratório



Fonte: Autoria Própria (2021).

O controle da produção de biogás foi definido em três fases, variando o tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de operação e a carga orgânica volumétrica (COV). A partida dos reatores foi realizada com 5 L de inóculo (Quadro 1).

Quadro 1 – Fases definidas para controle da produção de biogás

Reator	Fase	Dejeto Bovino (g)	Bagaço de cana-de-açúcar bruto (g)	Bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado (g)	COV (g SV L _{reator} ⁻¹ d ⁻¹)	Tempo de retenção hidráulico (dia)	Operação (dia)
Reator 1	1	125	0,0	0,0	0,40	20	21
	2	198	2,0		1,00	40	43
	3	198	7,5		2,00		19
Reator 2	1	125	0,0	0,0	0,40	20	21
	2	198		2,0	1,00	40	43
	3	198		7,5	2,00		19

Fonte: Autoria Própria (2020).

3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas feitas para caracterização inicial e monitoramento durante a pesquisa (Quadro 2).

Quadro 2 – Parâmetros de caracterização inicial e de monitoramento

Análise	Frequência	Método Analítico	Referência
pH	Duas vezes por semana	4500 H ⁺	(APHA, 2005)
Alcalinidade total, parcial e intermediária		Potenciométrico	(RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986)
Ácidos graxos voláteis	Semanal	HPLC	(PENTEADO, 2012)
Teor de metano		Cromatografia Gasosa	(ASTM, 2014)
Sólidos Totais e Voláteis		2540 G	(APHA, 2005)
Amônia		Destilação de Nitrogênio	Adaptado de (MALAVOLTA, 1989)
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	Caracterização Inicial	Micro-Kjeldahl	(MALAVOLTA, 1989)

Fonte: Aatoria Própria (2020).

3.4.1 Descrição dos Métodos

Para a partida do reator foi feita a caracterização inicial do material proposto para a co-digestão anaeróbia, a partir das análises de sólidos totais e voláteis, pH, alcalinidade e NTK do DB e bagaço de cana bruto. Com a inicialização do sistema foram realizadas essas análises continuamente para monitoramento:

- Sólidos Totais e Voláteis

Para obtenção de informações e cálculo da quantidade de sólidos totais (Equação 1) e voláteis (Equação 2) do digestato, inicialmente prepararam-se cadinhos vazios utilizando a mufla, retirando a umidade, durante período de uma hora e trinta minutos à 550 °C, em seguida, foram transferidos para dessecador até atingir

temperatura ambiente, para medição de sua massa (P_0) em balança analítica. Após, foi adicionado nos cadinhos de 5 a 10 g de amostra de digestato (P_1) e colocado em estufa com circulação forçada de ar por período entre 8 e 12 horas em temperatura de 105 °C. Ao final sendo transferido novamente para dessecador até temperatura constante, obtendo a massa e registro de amostra seca (P_2). Por fim, colocou-se os cadinhos na mufla desligada e deixou por duas horas e trinta minutos à 550 °C. Novamente transferiu-se para o dessecador e foram obtidas as massas referentes à amostra calcinada (P_3).

$$ST = \frac{P_2 - P_0}{P_1} \cdot 100 \quad (1)$$

$$SV_{bs} = 100 - \left[\left(\frac{P_3 - P_0}{P_2 - P_0} \right) \cdot 100 \right] \quad (2)$$

Onde:

ST = Sólidos totais (%);

SV_{bs} = Sólidos voláteis em base seca (%);

P₀ = Massa do cadinho calcinado vazio (g);

P₁ = Massa da amostra (g);

P₂ = Massa do cadinho somado a amostra seca (g);

P₃ = Massa do cadinho somado a amostra calcinada (g).

- Quantificação do volume de biogás gerado

Para determinação do volume de biogás produzido pelos reatores, foi adotado o método de deslocamento de líquido, sendo utilizados dois gasômetros de policloreto de vinila (PVC) preenchidos com 10 L solução líquida ácida de pH 3 e volume total de 20 L cada. O biogás produzido no interior do reator se deslocou por mangueiras plásticas até o gasômetro, de modo que a pressão exercida para sua entrada e preenchimento do volume útil causou o deslocamento da solução ácida para béquer coletor, sendo posteriormente quantificados por meio de proveta diariamente.

- pH

Para determinação do valor de pH, a amostra foi centrifugada em centrífuga (ITR/Simplex II) durante 20 minutos com agitação de 1.100 RPM para decantação dos sólidos presentes na amostra, em seguida, utilizou-se pHmetro (Hanna/pH21) e obteve-se o valor de pH.

- Relação AI/AP, alcalinidade intermediária, parcial e total

Para determinação da alcalinidade total e relação AI/AP, inicialmente, a amostra foi centrifugada em centrífuga durante 20 minutos com agitação de 1.100 RPM para decantação dos sólidos presentes na amostra. Em seguida, mediu-se o valor de pH. Para determinar a alcalinidade total e relação AI/AP, foi titulado uma solução de H₂SO₄ 0,1 M até que atingisse pH 5,75 (alcalinidade parcial) e depois atingir pH 4,30 (alcalinidade intermediária), sendo registrados os volumes titulados. A alcalinidade total é obtida por meio da soma da fração de alcalinidade intermediária e parcial.

$$AP = M \cdot V_{pH5,75} \cdot \frac{100.000}{D} \quad (3)$$

Onde:

AP = Alcalinidade parcial (mg CaCO₃ L⁻¹);

M = Concentração de solução de ácido sulfúrico (mol L⁻¹);

D = Volume de amostra (mL);

V_{pH5,75} = Volume de titulante gasto até pH 5,75 (mL);

100.000 = Coeficiente de ajuste da unidade de medida.

$$AI = M \cdot (V_{pH4,30} - V_{pH5,75}) \cdot \frac{100.000}{D} \quad (4)$$

Onde:

AI = Alcalinidade intermediária (mg CaCO₃ L⁻¹);

M = Concentração de solução de ácido sulfúrico (mol L^{-1});

D = Volume de amostra (mL);

$V_{pH5,75}$ = Volume de titulante gasto até pH 5,75 (mL);

$V_{pH4,30}$ = Volume de titulante gasto até pH 4,30 (mL);

100.000 = Coeficiente de ajuste da unidade de medida.

- Cromatografia Gasosa

Por meio da cromatografia gasosa foram obtidos dados para cálculo de teor de metano seco. Para isso, coletou-se o biogás presente dentro do reator por meio de acesso em conexão com formato “T” entre saída de biogás do reator e gasômetro com utilização de seringa GASTIGHT®, retirando a quantidade de 250 μL para inserção e análise no cromatógrafo gasoso. Foram obtidos cromatogramas com as áreas do espectro específicas de gás carbônico (CO_2) e gás metano (CH_4), sendo esses valores posteriormente comparados às áreas obtidas pela análise do cromatograma referente ao biogás padrão (gás com concentrações dos componentes bem definidas), obtendo a concentração do teor de metano seco.

- Amônia

Para obtenção do teor de amônia livre, em destilador de nitrogênio (SOLAB/SL-74) realizou-se a destilação de ± 10 g de amostra em tubo Kjeldahl adicionada de 15 mL de solução de hidróxido de sódio 40% (NaOH), a solução destilada foi coletada em balão de Erlenmeyer de volume de 250 mL, contendo 15 mL de solução de ácido bórico 4% (m/v) e 4 gotas de indicador misto (0,132 g de vermelho de metila e 0,06 g de verde de bromocresol diluídos em 200 mL de solução de álcool etílico 70% (v/v)), até que atingisse o volume de 75 mL. Em seguida, foi titulado com solução de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} (HCl) e normalidade 0,1 N até atingir ponto de viragem do indicador (cor de tom róseo-avermelhado). Com o volume e normalidade da solução de HCl utilizado na titulação, fator de correção e massa de amostra obteve-se o teor de nitrogênio total contido na amostra (Equação 5).

$$N (\%) = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot f \cdot 0,014 \cdot 100}{m} \quad (5)$$

Onde:

N = porcentagem de amostra pesada (%);

V_a = volume de solução de ácido gasto na titulação da amostra (mL);

V_b = volume de solução de ácido gasto na titulação do branco (mL);

N = normalidade teórica da solução de ácido (N);

f = fator de correção da solução de ácido;

m = massa da amostra (g).

Para determinação da concentração de amônia livre presente nas amostras analisadas foi utilizada a Equação 6 (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

$$AL = \frac{17}{14} \frac{(N) \cdot 10^{pH}}{e^{[6344/(273+T)]+10^{-pH}}} \quad (6)$$

Onde:

AL = concentração de amônia livre (mg L⁻¹);

pH = valor de pH da amostra;

T = temperatura ambiente (°C);

N = total de amônia como nitrogênio (mg L⁻¹).

- Ácidos Graxos Voláteis

A determinação dos ácidos graxos voláteis (AGV) foi realizada para a obtenção da concentração dos ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) equipada com coluna BioRad Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm) com fluxo de 0,60 mL/minuto de solução de ácido sulfúrico 0,05 M como fase móvel e detector ultravioleta (Fotografia 5).

Fotografia 5 – Equipamento HPLC para determinação de AGV



Fonte: Autoria Própria (2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO

O inóculo utilizado para a partida dos reatores apresentou teor de ST de 3,72% e SV em base seca de 71,18%, sendo considerado adequado para a partida, uma vez que possui teor de SV > 50%. Além disso, o pH do inóculo de 8,13 indica a baixa presença de ácidos orgânicos capazes de serem convertidos em biogás, contribuindo para a caracterização de um inóculo adequado para partir os reatores. A AT foi superior a 5 g CaCO₃ L⁻¹ e a relação Al:AP estava abaixo de 0,30, indicando uma alta concentração de alcalinidade para sustentação do sistema e que Al representa menos de 30% da AP.

O DB apresentou teor de ST de 2,04% e SV em base seca de 81,12%, a relação C/N foi de 16 e o pH do resíduo foi de 7,25. A AT apresentou valor de 1,53 g CaCO₃ L⁻¹ e a relação Al:AP foi de 1,00. Outros autores encontraram os seguintes valores para a caracterização de DB: ST de 16,91%, SV de 10,25%, pH de 8,16, relação C/N de 25 (KAFLE; CHEN, 2016), 6,1% de ST e 4,61% de SV (ACOSTA et al., 2021), 60,60% e 64,58% de SV em base seca para gado de leite e gado de corte, respectivamente (SHEN et al., 2015).

Os teores de ST de BCA e BCAP foram de 91,76% e 93,53%, respectivamente, sendo similares entre si, fato este ocorrido devido ao processo de secagem de ambos os substratos. Além disso, os teores de ST foram superiores ao do DB, justificando assim a mistura dos resíduos para a geração de biogás. Os teores de SV em base seca foram de 99,10% e 98,60% para o BCA e BCAP, respectivamente. AS relações C/N do BCA e BCAP apresentaram valores de 229,40 e 228,24, respectivamente, ou seja, maiores quando comparados ao DB, devido à baixa composição de nitrogênio em resíduos vegetais e elevada composição de carbono, composta basicamente por materiais lignocelulósicos. Outras pesquisas utilizando bagaço de cana-de-açúcar obtiveram valores para sua caracterização, 25,9% de lignina, 55,7% de holocelulose e 86,0% de SV (PROTÁSIO et al., 2013), 77,28% de SV para palha de cana-de-açúcar (CAMARGO et al., 2020).

A descrição da caracterização dos substratos e do inóculo são apresentadas na Tabela 1. Devido a estas características, recomenda-se a co-digestão para equilibrar os parâmetros ótimos para o processo.

Tabela 1 – Caracterização dos substratos e do inóculo

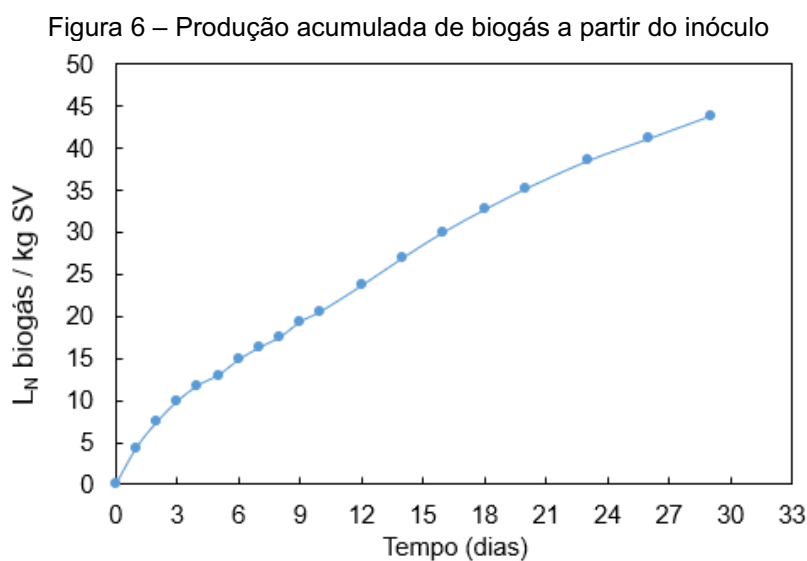
Substrato	ST (%)	SV (%)	COT (mg L ⁻¹)	NTK (%ST)	C/N	pH	AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	Al:AP
Inóculo	3,72±0,01	2,65±0,01	39,54±0,01	N.D.	N.D.	8,13±0,01	11,08±0,01	0,11±0,01
BCA	91,76±0,18	90,93±0,11	55,06±0,01	0,24±0,01	229	N.D.	N.D.	N.D.
BCAP	93,52±0,41	92,21±0,41	54,78±0,01	0,24±0,01	228	N.D.	N.D.	N.D.
DB	2,04±0,06	1,65±0,04	45,07±0,01	2,85±0,04	16	7,25±0,01	1,53±0,01	1,00±0,01

Legenda: ST = Sólidos totais; SV = Sólidos voláteis; NTK = Nitrogênio total Kjeldahl; AT = Alcalinidade total; Al:AP = Relação alcalinidade intermediária/parcial; COT = Carbono orgânico total; C/N = Relação carbono/nitrogênio; N.D. = Não determinado.

Fonte: Aatoria Própria (2020).

4.2 POTENCIAL DE BIOGÁS DOS SUBSTRATOS E DO INÓCULO EM BATELADA

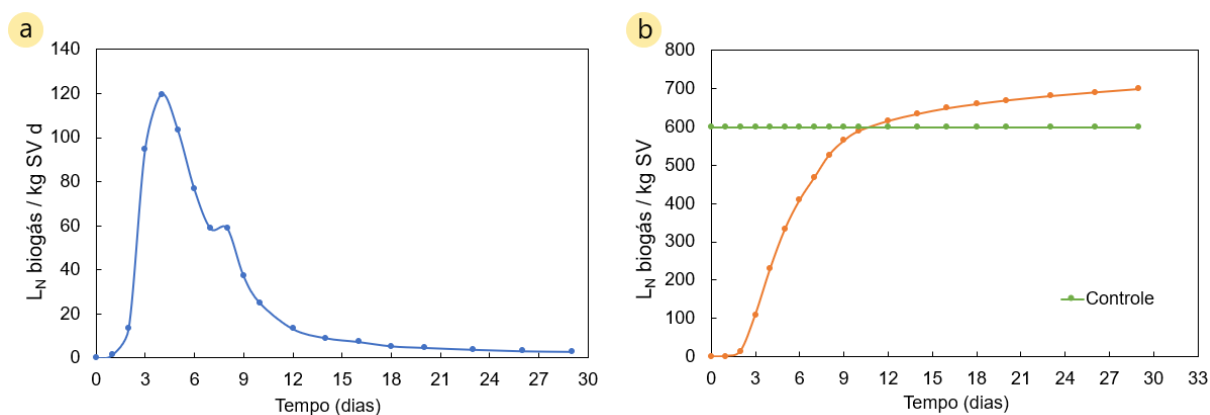
O inóculo analisado apresentou características adequadas, tendo sua produção acumulada crescente, indicando assim a não presença de materiais de fácil degradação. A produção de biogás a partir do inóculo foi de 44 L_N biogás kg SV⁻¹ (Figura 6).



Fonte: Aatoria Própria (2021).

A celulose microcristalina apresentou crescimento da produção de biogás, representando uma degradação acelerada após o 3º dia (Figura 7a), destacando que no 12º dia a produção superou a faixa mínima determinada como controle de 600 L kg⁻¹ de SV (ANGELIDAKI et al., 2009), tendendo à estabilização a partir do 14º dia (Figura 7b).

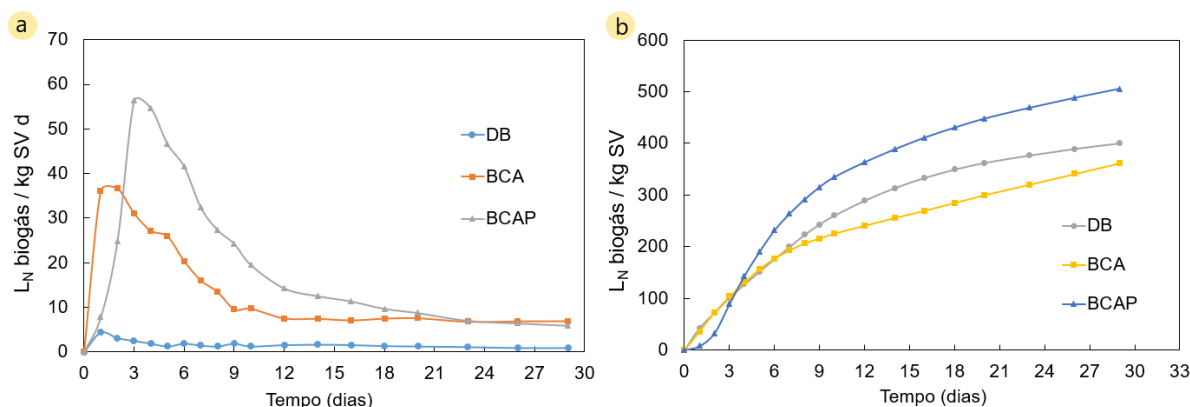
Figura 7 – Produção de biogás a partir de celulose microcristalina: (a) diária; (b) acumulada



Fonte: Autoria Própria (2021).

Os volumes de metano gerados a partir do DB, BCA e BCAP foram de aproximadamente 5,86, 9,44 e 13,63 L CH₄ kg SV⁻¹ ao final do período de teste de potencial de biogás, respectivamente. O DB apresentou pico de produção de biogás no dia 1, anterior aos outros substratos, devido a sua relação C/N menor e maior biodegradabilidade, Kafle e Chen (2016) encontraram pico de produção diária em DB no dia 5 e produção acumulada de 295 LN biogás kg SV⁻¹. O BCA apresentou 2 dias de pico com produção de aproximadamente 37 LN biogás kg SV⁻¹, devido a sua composição a partir de materiais de menor biodegradabilidade. Enquanto o BCAP apresentou pico posterior, no 3º dia, produzindo aproximadamente 56 LN biogás kg SV⁻¹, que embora ocorreu em período posterior ao pico do BCA, representou uma produção 51% superior em função da aplicação de pré-tratamento com NaOH que torna o material mais disponível para as bactérias executarem a degradação deste substrato (Figura 8).

Figura 8 – Produção de biogás a partir dos substratos: (a) diária; (b) acumulada



Legenda: DB = Dejeito bovino; BCA = Bagaço de cana-de-açúcar sem pré-tratamento; BCAP = Bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado.

Fonte: Autoria Própria (2021).

4.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA EM REGIME CONTÍNUO

4.3.1 Produção de Biogás

A produtividade média de biogás do reator 1 nas fases 1, 2 e 3 foi de 0,17, 0,45 e 0,75 $L_{\text{biogás}} L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, respectivamente. Observando um crescimento da produtividade ao decorrer das fases. O volume médio de CH_4 gerado pelo reator 1 nas fases 1, 2 e 3 foi de 226, 245 e 198 $L CH_4 kg SV^{-1}$, respectivamente (Tabela 2).

Já o reator 2 apresentou valores médios de produtividade de biogás nas fases 1, 2 e 3 de 0,18, 0,49 e 0,64 $L_{\text{biogás}} L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, respectivamente. O volume médio de CH_4 gerado pelo reator 2 nas fases 1, 2 e 3 foi de 284, 266 e 173 $L CH_4 kg SV^{-1}$, respectivamente (Tabela 2). O reator 2 apresentou variações de +5,88%, +8,89% e -14,67% de produtividade de biogás e de +25,66%, +8,57% e -12,63% de volume CH_4 gerado para as fases 1, 2 e 3, respectivamente, quando comparados ao reator 1, observando assim que durante as fases 1 e 2 houve melhor desempenho do reator 2, indicando que a utilização de BCAP até a COV de 1,00 $g SV L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, já durante a fase 3, que apresentou COV de 2,00 $g SV L_{\text{reator}}^{-1} d^{-1}$, o reator 2 apresentou menor desempenho (Figura 9).

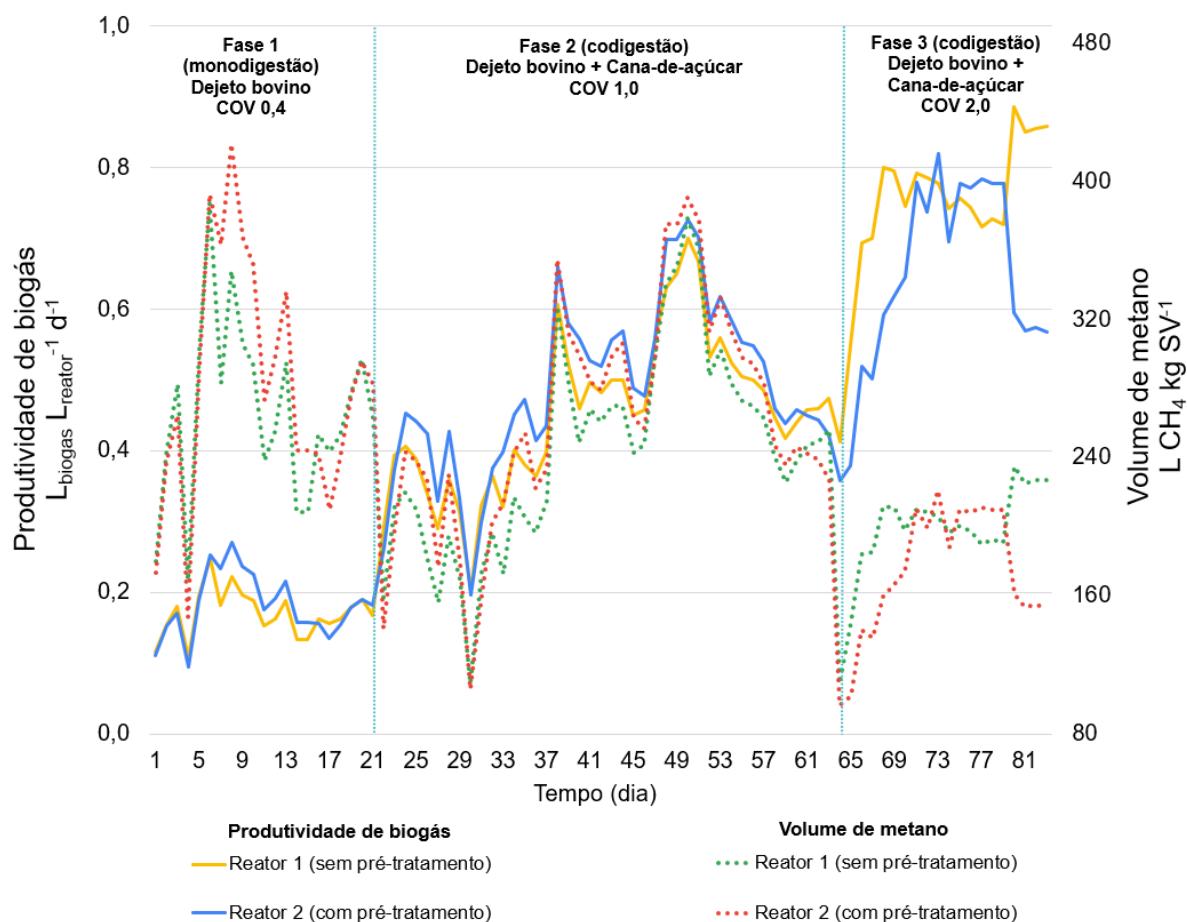
Tabela 2 – Produtividade média de biogás e volume médio de metano

Fase	COV (g SV L _{reator} ⁻¹ d ⁻¹)	TRH (dias)	Produtividade de biogás (L _{biogás} L _{reator} ⁻¹ d ⁻¹)		Volume de metano (L CH ₄ kg SV ⁻¹)	
			Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2
1	0,40	20	0,17±0,03	0,18±0,04	226±52	284±70
2	1,00	40	0,45±0,12	0,49±0,13	245±62	266±68
3	2,00	40	0,75±0,11	0,64±0,14	198±29	173±37

Fonte: Autoria Própria (2021).

Observou-se que quanto maior a COV de alimentação dos reatores, maior foram os valores de produtividade de biogás obtidos, embora destaque-se que este crescimento não refletiu em termos de volume de metano gerado em relação ao SV adicionados. Durante as fases 1 e 2, mais especificamente até o dia 50, houve crescimento semelhante entre produtividade de biogás e volume de metano gerado. Após, foi notada queda em ambos os parâmetros até o início da fase 3, esta que apresentou crescimento da produtividade e queda no volume de metano gerado, indicando que a COV de 1,00 g SV L_{reator}⁻¹ d⁻¹ aplicada durante a fase 2 de operação dos reatores, embora não apresentou a maior produtividade, se mostra mais adequada devido a apresentar uma maior taxa de conversão de SV em metano (Figura 9).

Figura 9 – Produtividade de biogás e volume de metano durante a operação dos reatores

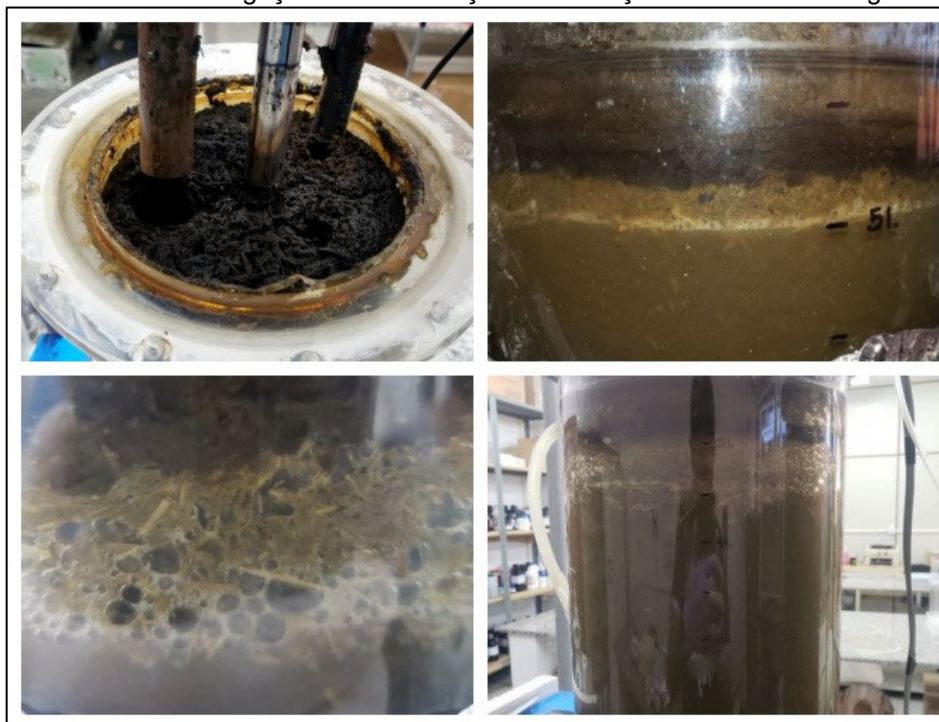


Legenda: COV em g SV L_{reator}⁻¹ d⁻¹.

Fonte: Autoria Própria (2021).

Além disso, destaca-se que a operação de ambos os reatores foi interrompida no 83º dia, após a apresentação de problemas operacionais, havendo obstrução total das mangueiras de saída de biogás devido ao excesso de bagaço flotado na parte superior do reator, causando acúmulo excessivo e formação de camada espessa de bagaço que impediu a passagem do biogás, de maneira que as bolhas de biogás ficaram retidas no meio (Fotografia 6). Dessa forma, tanto BCA, quanto BCAP tiveram menor TRH, ou seja, os substratos não estiveram disponíveis adequadamente para degradação das bactérias, tornando o processo de digestão anaeróbia incompleto e justificando a queda observada do volume de CH₄ dos reatores na fase 3.

Fotografia 6 – Acúmulo de bagaço de cana-de-açúcar e retenção de bolhas de biogás nos reatores



Fonte: Autoria Própria (2021).

As concentrações médias de CH₄ observadas durante as fases 1, 2 e 3 de operação do reator 1 foram de 64,11%, 54,59% e 53,26%, respectivamente. Já o reator 2 apresentou concentrações médias de 63,83%, 54,32% e 54,20% de CH₄ nas fases 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 3). Por meio destes valores de concentrações de CH₄ é notado que ambos os reatores obtiveram desempenho similar quando comparados baseados neste parâmetro (Figura 10).

Tabela 3 – Concentração médias de CH₄ no biogás

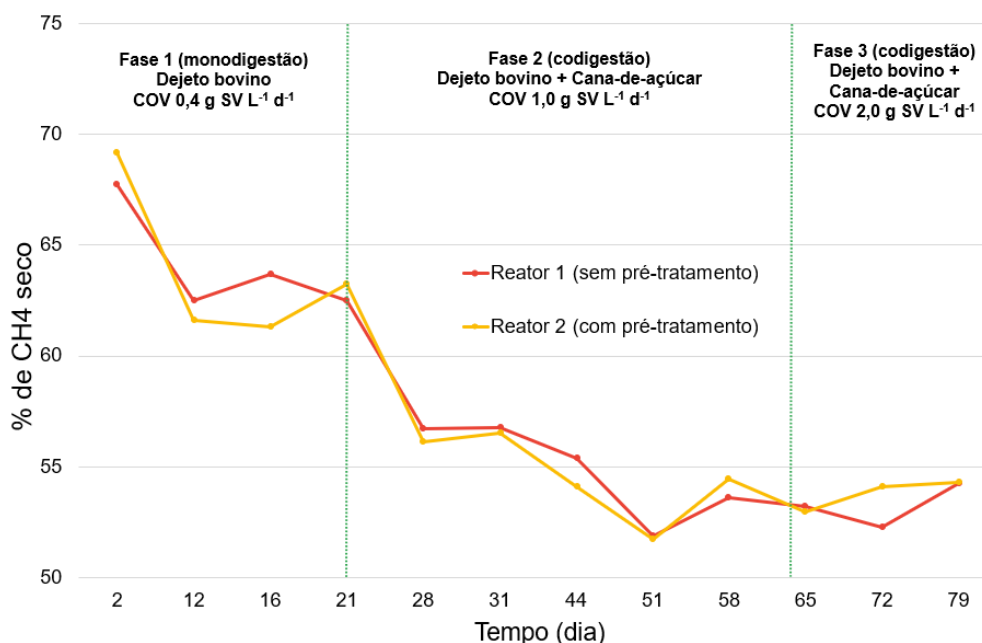
Fase	Reator 1	Reator 2
	Metano seco (%)	
1	64,11±2,48	63,83±3,66
2	54,59±1,99	54,32±1,82
3	53,26±1,41	54,20±0,14

Fonte: Autoria Própria (2021).

Observou-se que a partir do início da fase 2, ocorreu uma maior queda na concentração de metano seco gerado pelo sistema, indicando uma redução da

atividade das bactérias metanogênicas e aumento da concentração de CO₂ proveniente da fase fermentativa durante a etapa de acidogênese da digestão anaeróbia.

Figura 10 – Concentração de metano ao longo do experimento



Fonte: Autoria Própria (2021).

4.3.2 Estabilidade do Sistema

O reator 1 apresentou valores médios de pH de 7,99, 7,66 e 7,49, nas fases 1, 2 e 3, respectivamente. A relação Al:AP média foi de 0,18, 0,21 e 0,23. A AT média foi de 6,36, 2,38 e 1,27 g CaCO₃ L⁻¹. Já o reator 2 apresentou nas fases 1, 2 e 3, pH médio de 7,99, 7,63 e 7,50; relação Al:AP média de 0,18, 0,20 e 0,23; e AT média de 6,06, 2,37 e 1,34 g CaCO₃ L⁻¹; respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Médias de pH, relação Al:AP e alcalinidade total no digestato

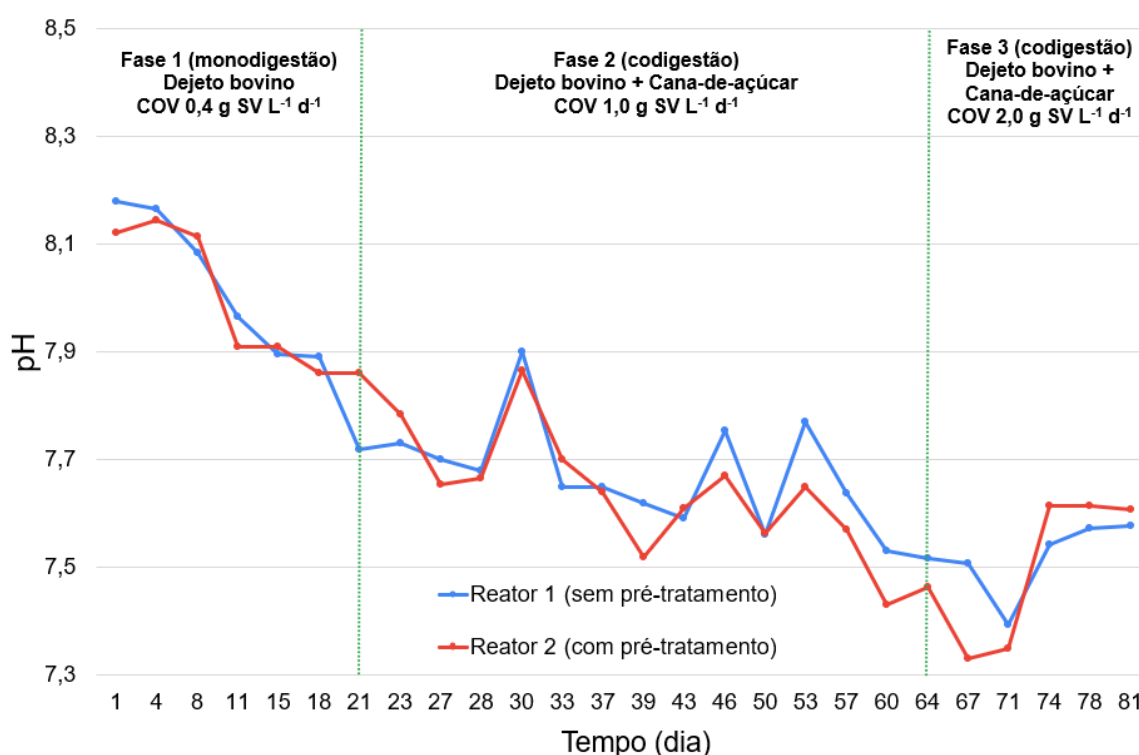
Fase	pH		Alcalinidade Total (g CaCO ₃ L ⁻¹)		Al:AP	
	Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2
1	7,99±0,17	7,99±0,13	6,36±3,19	6,06±3,01	0,18±0,06	0,18±0,08
2	7,66±0,10	7,63±0,12	2,38±0,66	2,37±0,62	0,20±0,05	0,21±0,05
3	7,49±0,07	7,50±0,15	1,27±0,19	1,34±0,14	0,23±0,05	0,23±0,03

Legenda: Al:AP = Relação alcalinidade intermediária/parcial.

Fonte: Autoria Própria (2021).

Os reatores apresentaram valores de médios de pH entre 7,49 e 7,99 (Figura 11), indicando valores adequados para a degradação dos substratos e estabilidade do sistema quanto à possibilidade de acidificação do meio. Entretanto, apenas na fase 3 os reatores estiveram em faixa de pH recomendada para digestão anaeróbia entre 6,7 e 7,5, visando um melhor desempenho das bactérias arqueas metanogênicas (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

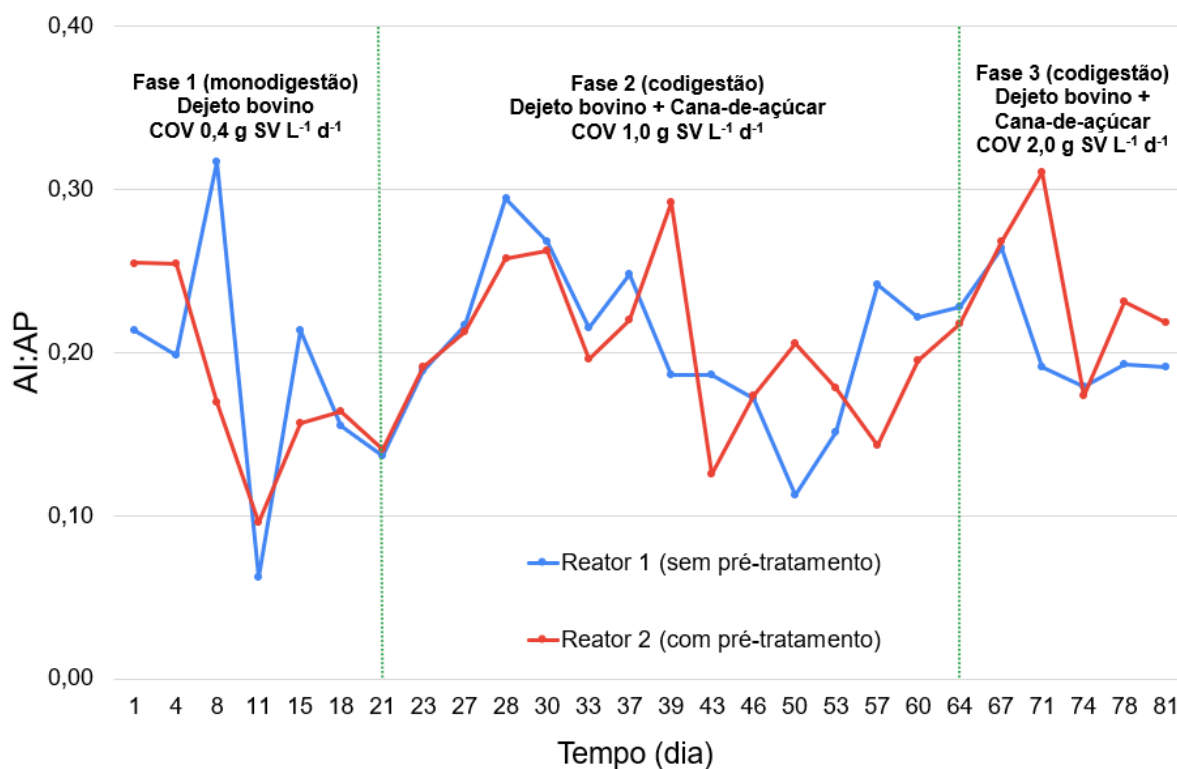
Figura 11 – Valores de pH do digestato



Fonte: Autoria Própria (2021).

Também foi notado que os valores médios da relação Al:AP permaneceram abaixo de 0,30 em todas as fases analisadas (Figura 12), embora após o início da fase 2 haver ocorrido a queda da concentração de metano e aumento de CO₂ que possibilita a ocorrência de acidificação do meio por meio da formação de ácidos que consomem a alcalinidade do meio, indicou capacidade adequada de tamponamento do sistema por meio da presença de carbonatos e bicarbonatos que conseguem manter o pH do sistema considerando que a alimentação diária com substratos e a retirada de digestato possam causar pequenas alterações ao longo do período de operação.

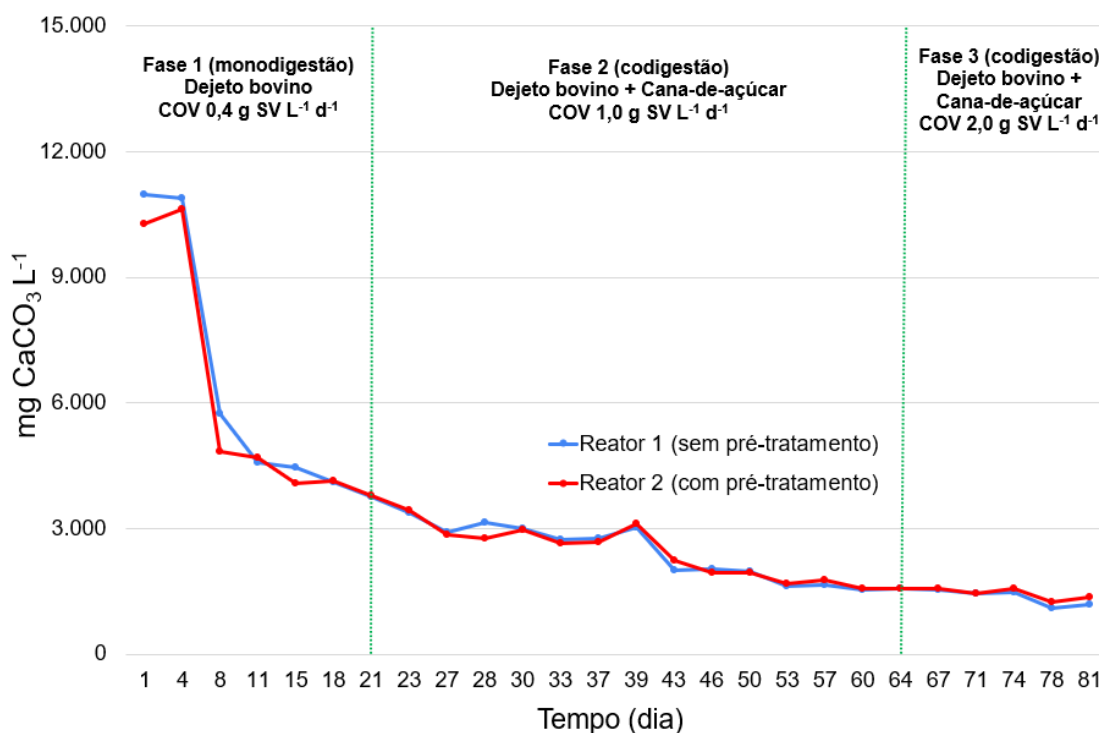
Figura 12 – Relação AI:AP do digestato



Fonte: Autoria Própria (2021).

Os valores médios de AT dos reatores foram decrescendo devido ao fato de que inicialmente na partida havia somente inóculo, este que apresentava AT em torno de $11,08 \text{ g L}^{-1}$ de CaCO_3 (Figura 13), sendo ao longo do estudo reduzido até apresentar valor semelhante ao DB que foi introduzido diariamente no sistema. Fato este que também ocasionou com que valores maiores de desvio padrão de AT dos reatores na fase 1 fossem apresentados (Tabela 4).

Figura 13 – Alcalinidade total do digestato



Fonte: Autoria Própria (2021).

O teor médio de ST do digestato do reator 1 nas fases 1, 2 e 3, foi de 3,06%, 2,03% e 1,62%, respectivamente, enquanto o teor médio de SV em base seca foi de 71,82%, 72,40% e 73,80% durante sua operação. Já o reator 2 apresentou ST médio de 2,80%, 2,17% e 1,94%, nas fases 1, 2 e 3, respectivamente, além de teor médio de SV em base seca de 70,88%, 73,29% e 76,05% (Tabela 5).

Tabela 5 – Teor médio de sólidos totais e voláteis

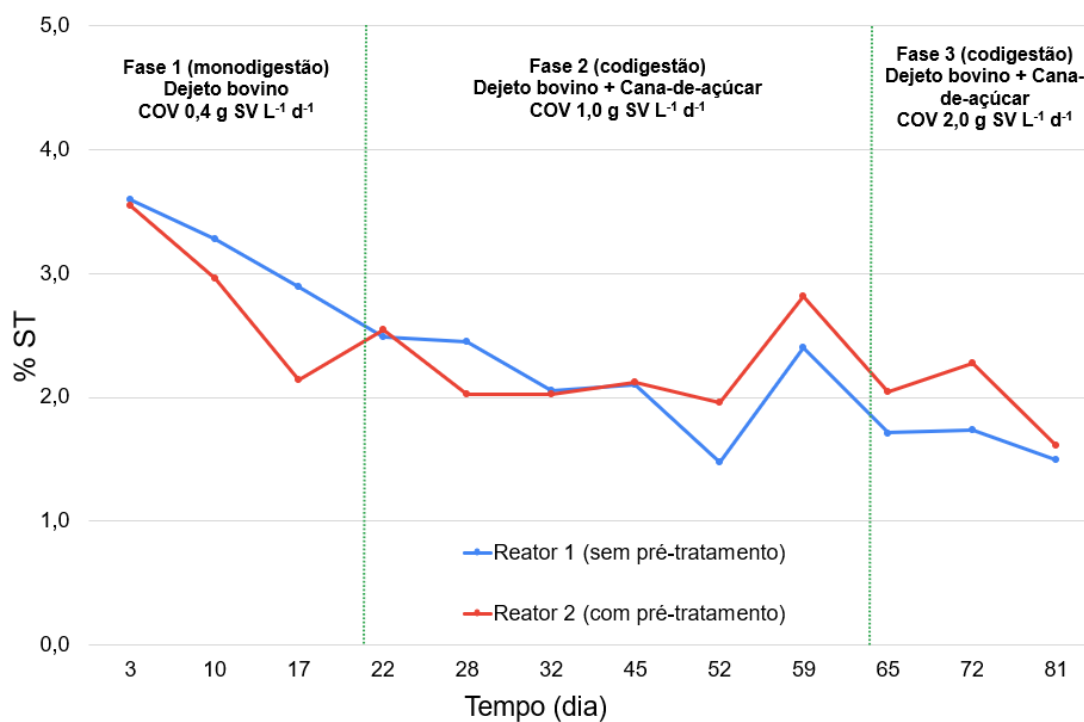
Fase	Sólidos Totais (%)		Sólidos Voláteis (%bs)	
	Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2
1	3,06±0,48	2,80±0,60	71,82±0,98	70,88±1,49
2	2,03±0,38	2,17±0,32	72,40±2,44	73,29±4,15
3	1,62±0,17	1,94±0,47	73,80±1,23	76,05±3,37

Fonte: Autoria Própria (2021).

Ambos os reatores apresentaram valores semelhantes tanto de ST quanto de voláteis (Figuras 14 e 15), além disso, observou-se que embora a utilização do BCA e BCAP como substrato associado ao DB propiciem condições favoráveis à produção

de biogás e exista agitação interna, ocorreu acúmulo do bagaço na parte superior do reator por meio de flotação nos dois reatores, criando espessa camada de bagaço (Fotografia 6).

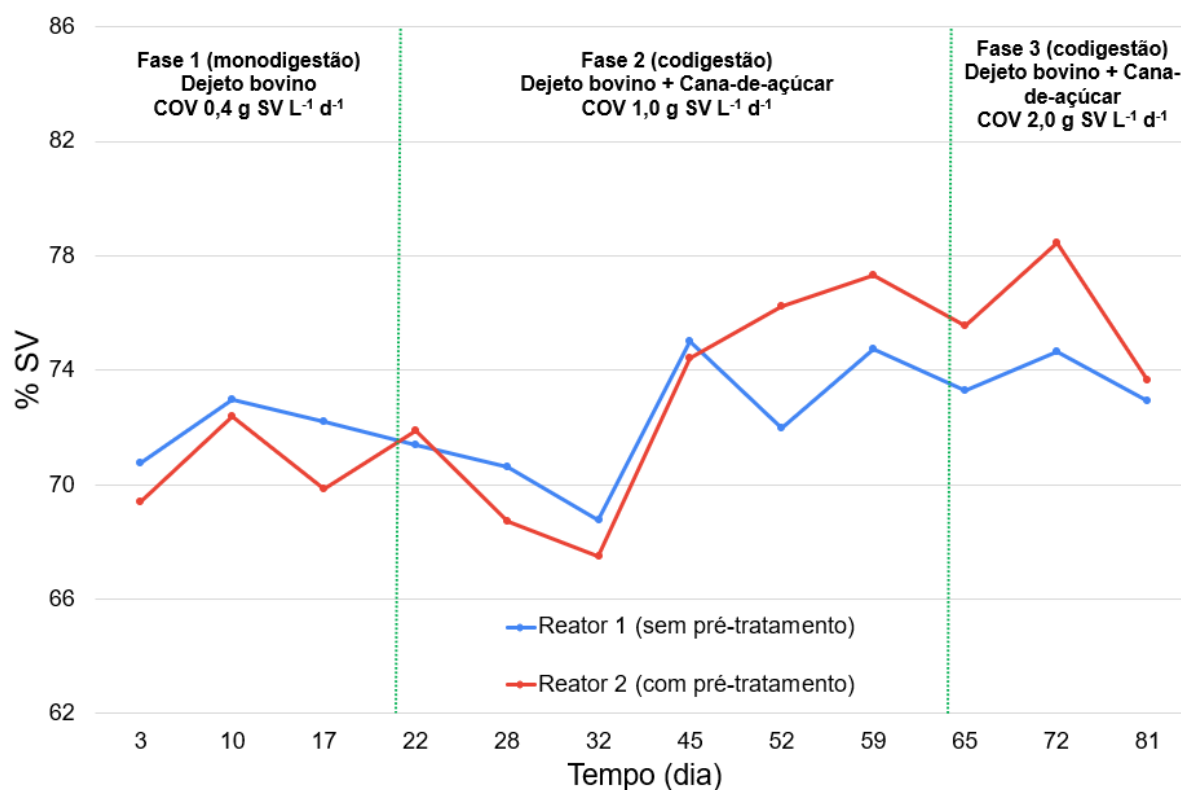
Figura 14 – Teor de sólidos totais



Fonte: Autoria Própria (2021).

O teor de SV após o dia 32 aumentou e se manteve em valores superiores a 71,96%, indicando uma tendência de menor conversão em metano nos reatores, fato este condizente ao apresentado pela concentração de metano, que apresentou comportamento inversamente proporcional. Com a menor conversão, os reatores apresentaram redução do desempenho conforme o crescimento da COV aplicada.

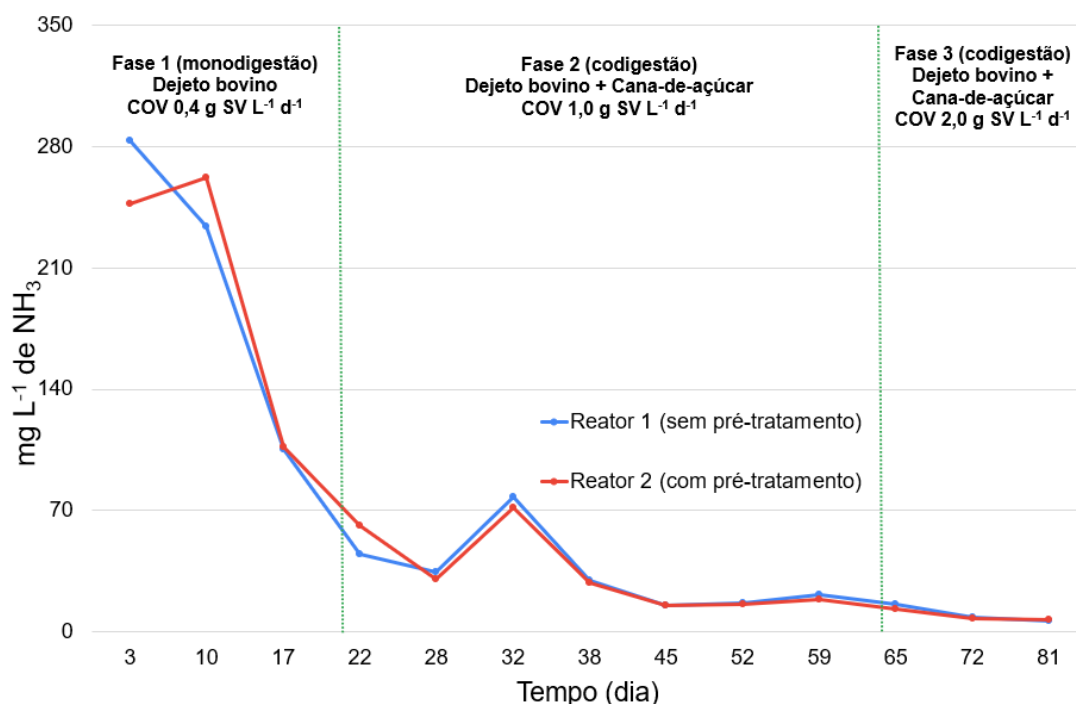
Figura 15 – Teor de sólidos voláteis em base seca



Fonte: Autoria Própria (2021).

Destaca-se que após o final da operação, os reatores foram abertos e foi determinada a porcentagem de sólidos desta camada espessa de bagaço, identificando ST de 12,98% e SV de 89,28% no reator 1, já no reator 2 os valores foram de 12,20% de ST e 84,95% de SV. Assim indicando que havia uma grande variação dos teores de sólidos nos reatores que não pôde ser detectada por meio da análise do digestato retirado na parte inferior dos reatores.

Figura 16 – Amônia livre



Fonte: Autoria Própria (2021).

A concentração média de amônia livre no reator 1 nas fases 1, 2 e 3 foram de 166,98, 30,09 e 7,55 mg L⁻¹, respectivamente. Já no reator 2, os valores médios nas fases 1, 2 e 3 foram de 169,26, 27,74 e 7,36 mg L⁻¹, respectivamente. Indicando similaridade entre ambos os reatores, visto que ocorre a queda da concentração durante o processo de operação dos reatores (Figura 16). A redução do teor de amônia livre foi positiva e esperada ao longo do experimento devido a estabilização do sistema ao decorrer das fases, além de que não é interessante que a concentração aumentasse ou se mantivesse alta pela característica de ação inibitória da produção de CH₄.

4.3.3 Ácidos Graxos Voláteis

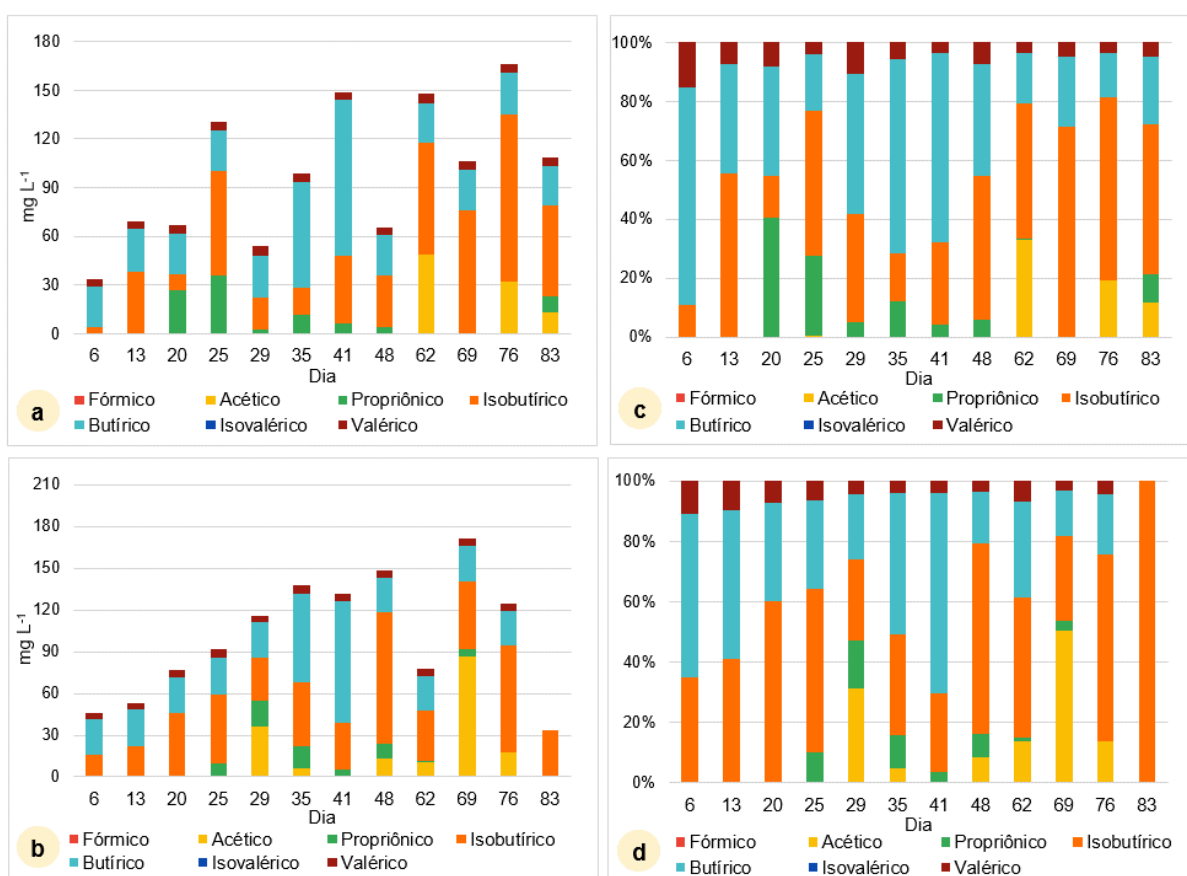
O reator 1 apresentou oscilação dos níveis de concentração absoluta de AGV, destacando que até o dia 48 os principais ácidos presentes eram o butírico (24,84 - 96,04 mg L⁻¹) e isobutírico (3,70 - 64,26 mg L⁻¹), após esse período prevaleceu uma maior concentração de ácido isobutírico (55,57 - 103,06 mg L⁻¹). Verificou-se também uma reduzida concentração de ácido propiônico ($\leq 35,46$ mg L⁻¹) e valérico ($\leq 5,95$ mg L⁻¹), além disso, não foram encontradas concentrações de ácido fórmico e isovalérico

(Figura 17).

O reator 2 apresentou padrão de crescimento dos níveis de concentração absoluta de AGV até o dia 35, após houve oscilação. Semelhantemente ao reator 1, os principais ácidos encontrados foram o butírico ($0,00 - 87,27 \text{ mg L}^{-1}$) e isobutírico ($16,14 - 94,00 \text{ mg L}^{-1}$), em menores concentrações foram encontrados os ácidos propiônico ($\leq 18,73 \text{ mg L}^{-1}$) e valérico ($\leq 5,96 \text{ mg L}^{-1}$), além da inexistência de concentrações de ácido fórmico e isovalérico (Figura 18).

Observou-se que as maiores concentrações dos reatores 1 e 2 ocorreram nos dias 76 e 69, respectivamente, período este referente à fase 3, onde havia menor conversão dos sólidos voláteis em metano, corroborando com a hipótese de acúmulo de ácidos, queda da concentração de CH_4 e redução da atividade metabólica das bactérias anaeróbias, assim favorecendo a etapa de acidogênese do processo de digestão anaeróbia.

Figura 17 – Concentrações de AGV: (a) absoluta no reator 1; (b) absoluta no reator 2; (c) relativa no reator 1; (d) relativa no reator 2



Fonte: Autoria Própria (2021).

5 CONCLUSÕES

A co-digestão anaeróbia utilizando DB, BCA e BCAP em reator de regime semi-contínuo mostrou-se adequada e apresenta eficiência na produção de biogás e no volume de metano gerado. Por meio dos testes em batelada de potencial bioquímico de metano constatou-se que os substratos são promissores para aplicação em co-digestão, apresentando produção acumulada de 400, 362 e 506 L_N biogás kg SV⁻¹ para DB, BCA e BCAP, respectivamente.

A aplicação dos substratos na operação dos reatores semi-contínuos mostrou que o desempenho dos reatores foi semelhante em todo o processo, assim, comprovando que a utilização de pré-tratamento de NaOH 5% não foi efetiva como se esperava por meio dos testes de potencial bioquímico de metano, fato verificado quando comparadas a produção de biogás e volume de metano dos reatores. Os melhores desempenhos de produtividade de biogás foram obtidos na fase 3, apresentando 0,75 $L_{biogás} L_{reator}^{-1} d^{-1}$ sem pré-tratamento e 0,64 $L_{biogás} L_{reator}^{-1} d^{-1}$ com pré-tratamento. Contudo, a fase 2 foi a que mostrou melhor desempenho quando visado o volume de metano gerado.

Comparando a fase 2 e 3, observa-se um incremento de 67% na produtividade de biogás em co-digestão com DB e BCA sem pré-tratamento e incremento de apenas 31% utilizando BCA pré-tratado na fase 3. Assim, definindo como a melhor condição operacional a co-digestão com DB e BCAP durante a fase 2, quando a COV foi de 1,00 g SV $L_{reator}^{-1} d^{-1}$, sendo observado um incremento de 8,9% na produtividade de biogás e 8,6% em volume de metano quando comparados à co-digestão de DB e BCA sem pré-tratamento.

Um fator limitante do processo foi o excesso de bagaço de cana-de-açúcar flotado nos reatores durante a fase 3, criando uma camada espessa na camada superior dos reatores, causando entupimento das saídas de biogás, além de que tanto o BCA quanto o BCAP não permaneciam na mistura pelo TRH esperado, também gerando alto teor de sólidos somente em faixa superior do sistema.

REFERÊNCIAS

- ABBASSI-GUENDOUZ, A. et al. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 55–61, 2012.
- ABIEC. Perfil da pecuária no Brasil. **BeefREPORT**, p. 49, 2019.
- ACOSTA, N. et al. Cow manure stabilizes anaerobic digestion of cocoa waste. **Waste Management**, v. 126, p. 508–516, 2021.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.; APHA:Washington, DC, USA, 2005. **American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation**, v. 51, n. 6, p. 940, 2005.
- APPELS, L. et al. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4124–4130, 2011.
- AQUINO, S. F. DE; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.
- ASTM. D1945-14: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA. **American Society for Testing and Materials**, 2014.
- BAËTA, B. E. L. et al. Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysates by two-stage anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 436–446, 2016.
- CAMARGO, J. M. O. et al. Characterization of sugarcane straw and bagasse from dry cleaning system of sugarcane for cogeneration system. **Renewable Energy**, v. 158, p. 500–508, 2020.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.
- CHENG, S. Y. et al. Incorporating biowaste into circular bioeconomy: A critical review of current trend and scaling up feasibility. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 101034, 2020.
- CIBIOGÁS. **Nota Técnica N° 02/2020 - Panorama do Biogás no Brasil em 2019**. Foz do Iguaçu, 2020.
- CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira - CANA-DE-AÇUCAR. **Observatório Agrícola**, v. 2, n. 4, p. 1–60, 2021.
- COSTA, T. H. F. et al. The enzymatic recalcitrance of internodes of sugar cane hybrids with contrasting lignin contents. **Industrial Crops and Products**, v. 51, p. 202–211, 2013.
- DA SILVA, M. L. B. et al. Assessment of Bacterial and Archaeal Community Structure in Swine Wastewater Treatment Processes. **Microbial Ecology**, v. 70, n. 1, p. 77–87, 2015.

DATAPÉDIA. **Inteligência de dados para o Brasil**. Disponível em: <<https://datapedia.info/cidade/4067/pr/medianeira#mapa>>. Acesso em: 21 jan. 2021.

DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 12, p. 1641–1647, 2012.

FERNANDES, G.; MARIANI, L. O alto potencial de produção e uso fará do biogás a próxima fronteira da energia renovável no Brasil? **FGV Energia**, p. 1–12, 2019.

GALLERT, C.; BAUER, S.; WINTER, J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, n. 4, p. 495–501, 1998.

GALLERT, C.; WINTER, J. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48, n. 3, p. 405–410, 1997.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

GÓMEZ CAMACHO, C. E. et al. Continuous two-step anaerobic digestion (TSAD) of organic market waste: rationalising process parameters. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 10, n. 4, p. 413–427, 2019.

HOSSEINI KOUPAIE, E. et al. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. **Journal of Environmental Management**, v. 233, n. October 2018, p. 774–784, 2019.

HUGHES, N. et al. Strength in diversity? Past dynamics and future drivers affecting demand for sugar, ethanol, biogas and bioelectricity from Brazil's sugarcane sector. **Biomass and Bioenergy**, v. 141, n. October 2019, p. 105676, 2020.

HUNTER, S. M.; BLANCO, E.; BORRION, A. Expanding the anaerobic digestion map: A review of intermediates in the digestion of food waste. **Science of the Total Environment**, v. 767, p. 144265, 2021.

KAFLE, G. K.; CHEN, L. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. **Waste Management**, v. 48, p. 492–502, 2016.

KANDYLIS, P. et al. Biomass and Bioenergy Acidogenesis of cellulosic hydrolysates for new generation biofuels Lignocellulosic biomass delignification Acidification Ethanol formation Esterification Continuous. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 210–216, 2016.

KARIM, K. et al. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing. **Water Research**, v. 39, n. 15, p. 3597–3606, 2005.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. DO. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. [s.l.] Airton Kunz, Ricardo Luis Radis Steinmetz, André Cestonaro do Amaral (editores Técnicos), 2019.

LIU, M.; WEI, Y.; LENG, X. Improving biogas production using additives in anaerobic digestion: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126666, 2021.

LOGAN, M. et al. Anaerobic digestion of dissolved air floatation slurries: Effect of substrate concentration and pH. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, p. 101352, 2021.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5. ed. São Paulo: Ed. Agrônoma Ceres, 1989.

MAPA. PROJEÇÕES DO AGRONEGÓCIO Brasil 2019/20 a 2029/30 Projeções de Longo Prazo. **Mapa**, p. 102, 2020.

MÉZES, L.; TAMAS, J.; BORBELY, J. Novel approach of the basis of FOS / TAC method. **International Symposia "Risk Factors for Environment and Food Safety" & "Natural Resources and Sustainable Development" & "50 Years of Agriculture Research in Oradea"**, Faculty of Environmental Protection, n. November, p. 803–807, 2011.

NESHAT, S. A. et al. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 308–322, 2017.

NING, J. et al. Simultaneous biogas and biogas slurry production from co-digestion of pig manure and corn straw: Performance optimization and microbial community shift. **Bioresource Technology**, v. 282, n. January, p. 37–47, 2019.

PENTEADO, E. D. **Influência da origem e do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios**. [s.l.] Universidade de São Paulo., 2012.

PIRES, A. J. V. et al. Sugarcane bagasse treated with sodium hydroxide. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, n. 3 SUPPL., p. 953–957, 2006.

PROTÁSIO, T. DE P. et al. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1166–1185, 2013.

QIAN, M. et al. Bioresource Technology Efficient acetogenesis of anaerobic co-digestion of food waste and maize straw in a HSAD reactor. **Bioresource Technology**, v. 283, n. December 2018, p. 221–228, 2019.

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

SÁNCHEZ, E. et al. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 5, p. 483–489, 2001.

SHEN, X. et al. Compositional characteristics and energy potential of Chinese animal manure by type and as a whole. **Applied Energy**, v. 160, p. 108–119, 2015.

SOBRINHO, O. P. L. et al. Sugarcane cultivation (*saccharum officinarum*) and irrigation management. **Revista em Agronegocio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 4, p. 1605–1625, 2019.

SUN, L. et al. Characterization of microbial community structure during continuous anaerobic digestion of straw and cow manure. **Microbial Biotechnology**, v. 8, n. 5, p. 815–827, 2015.

TASNIM, F.; IQBAL, S. A.; CHOWDHURY, A. R. Biogas production from anaerobic co-digestion of cow manure with kitchen waste and Water Hyacinth. **Renewable Energy**, v. 109, p. 434–439, ago. 2017.

TOOGE, R. **Agronegócio cresce 3,8% e representa 21% do PIB brasileiro em 2019**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2020/03/09/agronegocio-cresce-38percent-e-representa-21percent-do-pib-brasileiro-em-2019-diz-cna.ghtml>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

ZHANG, A.; SHEN, J.; NI, Y. Anaerobic Digestion for Use in the Pulp and Paper Industry and Other Sectors: An Introductory Mini-Review. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 8750–8769, 2015.

ZHANG, C. et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383–392, 2014.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. **Renewable Energy**, v. 98, p. 108–119, 2016.

ZHENG, Z. et al. The effects of C/N (10–25) on the relationship of substrates, metabolites, and microorganisms in “inhibited steady-state” of anaerobic digestion. **Water Research**, v. 188, p. 116466, 2021.