



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**JOSÉ DE SOUZA OLIVEIRA FILHO**

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS E RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES A PARTIR DA**  
**BIODEGRADAÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS**

**FEVEREIRO – 2016**  
**FORTALEZA – CEARÁ**  
**BRASIL**

JOSÉ DE SOUZA OLIVEIRA FILHO

PRODUÇÃO DE BIOGÁS E RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES A PARTIR DA  
BIODEGRADAÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Thales Vinícius de Araújo Viana

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- O47p Oliveira Filho, José de Souza.  
Produção de biogás e recuperação de nutrientes a partir da biodegradação de dejetos suínos / José de Souza Oliveira Filho. – 2016.  
82 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciências do Solo, Programa de Pós-Graduação em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas, Fortaleza, 2016.  
Área de Concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo  
Orientação: Prof. Dr. Thales Vinícius de Araújo Viana.
1. Biodegradação. 2. Fertilizante orgânico. 3. Nitrogênio. I. Título.

CDD 631.4

---

JOSÉ DE SOUZA OLIVEIRA FILHO

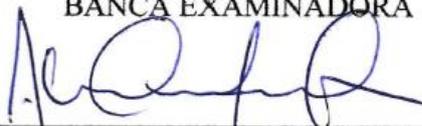
PRODUÇÃO DE BIOGÁS E RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES A PARTIR DA  
BIODEGRADAÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Thales Vinícius de Araújo Viana

Aprovada em: 24/02/2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Thales Vinícius de Araújo Viana (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



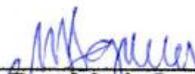
Prof. Dra. Mirian Cristina Gomes Costa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dra. Maria Eugénia Ortiz Escobar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Geocleber Gomes de Sousa  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dra. Maria Ivanilda de Aguiar  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ao governo brasileiro, por toda infraestrutura, alimentação, auxílios e bolsas a que tive acesso durante os 10 anos que passei na UFC como aluno de graduação e pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudos no Brasil e no Exterior.

Ao professor Thales Vinícius de Araújo Viana, pela amizade, orientação, paciência e confiança.

Ao amigo Geocleber Gomes de Sousa e a todos os alunos e funcionários que fazem parte da Estação Meteorológica da UFC, pela amizade e confiança durante todo o curso de doutorado.

Ao professor e amigo Marcos Gervasio Pereira, do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), pela confiança e ajuda na realização de parte das análises laboratoriais que compõem esta Tese.

Ao professor e amigo Raul Moral Herrero, da Universidad Miguel Hernandez (UMH) - Espanha, pela oportunidade dada na realização do Doutorado Sanduiche no Exterior.

As professoras Maria De Los Angeles Bustamante Muños, Aurelia Perez Espinosa, Maria Dolores Perez Murcia e Concepcion Paredes Gil, integrantes do Grupo de Investigación Aplicada em Agroquímica y Medio Ambiente (GIAAMA) da Escuela Politecnica Superior de Orihuela (EPSO), pertencente à UMH, pela acolhida e ajuda durante o estágio no exterior.

Ao Dr. Enrique Agullo Ruiz, responsável técnico pela planta piloto de compostagem (COMPOLAB) da EPSO/UMH, pela amizade, companheirismo e ajuda durante a realização dos experimentos.

A todos os professores e amigos do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFC.

À minha família.

A Jaqueline Pinheiro da Silva, por sempre estar do meu lado, pelos conselhos, confiança e paciência nos momentos em que tive que estar longe.

A Deus, pelo dom da vida e por ter colocado pessoas maravilhosas no decorrer da minha caminhada.

“Algo é escasso apenas até que se desenvolva a tecnologia que torne este algo abundante. A abundância é o nosso futuro”.

Peter H. Diamandis – Singularity University

## RESUMO GERAL

A produção de energia renovável e fertilizante, através da biodegradação anaeróbia (BioAn) dos dejetos da suinocultura, apresenta-se como uma solução estratégica para minimizar os efeitos negativos associados ao grande volume de dejetos gerado em um reduzido espaço de produção. Contudo, mais estudos devem ser realizados para melhorar o entendimento do processo e propor melhorias. Nesse sentido, realizou-se este trabalho que foi dividido em três etapas. Na primeira, foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar as mudanças que ocorrem na matéria orgânica e nas formas orgânicas e inorgânicas de nitrogênio (N) e fósforo (P) da fração sólida do dejetos suíno (DS), utilizando reatores anaeróbios de bancada, em função de sete tempos de retenção hidráulica (7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias de biodegradação) e comparados com o dejetos não degradado. Na segunda etapa, desenvolveu-se um estudo de co-digestão anaeróbia, em um reator semicontínuo, utilizando o DS e o resíduo da indústria do processamento do tomate (RPT) em diferentes proporções de mistura, visando melhorar o desempenho da biodegradação e estabelecer a melhor proporção dos dois substratos para a produção de biogás e metano. Utilizaram-se as seguintes proporções (% de DS + % de RPT): 10% + 90%, 20% + 80%, 30% + 70%, 50% + 50% e 60% + 40%. Na terceira etapa, realizou-se um estudo inovador visando recuperar o N presente no digestato gerado após a biodegradação, utilizando membranas semipermeáveis de politetrafluoroetileno expandido (PTFE) submersas no material. Esse sistema consistiu em forçar a volatilização do N presente no digestato na forma de  $\text{NH}_3$  e, posteriormente, recuperá-lo em uma solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N que circulava pelo interior da membrana de PTFE. O N foi recuperado na forma do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), com potencial para ser utilizado como fertilizante. Utilizou-se além do digestato, DS não degradado, para comparação do potencial de recuperação de N dos dois materiais. A determinação do acúmulo de  $\text{NH}_4^+$  formado foi realizada em nove tempos de amostragem (0, 7, 20, 30, 44, 54, 70, 79 e 93 horas). Com base nos resultados obtidos na etapa 1, concluiu-se que durante a biodegradação, a matéria orgânica de maior labilidade, representada pelo carbono da fração ácido fúlvico e carbono oxidável com 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foi parcialmente consumida, promovendo o acúmulo de matéria orgânica recalcitrante no final do processo. Os conteúdos de N orgânico e  $\text{NH}_4^+$  reduziram respectivamente, 45,2% e 54,2% em relação aos seus conteúdos iniciais no dejetos não degradado, devido, provavelmente, a perda por volatilização. O conteúdo de P reduziu 41,25% em relação ao seu conteúdo inicial, devido à precipitação química da fração inorgânica extraível em água com cátions metálicos no interior do reator. No caso da co-digestão, o aumento da proporção do DS até o limite de

30% da mistura de alimentação, proporcionou a máxima produção diária de biogás (175 L) e a maior proporção de metano (60%). Quantidades superiores a 30% de dejetos na mistura, reduziram a produção de biogás e metano devido ao aumento da concentração de  $\text{NH}_3$  Livre ( $272 \text{ mg L}^{-1}$ ) tóxico a maioria dos microrganismos metanogênicos. No que se refere à recuperação do N utilizando as membranas de PTFE, observou-se que a eficiência de recuperação no digestato foi superior em 12% em relação ao observado no dejetos não degradado. Em termos quantitativos, conseguiu-se recuperar 4555 mg de  $\text{NH}_4^+$  proveniente do digestato durante 93 horas de experimento que poderá, posteriormente, ser utilizado como fonte de N para as culturas agrícolas.

**Palavras-Chave:** Digestato. Co-digestão anaeróbia. Fertilizante orgânico. Nitrogênio. Membranas permeáveis a gás.

## GENERAL ABSTRACT

The production of renewable energy and fertilizer, through anaerobic biodegradation (AnBio) of waste from pig farming, presents itself as a strategic solution to minimize the negative effects associated with the large volume of manure generated in a small production space. However, further studies should be conducted to improve the understanding on the process and propose improvements. In this sense, this work was divided into three stages. In the first stage, a study was conducted to evaluate the changes that occur in organic matter and in organic and inorganic forms of nitrogen (N) and phosphorus (P) of the solid fraction of pig manure (PM) using anaerobic bench-top reactors as a function of seven hydraulic retention times (7, 14, 21, 28, 35, 42 and 49 days of biodegradation) and compared with the raw manure. In the second stage, we developed a study of anaerobic co-digestion, in a semi-continuous reactor, using the PM and the industrial waste of tomato processing (WTP) at different mixing ratios, to improve the performance of digestion and establish the best ratio of the two substrates for the production of biogas and methane. The following proportions were used (% PM + % WTP): 10% + 90%, 20% + 80%, 30% + 70%, 50% + 50% and 40% + 60%. In the third stage, there was an innovative study to recover the N present in the digestate generated after AnBio, using semipermeable membranes made of expanded polytetrafluoroethylene (PTFE) submerged in the material. This system consists of forcing the volatilization of N present in the digestate in the form of  $\text{NH}_3$  and then recover it in an acid solution of 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  flowing through the inside of the PTFE membrane. The N is recovered as the ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ), with potential for being used as fertilizer. Besides the digestate, raw pig manure (RPM) was used to compare the N recovery potential of both materials. The accumulation of the  $\text{NH}_4^+$  formed was determined at nine sampling times (0, 7, 20, 30, 44, 54, 70, 79 and 93 hours). Based on the results obtained in the first stage, it was concluded that, during the digestion process, the organic matter of higher lability, represented by the carbon of the fulvic acid fraction and carbon oxidizable with 2.5 mL of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , was partially consumed, promoting the accumulation of recalcitrant organic matter at the end of the process. The contents of organic N and  $\text{NH}_4^+$  reduced respectively by 45.2% and 54.2%, compared with their initial contents in the RPM, probably due to loss by volatilization. The P content reduced by 41.25% in relation to the initial content, due to the chemical precipitation of the inorganic fraction extractable in water with metallic cations within the reactor. In the case of co-digestion, increasing PM proportion to up to 30% of the feed mixture led to the maximum daily production of biogas (175 L) and the largest proportion of methane (60%).

Amounts above 30% of manure in the mixture reduced biogas and methane production due to the increase of free  $\text{NH}_3$  concentration ( $272 \text{ mg L}^{-1}$ ), which is toxic to most methanogens. As regards the recovery of N using PTFE membranes, it was observed that the recovery efficiency of the digestate was 12% higher compared with that observed in the RPM. Quantitatively,  $4555 \text{ mg NH}_4^+$  could be recovered from the digestate in 93 hours of experiment, which can be used later as a source of N to agricultural crops.

**Keywords:** Digestate. Anaerobic co-digestion. Organic fertilizer. Nitrogen. Gas-permeable membranes.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>13</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.</b>	<b>Biodegradação anaeróbia dos dejetos da produção animal.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.1</b>	<i>Processo de Biodegradação.....</i>	<b>15</b>
<b>2.1.2</b>	<i>Alterações químicas do dejetos suíno durante o processo de biodegradação e seus efeitos na qualidade do digestato.....</i>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Co-digestão anaeróbia de dejetos animais com resíduos do processamento de alimentos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3</b>	<b>Recuperação de amônia de dejetos animais utilizando membranas semipermeáveis a baixa pressão.....</b>	<b>21</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>26</b>
	 <b>ESTUDO 1 – MUDANÇAS NA MATÉRIA ORGÂNICA, NO NITROGÊNIO E FÓSFORO DO DEJETO SUÍNO DURANTE A BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA.....</b>	 <b>30</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>
	 <b>ESTUDO 2 – CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DO DEJETO SUÍNO COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO TOMATE: EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE MISTURA.....</b>	 <b>48</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>52</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>

<b>ESTUDO 3 – RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DO EFLUENTE DA BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS SUÍNOS USANDO MEMBRANAS PERMEÁVEIS A GÁS.....</b>		<b>68</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>77</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A segurança alimentar da população global é um fator que tem estimulado a intensificação das atividades agrícolas para suportar a crescente demanda por alimentos. Como consequência, tem-se a geração de grande quantidade de resíduos orgânicos não aproveitados, que se acumulam no ambiente, em virtude da sua má gestão. Os processos biológicos atuantes nesses materiais são responsáveis por cerca de 8% das emissões globais de gases de efeito estufa (GEE) por ano (FAO, 2015).

No âmbito do potencial de impacto ambiental das diversas atividades agropecuárias, a suinocultura se destaca em relação às demais devido ao grande volume de dejetos gerado em um reduzido espaço de produção. Como estratégia para reduzir os efeitos negativos do acúmulo dos dejetos no ambiente, tem-se utilizado a técnica da biodegradação anaeróbia (BioAn) utilizando esses materiais. A BioAn é um processo bioquímico, realizado por microrganismos, na ausência de oxigênio, que convertem a matéria orgânica dos dejetos em biogás, constituído basicamente por CH<sub>4</sub> (metano) e CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), com potencial para ser utilizado como fonte de energia renovável. Ao final do processo, tem-se a geração de um resíduo, o digestato, rico em nutrientes, notadamente nitrogênio (N) e fósforo (P), que normalmente é utilizado na agricultura como fertilizante.

Concentrações elevadas de N e P são excretadas diariamente nas fezes e urina dos suínos. Estima-se que 67% do N e 67% do P do total adicionado na ração são excretados nos dejetos do animal (OLIVEIRA, 2003). A dinâmica desses nutrientes no dejetos suíno (DS) durante a BioAn devem ser melhor compreendidas para auxiliar nas tomadas de decisão quando o digestato for utilizado como fertilizante agrícola.

Tem-se observado que a utilização de um única fonte de substrato para a BioAn apresenta alguns inconvenientes que podem reduzir a eficiência do processo. Por exemplo, a utilização do DS rico em N e com pH elevado pode inibir a atividade microbiana por excesso de amônia e reduzir a produção de biogás e metano. Uma estratégia para reduzir esses efeitos negativos é a utilização do DS em co-digestão anaeróbia com outros materiais que apresentem valores elevados de relação C/N e pH ácido de forma a obter um ambiente propício a atividade microbiana.

Os resíduos da indústria do processamento do tomate (*Solanum lycopersicum*) (RPT), representados pela epiderme, sementes e pelo lodo obtido após a lavagem dos frutos, apresentam normalmente alta relação C/N e baixos valores de pH possuindo, portanto,

características desejáveis para sua utilização em sistema de co-digestão com o DS e que também inviabilizam sua utilização como único substrato para a BioAn.

Algumas tecnologias têm sido desenvolvidas nos últimos anos no sentido de reduzir o conteúdo de N nos dejetos animais através de sua recuperação e promovendo, posteriormente, sua reutilização na agricultura. Esse é o caso da técnica que utiliza membranas semipermeáveis de politetrafluoroetileno expandido (PTFE) que recuperam o N dos dejetos na forma de gás  $\text{NH}_3$  e o transforma em  $\text{NH}_4^+$  utilizável como fertilizante.

Elevadas concentrações de N permanecem no digestato após a biodegradação. A utilização das membranas de PTFE submersas no digestato pode reduzir o conteúdo de N neste material, através de sua recuperação, transformando-o em um fertilizante mineral de alto valor agregado. A integração da BioAn com a técnica de recuperação de  $\text{NH}_3$  utilizando membranas de PTFE pode permitir a obtenção de energia renovável ( $\text{CH}_4$ ) e fertilizante mineral de um único resíduo orgânico.

Tendo como base o exposto acima, foi desenvolvido este trabalho, dividido em três etapas, com o objetivo de melhorar o entendimento do processo de BioAn, propor melhorias no processo e contribuir para a redução dos problemas ambientais decorrentes do acúmulo dos dejetos na propriedade agrícola.

Na primeira etapa, realizou-se um estudo para avaliar as mudanças que ocorrem na matéria orgânica, no N e no P do DS durante a BioAn, que interferem no potencial fertilizante do digestato gerado após o processo. Testaram-se as seguintes hipóteses: a) durante a BioAn, ocorre o consumo da matéria orgânica de maior labilidade e a manutenção da matéria orgânica recalcitrante e b) em virtude da redução do conteúdo de carbono orgânico transformado em biogás, ocorre um aumento da concentração dos conteúdos de N e P no digestato ao longo da biodegradação.

Na segunda etapa, realizou-se um estudo visando melhorar o desempenho da BioAn, através da utilização do DS em sistema de co-digestão com o RPT e estabelecer a melhor proporção de mistura desses dois substratos. Testou-se a hipótese de que o aumento da proporção do DS na mistura de alimentação reduz a produção de biogás e metano.

Na terceira etapa, realizou-se um estudo visando recuperar o N presente no digestato na forma de  $\text{NH}_4^+$ , utilizando membranas de PTFE. A solução concentrada de  $\text{NH}_4^+$  formada poderá ser utilizada posteriormente como fertilizante. Nessa etapa, testou-se a hipótese de que a recuperação de N no digestato é mais eficiente do que no DS não degradado em termos de quantidade de  $\text{NH}_4^+$  acumulado.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Biodegradação anaeróbia dos dejetos da produção animal

#### 2.1.1 Processo de biodegradação

A BioAn é um processo bioquímico realizado por microorganismos em ambiente aquoso e na ausência de oxigênio que convertem a matéria orgânica dos resíduos em biogás composto basicamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que tem potencial para ser utilizado como energia renovável gerando, ao final do processo, um resíduo rico em nutrientes, o digestato, que pode ser utilizado na agricultura como fertilizante.

O processo pode ser realizado com a utilização de qualquer tipo de resíduo orgânico e os dejetos oriundos da produção animal estão entre os principais com potencial para utilização devido ao elevado conteúdo de materiais facilmente biodegradáveis (CHEN *et al.*, 2008), a facilidade de obtenção e o elevado teor de nutrientes (APPELS *et al.*, 2011).

Segundo Molino *et al.* (2013) e Tambone *et al.* (2013) o processo segue três etapas principais: hidrólise, acidogênese e metanogênese. Na primeira etapa, bactérias fermentativas convertem matéria orgânica complexa em moléculas mais solúveis como açúcares e aminoácidos, através de enzimas hidrolíticas (lípases, proteases, celulasas, amilases) excretadas de microrganismos. Na segunda etapa, bactérias acetogênicas, também conhecidas como bactérias formadoras de ácido, convertem os produtos do primeiro estágio em ácidos orgânicos simples como o acético, propiônico e o butírico, além de  $\text{CO}_2$  e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Na terceira e última etapa, bactérias metanogênicas convertem os ácidos orgânicos produzidos na etapa anterior em  $\text{CO}_2$  e metano ( $\text{CH}_4$ ).

De modo geral, APPELS *et al.* (2011) afirmam que o biogás obtido durante a BioAn é composto basicamente por 65% de  $\text{CH}_4$ , 35% de  $\text{CO}_2$  e alguns gases traços como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_3$ . No entanto, esses valores apresentam grande variabilidade por dependerem da interação de características inerentes ao dejetos como composição química e granulometria e as configurações do reator anaeróbio utilizado para a biodegradação como temperatura, pH e tempo de retenção hidráulica (TRH).

A BioAn é influenciada por uma série de fatores que afetam a produção de gás e a qualidade do digestato gerado após o processo. No geral, a inibição da BioAn pode ser indicada pela redução na taxa de transformação da matéria orgânica complexa em  $\text{CH}_4$  e consequente acúmulo de ácidos orgânicos no digestato (CHEN *et al.*, 2008).

Os fatores que afetam o processo de BioAn são diversos e comumente citados por vários autores. Segundo Abbasi *et al.* (2012) os principais fatores a serem considerados são a superfície específica do substrato, pH, relação C/N, diluição, temperatura, TRH, presença de íons e substâncias orgânicas tóxicas, agitação e presença de microrganismos antagônicos.

Segundo Rajagopal *et al.* (2013) e Yenigun e Demirel (2013) em se tratando de dejetos ricos em N, como os oriundos da produção suína e avícola, a presença de níveis elevados de amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) é o principal fator a afetar a performance do processo de biodegradação. O  $\text{NH}_3$  livre no interior do reator pode penetrar na membrana celular microbiana e causar mudanças no pH interno devido a sua conversão em  $\text{NH}_4^+$  consumindo prótons no processo. A célula microbiana, a fim de manter o pH interno equilibrado, gasta grande quantidade de energia aumentando as necessidades energéticas de manutenção e reduzindo a produção de enzimas específicas que atuam na degradação da matéria orgânica (RAJAGOPAL *et al.*, 2013) o que reduz a produção de metano e a concentração de N no digestato reduzindo seu potencial fertilizante.

### ***2.1.2 Alterações químicas do dejetos suíno durante o processo de biodegradação e seus efeitos na qualidade do digestato***

Modificações na estrutura química do dejetos são observadas durante o processo de BioAn levando a estabilização da matriz orgânica do material e a dissolução e/ou imobilização de nutrientes.

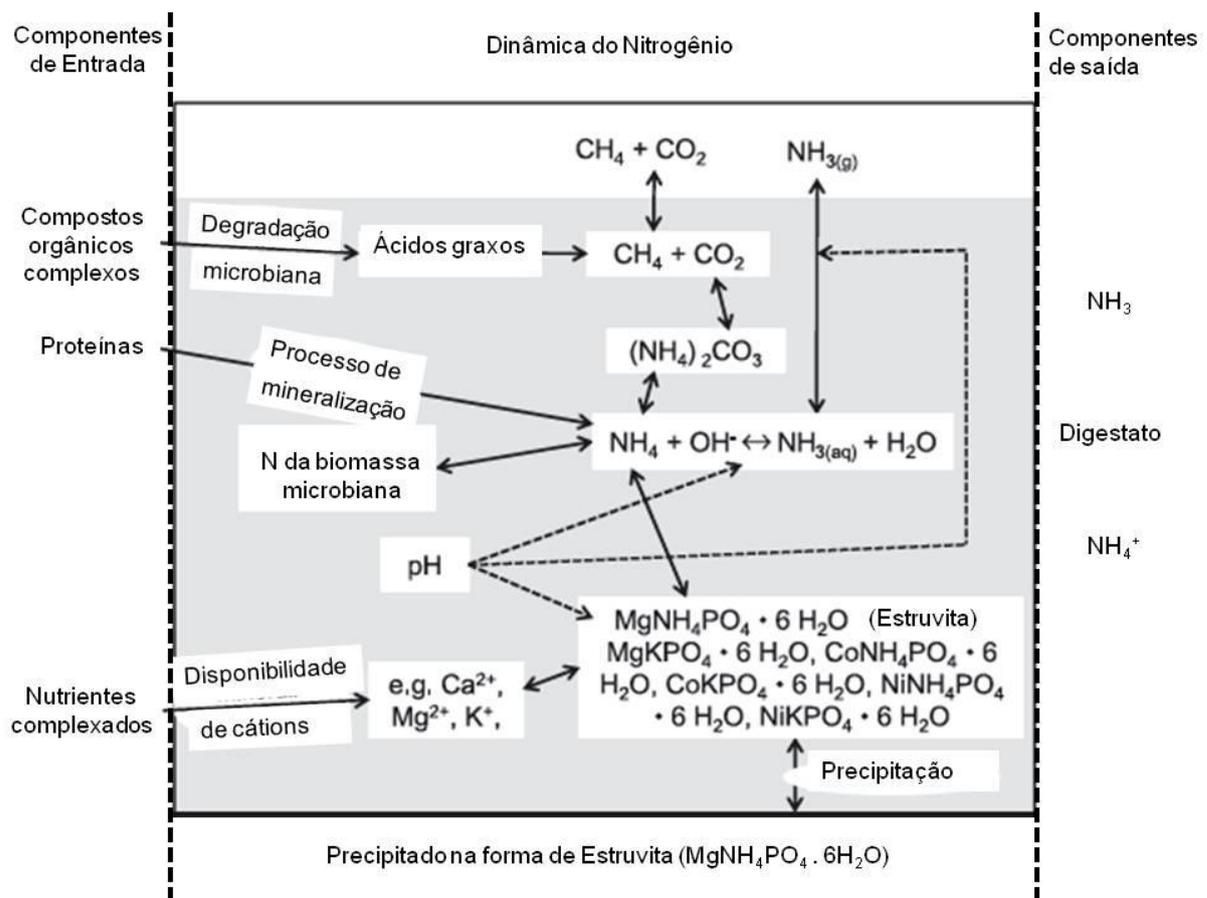
O conteúdo total de N e P no dejetos *in natura* apresenta-se predominantemente na forma orgânica. Durante o processo de biodegradação estes nutrientes são mineralizados e passam a constituir uma porção mineral do resíduo. Dependendo da eficiência do processo de biodegradação, ou seja, elevada taxa de transformação de carbono orgânico em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e baixa perda de N na forma de  $\text{NH}_3$  tem-se a redução do volume do dejetos inicial (perda de massa) e acúmulo de N e P no digestato ocorrendo uma redução da relação C/N/P durante o processo de biodegradação.

A manutenção do conteúdo de N no digestato durante a BioAn e a baixa proporção de  $\text{NH}_3$  no volume total do biogás é um indicativo da eficiência do processo tendo em vista que quanto maior a proporção de  $\text{CH}_4$  no conteúdo total de biogás produzido melhor será a qualidade e o potencial energético do gás gerado. Deste modo, pensando na utilização do digestato como fertilizante agrícola, sua aplicação no solo fornece menor conteúdo de C e

maiores teores de N e P em termos de matéria seca total quando comparado com a aplicação direta do DS sem ser submetido a biodegradação.

Após a mineralização do N orgânico, o conteúdo de N concentra-se no digestato como  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  devido à reduzida conversão do N amoniacal em N nítrico sob condições de anaerobiose. Em condições alcalinas, o  $\text{NH}_4^+$  é transformado em  $\text{NH}_3$  de acordo com a figura 1. O  $\text{NH}_4^+$  que permanece no digestato mesmo em valores elevados de pH pode ser precipitado com íons fosfatos e magnésio na forma do mineral estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A precipitação de N na forma do mineral estruvita tem sido induzida por alguns pesquisadores tendo em vista a utilização deste mineral como fonte de N e P para as plantas (ROMERO-GUIZA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015). O fertilizante formado pela precipitação contém cerca de 5% de N, 27% de P e 10% de Mg.

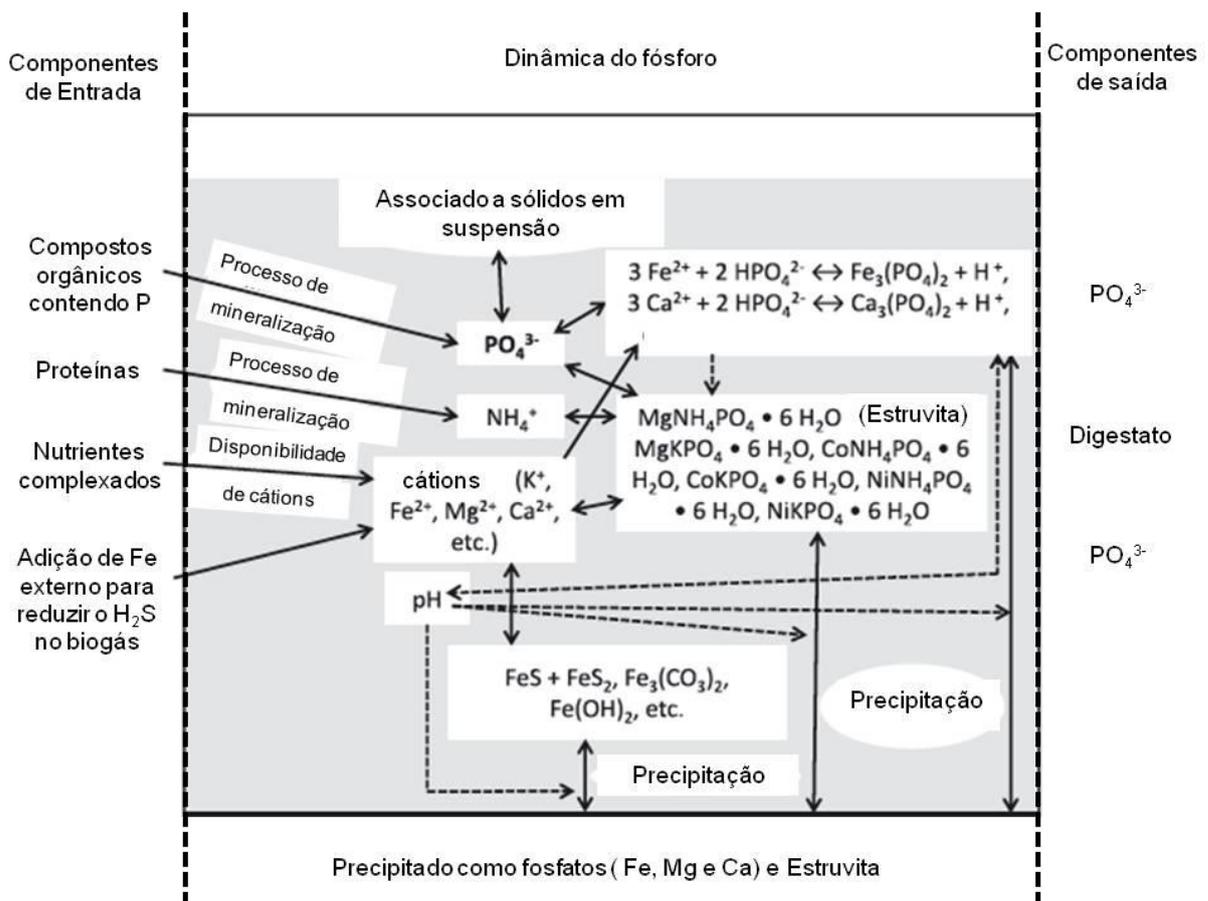
**Figura 1** - Dinâmica do nitrogênio durante o processo de biodegradação anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Moller e Muller (2012).

Durante o processo de biodegradação o P orgânico é mineralizado e pode seguir uma série de destinos que estão intimamente relacionados com o pH do meio e a disponibilidade de outros nutrientes, principalmente cátions metálicos, que podem contribuir para a sua precipitação e redução da disponibilidade (Figura 2). Por exemplo, Marcato *et al.* (2008) observaram a manutenção das concentrações dos nutrientes N, K, Fe, S, Al, Cu e Zn no digestato obtido após a biodegradação do dejetos suíno. No entanto, foram observados perdas significativas nas concentrações de P (36 %), Ca (44 %), Mg (32,5%) e Mn (32 %) após o processo. Tal característica foi atribuída à precipitação e cristalização destes nutrientes na forma de fosfato na parede do biodigestor. Para Zirkler *et al.*, (2014) esta precipitação pode estar associada a formação do cristal de estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e consequente redução do conteúdo desses nutrientes no digestato.

**Figura 2** - Dinâmica do fósforo durante a biodegradação anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Moller e Muller (2012).

Ao longo da biodegradação parte do C orgânico é convertido em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e as uma porção mais resistente permanece no digestato gerado após o processo. Segundo Marcato *et al.* (2009) o C orgânico que permanece no digestato é composto basicamente por fibras (celulose e hemicelulose) e lignina que são compostos resistentes à degradação microbiana. Essa mesma comprovação foi feita por Provenzano *et al.* (2014) concluindo que após 25 dias de biodegradação, o digestato obtido utilizando dejetos suíno apresentou maior conteúdo de C estável (ácido húmico e fúlvico) em relação ao carbono orgânico total (COT) associado a uma redução do carbono orgânico lábel (COL).

Segundo as observações de Tambone *et al.* (2013) as estruturas aromáticas observadas no início da BioAn são degradadas, permanecendo no digestato, moléculas quimicamente mais recalcitrantes (alifáticas). Tendo em vista a ocorrência do aumento do grau de estabilização da matéria orgânica presente no digestato e a consequente redução do potencial de decomposição microbiana, conclui-se que a aplicação do digestato em áreas agrícolas, além de fornecer nutrientes minerais em grande quantidade para as plantas pode ser uma estratégia de gestão para a manutenção da matéria orgânica no solo e redução da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

## **2.2 Co-digestão anaeróbia de dejetos animais com resíduos do processamento de alimentos**

Tem-se observado nos últimos tempos que a utilização de um único substrato para a BioAn apresenta alguns inconvenientes que podem reduzir a eficiência do processo e reduzir a produção de biogás e metano. Por exemplo, no caso da utilização de dejetos de suínos e aves que apresentam normalmente um elevado conteúdo de N e pH elevado, o processo de produção de metano, mais precisamente a metanogênese, pode ser reduzida devido a formação de NH<sub>3</sub> Livre no interior do reator que é tóxico a maioria das bactérias metanogênicas (HO; HO, 2012; RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

No caso da utilização individual de resíduos da produção de alimentos para a produção de biogás, sejam eles de origem industrial ou do consumo doméstico, que apresentam normalmente elevada relação C/N e baixos valores de pH, tem-se observado uma baixa eficiência da BioAn devido ao rápido acúmulo de ácidos orgânicos voláteis que são inibidores da metanogênese, além da reduzida atividade bacteriana em valores de pH reduzidos (CALABRO *et al.*, 2015; GUNASEELAN, 2004; GONZALEZ-GONZALEZ; CUADROS, 2013; GONZALEZ-GONZALEZ *et al.*, 2013; JAGADABHI *et al.*, 2011).

Como estratégia para reduzir os efeitos negativos da utilização individual desses dois substratos para a BioAn diversos autores tem sugerido a utilização desses substratos em sistema de co-digestão anaeróbia para aumentar a produção de bioenergia (ABOUELENIEN *et al.*, 2014; ANITHA *et al.*, 2015; FERRER *et al.*, 2014; MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014; KOUGIAS *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015; JIMÉNEZ *et al.*, 2015). Segundo De Vries *et al.* (2012) a co-digestão anaeróbia de DS com resíduos vegetais oriundos do processamento de alimentos aumentaram a produção de bioenergia em 568%. A elevada capacidade tampão do DS associado à elevada relação C/N dos resíduos vegetais melhoram a performance do processo, ou seja, maior produção de metano, quando a proporção ideal de cada substrato na mistura é conhecida (MOLINUEVO-SALCES *et al.*, 2012).

Segundo Ferrer *et al.* (2014) em um sistema de co-digestão anaeróbia utilizando DS, tomate e pimenta como substratos para a produção de bioenergia, os autores observaram que a proporção de 50% de DS com 50% de tomate e a proporção de 50% de DS com 50% de pimenta aumentaram em 41% e 44% a produção de metano respectivamente, quando comparado com a utilização do DS de forma individual. Já Kougiias *et al.* (2014) observaram que a mistura de alimentação de um reator anaeróbio com 60% de DS e 40% de resíduos da produção de azeite proporcionaram uma produção de biogás contendo 79% de metano. Riaño *et al.* (2011) avaliando o efeito de diferentes proporções de resíduos da produção de vinho (RPV) em co-digestão com o DS observaram que a proporção de 60% de DS com 40% de RPV obteve um biogás com 64,4% de metano. Nesse mesmo estudo, a produção de metano utilizando o DS individualmente foi de 49,4%.

Em um estudo realizado para examinar quais os substratos foram mais frequentemente utilizados em sistemas de co-digestão anaeróbia nas publicações científicas entre os anos de 2010 e 2013, Mata-Alvarez *et al.* (2014) observaram que os dejetos animais (54%), lodo de esgoto (22%) e a fração sólida de resíduos orgânicos urbanos (11%) foram os mais utilizados. A escolha dos substratos deve levar em consideração, além das características químicas estabelecidas para oferecer uma sinergia à atividade microbiana, a sua disponibilidade de aquisição nas proximidades onde a planta de biogás está instalada para reduzir os custos com o transporte de material.

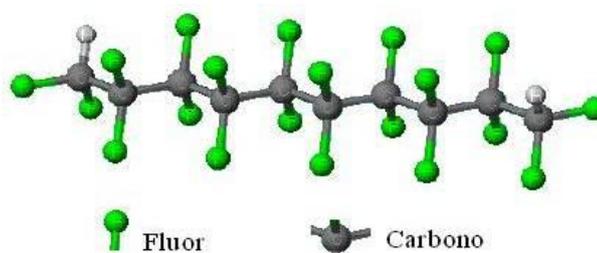
### 2.3 Recuperação de amônia de dejetos animais utilizando membranas semipermeáveis a baixa pressão

A recuperação de amônia em dejetos animais utilizando membranas semipermeáveis a gás em sistema de baixa pressão é uma técnica recentemente desenvolvida por um grupo de pesquisadores pertencentes ao Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). A técnica busca reduzir o conteúdo de N nos dejetos através de sua captura e promover, posteriormente, sua reutilização na agricultura. Para tanto, utilizam-se membranas semipermeáveis de politetrafluoroetileno expandido, microporosas e hidrofóbicas que capturam o N dos dejetos na forma de gás  $\text{NH}_3$  e o transforma em  $\text{NH}_4^+$  utilizável como fertilizante.

No geral, a utilização da técnica de recuperação de  $\text{NH}_3$  de dejetos através das membranas, busca principalmente reduzir o conteúdo de N amoniacal dos dejetos, facilitando outros tratamentos posteriores como a biodegradação anaeróbia, reduzir as emissões de gases de efeito estufa como os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e  $\text{NH}_3$  e recuperar e reciclar o N que posteriormente pode ser reutilizado na agricultura como fertilizante.

As membranas de politetrafluoroetileno expandido (PTFE) são normalmente utilizadas para fins farmacêuticos que envolvem a necessidade de filtragem de gases com elevada eficiência. O PTFE é um polímero simples, formado por átomos de carbono e flúor ( $\text{CF}_2 - \text{CF}_2$ )<sub>n</sub> e conhecido pela sua elevada resistência química, estabilidade térmica e hidrofobicidade, conferida pela sua estrutura química única entre os materiais sólidos conhecidos (WIKOL *et al.*, 2008) (Figura 3).

**Figura 3** – Estrutura química do politetrafluoroetileno (PTFE).



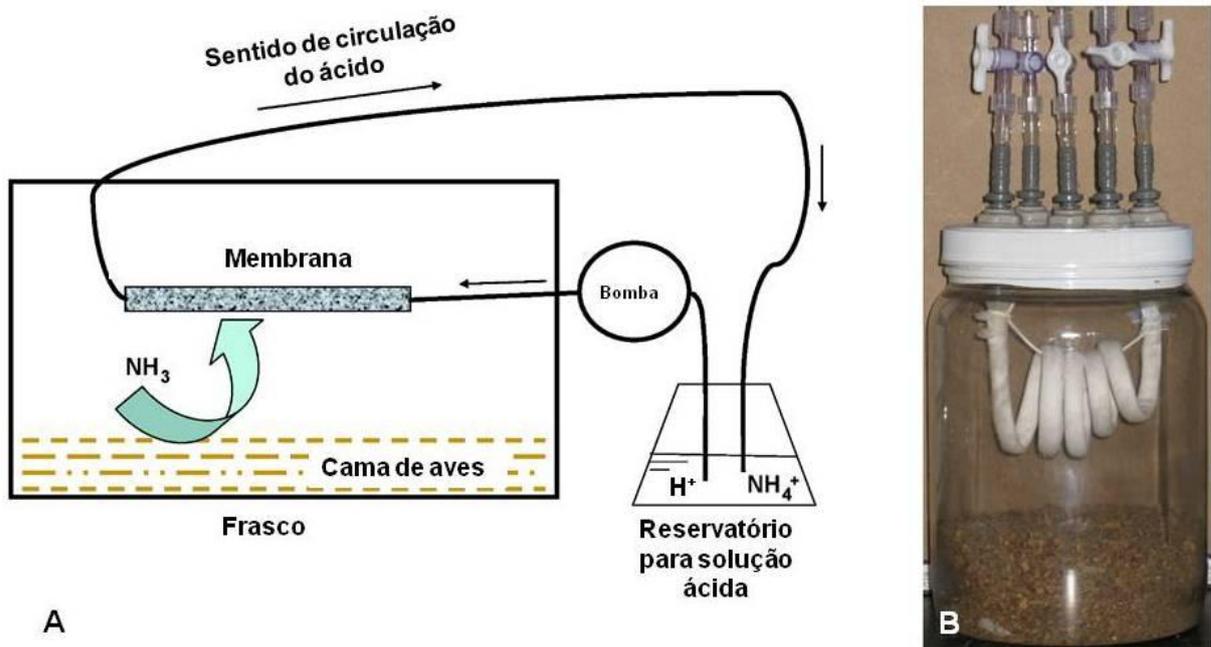
Fonte: site da internet:

[http://www.solucoesindustriais.com.br/empresa/instalacoes\\_e\\_equipamento\\_industrial/plastermo-industria-e-comercio-ltda/produtos/plastico/teflon-ptfe](http://www.solucoesindustriais.com.br/empresa/instalacoes_e_equipamento_industrial/plastermo-industria-e-comercio-ltda/produtos/plastico/teflon-ptfe)

Os primeiros estudos utilizando membranas de PTFE para recuperação do  $\text{NH}_3$  volatilizado de dejetos animais, armazenando-o em uma solução ácida concentrada,

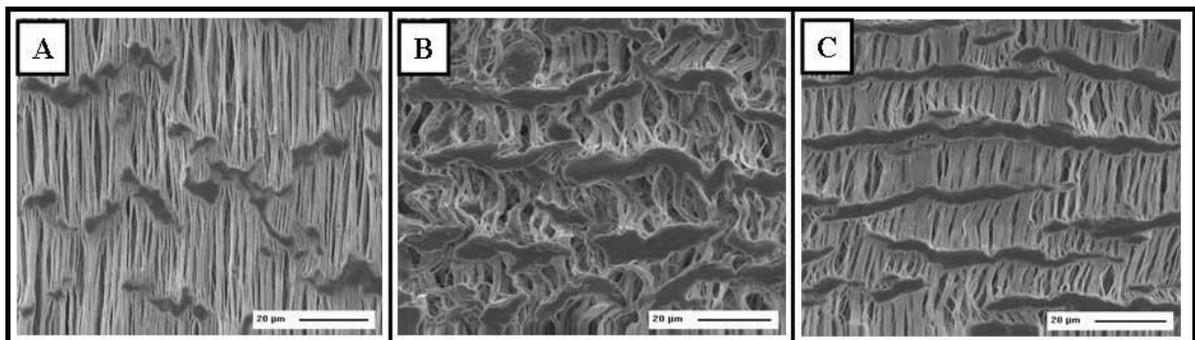
objetivando uma posterior reutilização na agricultura, foram realizados por Rothrock *et al.* (2010) (Figura 4). Esses autores utilizaram três tipos de membranas de PTFE (Figura 5) em diferentes posições de contato com o dejetos contido dentro da cama de aviário (Figura 6) para recuperar o  $\text{NH}_3$  volatilizado naturalmente e induzido pelo aumento do pH após a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em um estudo realizado no estado da Carolina do Sul, região sudeste dos Estados Unidos.

**Figura 4** - Recuperação de  $\text{NH}_3$  de cama de aves utilizando membranas permeáveis a gás.



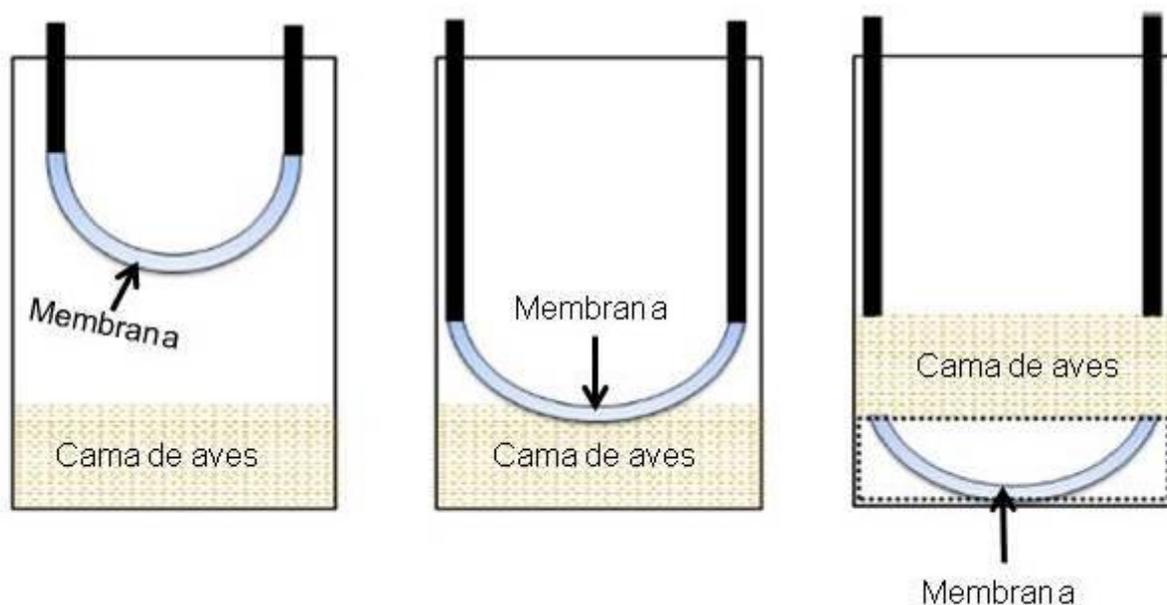
Fonte: (A) Diagrama ilustrativo do funcionamento do sistema de recuperação e (B) Membranas inseridas no frasco contendo cama de aves. Adaptado de Rothrock *et al.* (2010).

**Figura 5** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de membranas de PTFE com diferentes tamanhos de poro.



Fonte: Rothrock *et al.* (2010). A = 1,75 µm; B = 5,75 µm e C = 2,50 µm.

**Figura 6** - Posição da membrana dentro dos frascos contendo cama de aves.

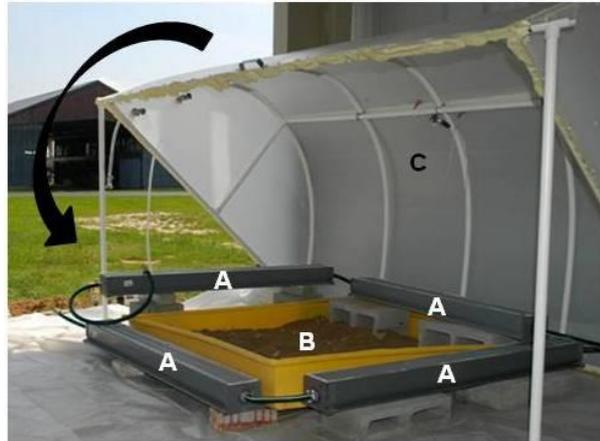


Fonte: Adaptado de Rothrock *et al.* (2010).

Os resultados deste estudo comprovaram a eficácia da utilização das membranas de PTFE para recuperar o  $\text{NH}_3$  volatilizado. O sistema foi capaz de recuperar 96% do  $\text{NH}_3$  emitido pela cama de aviário. Recuperações elevadas de  $\text{NH}_3$  foram obtidas independentemente da posição da membrana dentro dos frascos e a velocidade de recuperação de  $\text{NH}_3$  foi maior quando adicionou-se  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para aumentar o pH da cama de aves.

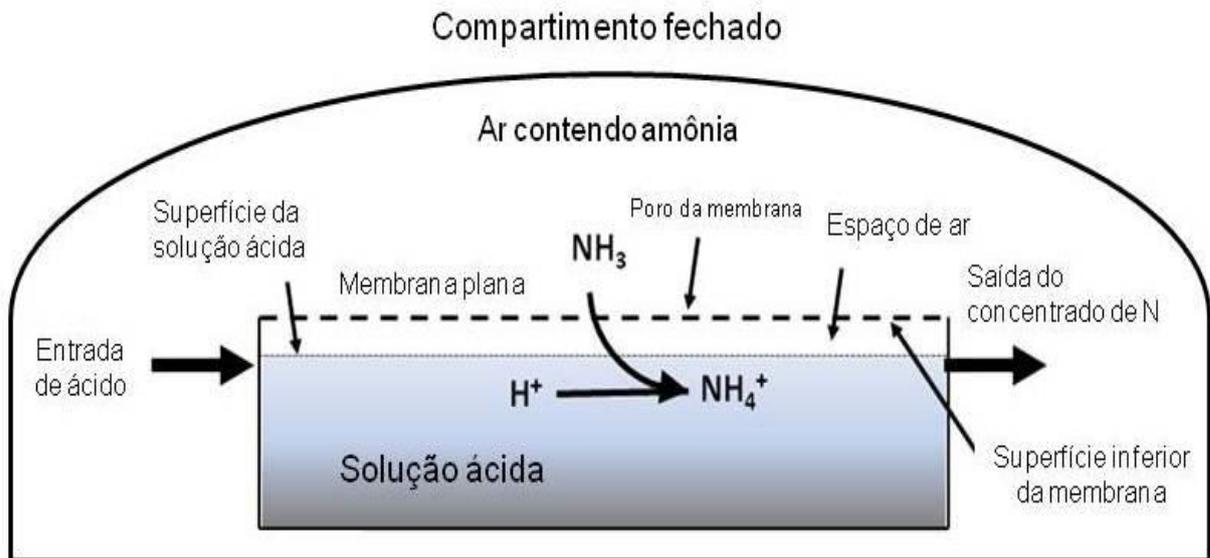
Visando aumentar a eficiência do sistema de recuperação de  $\text{NH}_3$  utilizando cama de aves, Rothrock *et al.* (2013) utilizaram um compartimento fechado hermeticamente, contendo uma caixa plástica no seu interior, onde foram acondicionados 32,5 kg de cama de aves para recuperar o  $\text{NH}_3$  volatilizado deste material. Em cada lado da caixa onde a cama estava disposta, foi colocada uma calha contendo a solução ácida e logo acima da solução uma membrana plana de PTFE para permitir a entrada do  $\text{NH}_3$  circulante no ar dentro do sistema fechado e sua recuperação na solução ácida. Nesse sistema, os autores conseguiram reduzir as perdas de  $\text{NH}_3$  volatilizado da cama de aviário para a atmosfera entre 70 e 97%, enquanto se recuperou na solução ácida de 88 a 100% do  $\text{NH}_3$  contido no compartimento fechado (Figuras 7 e 8).

**Figura 7** - Sistema fechado para captura de  $\text{NH}_3$  de cama de aviário utilizando membranas planas de PTFE.



Fonte: Adaptado de Rothrock *et al.* (2013). (A) calhas de circulação da solução ácida e local onde as membranas planas estão inseridas, (B) caixa plástica contendo a cama de aves e (C) tampa do sistema.

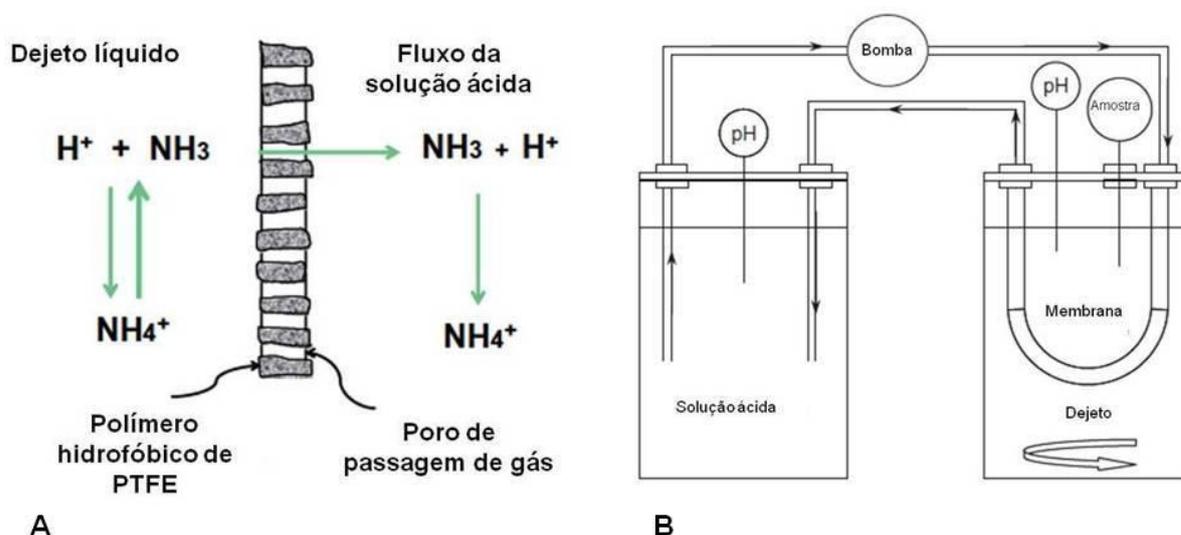
**Figura 8** - Esquema de funcionamento do sistema fechado para captura de  $\text{NH}_3$  de cama de aves.



Fonte: Adaptado de Rothrock *et al.* (2013).

A influência do conteúdo inicial de N e do pH do dejetos suíno na recuperação de  $\text{NH}_3$  utilizando membranas de PTFE foi estudada por Garcia-Gonzalez e Vanotti (2015). Nesse trabalho, os autores quantificaram a recuperação de  $\text{NH}_3$  do dejetos com pH ajustado para 9, através da adição de NaOH 5N, e no dejetos com pH inicial, além da quantificação do efeito de diferentes concentrações iniciais de N, que variaram de 1390 a 2970 mg N L<sup>-1</sup> utilizando o sistema apresentado na figura 9.

**Figura 9** – Sistema de recuperação de  $\text{NH}_3$  do dejetos suíno utilizando membranas de PTFE a baixa pressão.



Fonte: Adaptado de Garcia-Gonzalez e Vanotti (2015). (A) seção transversal da membrana e (B) dispositivo experimental utilizado para recuperar  $\text{NH}_3$  do dejetos suíno.

Os autores concluíram que sem o ajuste do pH, a recuperação de  $\text{NH}_3$  do dejetos foi de 55%, enquanto que quando o pH foi ajustado para 9, observou-se uma recuperação de 81% do  $\text{NH}_3$  volatilizado. Concluíram ainda que quanto maior o conteúdo inicial de N do dejetos, maior foi a recuperação de  $\text{NH}_3$  na solução ácida.

Tendo em vista a maior eficiência no sistema com o pH do dejetos elevado e ainda o custo para a aquisição dos produtos químicos utilizados para elevar o pH, Garcia-Gonzalez *et al.* (2015) propuseram a substituição da adição de NaOH pela aeração constante, que utiliza a alcalinidade do dejetos para elevar o seu valor de pH de acordo com a equação 1.



A aeração modificou o pH de 7,5 para 9,2, o que proporcionou a maior transformação de  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  e uma maior recuperação na solução ácida. Nesse sistema, os autores conseguiram recuperar 98% do  $\text{NH}_3$  formado e confirmaram a hipótese de que a aeração pode substituir a aplicação de NaOH para elevar o pH do dejetos e aumentar a eficiência de recuperação de  $\text{NH}_3$  na solução ácida.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.3223-3242, 2012.
- ABOUELENIEN, F.; NAMBA, Y.; KOSSEVA, M. R.; NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes, **Bioresource Technology**, 159, 80-87, 2014.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; SHAMSUL, N. S.; KOFLI, N. T. Determination of bio-methanol as intermediate product of anaerobic co-digestion in animal and agriculture wastes, **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, 11791-11799, 2015.
- APPELS, L.; LAUWERS, J.; DEGREVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.4295-4301, 2011.
- CALABRO, P. S.; GRECO, R.; EVANGELOU, A.; KOMILLIS, D. Anaerobic digestion of tomato processing waste: Effect of alkaline pretreatment, **Journal of Environmental Management**, 163, 49-52, 2015.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v.99, p.4044-4064, 2008.
- DE VRIES, J. W.; VINKEN, T. M. W. J.; HAMELIN, L.; BOER, I. J. M. Comparing environmental consequences of anaerobic mono and co-digestion of pig manure to produce bio-energy - A life cycle perspective, **Bioresource Technology**, 125, 239-248, 2012.
- FERRER, P.; CAMBRA-LOPEZ, M.; CERISUELO, A.; PEÑARANDA, D. S.; MOSET, V. The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level, **Waste Management**, 34, 196-203, 2014.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAO'S WORK ON CLIMATE CHANGE: United Nations Climate Change Conference 2015**. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i5165e.pdf>>. Acesso em: 01 dez. 2015.
- GARCIA-GONZALEZ, M. C.; VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of aeration, **Journal of Environmental Management**, 152, 19-26, 2015.
- GARCIA-GONZALEZ, M. C.; VANOTTI, M. B. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effects of waste strength and pH, **Waste Management**, 38, 455-461, 2015.
- GONZALEZ-GONZALEZ, A.; CUADROS, F. Continuous biomethanization of agrifood industry waste: A case study in Spain, **Process Biochemistry**, 48, 920-925, 2013.
- GONZALEZ-GONZALEZ, A.; CUADROS, F.; RUIZ-CELMA, A.; LOPEZ-RODRIGUEZ, F. Energy-environmental benefits and economic feasibility of anaerobic codigestion of Iberian

pig slaughterhouse and tomato industry wastes in Extremadura (Spain), **Bioresource Technology**, 136, 109-116, 2013.

GUNASSELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks, **Biomass and Bioenergy**, 26, 389-399, 2004.

HO, L.; HO, G. Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: Use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid, **Water Research**, 46, 4339-4350, 2012.

JAGADABHI, P. S.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Two-stage anaerobic digestion of tomato, cucumber, common reed and grass silage in leach-bed reactors and upflow anaerobic sludge blanket reactors, **Bioresource Technology**, 102, 4726-4733, 2011.

JIMENEZ, J.; GUARDIA-PUEBLA, Y.; CISNEROS-ORTIZ, M. E.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; GUERRA, G.; NOYOLA, A. Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive, **Chemical Engineering Journal**, 259, 703-714, 2015.

KOUGIAS, P. G.; KOTSOPOULOS, T. A.; MARTZOPOULOS, G. G. Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive Mill wastewater and swine manure, **Renewable Energy**, 69, 202-207, 2014.

LI, D.; LIU, S.; MI, L.; LI, Z.; YUAN, Y.; YAN, Z.; LIU, X. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and pig manure, **Bioresource Technology**, 187, 120-127, 2015.

LI, J.; WEI, L.; DUAN, Q.; HU, G.; ZHANG, G. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three residues for biogas production, **Bioresource Technology**, 156, 307-313, 2014.

MARCATO, C. E.; PINELLI, E.; POUECH, P.; WINTERTON, P.; GUIRESSE, M. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. **Bioresource Technology**, v.99, p.2340-2348, 2008.

MARCATO, C. E.; MOHTAR, R.; REVEL, J. C.; POUECH, P.; HAFIDI, M.; GUIRESSE, M. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.63, p.260-266, 2009.

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GUIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 36, 412-427, 2014.

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

MOLINUEVO-SALCES, B.; GONZALEZ-FERNANDEZ, C.; GOMEZ, X.; GARCIA-GONZALEZ, M. C.; MORAN, A. Vegetable processing wastes addition to improve swine

manure anaerobic digestion: Evaluation in terms of methane yield and SEM characterization, **Applied Energy**, 91, 36-42, 2012.

MOLLER, K.; MULLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. **Engineering in Life Science**, v.12, n.3, p.242-257, 2012.

OLIVEIRA, P. A. V. **Produção e manejo de dejetos suínos**. Concórdia: Embrapa, 2003. 83 p.

PROVENZANO, M. R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. **Waste Management**, v.34, p.653-660, 2014.

RAJAGOPAL, R.; MASSE, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource Technology**, v.143, p.632-641, 2013.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCIA-GONZALEZ, M. C. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater, **Bioresource Technology**, 102, 4131-4136, 2011.

ROMERO-GUIZA, M. S.; TAIT, S.; ASTALS, S.; VALLE-ZERMEÑO, R.; MARTINEZ, M.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M. Reagent use efficiency with removal of nitrogen from pig slurry via struvite: A study on magnesium oxide and related by-products, **Water Research**, 84, 286-294, 2015.

ROTHROCK, J. M. J.; SZOGI, A. A.; VANOTTI, M. B. Recovery of ammonia from poultry litter using gas-permeable membranes, **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 53, 1267-1275, 2010.

ROTHROCK, J. M. J.; SZOGI, A. A.; VANOTTI, M. B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes, **Waste Management**, 33, 1531-1538, 2013.

TAMBONE, F.; ADANI, F.; GIGLIOTTI, G.; VOLPE, D.; FABBRI, C.; PROVENZANO. Organic matter characterization during the anaerobic digestion of different biomass by means of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v.48, p.111-120, 2013.

WANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Y.; DU, Y.; FENG, H.; XU, T. Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor, **Journal of Membrane Science**, 490, 65-71, 2015.

WIKOL, M.; HARTMANN, B.; BRENDLE, J.; CRANE, M.; BEUSCHER, U.; BRAKE, J.; SHICKEL, T. Expanded polytetrafluoroethylene membranes and their applications. *In*: JORNITZ, M. W.; MELTZER, T. H. **Filtration and purification in the biopharmaceutical industry**, W. L. Gore & Associates, Delaware – USA, 2008.

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

ZHANG, T.; MAO, C.; ZHAI, N.; WANG, X.; YANG, G. Influence of initial pH on thermophilic anaerobic co-digestion of swine manure and maize stalk, **Waste Management**, 35, 119-126, 2015.

ZIRKLER, D.; PETERS, A.; KAUPENJOHANN, M. Elemental composition of biogas residues: Variability and alteration during anaerobic digestion, **Biomass and Bioenergy**, 67, 89-98, 2014.

## ESTUDO 1

### MUDANÇAS NA MATÉRIA ORGÂNICA, NO NITROGÊNIO E FÓSFORO DO DEJETO SUÍNO DURANTE A BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

#### RESUMO

O entendimento da dinâmica dos nutrientes no dejetos suíno submetido à biodegradação anaeróbia é importante por auxiliar nas tomadas de decisão para a utilização do digestato como fertilizante agrícola. Nesse sentido, desenvolveu-se um estudo com o objetivo de avaliar as mudanças na matéria orgânica, através da quantificação do carbono nas frações húmicas e oxidáveis, e nas formas orgânicas e inorgânicas de nitrogênio e fósforo da fração sólida do dejetos suíno, utilizando reatores anaeróbios de bancada e avaliados nos seguintes tempos de retenção hidráulica: 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias de biodegradação e comparados com o dejetos não degradado. As mudanças na matéria orgânica ocorreram nas frações mais lábeis de carbono com redução dos seus conteúdos, favorecendo o acúmulo de frações mais recalcitrantes com o tempo de biodegradação. Os conteúdos de N orgânico e  $\text{NH}_4^+$  reduziram respectivamente, 45,2% e 54,2% em relação aos seus conteúdos iniciais no dejetos não degradado, devido, provavelmente, a perda por volatilização. O conteúdo de P reduziu 41,25% em relação ao seu conteúdo inicial devido à precipitação química da fração inorgânico extraível em água com cátions metálicos no interior do reator.

**Palavras-Chave:** Fertilizante orgânico. Biodisponibilidade de nutrientes. Energia renovável.

## CHANGES IN ORGANIC MATTER, NITROGEN AND PHOSPHORUS IN SWINE MANURE DURING ANAEROBIC DIGESTION

### ABSTRACT

Understanding the dynamics of nutrients in swine manure subjected to anaerobic digestion is important for assisting in the decision-makings for the use of digestate as agricultural fertilizer. In this regard, a study was developed to evaluate the changes in organic matter, through the quantification of carbon in humic and oxidizable fractions, and organic and inorganic forms of nitrogen and phosphorus in the solid fraction of swine manure using anaerobic bench-top reactors, evaluated at the following hydraulic retention times: 7, 14, 21, 28, 35, 42 and 49 days of digestion and compared with the raw manure. Changes in organic matter occurred in more labile carbon fractions with reduction of its contents, favoring the accumulation of more recalcitrant fractions with the time of digestion. The contents of organic N and  $\text{NH}_4^+$  decreased respectively by 45.2% and 54.2% compared with the initial content in the raw swine manure, probably due to loss by volatilization. The P content reduced by 41.25% in relation to the initial content, due to the chemical precipitation of the inorganic fraction extractable in water with metallic cations within the reactor.

**Keywords:** Organic fertilizer. Nutrient bioavailability. Renewable energy.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o conseqüente aumento da demanda por alimentos têm intensificado as atividades agropecuárias que potencializam os problemas ambientais decorrentes destas atividades. Estima-se que a população mundial em 2050 seja de 9,6 bilhões de habitantes e que a demanda por carne aumente em 73% em relação aos níveis atuais (FAO, 2011).

No âmbito do potencial de impacto ambiental das diversas atividades relacionadas à produção animal, a suinocultura se destaca devido ao grande volume de dejetos gerado em um reduzido espaço de produção. Estima-se que esta atividade tenha um potencial de emitir para a atmosfera cerca de 448 kg de equivalente de CO<sub>2</sub> por suíno produzido ou 4,87 kg de equivalente de CO<sub>2</sub> por kg de carcaça produzida, considerando os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Estes gases representam respectivamente 81, 17 e 2% do total emitido por essa atividade (PHILIPPE; NICKS, 2015).

Como estratégia para reduzir o impacto ambiental proveniente do grande volume dos dejetos, tem-se utilizado a técnica da biodegradação anaeróbia (BioAn), que consiste na transformação, mediada por microrganismos, da matéria orgânica dos dejetos sob condições anaeróbias em biogás (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), que pode ser utilizado como fonte de energia renovável, produzindo ao final do processo um resíduo, o digestato, contendo elevadas concentrações de nitrogênio (N) e fósforo (P), que tem sido frequentemente utilizado na agricultura como fertilizante.

Durante o processo de BioAn, ocorre o consumo de matéria orgânica e nutrientes necessários ao metabolismo microbiano modificando a matriz orgânica do dejetos (MARCATO *et al.*, 2009; PROVENZANO *et al.*, 2014) e, como consequência, pode ocorrer o aumento ou a redução da participação de frações mais facilmente disponíveis de N e P em relação ao conteúdo total desses nutrientes, o que deve ser levado em consideração no momento da utilização do digestato como fertilizante agrícola.

Para o entendimento das mudanças ocorridas na matéria orgânica de dejetos submetidos a tratamentos biológicos Sanchez-Monedero *et al.* (1996) propõem a quantificação do carbono orgânico (CO) nas frações húmicas destes materiais. A quantificação do CO em diferentes níveis de oxidação (frações oxidáveis) utilizando concentrações crescentes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proposto por Chan *et al.* (2001) também pode ser utilizada para uma estimativa do grau de transformação da matéria orgânica de dejetos.

Elevadas concentrações de N na forma amoniacal prontamente disponível ( $\text{NH}_4^+$ ) nos dejetos torna o entendimento da dinâmica desse nutriente durante a BioAn importante para maximizar o fornecimento dessa forma mineral para as plantas. No caso do P, tem-se buscado compreender os fluxos do nutriente nos dejetos animais através de extrações sequenciais utilizando ácidos e bases diluídas para a identificação de frações com diferentes graus de solubilidade (TURNER; LEYTEM, 2004).

Partindo da hipótese que durante a BioAn ocorre o consumo de matéria orgânica de maior labilidade e o aumento do conteúdo de formas mais biodisponíveis de N e P no dejetos, que interfere no potencial fertilizante do digestato gerado, objetivou-se com este estudo avaliar as mudanças na matéria orgânica, através da quantificação do C nas frações húmicas e oxidáveis, e nas formas orgânicas e inorgânicas de N e P da fração sólida do dejetos suíno em função do tempo de biodegradação.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no período compreendido entre os dias 01/08/2014 e 20/09/2014 em ambiente protegido pertencente ao Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Ceará na cidade de Fortaleza com dejetos oriundos do setor de produção animal da mesma universidade. Foram utilizados dejetos de 28 suínos machos da linhagem comercial Topigs com idade de 120 dias e peso próximo de 50 kg. A coleta dos dejetos foi realizada antes da lavagem diária das baias através da raspagem do piso obtendo-se 50 kg de dejetos com cerca de 70% de umidade (Figura 1).

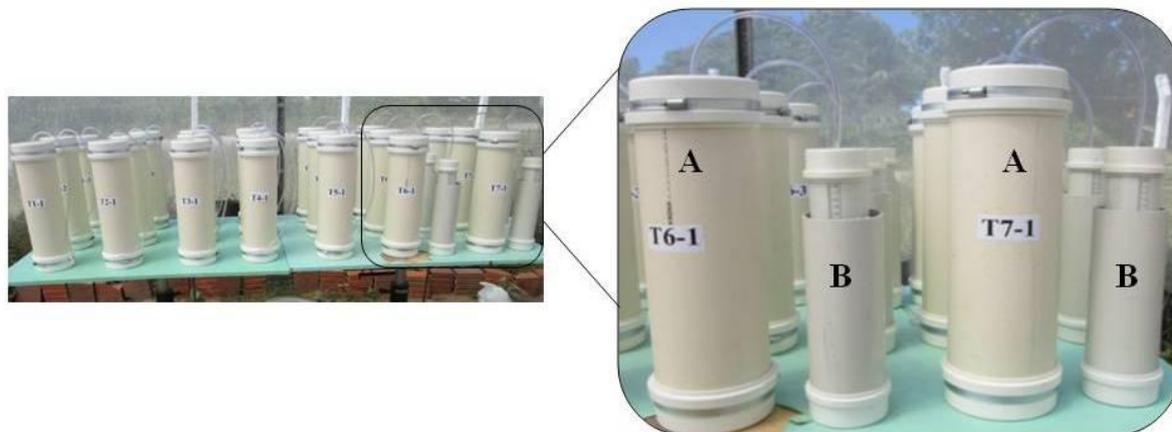
**Figura 1** - Obtenção do dejetos e alimentação dos reatores.



Fonte: Autor. (A) animais utilizados, (B) dejetos acumulados no piso da baia, (C) dejetos coletados, (D) preparação da diluição em água, (E) alimentação dos reatores e (F) reator com o dejetos antes do início do experimento.

As mudanças na matéria orgânica e nas formas de N e P do dejetos foram avaliadas utilizando-se 21 reatores anaeróbios de bancada sem agitação, confeccionados com canos de PVC de 150 mm com 0,5 m de altura e volume útil de 8 L (Figura 2). Os reatores foram avaliados nos seguintes tempos de retenção hidráulica (TRH): 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias de biodegradação com três repetições, sendo o dejetos não degradado (inicial), o tratamento controle, totalizando 24 unidades experimentais, de modo que cada TRH representou um tratamento.

**Figura 2** - Reatores anaeróbios de bancada e gasômetros utilizados no experimento.



Fonte: Autor. (A) reatores anaeróbios de bancada e (B) gasômetros.

No início do experimento todos os reatores foram alimentados com o dejetos coletado (1,3 kg) e água (6,7 L) de modo a apresentarem teor de sólidos totais inicial de 5%. Ao término da alimentação os reatores foram fechados hermeticamente para evitar a entrada de ar e no centro da sua extremidade superior foi acoplada uma mangueira de silicone para permitir a saída do biogás produzido. Nos reatores referentes aos tempos 42 e 49 dias de biodegradação foram acoplados gasômetros de PVC por meio das mangueiras de silicone que permitiram o armazenamento e a mensuração do biogás produzido.

Os gasômetros foram constituídos por dois canos de PVC de 100 e 75 mm com 30 cm de altura, inseridos um no interior do outro, de forma que o espaço existente entre a parede externa do cilindro interior e a parede interna do cilindro exterior comportou um volume de água (selo de água) atingindo profundidade de 25 cm. O cano de maior diâmetro foi fechado na extremidade inferior e recebeu o cano de menor diâmetro no seu interior. O cano de menor diâmetro foi fechado na sua extremidade superior onde foi acoplada a mangueira de silicone que saía do reator e emborcado no selo de água para armazenar o biogás (ORRICO JUNIOR *et al.*, 2012).

A determinação do volume de biogás produzido diariamente foi realizada medindo-se o deslocamento vertical dos gasômetros que foi multiplicado pela área da seção transversal interna do cano de menor diâmetro, ou seja, 10,99 cm<sup>2</sup>. Após cada leitura os gasômetros foram zerados através da descarga do biogás acumulado e a temperatura interna medida através de um termômetro infravermelho digital com mira laser (ScanTemp ST-500).

Cada bateria de reator (3 repetições) foi esvaziada no seu respectivo TRH sendo medido o pH diretamente no dejetos com um analisador multiparâmetros Consort C860. Em

seguida a fase sólida do dejetos foi separada da líquida com auxílio de peneira de 1 mm de malha (Figura 3). Uma alíquota de cada amostra foi congelada para posterior quantificação do nitrogênio. Uma porção da fração sólida foi levada para estufa de circulação forçada a 65° C até peso constante e passadas em peneira de 0,5 mm de malha para a realização das demais análises químicas nas amostras secas. A porção restante foi utilizada para a quantificação dos sólidos totais segundo APHA (1998).

**Figura 3** - Abertura dos reatores e obtenção das amostras para realização das análises químicas.



Fonte: Autor. (A) abertura dos reatores, (B) medição da temperatura interna, (C) separação das frações sólida e líquida do dejetos, (D) obtenção da fração sólida, (E) fração sólida e (F) fração líquida.

O carbono total foi obtido pela oxidação do C pelo dicromato de potássio em meio ácido (YEOMANS; BREMNER, 1988). Nitrogênio total (NT) e Fósforo total (P Total) foram obtidos por digestão sulfúrica (TEDESCO *et al.*, 1995) sendo o N quantificado em destilador micro-Kjeldahl e o P Total quantificado por colorimetria.

A extração e separação das frações húmicas do dejetos foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por Sanchez-Monedero *et al.* (1996) e o C de cada fração quantificado de acordo com Benites *et al.* (2003), obtendo-se primeiramente o carbono

orgânico extraído em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> na proporção 1:20 (m/v) (C-Ext) e separando-o em duas frações: carbono da fração ácido fúlvico (C-AF) e carbono da fração ácido húmico (C-AH). O extrato alcalino, contendo o C-Ext, foi acidificado (pH = 1 ± 0,1) com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% forçando a precipitação da fração ácido húmico, separando-a da fração ácido fúlvico. O C-Ext e a fração C-AF foram quantificados pela oxidação do C pelo dicromato de potássio 0,042 mol L<sup>-1</sup> em meio ácido e titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. A fração C-AH foi obtida pela diferença entre o C-Ext e o C-AF.

As frações oxidáveis do C do dejetto foram obtidas de acordo com os procedimentos realizados por Chan *et al.* (2001) utilizando 2,5, 5 e 7,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a quantificação do C, resultando em uma relação ácido:aquosa (mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 10 mL K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) de 0,25:1, 0,5:1 e 0,7:1, que correspondem respectivamente a uma concentração final de 3,6, 6 e 7,7 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O conteúdo de C obtido nas três concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por via úmida (WALKLEY; BLACK, 1934), associando-se a medida do CT, permitiu a obtenção de quatro frações com grau de oxidação decrescente como descrito a seguir: F1 (carbono oxidável com 3,6 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); F2 (diferença entre o carbono oxidável obtido com 6 e 3,6 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); F3 (diferença entre o carbono oxidável obtido com 7,7 e 6 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e F4 (diferença entre o CT e o carbono oxidável com 7,7 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi obtido por destilação a vapor após extração de 1 g do dejetto em 30 mL de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> por 30 minutos na presença de MgO e titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0025 mol L<sup>-1</sup> (TEDESCO *et al.*, 1995). O N orgânico (N-Org) foi obtido pela diferença entre o NT e o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

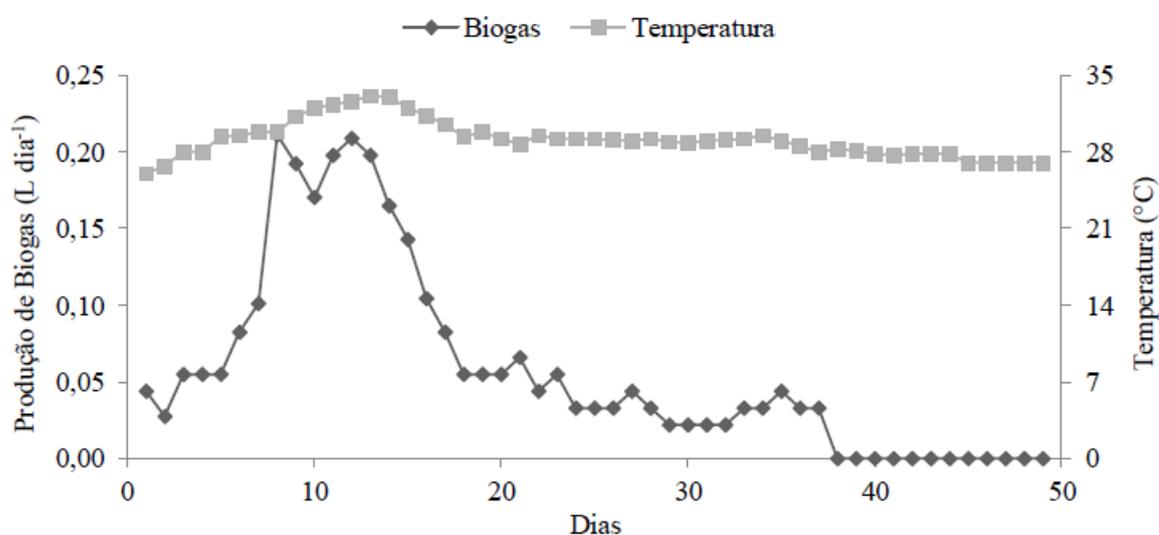
As formas orgânicas e inorgânicas de P foram obtidas de acordo com procedimento realizado por Takahashi *et al.* (2013) como descrito a seguir: amostras de 0,3 g do dejetto seco foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 ml e o P extraído sequencialmente em 30 ml de água destilada, NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Após agitação por 16 horas em cada extrator as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 20 minutos para separação do extrato líquido do resíduo sólido remanescente para utilização na extração seguinte. De cada extrato separou-se uma alíquota de 10 ml para a quantificação do P inorgânico (Pi) por colorimetria em 660 nm (MURPHY; RILEY, 1962) e os 20 ml restantes foram submetidos a digestão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtenção do P Total de cada extrator de acordo com Tedesco *et al.* (1995). O P orgânico (Po) de cada extrato foi obtido pela diferença entre o P Total e o Pi. O P residual (P-Res) foi obtido pela diferença entre o P Total da amostra e o somatório do conteúdo de P Total de cada extrator.

Para a avaliação do efeito do tempo de biodegradação nas frações húmicas e oxidáveis e nas formas orgânicas e inorgânicas de N e P os dados foram testados quanto à normalidade e homogeneidade das variâncias pelos testes de Shapiro-Wilk e Cochran respectivamente, para posterior realização da análise de variância, adotando-se um delineamento inteiramente casualizado, sendo os valores médios de cada variável comparados nos diferentes TRH pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade com o auxílio do programa estatístico Assistat 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2002).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção máxima de biogás foi obtida entre 8 e 13 dias após o início da biodegradação, sendo, portanto, esse período o de maior atividade microbiana (Figura 4). A partir do 16º dia iniciou uma redução na produção de gás com mínimo de produção observado no 37º dia a partir do qual não se observou produção até os 49 dias finais do experimento.

**Figura 4** - Produção diária de biogás (L dia<sup>-1</sup>) e temperatura (°C) durante o processo de biodegradação.



Fonte: Autor

No caso da temperatura, observaram-se medidas que variaram de 26,2 a 33,1°C, sendo o valor mínimo observado no início da instalação do experimento e o valor máximo observado aos 13 dias de biodegradação. No geral, admite-se que na faixa de temperatura que varia de 25 a 35°C ocorre um bom desempenho microbiano, ou seja, consumo de matéria orgânica e produção de biogás (CHAE *et al.*, 2008).

Na tabela 1 são apresentados os valores de pH, sólidos totais (ST), carbono total (C<sub>T</sub>), nitrogênio total (N<sub>T</sub>) e relação C/N no dejetto inicial e ao longo do processo de biodegradação.

**Tabela 1** - Caracterização química e valores de sólidos totais da fração sólida do dejetto suíno durante a biodegradação anaeróbia

	Dias de Biodegradação							
	Inicial	7	14	21	28	35	42	49
pH	7,6 b	7,1 c	7,2 bc	7,5 b	8,2 a	8,0 a	7,9 ab	7,5 b
ST (%)	5,0 a	4,5 a	4,2 ab	4,0 b	3,6 b	3,6 b	3,6 b	3,6 b
C <sub>T</sub> (%)	40,8 a	39 a	39,0 a	38,5 a	38,0 a	38,0 a	38,0 a	37,7 a
N <sub>T</sub> (%)	3,6 a	2,5 a	2,5 a	2,4 b	2,3 b	2,0 b	1,8 b	1,9 b
C/N	11,3 b	15,5 b	15,4 b	15,6 b	16,5 a	18,6 a	20,6 a	19,2 a

Fonte: Autor. Médias seguidas de letras iguais entre colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. DMS = Diferença mínima significativa. pH (DMS = 0,5), ST (DMS = 0,5), C<sub>T</sub> (DMS = 5,2), N<sub>T</sub> (DMS = 1,1), relação C/N (DMS = 4,1).

Observou-se um aumento dos valores de pH com o tempo de biodegradação, sendo o valor mínimo observado aos 7 dias (7,1) e o máximo observado aos 28 dias (8,2). O aumento do pH com o tempo de biodegradação está associado a formação de carbonato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e a remoção de CO<sub>2</sub> como um resultado da transformação de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e 2H<sup>+</sup> para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (MOLLER; MULLER, 2012). No caso dos ST observou-se uma redução de 28% em relação ao conteúdo inicial como resultado da perda de massa durante o processo.

O C representou 40,8% do conteúdo total do dejetto inicial e aos 49 dias de biodegradação representou 37,7%. Já o N passou de 3,6 para 1,9% do conteúdo total no mesmo período o que proporcionou um aumento da relação C/N com o tempo de biodegradação. A atividade microbiana promoveu a mineralização de C e N orgânicos, que passaram da fração sólida para a líquida no interior do reator, podendo ou não ser emitidos para fora do sistema anaeróbio na forma de biogás (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>).

As mudanças na matéria orgânica do dejetto obtidas através da quantificação do C nas frações húmicas e oxidáveis estão apresentadas nas figuras 5A e 5B, respectivamente. O C-Ext, obtido com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, representou no dejetto inicial 30,6% do conteúdo total de C reduzindo para 19,1% aos 49 dias de biodegradação. Essas baixas proporções de C-Ext podem indicar o reduzido efeito do processo de humificação da matéria orgânica na estabilização do dejetto submetido à biodegradação anaeróbia. Para Marcato *et al.* (2009) a presença de formas de C mais recalcitrantes durante a biodegradação são devidos a precipitação química de carbonatos associados principalmente aos íons Ca<sup>2+</sup> e não ao processo de humificação da matéria orgânica.

**Figura 5** - Mudanças na matéria orgânica do dejetto suíno durante a biodegradação anaeróbia.

	Dias de Biodegradação							
	inicial	7	14	21	28	35	42	49
Frações Húmicas (g C kg <sup>-1</sup> )								
C-Ext	125,2 a	78,8 b	69,0 c	87,4 b	80,6 b	91,5 b	67,0 c	72,4 c
C-AF	101,7 a	60,5 b	47,8 c	65,9 b	62,5 b	62,0 b	37,4 d	39,6 d
C-AH	23,5 a	18,3 b	21,2 a	21,5 a	18,1 b	29,4 a	29,7 a	32,8 a
Frações Oxidáveis (g C kg <sup>-1</sup> )								
F1	81,2 a	58,7 b	42,5 b	47,5 b	37,5 c	20,0 d	18,6 d	12,4 e
F2	133,7 a	136,2 a	107,5 a	110,0 a	115,0 a	130,0 a	123,8 a	130,0 a
F3	126,2 a	148,7 a	163,7 a	176,2 a	163,7 a	153,7 a	171,2 a	176,2 a
F4	67,4 a	46,6 a	75,1 a	51,6 a	64,4 a	78,0 a	67,2 a	59,0 a

Fonte: Autor. Médias seguidas de letras iguais entre colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. DMS = Diferença mínima significativa. C-Ext (DMS = 14,25), C-AF (DMS = 7,25), C-AH (DMS = 12,8), F1 (DMS = 19,57), F2 (DMS = 41,54), F3 (DMS = 53,92) e F4 (DMS = 44,8).

Observou-se uma redução significativa do C-Ext e da fração C-AF ao longo do processo de biodegradação. Já a fração C-AH não apresentou diferença significativa com o tempo. No início da biodegradação, a fração C-AF representou uma maior proporção do C-Ext no dejetto (81,2%) do que a fração C-AH (18,7%). No entanto, ao longo do processo de biodegradação, a fração C-AF, com maior labilidade, e, portanto mais susceptível a decomposição microbiana foi reduzida, de modo a representar aos 49 dias de biodegradação 54,6% do C-Ext enquanto a fração C-AH representou 45,3%.

No caso das frações oxidáveis observou-se uma redução significativa na fração F1, mais lábil, durante todo o período de biodegradação. No dejetto inicial essa fração representou 19,8% do conteúdo total de C enquanto que aos 49 dias representou apenas 3,3% do total. Já as frações F2, F3 e F4, mais resistentes à degradação, não apresentaram diferença significativa durante o processo.

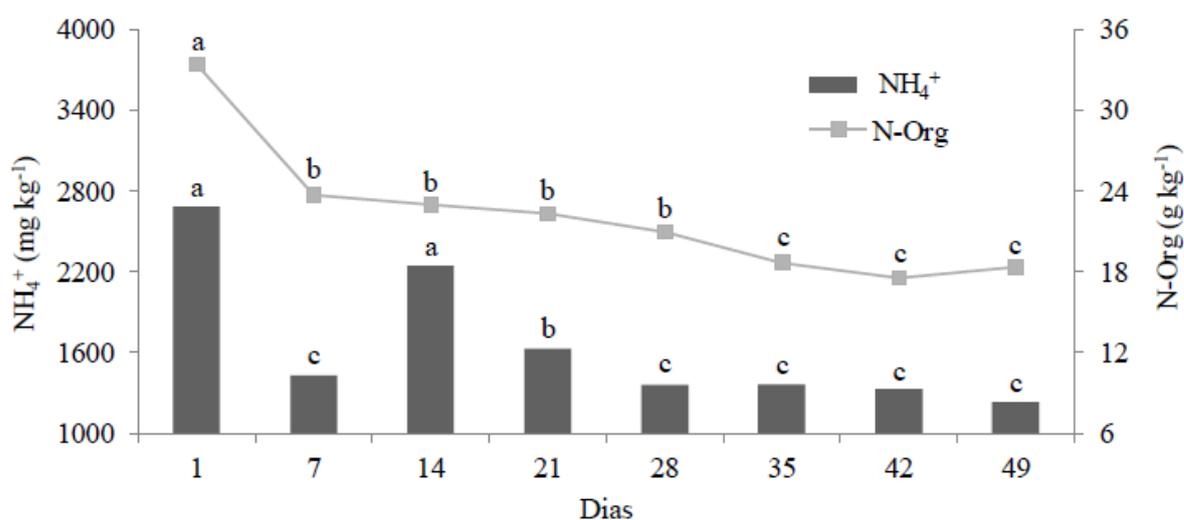
Assim como a fração C-AF, a fração F1 parece descrever o consumo da matéria orgânica facilmente disponível pelos microorganismos, possivelmente transformada em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e proporcionando o acúmulo de matéria orgânica mais estabilizada com o tempo de biodegradação. Da mesma forma, a fração C-AH e as frações F2, F3 e F4 apresentaram dinâmica semelhantes não apresentando mudança ao longo do processo.

Segundo Marcato *et al.* (2009) e Provenzano *et al.* (2014) as frações mais lábeis de C consumidas durante a biodegradação anaeróbia são formas possivelmente associadas a lipídeos, proteínas e carboidratos, proporcionando o acúmulo de compostos mais resistentes e estáveis. Esse aumento da estabilidade química do dejetto biodegradado pode ser importante

quando da aplicação do digestato em áreas agrícolas como uma estratégia para manutenção da matéria orgânica no solo e redução da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

A maior proporção do conteúdo total de N foi obtida na forma orgânica, representando cerca de 90% do total do nutriente, apresentando uma concentração inicial de 33,4 g kg<sup>-1</sup> e 18,3 g kg<sup>-1</sup> no final do processo, o que indica que ocorreu uma mineralização de 54,7% do seu conteúdo inicial (Figura 6). Elevadas concentrações de N-Org é uma característica sempre observada em dejetos animais e que aumenta a complexidade com relação à utilização dos dejetos como fertilizante devido à dificuldade na previsão de disponibilidade do nutriente desta fração para as plantas (MORVAN *et al.*, 2006).

**Figura 6** - Mudanças no nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e do nitrogênio orgânico (N-Org) durante a biodegradação anaeróbia.



Fonte: Autor. Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. DMS = Diferença mínima significativa. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (DMS = 822,12) e N-Org (DMS = 5,57).

O N inorgânico representado pela fração amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) apresentou 2681,2 mg kg<sup>-1</sup> no início e 1229,7 mg kg<sup>-1</sup> aos 49 dias de biodegradação. Normalmente tem-se observado o aumento do conteúdo do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante o processo de biodegradação devido à redução do volume do dejetos em decorrência da emissão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (MARCATO *et al.*, 2008). No caso da redução do conteúdo do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, tem-se a possibilidade da perda dessa fração por volatilização na forma de NH<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O) (MOLLER; MULLER, 2012) ou sua precipitação com íons fosfatos e magnésio na forma de estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)

(YILMAZEL; DEMIRER, 2013) ambos os casos em função do aumento dos valores de pH observados.

O P Total do dejetos variou de 5248,8 a 3402,5 mg P kg<sup>-1</sup> sendo esses valores observados respectivamente no dejetos inicial e aos 7 dias de biodegradação (Tabela 2). No geral, observou-se uma redução do P Total ao longo do processo tendo sido observada diferença estatística entre seu conteúdo no dejetos inicial e os tempos de biodegradação. No entanto, entre 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias não observou-se diferença significativa.

**Tabela 2** - Mudanças nas formas inorgânicas e orgânicas de P durante a biodegradação anaeróbia

Formas de P	Dias de Biodegradação							
	inicial	7	14	21	28	35	42	49
	Inorgânico (mg P kg <sup>-1</sup> )							
Pi-H <sub>2</sub> O	2782,6 a	1480 cd	1885,5 bc	1520,3 cd	1457,0 cd	1276 d	1023,1 d	1116 d
Pi-Bic	113,7a	78,5 bc	100,3 abc	102,0 abc	91,2 abc	69,4 c	130,5 a	127 ab
Pi-Hid	2,2 a	1,2 a	1,2 a	1,2 a	1,2 a	1,2 a	1,2 a	1,2 a
Pi-HCl	617,0 a	597,0 a	547,7 a	507,1 a	500,0 a	544,7 a	593,0 a	505,0 a
	Orgânico (mg P kg <sup>-1</sup> )							
Po-H <sub>2</sub> O	506,0 a	280,6 a	363,3 a	416,1 a	552,0 a	187,7 a	223,1 a	302,5 a
Po-Bic	288,8 a	324,0 a	217,2 a	261,1 a	290,0 a	230,0 a	357,0 a	190,5 a
Po-Hid	198,0 a	168,2 a	179,5 a	137,3 a	169,2 a	264,7 a	254,1 a	179,8 a
	(mg P kg <sup>-1</sup> )							
P-Res	739,4 a	473,0 a	418,5 a	614,1 a	530,4 a	868,3 a	500,6 a	617,0 a
	(mg P kg <sup>-1</sup> )							
P Total	5247,7 a	3402,5 b	3713,2 b	3559,2 b	3591,0 b	3442 b	3082,6 b	3039 b

Fonte: Autor. Médias seguidas de letras iguais entre colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. DMS = Diferença mínima significativa. Pi-H<sub>2</sub>O (DMS = 334,1), Pi-Bic (DMS = 49,9), Pi-Hid (DMS = 1,6), Pi-HCl (DMS = 131), Po-H<sub>2</sub>O (DMS = 428,4), Po-Bic (DMS = 293,2), Po-Hid (DMS = 175,6), P-Res (DMS = 559), P Total (DMS = 904,2).

Diversos autores citam a redução do conteúdo total de P em dejetos após a biodegradação anaeróbia (MARCATO *et al.*, 2008; MASSÉ *et al.*, 2007; MOLLER; MULLER, 2012). Esses autores justificam essa característica a precipitação de parte do conteúdo de P nas paredes dos reatores com outros cátions, notadamente Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em função do pH do meio impossibilitando a sua quantificação.

Dentre as frações obtidas na extração sequencial, a fração Pi-H<sub>2</sub>O, que representa o conteúdo de P prontamente disponível, apresentou o maior percentual em relação ao conteúdo total do nutriente com valores que variaram de 33,2 a 53,6% do conteúdo total ao longo do processo. O maior valor de Pi-H<sub>2</sub>O foi observado no dejetos inicial (2782,6 mg P kg<sup>-1</sup>) seguido

de uma redução até os 49 dias de biodegradação, o que ocasionou conseqüentemente a redução do conteúdo total de P.

Para Gungor e Karthikeyan (2008) as frações de P extraíveis em água, facilmente disponíveis, são reduzidas durante a biodegradação com subsequente incremento nas frações mais estáveis, fato atribuído a decomposição de constituintes orgânicos capazes de inibir a formação de compostos estáveis sólidos de P, o que pode explicar o ligeiro aumento no conteúdo da fração Pi-Bic aos 42 e 49 dias de biodegradação no presente estudo. O Pi-Bic é uma fração menos biodisponível que a fração Pi-H<sub>2</sub>O e apresentou valores que variaram de 69,4 a 130,5 mg P kg<sup>-1</sup> durante a biodegradação, representando entre 2 e 3,2% do P Total. A fração Pi-Hid mais recalcitrante que a fração Pi-Bic apresentou-se em valores insignificantes durante todo o período experimental.

A fração Pi-HCl apresentou valores que variaram de 617 a 500 mg P kg<sup>-1</sup> sendo esses valores observados no dejetos inicial e aos 28 dias de biodegradação respectivamente, representando uma porção significativa do total do nutriente. Takahashi *et al.* (2013) e Li *et al.* (2014) também observaram elevadas concentrações da fração Pi-HCl em dejetos animais o que, segundo os autores, está relacionado a formas de P ligadas ao Ca<sup>2+</sup> de pouca solubilidade e se acumulam ao longo da decomposição microbiana.

As frações orgânicas Po-H<sub>2</sub>O, Po-Bic e Po-Hid e a fração P-Res não apresentaram mudança significativa ao longo do processo de biodegradação. A soma dessas frações representaram 33% do conteúdo total de P no dejetos inicial e 42,4% aos 49 dias de biodegradação. Desta forma, pode-se inferir que as modificações no conteúdo de P do dejetos durante a biodegradação anaeróbia ocorreram apenas nas frações inorgânicas do nutriente.

O elevado conteúdo de P observado nos dejetos, principalmente na forma prontamente disponível (Pi-H<sub>2</sub>O), pode proporcionar, através do seu uso como fertilizante, a contaminação das áreas agrícolas pelo desbalanço entre essa forma mineral e outros nutrientes, tendo em vista que o conteúdo do Pi-H<sub>2</sub>O não é considerado como critério para a recomendação das adubações orgânicas que tem como base, na maioria dos casos, apenas as medidas relacionadas com a concentração e dinâmica do N como o conteúdo de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a medida da relação C/N e o potencial de mineralização do N orgânico.

## 4 CONCLUSÕES

4.1 A biodegradação anaeróbia do dejetos suíno promoveu a redução das frações mais lábeis da matéria orgânica e consequente acúmulo de frações mais recalcitrantes.

4.2 O N orgânico e o  $\text{N-NH}_4^+$  reduziram, respectivamente, 45,2% e 54,2% em relação aos seus conteúdos iniciais, provavelmente, devido à perda por volatilização.

4.3 O conteúdo de P reduziu em 41,25% ao longo do processo, sendo a fração inorgânica extraível em água responsável pela maior proporção do nutriente. A redução no conteúdo de P ocorreu, provavelmente, devido à precipitação química da fração inorgânica extraível em água com cátions metálicos no interior do reator.

## REFERÊNCIAS

- APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, USA, 1998.
- BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Comunicado Técnico, 16).
- CHAE, K. J.; JANG, A.; YIM, S. K.; KIM, I. S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Technology**, v.99, p.1-6, 2008.
- CHAN, K. Y.; BOWMAN, A.; OATES, A. Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an oxic paleustalf under different pasture leys. **Soil Science**, v.166, n.1, p.61-67, 2001.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED. **World Livestock 2011. Livestock in food security**. Rome, 2011.
- GUNGOR, K.; KARTHIKEYAN, K. G. Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters. **Bioresource Technology**, v.99, p.425-436, 2008.
- LI, G.; LI, H.; LEFFELAAR, P. A.; SHEN, J.; ZHANG, F. Characterization of phosphorus in animal manures collected from three (dairy, swine, and broiler) farms in China. **Plos One**, v.9, 2014.
- MARCATO, C. E.; PINELLI, E.; POUÉCH, P.; WINTERTON, P.; GUIRESSE, M. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. **Bioresource Technology**, v.99, p.2340-2348, 2008.
- MARCATO, C. E.; MOHTAR, R.; REVEL, J. C.; POUÉCH, P.; HAFIDI, M.; GUIRESSE, M. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.63, p.260-266, 2009.
- MASSE, D. I.; CROTEAU, F.; MASSE, L. The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. **Bioresource Technology**, p.2819-2823, 2007.
- MOLLER, K.; MULLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. **Engineering in Life Science**, v.12, n.3, p.242-257, 2012.
- MORVAN, T.; NICOLARDOT, B.; PEAN, L. Biochemical composition and kinetics of C and N mineralization of animal wastes: a typological approach. **Biology and Fertility of Soils**, v.42, p.513-522, 2006.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

ORRICO JUNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JUNIOR, J.; SAMPAIO, A. A. M.; FERNANDES, A. R. M.; OLIVEIRA, E. A. Biodigestão anaeróbia dos dejetos da bovinocultura de corte: influencia do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.41, n.6, p.1533-1538, 2012.

PHILIPPE, F. X.; NICKS, B. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure, **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 199, 10-25, 2015.

PROVENZANO, M. R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. **Waste Management**, v.34, p.653-660, 2014.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; MARTINEZ-PARDO, C.; CEGARRA, J.; PAREDES, C. A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon. **Bioresource Technology**, v.57, p.291-295, 1996.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, n.1, p.71-78, 2002.

TAKAHASHI, S. Phosphorus characterization of manure composts and combined organic fertilizers by a sequential-fractionation method. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.176, p.494-496, 2013.

TEDESCO, J. M.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Boletim Técnico n° 5, 2ª Ed., Porto Alegre, 174p, 1995.

TURNER, B. L.; LEYTEM, A. B. Phosphorus compounds in sequential extracts of animal manures: Chemical speciation and a novel fractionation procedure. **Environmental Science and Technology**, v.38, p.6101-6108, 2004.

WALKLEY, A.; BLACK, A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v.37, p.29-38, 1934.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbonic in soil. **Comunicata Soil Science Plant Analisis**, v. 19, p. 1476 – 1476, 1988.

YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. Nitrogen and phosphorus recovery from anaerobic co-digestion residues of poultry manure and maize silage via struvite precipitation. **Waste Management and Research**, v.31, n.8, p.792-804, 2013.

## ESTUDO 2

### CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DO DEJETO SUÍNO COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO TOMATE: EFEITO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE MISTURA

#### RESUMO

A co-digestão anaeróbia utilizando dejetos suínos com resíduos do processamento industrial do tomate foi realizada visando melhorar a performance da biodegradação e estabelecer a melhor proporção de mistura de alimentação do reator utilizando esses dois substratos para a produção de biogás e metano. Para tanto, utilizou-se um reator anaeróbio de aço galvanizado, mantido em um sistema de alimentação semicontínuo, sob agitação (8 - 10 rpm) e em condições mesofílicas ( $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ). A co-digestão foi realizada através do aumento gradativo da proporção de dejetos suínos na mistura de alimentação do reator. Utilizaram-se as seguintes proporções de mistura (% de dejetos suínos + % de tomate): 10% + 90%, 20% + 80%, 30% + 70%, 50% + 50% e 60% + 40%. Utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ ) para testar a diferença entre as cinco proporções de mistura em termos de produção de biogás e metano. Concluiu-se que o aumento da proporção de dejetos suínos até o limite de 30% da mistura de alimentação influenciou positivamente a eficiência do processo de biodegradação. A máxima produção diária de biogás (175 L) e a maior proporção de metano (60%) foram obtidas na proporção de 30% de dejetos suínos + 70% de tomate. Quantidades superiores a 30% de dejetos suínos na mistura reduziram a produção de biogás e metano devido ao aumento da concentração de  $\text{NH}_3$  livre ( $272 \text{ mg L}^{-1}$ ), tóxico a maioria dos microrganismos metanogênicos.

**Palavras-Chave:** Biogás. Dejetos animais. Resíduo do processamento de alimentos.

## **ANAEROBIC CO-DIGESTION OF SWINE MANURE WITH TOMATO INDUSTRY WASTE: EFFECTS OF DIFFERENT MIXING PROPORTIONS**

### **ABSTRACT**

Anaerobic co-digestion using swine manure with waste from tomato processing was performed to improve the performance of anaerobic digestion and establish the best ratio of reactor feed mixture, using these two substrates for the production of biogas and methane. For this purpose, we used a galvanized-steel anaerobic reactor, kept in a semi-continuous feed system, under stirring (8 - 10 rpm) and mesophilic conditions ( $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The co-digestion was performed by gradually increasing the proportion of swine manure in the reactor feed mixture. We used the following mixing ratios (% swine manure + % tomato): 10% + 90%, 20% + 80%, 30% + 70%, 50% + 50% and 40% + 60%. We used the non-parametric Kruskal-Wallis test ( $\alpha = 5\%$ ) to test the difference between the five mixture ratios in terms of biogas and methane production. It was concluded that increasing the proportion of swine manure to a maximum of 30% of the feed mixture positively affected the efficiency of the biodegradation process. The maximum daily production of biogas (175 L) and the largest proportion of methane (60%) were obtained at a ratio of 30% swine manure + 70% tomato. Amounts above 30% of swine manure in the mixture reduced the production of biogas and methane due to the increase of free  $\text{NH}_3$  concentration ( $272 \text{ mg L}^{-1}$ ), which is toxic to most methanogens.

**Keywords:** Biogas. Animal waste. Food processing waste.

## 1 INTRODUÇÃO

O agronegócio brasileiro representou cerca de 23% do Produto Interno Bruto (PIB) do país no ano de 2015. Isso significa que R\$ 1,1 trilhão das riquezas produzidas no Brasil vieram da agricultura e da pecuária (BRASIL, 2015). Associado ao grande volume de alimento produzido no país está à geração de um montante significativo de resíduos orgânicos que podem se acumular no ambiente e causar impactos socioeconômicos e ambientais negativos. A geração de energia renovável através da biodegradação anaeróbia (BioAn) utilizando esses resíduos pode ser uma solução estratégica contribuindo para a sua destinação final adequada e com a atual política de redução das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (APPELS *et al.*, 2011; ABBASI *et al.*, 2012).

A BioAn é um processo bioquímico realizado por microorganismos em ambiente aquoso que convertem a matéria orgânica dos resíduos em biogás composto basicamente por metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), na ausência de oxigênio, e que tem potencial para ser utilizado como energia renovável gerando, ao final do processo, um resíduo rico em nutrientes, o digestato, que pode ser utilizado na agricultura como fertilizante (FOUDA *et al.*, 2013; HERRMANNH *et al.*, 2013).

O potencial energético do biogás depende da proporção de metano no volume total de gás e quanto maior essa proporção mais eficiente será o processo de biodegradação. A eficiência depende de vários fatores associados com a composição química do substrato e as configurações do reator como temperatura, agitação e tempo de retenção hidráulica (TRH) (MAO *et al.*, 2015). Alguns parâmetros analíticos são comumente utilizados para estimar a eficiência do processo. Dentre eles destacam-se a redução do conteúdo dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) (ROS *et al.*, 2013), a razão entre o conteúdo de ácidos orgânicos voláteis e alcalinidade (razão AOV/Alcalinidade) (LILI *et al.*, 2011; ROS *et al.*, 2013) que normalmente deve estar entre 0,1 e 0,3 e o valor de pH que deve estar próximo a neutralidade (RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

Sabe-se que o processo de BioAn utilizando um único material como substrato apresenta alguns inconvenientes que podem reduzir a eficiência do processo (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014). Por exemplo, a utilização do dejetos suíno (DS) rico em N, com baixa relação C/N e pH elevado pode inibir a metanogênese por excesso de amônia e reduzir a produção de metano (HO; HO, 2012; RAJAGOPAL *et al.*, 2013). Para Hansen *et al.* (1998) a inibição da metanogênese neste caso esta associada aos níveis de nitrogênio amoniacal livre

(NH<sub>3</sub> Livre) e dependem de três parâmetros fundamentais, são eles: pH, temperatura e a concentração de nitrogênio amoniacal total (NAT).

Resíduos de origem vegetal apresentam normalmente alta relação C/N e quando são utilizados individualmente como substrato para a BioAn seu conteúdo orgânico é rapidamente hidrolisado proporcionando o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV) que podem inibir a atividade metanogênica dos microorganismos e reduzir a produção de biogás e metano (MOLINUEVO-SALCES *et al.*, 2013).

Os resíduos da indústria do processamento do tomate (RPT) apresentam normalmente alta relação C/N e baixos valores de pH que inviabilizam sua utilização como único substrato para a BioAn (CALABRO *et al.*, 2015; GUNASEELAN, 2004; GONZALEZ-GONZALEZ; CUADROS, 2013; GONZALEZ-GONZALEZ *et al.*, 2013; JAGADABHI *et al.*, 2011). A produção mundial de tomate (*Solanum lycopersicum*) no ano de 2013 foi de 163 milhões de toneladas e aproximadamente 50 milhões de toneladas foram destinados ao processamento industrial gerando grande quantidade de resíduos que necessitam ter uma destinação final apropriada (FAOSTAT, 2014).

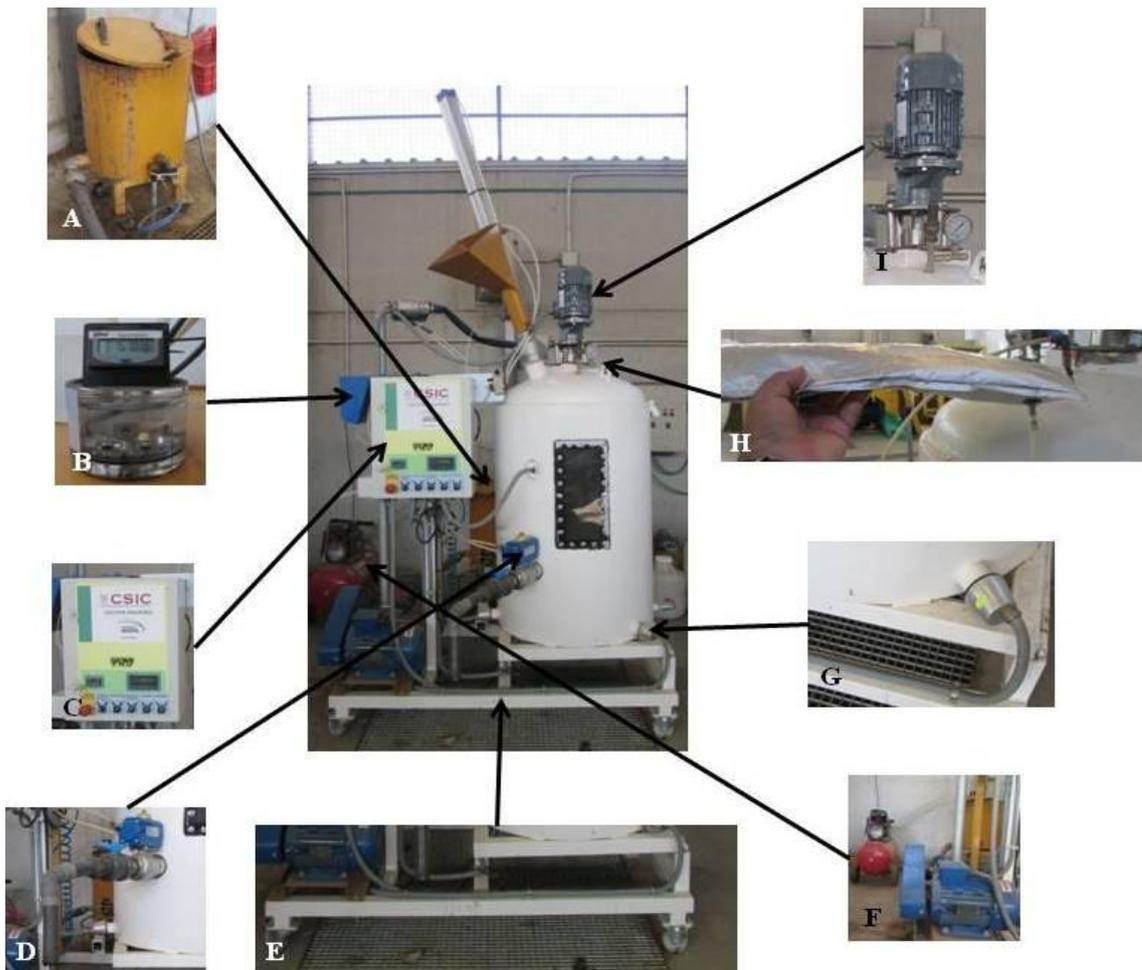
A co-digestão anaeróbia, utilização de dois ou mais substratos sob degradação, pode ser uma alternativa para a utilização do DS e do RPT como substratos para a produção de bioenergia e reduzir os efeitos negativos de suas utilizações de forma individual (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014). Segundo De Vries *et al.* (2012) a co-digestão anaeróbia de DS com resíduos vegetais oriundos do processamento de alimentos aumentaram a produção de bioenergia em 568%. A elevada capacidade tampão do DS associado a elevada relação C/N dos resíduos vegetais melhoram a performance do processo, ou seja, maior produção de metano, quando a proporção ideal de cada substrato na mistura é conhecida (MOLINUEVO-SALCES *et al.*, 2012).

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi investigar o desempenho da co-digestão anaeróbia do DS com RPT sob condições mesofílicas ( $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ) com diferentes proporções destes substratos na mistura de alimentação do reator em termos de produção de biogás e metano para estabelecer a proporção ideal de cada substrato para a produção de bioenergia.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado nas instalações da Escuela Politécnica Superior de Orihuela (EPSO) pertencente a Universidad Miguel Hernandez (UMH) na cidade de Orihuela-Espanha no período compreendido entre os dias 01 de junho de 2015 a 16 de setembro de 2015. Utilizou-se um reator anaeróbio de aço galvanizado com capacidade para 300 L de substrato sob sistema de alimentação semicontínuo (três vezes por semana) e mantido em agitação (8 – 10 rpm) e temperatura de  $35 \pm 1^\circ \text{C}$  (Figura 1). A produção de gás foi quantificada diariamente usando um caudalímetro Milligascounter (Ritter, Alemanha) localizado na parte superior do reator e a proporção de metano foi medida por cromatografia gasosa com um Monitor de Gases X-am 7000 (Dräger, Espanha).

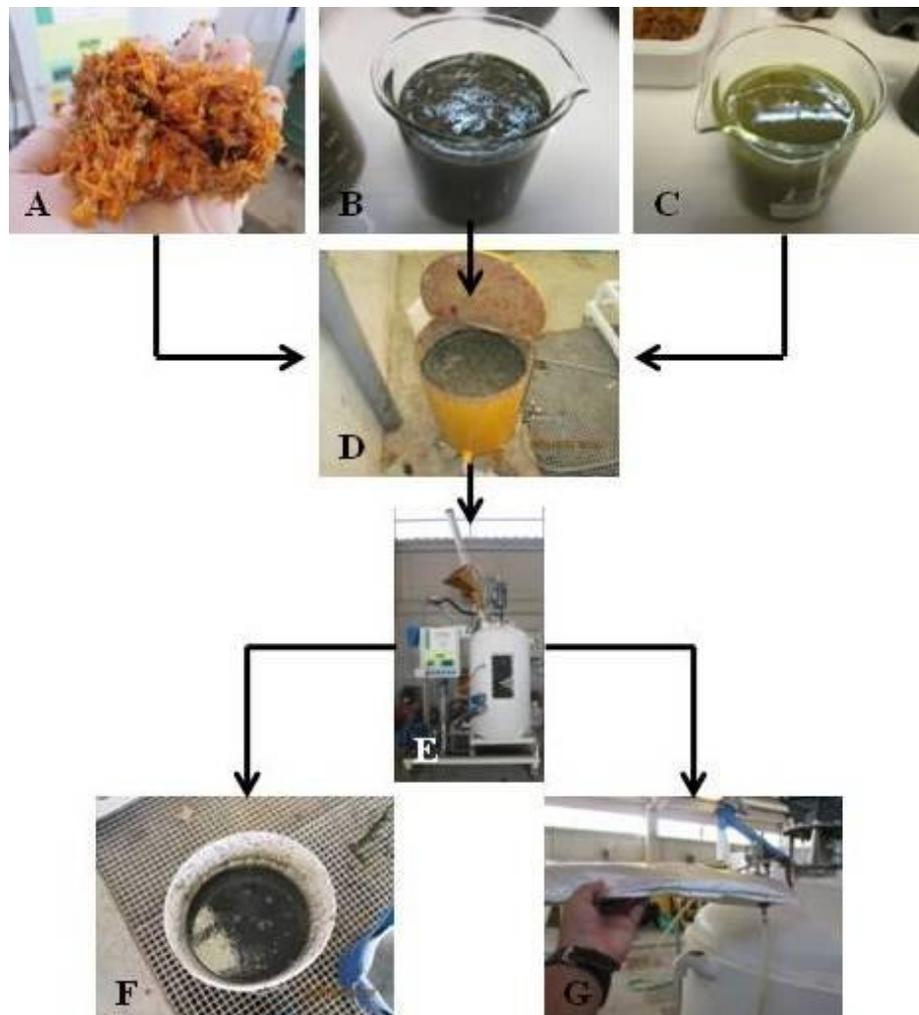
**Figura 1** - Reator anaeróbio semicontínuo e seus componentes.



Fonte: Autor. (A) reservatório de alimentação, (B) caudalímetro (medidor de biogás), (C) painel de controle, (D) válvula de saída do digestato, (E) balança, (F) bomba de alimentação, (G) regulador de temperatura, (H) coletor de gás e (I) agitador.

Os substratos utilizados na alimentação (RPT e DS) estão apresentados na figura 2. O RPT foi obtido de uma agroindústria localizada na cidade de Múrcia-Espanha e foi dividido em dois tipos: o primeiro é o resíduo sólido do tomate (RST) formado pelo exocarpo e sementes do fruto e o segundo é o resíduo líquido do tomate (RLT) ou lodo, proveniente da lavagem dos frutos. Já o DS foi obtido de animais em sistema de engorda pertencentes a uma unidade produtiva localizada na cidade de Orihuela (Alicante-Espanha). A caracterização físico-química dos substratos está apresentada na tabela 1.

**Figura 2** - Substratos utilizados para a alimentação do reator e produtos obtidos após a biodegradação.



Fonte: Autor. (A) resíduo sólido do tomate, (B) dejetos suínos, (C) resíduo líquido do tomate, (D) mistura de alimentação, (E) reator anaeróbico, (F) digestato e (G) biogás.

**Tabela 1** - Caracterização química do dejetos suíno (DS) e do resíduo do processamento do tomate (RPT) na porção sólida (RST) e na fração líquida (RLT).

	DS	RPT	
		RST	RLT
pH	8,5 ± 0,3	5,0	5,5 ± 0,02
ST (%)	13,5 ± 1,5	23 ± 0,8	0,8 ± 0,05
SV (%)	6,7 ± 0,8	10,5 ± 1,5	0,2 ± 0,7
N Total (%)	3,7 ± 0,7	0,6 ± 23,5	0,7 ± 0,05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	2241 ± 12,7	145 ± 14,5	396 ± 25,4
C Total (%)	45,4 ± 1,5	53 ± 1,5	54 ± 2
Relação C/N	12,2	88,3	76,5
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	10600 ± 494	-	-

Fonte: Autor. Cada valor representa a média ± desvio padrão de três repetições. ( - ) significa que o parâmetro não foi detectado.

Antes do início do experimento o reator estava em funcionamento utilizando apenas o RPT (RST + RLT). Em testes preliminares foi estabelecido que a mistura de alimentação do reator deveria possuir 6% de sólidos totais (ST). Após a estabilização na produção de gás utilizando apenas tomate como substrato, a co-digestão com o DS foi iniciada, sendo o reator alimentado três vezes por semana com uma mistura (peso fresco) de DS e RPT também com 6% de ST. Durante a co-digestão, a mistura de alimentação (% DS + % RPT) foi ajustado através do aumento da proporção de DS a cada 21 dias. Utilizaram-se as seguintes misturas de alimentação: 10% DS + 90% RPT (estagio I), 20% DS + 80% RPT (estagio II), 30% DS + 70% RPT (estagio III), 50% DS + 50% RPT (estagio IV) e 60% DS + 40% RPT (estagio V). Amostras do digestato foram coletadas três vezes por semana.

As características dos substratos utilizados, assim como as características do digestato como os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e a concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foram determinados de acordo com APHA (1998). O carbono orgânico total foi determinado segundo Yeomans e Bremner (1988) e o nitrogênio total determinado por digestão sulfúrica e quantificado em destilador micro-Kjeldahl. O pH do digestato foi mensurado diretamente com um analisador multiparâmetro Consort C860.

Os ácidos orgânicos voláteis (AOV) e a alcalinidade para a determinação da razão alcalinidade/AOV foram mensurados por titulação com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N (LILI *et al.*, 2011). A concentração total e individual dos AOV (ácido valérico, ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido isovalérico e ácido 4-metilvalérico) foram analisadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC - 10 A, Shimadzu Corporation) no digestato filtrado em filtro de 0,22 µm.

A concentração de  $\text{NH}_3$  livre foi calculada de acordo com a equação (1) proposto por Hansen *et al.* (1998):

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{T} - \text{NH}_3]} = \left( 1 + \frac{10^{-pH}}{10^{\left(0.09018 - \frac{272992}{T(K)}\right)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

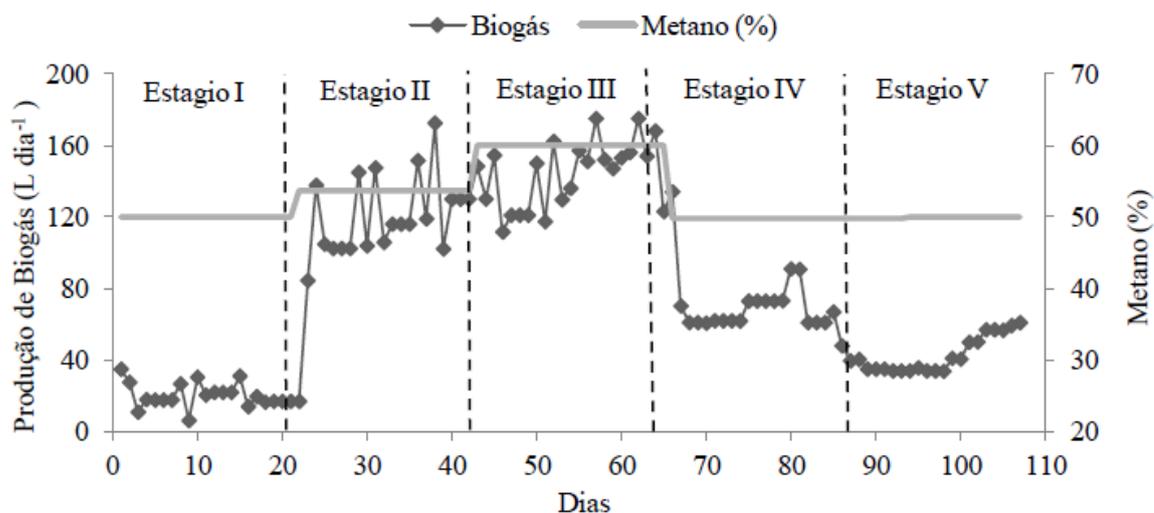
onde  $[\text{NH}_3]$  é a concentração da amônia livre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $[\text{T} - \text{NH}_3]$  é a concentração total de amônio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e T (K) é a temperatura (Kelvin).

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 0,05$ ) foi realizado para verificar a diferença entre os cinco estágios utilizados em relação a todas as variáveis analisadas com o auxílio do programa estatístico Assistat 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2002).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção diária de biogás e a porcentagem de metano no volume total de biogás estão apresentadas na figura 3. A produção diária máxima foi observada no estágio III e a produção mínima observada no estágio I. O pico de produção diária de biogás nos estádios I, II, III, IV e V são, respectivamente, 31, 172, 175, 91 e 61 L refletindo um aumento da produção de biogás com o aumento da proporção de DS na mistura de alimentação até o limite de 30% (Estágio III). O aumento da proporção de DS acima de 30% na mistura (Estágios IV e V) reduziu a produção de biogás. A proporção de metano no volume total do biogás seguiu a tendência de aumento com o incremento de DS na mistura de alimentação.

**Figura 3** - Produção diária de biogás (L dia<sup>-1</sup>) e proporção de metano (%) em diferentes proporções de mistura.



Fonte: Autor

A proporção de metano no volume total do biogás seguiu a tendência de aumento com o incremento de DS na mistura de alimentação. A maior porcentagem de metano (60%) foi obtido no estágio III, que representa a proporção de 30% de DS e 70% de RPT. O aumento da proporção do DS acima de 30% da mistura de alimentação (estágios IV e V) reduziu a porcentagem de metano no volume total de biogás produzido.

Pelos resultados da análise estatística apresentados na tabela 2, observou-se não haver diferença significativa entre as produções de biogás nos estágios II e III, assim como entre os estágios IV e V. Já no estágio I, observou-se claramente, a reduzida produção de biogás se diferenciando dos demais estágios. No que se refere à porcentagem de metano,

observou-se diferença apenas no estágio III. Os demais estágios apresentaram porcentagem de metano semelhantes.

**Tabela 2** - Análise estatística da produção diária de biogás e da porcentagem de metano nos diferentes estágios durante a co-digestão.

Estágios	Repetições	Soma dos Postos	Média dos Postos	Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ )
Produção de biogás				
I	21	254,5	12,1	d
II	21	1527	72,7	a
III	21	1885	89,7	a
IV	21	1210	57,6	c
V	21	688,5	32,7	c
% Metano				
I	21	945	45	b
II	21	1512	72	b
III	21	1974	94	a
IV	21	463,5	22	b
V	21	670	31,9	b

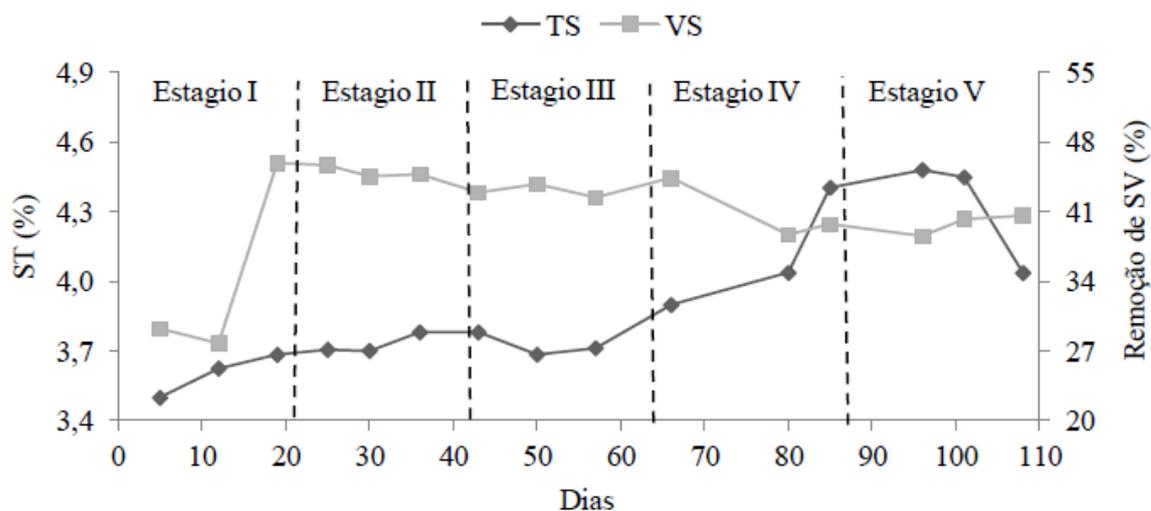
Fonte: Autor. Letras iguais entre as linhas significam que a produção de biogás e a porcentagem de metano nos respectivos estágios são semelhantes pelo teste de Kruskal-Wallis.

Aumentos significativos na produção de metano foi observada por Molinuevo-Salces *et al.* (2012) e Ferrer *et al.* (2014) em sistemas de co-digestão com 50% de DS e 50% de resíduos vegetais. Já Riaño *et al.* (2011) avaliando a produção de metano em sistema de co-digestão com diferentes proporções de DS e águas residuárias da produção de vinho (ARV) e Kougias *et al.* (2014) avaliando a produção de metano em um sistemas de co-digestão com diferentes proporções de DS e águas residuárias da produção de azeite (ARA), observaram respectivamente, a maior produção de metano na proporção de 60% de DS com 40% de ARV e ARA.

O aumento da produção de biogás e metano correspondeu a uma redução no conteúdo dos sólidos voláteis (SV) (Figura 4). Observou-se diferença significativa apenas no estágio I, que apresentou a menor remoção de SV (27,7%) (Tabela 3). Com o aumento da proporção de DS na mistura, observou-se o aumento da remoção de SV. A redução do conteúdo de SV é atribuída à transformação desta fração em metano, em função do correto funcionamento do metabolismo dos microrganismos metanogênicos, que consomem os ácidos orgânicos formados pelas bactérias acidogênicas, garantindo assim, a eficiência da biodegradação (ROS *et al.*, 2013). Já o conteúdo de sólidos totais (ST) aumentou durante o processo, em particular nas fases IV e V, seguindo o aumento da proporção de DS na mistura.

A redução do conteúdo de SV e ST são um indicativo do correto funcionamento da biodegradação. O oposto indica a ineficiência do processo.

**Figura 4** - Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) em diferentes proporções de mistura



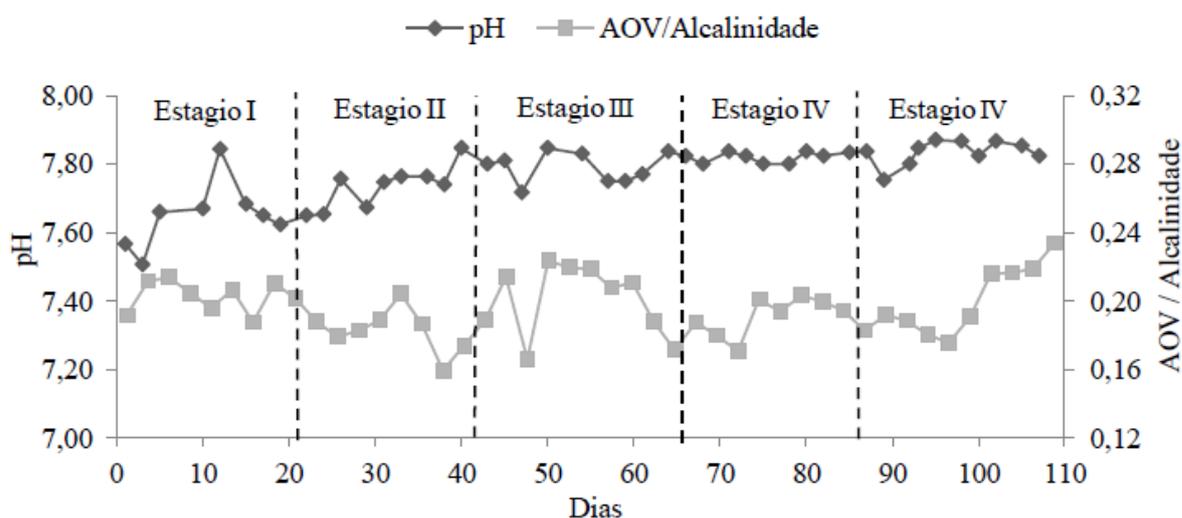
Fonte: Autor

**Tabela 3** - Análise estatística dos valores de sólidos totais (ST) e remoção de sólidos voláteis (Remoção de SV) nos diferentes estágios durante a co-digestão.

Estágios	Repetições	Soma dos Postos	Média dos Postos	Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ )
ST				
I	3	6,5	2,1	b
II	3	19,5	6,5	ba
III	3	19	6,3	ba
IV	3	34,5	11,5	ba
V	3	40,5	13,5	a
Remoção de SV				
I	3	18	6	b
II	3	39	13	a
III	3	27	9	a
IV	3	20	6,6	a
V	3	16	5,3	a

Fonte: Autor. Letras iguais entre as linhas significam que os ST e a remoção de SV nos respectivos estágios são semelhantes pelo teste de Kruskal-Wallis.

Os valores de pH e razão AOV/Alcalinidade estão apresentados na figura 5. Essas variáveis não apresentaram diferença significativa entre os diferentes estágios durante o experimento como apresentado na Tabela 4.

**Figura 5** - pH e razão AOV/Alcalinidade em diferentes proporções de mistura.

Fonte: Autor

**Tabela 4** - Análise estatística dos valores de pH e razão ácidos orgânicos voláteis / alcalinidade (AOV/Alcalinidade) nos diferentes estágios durante a co-digestão.

Estágios	Repetições	Soma dos Postos	Média dos Postos	Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ )
pH				
I	9	77,5	8,6	a
II	9	157,5	17,5	a
III	9	224	24,8	a
IV	9	267,5	29,7	a
V	9	308,5	34,2	a
AOV/Alcalinidade				
I	9	265,5	29,5	a
II	9	112	12,4	a
III	9	249,5	27,7	a
IV	9	168	18,6	a
V	9	240	26,6	a

Fonte: Autor. Letras iguais entre as linhas significam que o pH e a razão AOV/Alcalinidade nos respectivos estágios são semelhantes pelo teste de Kruskal-Wallis.

Os valores de pH apresentaram pouca variação com valor mínimo de 7,5 e máximo de 7,84 durante todo o período experimental. Tal característica só foi possível devido a mistura dos dois substratos de alimentação que apresentaram valores de pH contrastantes. O DS apresentou um valor de pH de 8,5 e o RPT apresentou um valor de 5,5. O baixo valor de pH é um indicativo da presença de AOV e, portanto, com potencial de causar inibição da metanogênese (STRIK *et al.*, 2006). No entanto, os valores de pH elevados podem aumentar a

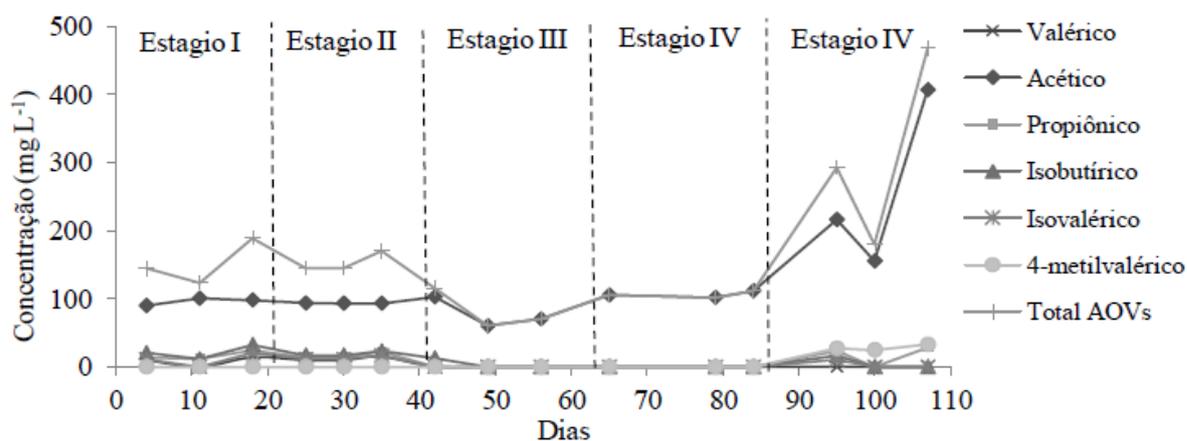
proporção de  $\text{NH}_3$  livre ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) durante a biodegradação, que é também um inibidor potencial do processo de biodegradação (HO; HO, 2012; RAJAGOPAL *et al.*, 2013). Portanto, os valores de pH apresentados estando próximo da neutralidade são ideais para o bom desempenho da biodegradação anaeróbia.

A razão AOV/Alcalinidade que indica a relação entre o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e a capacidade tampão alcalina no interior do reator variou de 0,15 a 0,23, indicando a viabilidade do processo e poucas alterações desse parâmetro com o aumento da proporção do DS na mistura estando dentro do limite proposto por Lili *et al.* (2011) que deve ser entre 0,1 e 0,3.

Para auxiliar a interpretação dos valores de AOV obtidos pela titulação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N realizou-se a caracterização e a quantificação dos diferentes ácidos orgânicos que estavam sendo produzidos durante a biodegradação através de cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Os dados de HPLC demonstraram um aumento do conteúdo total de AOV no estágio V que representa o estágio com maior proporção de DS entre os demais (Figura 6). Observou-se diferença significativa entre o estágio V e os outros. No entanto, entre os estágios I, II, III e IV o conteúdo de AOV foi estatisticamente semelhante (Tabela 5).

**Figura 6** - Concentração total e individual de AOV em diferentes proporções de mistura.



Fonte: Autor

**Tabela 5** - Análise estatística dos valores totais de ácidos orgânicos voláteis (AOV) nos diferentes estágios durante a co-digestão.

Estágios	Repetições	Soma dos Postos	Média dos Postos	Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ )
Total de AOV				
I	3	28	9,3	b
II	3	30	10	b
III	3	9	3	b
IV	3	12	4	b
V	3	41	13,6	a

Fonte: Autor. Letras iguais entre as linhas significam que o conteúdo total de AOV nos respectivos estágios são semelhantes pelo teste de Kruskal-Wallis.

Observou-se que entre os seis ácidos orgânicos produzidos durante a biodegradação (valérico, acético, propiônico, isobutírico, isovalérico e 4-metilvalérico), o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) apresentou a maior concentração, representando cerca de 90% do conteúdo total de AOV. Pode-se concluir que o ácido acético é, portanto, o principal produto intermediário que antecede a formação do metano nas condições em que este trabalho foi desenvolvido e principalmente com os substratos que foram utilizados.

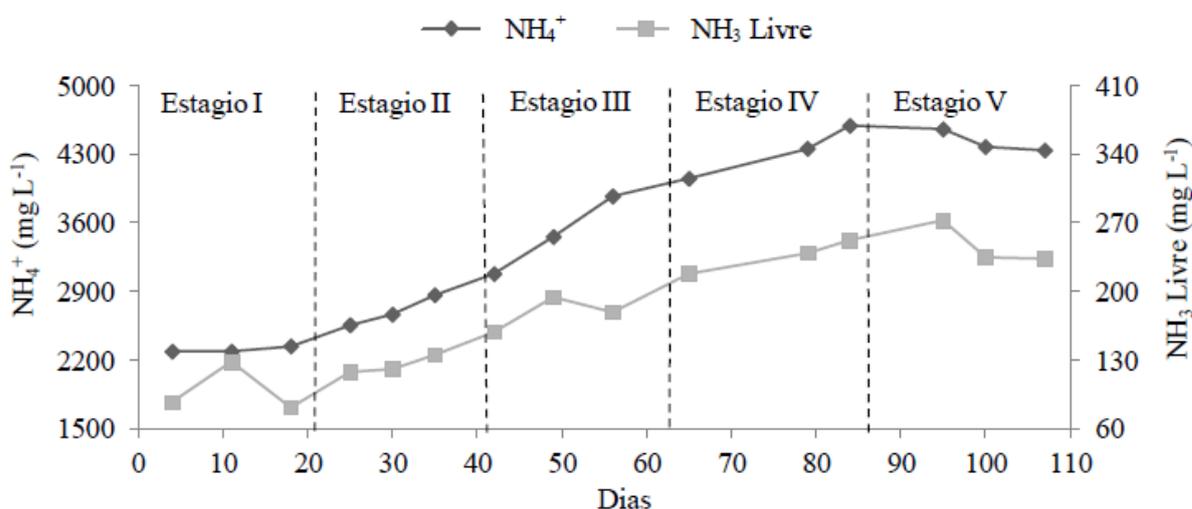
A produção do ácido acético é realizada durante uma etapa da biodegradação anaeróbia chamada acidogênese. Essa etapa é realizada por bactérias denominadas formadoras de ácido ou acidogênicas que convertem os açúcares e aminoácidos formados na etapa anterior (hidrólise) através de enzimas hidrolíticas em AOV. As bactérias metanogênicas, por sua vez, convertem os AOV em  $\text{CO}_2$  e metano (MOLINO *et al.*, 2013; TAMBONE *et al.*, 2013). Portanto, o acúmulo de AOV no interior do reator é um indicativo da pouca transformação da matéria orgânica em biogás e da ineficiência do processo. O aumento da concentração dos AOV no estágio V explica a baixa remoção do conteúdo de SV e a redução na produção de metano e de biogás neste estágio.

No estágio I, onde também foi observada baixa remoção de SV e baixa produção de biogás e metano, a resistência à degradação da mistura que continha 90% de RPT e a pouca adaptação dos microrganismos ao início da adição do DS, pode ter contribuído para a reduzida atividade microbiana nesse estágio (Panichnumsin *et al.*, 2010).

No caso do estágio V, o aumento da concentração de  $\text{NH}_3$  livre, tóxico aos organismos metanogênicos, no conteúdo total de N (Figura 7 e Tabela 6), pode explicar o aumento na concentração dos AOV e a consequente redução na produção de metano (HANSEN *et al.*, 1998; RAJAGOPAL *et al.*, 2013). O valor máximo observado no presente estudo foi de  $272 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ . Segundo Bujoczek *et al.* (2000), valores de  $\text{NH}_3$  livre acima

de 250 mg L<sup>-1</sup> é tóxico para a maioria das bactérias metanogênicas. No entanto, Lauterbock et al. (2012) observaram a inibição da atividade metanogênica dos microrganismos quando a concentração de NH<sub>3</sub> livre foi superior 1200 mg L<sup>-1</sup> ou cerca de 6000 mg L<sup>-1</sup> de N na forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, indicando a grande variabilidade do efeito inibitório do NH<sub>3</sub> livre entre os sistemas de digestão anaeróbica.

**Figura 7** - Concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> Livre em diferentes proporções de mistura.



Fonte: Autor

**Tabela 6** - Análise estatística dos valores de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> Livre nos diferentes estágios durante a co-digestão.

Estágios	Repetições	Soma dos Postos	Média dos Postos	Kruskal-Wallis ( $\alpha = 5\%$ )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
I	3	6	2	b
II	3	15	5	ba
III	3	24	8	ba
IV	3	37	12,3	a
V	3	38	12,6	a
NH <sub>3</sub> Livre				
I	3	8	2,6	b
II	3	13	4,3	b
III	3	24	8	b
IV	3	37	12,3	a
V	3	38	12,6	a

Fonte: Autor. Letras iguais entre as linhas significam que o conteúdo de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> Livre nos respectivos estágios são semelhantes pelo teste de Kruskal-Wallis.

Os valores de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> Livre aumentaram com o aumento da proporção do DS na mistura. Caso os valores de pH tivessem ultrapassado 8 unidades é muito provável que sob as

condições mesofílicas ( $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ) que foi desenvolvido este estudo, os níveis de  $\text{NH}_3$  livre poderiam superar o valor de  $272 \text{ mg L}^{-1}$  apresentados, causando a desestabilização do sistema e a completa inibição da produção de metano (RAJAGOPAL et al., 2013).

Resumidamente, tem-se que o aumento da concentração de N dentro do reator, em decorrência da utilização de proporções acima de 30% de DS na mistura, proporcionou a redução da atividade metanogênica dos organismos, fazendo com que ocorresse a incompleta transformação da matéria orgânica em metano e proporcionando o acúmulo dos produtos intermediários da metanogênese (ácido acético), notadamente no estágio V, afetando a remoção dos SV, mantendo níveis maiores de ST e reduzindo a produção de biogás e metano.

## 4 CONCLUSÕES

4.1 O aumento da proporção de DS até o limite de 30% da mistura de alimentação do reator aumentou a eficiência do processo de co-digestão anaeróbia.

4.2 A mistura de alimentação do reator com 70% de RPT e 30% de DS apresentou a maior produção diária de biogás e a maior porcentagem de metano.

4.3 O aumento da proporção de DS na mistura de alimentação em quantidades superiores a 30% reduziu a produção de biogás e metano, devido ao aumento da concentração de  $\text{NH}_3$  Livre no interior do reator.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 3228-3242, 2012.
- APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, USA, 1998.
- APPELS, L.; LAUWERS, J.; DEGREVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, 4295-4301, 2011.
- BRASIL - Palácio do Planalto – **Responsável por 23% do PIB, Plano Safra impulsiona a agropecuária. Brasília**, 02/06/2015. Disponível em: <<http://www2.planalto.gov.br/noticias/2015/06/responsavel-por-23-do-pib-plano-safra-impulsiona-agropecuaria>> Acesso em: 08/01/2016.
- BUJOCZEK, C.; OLESZKIEWICZ, J.; SPARLING, R.; CENKOWSKI, S. High solid anaerobic digestion of chicken manure, **Journal of Agricultural Engineering Research**, 76, 51-60, 2000.
- CALABRO, P. S.; GRECO, R.; EVANGELOU, A.; KOMILLIS, D. Anaerobic digestion of tomato processing waste: Effect of alkaline pretreatment, **Journal of Environmental Management**, 163, 49-52, 2015.
- DE VRIES, J. W.; VINKEN, T. M. W. J.; HAMELIN, L.; BOER, I. J. M. Comparing environmental consequences of anaerobic mono and co-digestion of pig manure to produce bio-energy – A life cycle perspective, **Bioresource Technology**, 125, 239-248, 2012.
- FERRER, P.; CAMBRA-LOPEZ, M.; CERISUELO, A.; PEÑARANDA, D. S.; MOSET, V. The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level, **Waste Management**, 34, 196-203, 2014.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS- STATISTICS DIVISION. **Statistical Database of the Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2014**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>>. Acesso em: 28 mai. 2015.
- FOUDA, S.; TUCHER, S.; LICHTI, F.; SCHMIDHALTER, U. Nitrogen availability of various biogas residues applied to ryegrass, **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 176, 572-584, 2013.
- GONZALEZ-GONZALEZ, A.; CUADROS, F. Continuous biomethanization of agrifood industry waste: A case study in Spain, **Process Biochemistry**, 48, 920-925, 2013.
- GONZALEZ-GONZALEZ, A.; CUADROS, F.; RUIZ-CELMA, A.; LOPEZ-RODRIGUEZ, F. Energy-environmental benefits and economic feasibility of anaerobic codigestion of Iberian

pig slaughterhouse and tomato industry wastes in Extremadura (Spain), **Bioresource Technology**, 136, 109-116, 2013.

GUNASSELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks, **Biomass and Bioenergy**, 26, 389-399, 2004.

HANSEN, K. H.; ALGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia, **Water Research**, 32, 5-12, 1998.

HERRMANN, A.; SIELING, K.; WIENFORTH, B.; TAUBE, F.; KAGE, H. Short-term effects of biogas residue application on yield performance and N balance parameters of maize in different cropping systems, **Journal of Agricultural Science**, 151, 449-462, 2013.

HO, L.; HO, G. Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: Use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid, **Water Research**, 46, 4339-4350, 2012.

JAGADABHI, P. S.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Two-stage anaerobic digestion of tomato, cucumber, common reed and grass silage in leach-bed reactors and upflow anaerobic sludge blanket reactors, **Bioresource Technology**, 102, 4726-4733, 2011.

KOUGIAS, P. G.; KOTSOPOULOS, T. A.; MARTZOPOULOS, G. G. Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure, **Renewable Energy**, 69, 202-207, 2014.

LAUTERBOCK, B.; ORTNER, M.; HAIDER, R.; FUCHS, W. Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor, **Water Research**, 46, 4861-4869, 2012.

LILI, M.; BIRÓ, G.; SULYOK, E.; PETIS, M.; BORDÉLY, J.; TAMÁS, J. Novel approach on the basis of fos/tac method, **Analele Universitatii din Oradea**, 17, 713-718, 2011.

MATA-ALVEREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GUIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 36, 412-427, 2014.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 45, 540-555, 2015.

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

MOLINUEVO-SALCES, B.; GONZALEZ-FERNANDEZ, C.; GOMEZ, X.; GARCIA-GONZALEZ, M. C.; MORAN, A. Vegetable processing wastes addition to improve swine manure anaerobic digestion: Evaluation in terms of methane yield and SEM characterization, **Applied Energy**, 91, 36-42, 2012.

MOLINUEVO-SALCES, B.; GOMEZ, X.; MORAN, A.; GARCIA-GONZALEZ, M. C. Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability, **Waste Management**, 33, 1332-1338, 2013.

PANICHNUMSIN, P.; NOPHARATANA, A.; AHRING, B.; CHAIPRASERT, P. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure, **Biomass and Bioenergy**, 34, 1117-1124, 2010.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia, **Bioresource Technology**, 143, 632-641, 2013.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCIA-GONZALEZ, M. C. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater, **Bioresource Technology**, 102, 4131-4136, 2011.

ROS, M.; FRANKE-WHITTLE, I. H.; MORALES, A. B.; INSAM, H.; AYUSO, M.; PASCUAL, J. A. Archaeal community dynamics and abiotic characteristics in a mesophilic anaerobic co-digestion process treating fruit and vegetable processing waste sludge with chopped fresh artichoke waste, **Bioresource Technology**, 136, 1-7, 2013.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, n.1, p.71-78, 2002.

STIK, D. P. B. T. B.; DOMNANOVICH, A. M.; HOLUBAR, P. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage, **Process Biochemistry**, 41, 1235-1238, 2006.

TAMBONE, F.; ADANI, F.; GIGLIOTTI, G.; VOLPE, D.; FABBRI, C.; PROVENZANO, M. R. Organic matter characterization during the anaerobic digestion of different biomass by means of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, 48, 111-120, 2013.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbonic in soil. **Comunicata Soil Science Plant Analisis**, v. 19, p. 1476 – 1476, 1988.

### ESTUDO 3

## RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DO EFLUENTE DA BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO DEJETO SUÍNO USANDO MEMBRANAS PERMEÁVEIS A GÁS

### RESUMO

A biodegradação anaeróbia dos dejetos da suinocultura tem como resultado a produção de biogás, que pode ser utilizado como fonte de energia renovável, e um resíduo líquido, o digestato, que normalmente é utilizado na agricultura como fertilizante e pode trazer riscos de contaminação ambiental em virtude da presença de níveis elevados de nitrogênio (N) na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ). Objetivou-se com este estudo, recuperar o N presente no digestato utilizando uma nova tecnologia que utiliza membranas permeáveis a gás em sistema de baixa pressão. O processo envolve a elevação do pH do digestato utilizando fluxo de ar, promovendo a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  que é capturado por uma solução ácida concentrada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N) que circula pelo interior da membrana, formando uma solução concentrada de  $\text{NH}_4^+$  que pode ser utilizada na agricultura como fertilizante. Foi realizada a recuperação de N presente no digestato e no dejetos suíno não degradado para comparação da dinâmica de recuperação entre esses dois materiais. Realizou-se um experimento onde foi adotado um delineamento inteiramente casualizado em parcelas subdivididas no tempo num esquema 2 x 9 x 2. As parcelas principais foram representadas pelo digestato e pelo dejetos não degradado e as subparcelas representadas por nove tempos de amostragem para a determinação do acúmulo de N na solução ácida (0, 7, 20, 30, 44, 54, 70, 79 e 93 horas) com duas repetições. Após 93 horas de experimento, conseguiu-se uma eficiência de remoção de N de 82,3% para o dejetos não degradado e 60% para o digestato. No entanto, a eficiência de recuperação, que representa o acúmulo de  $\text{NH}_4^+$  formado, foi superior no digestato (81,7%) comparado com o dejetos não degradado (71,5%). Os resultados sugerem que a integração da biodegradação anaeróbia com a técnica de recuperação de  $\text{NH}_3$  utilizando membranas pode ser realizada, obtendo energia renovável e fertilizante mineral de um único resíduo orgânico.

**Palavras-Chave:** Recuperação de amônia. Gestão de dejetos animais. Fertilizante.

## RECOVERY OF AMMONIA FROM SWINE MANURE ANAEROBIC DIGESTER EFFLUENT USING GAS-PERMEABLE MEMBRANES

### ABSTRACT

Anaerobic digestion of swine manure results in the production of biogas, which can be used as a source of renewable energy, and a liquid residue, the digestate, which is normally used in agriculture as a fertilizer and may bring risks of environmental contamination due to the presence of elevated levels of nitrogen in ammonium form ( $\text{NH}_4^+$ ). The objective of this study was to recover the nitrogen present in the digestate using a new technology that uses gas-permeable membranes in a low-pressure system. The process involves raising the pH of the digestate using air flow, promoting the conversion of  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{NH}_3$ , which is captured by a concentrated acid solution (1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) circulating inside the membrane, forming a concentrated solution of  $\text{NH}_4^+$  with high added value that can be used in agriculture as fertilizer. The recovery of nitrogen present in the digestate and in the raw swine manure was carried out to compare the dynamics of recovery between these two materials. We conducted an experiment in a completely randomized design, in split plot in time, in a 2 x 9 x 2 scheme. The main plots were represented by the digestate and the raw swine manure and subplots were represented by nine sampling times for determining N accumulation in the acid solution (0, 7, 20, 30, 44, 54, 70, 79 and 93 hours) with two replicates. After 93 hours of experiment, it was obtained a nitrogen removal efficiency of 82.3% for the raw swine manure and 60% for the digestate. However, the recovery efficiency, which represents the accumulation of  $\text{NH}_4^+$  formed, was higher in the digestate (81.7%) compared with the raw swine manure (71.5%). The results suggest that the integration of anaerobic digestion with the  $\text{NH}_3$  recovery technique using membranes can be carried out, obtaining renewable energy and mineral fertilizer from a single organic residue.

**Keywords:** Recovery of ammonia. Management of animal waste. Fertilizer.

## 1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de produção animal sofreram mudanças significativas ao longo dos tempos passando de um sistema extensivo, em grandes áreas, para sistemas intensivos e concentrados geograficamente, promovendo o acúmulo de grande quantidade de dejetos em um reduzido espaço de produção. O manejo dos dejetos acumulados nas propriedades rurais deve objetivar a redução dos impactos ambientais que estes podem causar, principalmente aqueles associados à emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera (DAI *et al.*, 2015).

No caso da suinocultura, estima-se que 40 g de nitrogênio (N) são excretados diariamente nas fezes e urina dos animais (PHILIPPE; NICKS, 2015). Essa característica tem contribuído para a utilização do dejetos suíno (DS) como fonte de N para suprir a demanda deste nutriente nas lavouras através da sua aplicação direta no solo. Como consequência, tem-se observado perdas consideráveis de N através da emissão de  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}$  para a atmosfera (LOVANH *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2014) e lixiviação de  $\text{NO}_3^-$  proporcionando a contaminação ambiental de águas subterrâneas (COELHO *et al.*, 2012; RO *et al.*, 2016).

Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas nos últimos anos no sentido de reduzir o conteúdo de N nos dejetos animais através da sua captura e promovendo posteriormente sua reutilização na agricultura. Dentre elas destacam-se a precipitação química do N contido nos dejetos na forma do mineral estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (ROMERO-GUIZA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015), a utilização de membranas com osmose reversa utilizando pressão osmótica (MASSE *et al.*, 2010), a captura de N através da adsorção em zeólita (GUO *et al.*, 2013) e a utilização de membranas permeáveis a gás em sistemas de baixa pressão (GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2015; GARCIA-GONZÁLEZ; VANOTTI, 2015; VANOTTI; SZOGI, 2015).

A técnica que utiliza membranas permeáveis a gás envolve o aumento do pH do dejetos através da utilização de fluxo de ar, forçando a transformação do bicarbonato presente em  $\text{OH}^-$  de acordo com a equação 1:



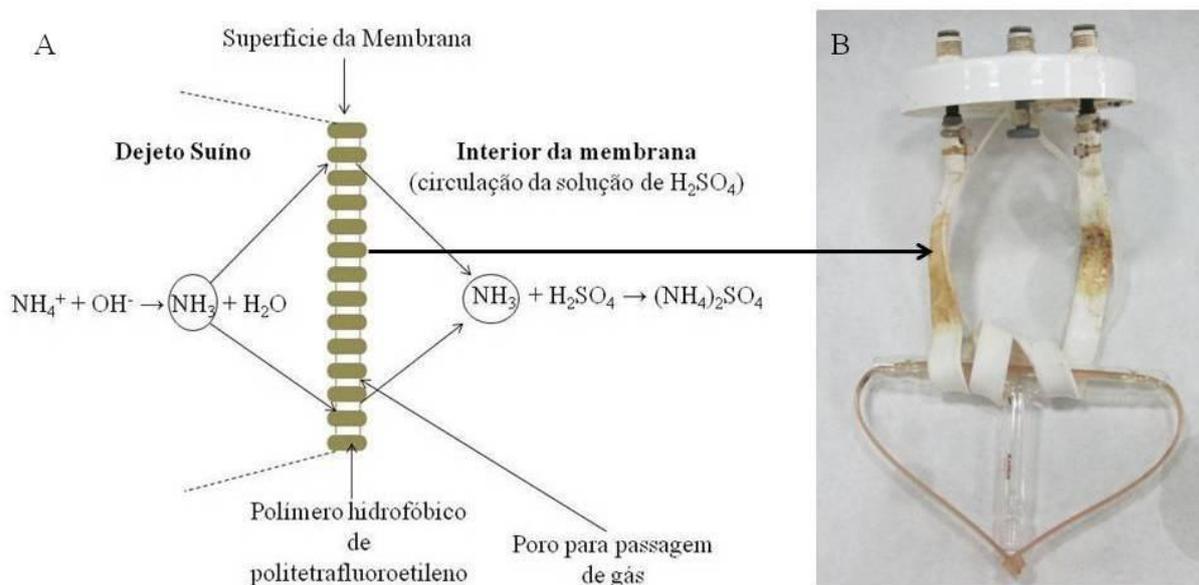
e posterior conversão natural do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  de acordo com a equação 2:



O  $\text{NH}_3$  formado penetra nos poros da membrana sendo capturado por uma solução ácida concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N que circula pelo seu interior. A combinação do gás  $\text{NH}_3$  com

íons  $H^+$  provenientes do  $H_2SO_4$  no interior da membrana formam uma solução concentrada de  $NH_4^+$  (Figura 1) com potencial para ser utilizada como fertilizante.

**Figura 1** - Membrana hidrofóbica semipermeável de politetrafluoroetileno.



Fonte: Autor. (A) ilustração da seção transversal, (B) membrana utilizada acoplada na tampa de um frasco plástico.

No ano de 2014 foram consumidos no Brasil cerca de 14 milhões de toneladas de fertilizantes minerais na forma de N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$ . Os fertilizantes nitrogenados representam cerca de 30% do total consumido no país (ANDA, 2015). A base para a produção de todos os fertilizantes nitrogenados é o gás amônia ( $NH_3$ ) que é obtido industrialmente pelo processo Haber-Bosch que combina o  $N_2$  atmosférico com hidrogênios oriundos do gás natural sob elevada pressão e temperatura. A produção de 1 tonelada de  $NH_3$  pelo processo Haber-Bosch requer cerca de  $949\text{ m}^3$  de gás natural (FUNDERBURG, 2001) podendo emitir durante o processo de produção cerca de 2,1 toneladas de  $CO_2$  para a atmosfera (IEA, 2007).

A tecnologia de captura de  $NH_3$  através de membranas utilizando o DS vem sendo realizada por alguns pesquisadores com remoções de N que podem chegar a 90% do conteúdo total do nutriente no dejetos (GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2015; GARCIA-GONZÁLEZ; VANOTTI, 2015). LAUTERBOCK *et al.* (2012) utilizou essa técnica em associação com a biodegradação anaeróbia (BioAn) para capturar  $NH_3$  no interior do reator anaeróbio utilizando água residuária de matadouro com o objetivo de reduzir o conteúdo de  $NH_3$  que causa toxicidade aos microrganismos e elevar a produção de biogás e metano.

Sabendo que durante a BioAn parte do N orgânico do dejetos é mineralizado para  $\text{NH}_4^+$  promovendo, em função do pH do meio, o acúmulo dessa forma mineral no digestato (MOLLER; MULLER, 2012) e que reduções nos conteúdos de sólidos totais e voláteis (ROS *et al.*, 2013), assim como a manutenção da alcalinidade (LILI *et al.*, 2011) também são observados durante o processo, é possível que a captura de  $\text{NH}_3$  no digestato obtido após a BioAn possa ser mais eficiente que a captura de  $\text{NH}_3$  no DS não degradado. A integração dessas duas tecnologias permitirá a obtenção de energia renovável ( $\text{CH}_4$ ) e fertilizante mineral de alto valor agregado de um mesmo resíduo orgânico.

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi testar a hipótese de que a captura de  $\text{NH}_3$  utilizando membranas permeáveis a gás no digestato obtido após o processo de BioAn é mais eficiente quando comparado com a captura de  $\text{NH}_3$  no DS não degradado em termos de quantidade de  $\text{NH}_4^+$  concentrado na solução ácida.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado nas instalações da Escuela Politécnica Superior de Orihuela (EPSO) pertencente à Universidad Miguel Hernandez (UMH) na cidade de Orihuela-Espanha no período compreendido entre os dias 09 a 13 de novembro de 2015.

O DS foi obtido de uma propriedade agrícola localizada na cidade de Orihuela (Alicante-Espanha), acondicionado em tambores plásticos e transportados ao laboratório onde uma porção foi congelada para posterior utilização. Uma segunda porção foi submetida à co-digestão anaeróbia com resíduos do processamento industrial do tomate (RPT) obtidos de uma agroindústria localizada na cidade de Múrcia - Espanha. Utilizou-se uma mistura de alimentação do reator anaeróbio composta de 30% de DS e 70% de RPT por ser essa proporção a de melhor desempenho para produção de bioenergia (60% de CH<sub>4</sub>) estabelecida em estudos anteriores.

A co-digestão foi realizado em um reator anaeróbio de aço galvanizado com capacidade para 300 L de substrato mantido em agitação (8 – 10 rpm), temperatura de 35 ± 1° C e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 21 dias. O digestato obtido após o processo foi coletado e imediatamente transferido para frascos plásticos onde foram realizadas a captura de NH<sub>3</sub> juntamente com a porção de DS armazenada anteriormente. A caracterização química do DS e do digestato antes e depois do experimento está apresentada na tabela 1.

**Tabela 1** - Caracterização química do dejetos suíno (DS) e do digestato antes e após o experimento.

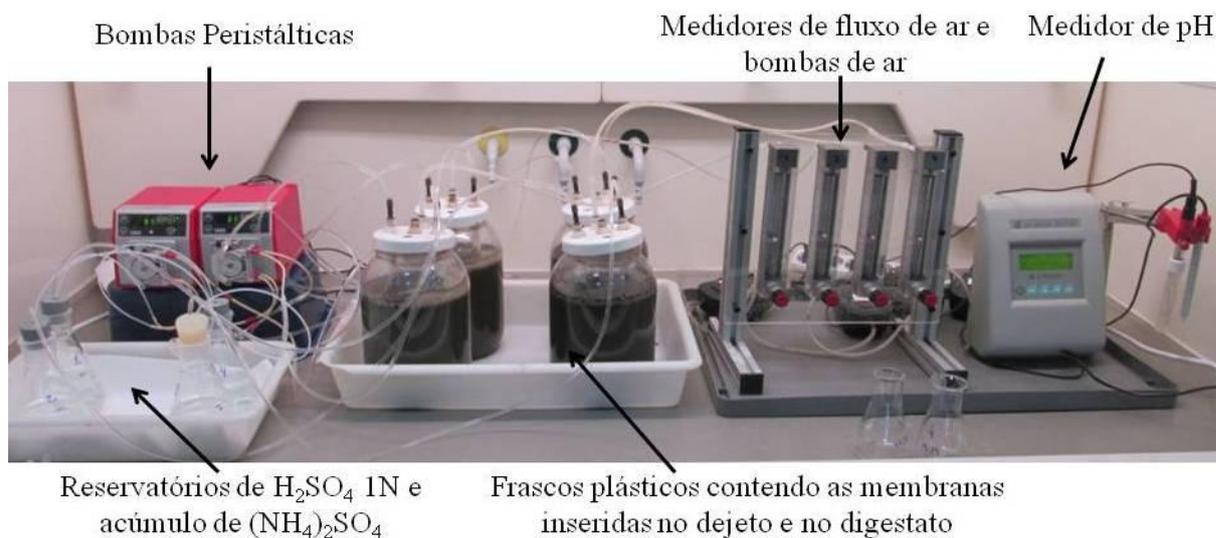
	DS		Digestato	
	Antes		Depois	
pH	7,83 ± 0,01	7,96 ± 0,01	8,81 ± 0,02	9,34 ± 0,1
ST (%)	10,5 ± 1,6	3,9 ± 0,8	9,3 ± 1,3	3,8 ± 0,1
SV (%)	6,7 ± 0,8	2,7 ± 0,5	4,2 ± 0,7	2,7 ± 0,3
N Total (mg L <sup>-1</sup> )	3832 ± 15,8	5545 ± 10,3	1580 ± 8,5	2672 ± 10,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	2241 ± 12,7	4671 ± 12,7	396 ± 25,4	1872 ± 168
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	10600 ± 494	11512 ± 88,3	3532 ± 45,2	2471,5 ± 497

Fonte: Autor. Cada valor representa a média de 2 repetições ± desvio padrão.

Os elementos que constituíram o sistema estão apresentados na figura 2 e descritos a seguir: a) quatro frascos de plásticos com volume efetivo de 2 litros cada, que serviram para armazenar o DS e o digestato; b) quatro reservatórios de vidro (Erlenmeyer) de 250 mL contendo 200 mL da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N cada; c) duas bombas peristálticas (Watson-Marlow 120S) usada continuamente para recircular o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através da membrana; d) quatro

bombas de aeração (Sera Precision Air 110 Plus:  $1,8 \text{ L m}^{-3} \text{ w}^{-1}$ ); e) quatro medidores de fluxo de ar (Caudalímetros) f) quatro membranas tubulares microporosas e hidrofóbicas de politetrafluoroetileno expandido (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC) e g) pHmetro para medição do pH durante todo o período experimental.

**Figura 2** - Componentes do sistema de captura de  $\text{NH}_3$  utilizado.

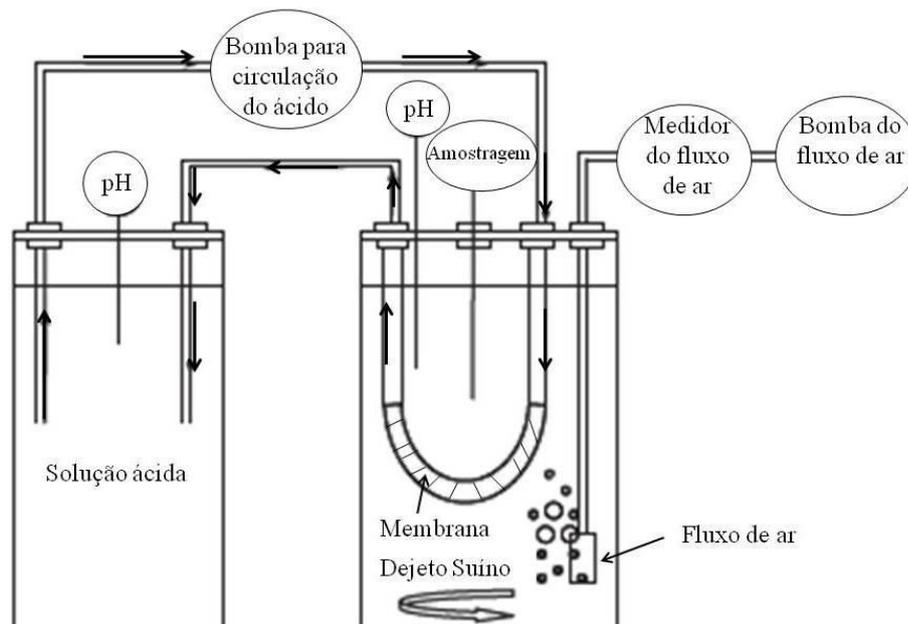


Fonte: Autor

O experimento foi conduzido em condições de laboratório sob temperatura controlada ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) com tempo de duração de 5 dias (93 horas). Durante esse período, amostras do DS e do digestato para a quantificação do  $\text{NH}_4^+$  e da alcalinidade, assim como a medição do pH, foram realizadas diariamente no início (9:00 horas) e final (20:00 horas) do dia.

O processo de captura do  $\text{NH}_3$  consistiu em submergir a membrana no dejetto e forçar a circulação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N pelo seu interior utilizando as bombas peristálticas. O material hidrofóbico da membrana evita que a solução ácida saia do seu interior e que líquidos do dejetto penetre para dentro da membrana. O dejetto foi aerado continuamente através das quatro bombas de ar de modo a elevar o seu pH e forçar a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$ . O  $\text{NH}_3$  formado penetra nos poros de gás da membrana, sendo imediatamente capturado pela solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que circula pelo seu interior. Por fim, formou-se uma solução ácida concentrada de  $\text{NH}_4^+$  que retorna para os reservatórios de ácido (Figura 3).

**Figura 3** - Ilustração do sistema de funcionamento da captura de  $\text{NH}_3$  através das membranas permeáveis a gás. O sentido das setas indicam o fluxo da solução ácida pelo interior da membrana.



Fonte: Adaptado de Garcia-González *et al.* (2015).

As bombas peristálticas circularam a solução ácida constantemente a uma velocidade de  $5,8 \text{ L dia}^{-1}$  durante todo o período experimental. O fluxo de ar foi aplicado constantemente a uma taxa de  $0,24 \text{ L ar L dejetos}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . As membranas apresentavam comprimento de 60 cm com um diâmetro exterior de 10,25 mm e espessura de parede de 0,75 mm. Os poros para passagem de gás apresentavam  $2,5 \mu\text{m}$  de diâmetro e uma capacidade de resistência de 210 kPa. No início do experimento foi adicionado em cada frasco  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do inibidor de nitrificação N-Allythiourea 98% para evitar a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NO}_3^-$  (VANOTTI; SZOGI, 2015).

A alcalinidade foi mensurada por titulação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N quantificando-se o volume de ácido gasto para reduzir o pH inicial até 4,4 e descrito em termos de  $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  (LILI *et al.*, 2011). O pH do digestato foi mensurado diretamente com um analisador multiparâmetro Consort C860. A determinação dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) foram determinados no início e final do experimento segundo APHA (1998). O  $\text{NH}_4^+$  foi determinado por colorimetria (Standard Method 4500-NH<sub>3</sub> G).

Utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado em parcelas subdivididas no tempo, sendo as parcelas principais representadas pelos dois resíduos (DS e digestato) e as subparcelas representadas por nove tempos de amostragem para a determinação do acúmulo

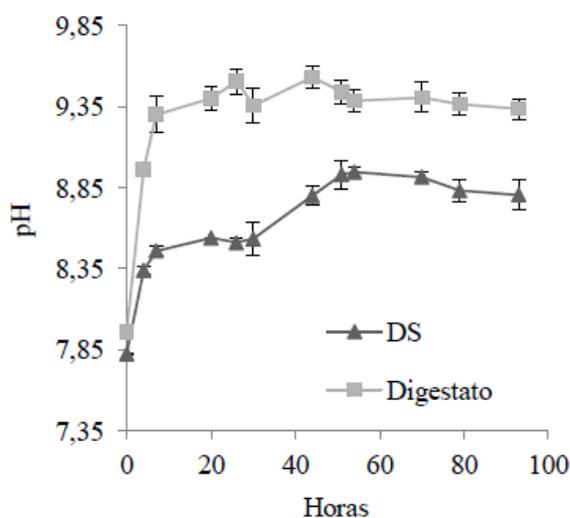
de N na solução ácida (0, 7, 20, 30, 44, 54, 70, 79 e 93 horas) com duas repetições. A eficiência de remoção e de captura de  $\text{NH}_4^+$  foi determinada usando o balanço de massa. O acúmulo de  $\text{NH}_4^+$  na solução ácida dos dois resíduos foi submetido à análise de regressão utilizando o Microsoft Office Excel 2007.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Efeito do fluxo de ar no valor do pH

O aumento dos valores de pH do dejetos é um efeito da interação entre a alcalinidade e o fluxo de ar aplicado de acordo com a equação 1. A dinâmica dos valores de pH do DS e do digestato durante o período experimental está apresentada da figura 1. O pH inicial do DS foi de 7,83 e após 54 horas de aeração atingiu o máximo valor (8,95) aumentando 1,12 unidades. Após esse período e com a continuação da aeração até 93 horas, o pH do DS no final do experimento foi de 8,81. No caso do digestato, o pH inicial foi de 7,96 e após 44 horas de aeração atingiu o máximo valor (9,53) aumentando 1,57 unidades. Com a continuação da aeração até 93 horas, o digestato apresentou um pH de 9,34.

**Figura 4** - Mudanças no pH do dejetos suíno não degradado (DS) e no digestato durante o período experimental.

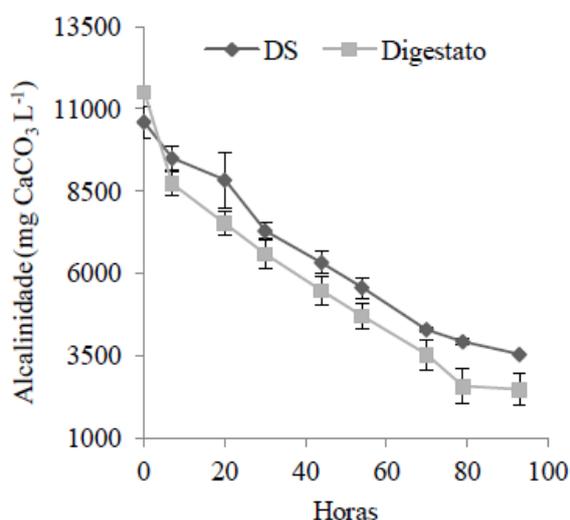


Fonte: Autor. Barra de erros indicam o desvio padrão da média de duas repetições.

Os resultados da dinâmica do pH são semelhantes aos obtidos por Garcia-Gonzalez *et al.* (2015) que observaram um aumento do pH do DS de 7,5 para 8,5 nas primeiras 4 horas de aeração. Com a continuidade do processo por 18 dias o pH passou para 9,20 obtendo tanto a eficiência de remoção quanto a eficiência de captura de N de 99%. Segundo os autores, o aumento do pH observado com a aplicação do fluxo de ar tem o mesmo efeito da adição de 2,14 g de NaOH L<sup>-1</sup> em substituição a aeração, o que comprova a eficácia do sistema de aeração para elevar o pH do dejetos.

O aumento dos valores de pH estão associados ao consumo da alcalinidade ( $\text{CaCO}_3$ ) dos resíduos. Dube *et al.* (2015) observaram uma mudança de pH de 8,47 para 9,17 em cinco dias de experimento utilizando um digestato de origem suína. Os valores obtidos por esses autores são muito inferiores aos observados no presente estudo devido ao menor consumo da alcalinidade observado ( $5286 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ). Em nossas condições, o digestato apresentou  $11512 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  sendo consumidos  $9041 \text{ mg}$  para elevar e manter os valores de pH. (Figura 5).

**Figura 5** - Mudanças na alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) no dejetto suíno não degradado (DS) e no digestato durante o período experimental.



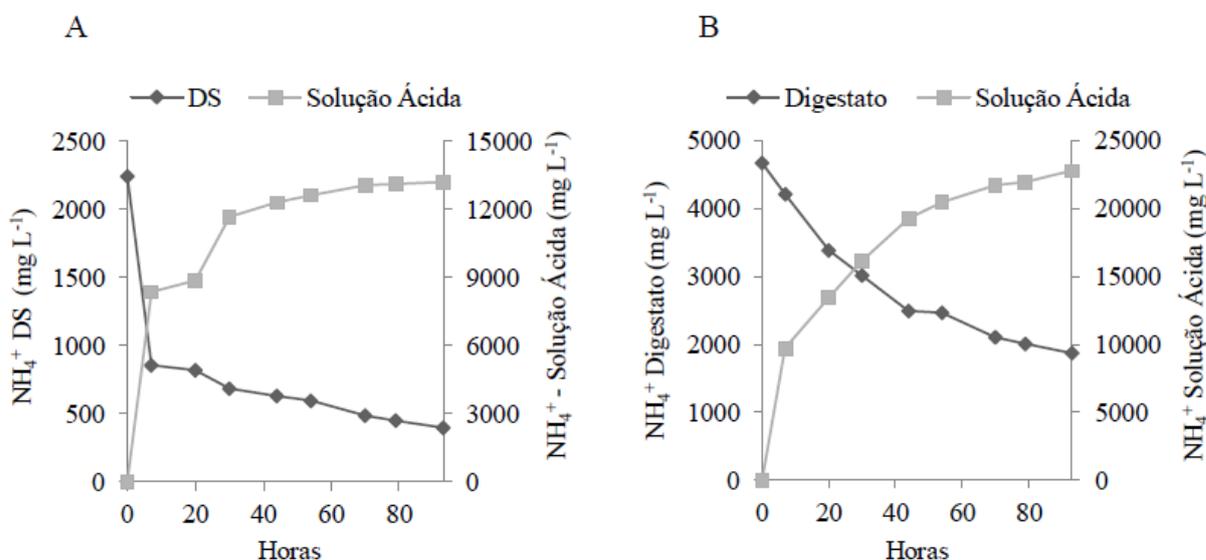
Fonte: Autor. Barra de erros indicam o desvio padrão da média de duas repetições.

Observou-se uma redução contínua da alcalinidade ao longo do experimento tanto no DS quanto no digestato. A alcalinidade no DS passou de  $10600 \pm 495 \text{ mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  para  $3532 \pm 45,2 \text{ mg}$  de  $\text{CaCO}_3$ . No caso do digestato, a alcalinidade passou de  $11512 \pm 88,4 \text{ mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  para  $2471 \pm 497 \text{ mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  após 93 horas do início do experimento. O maior consumo da alcalinidade no digestato ( $9041 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) foi responsável pelos maiores valores de pH observados nesse material. A medida que a alcalinidade foi sendo consumida, ocorreu a redução do conteúdo de  $\text{NH}_4^+$  nos resíduos, sendo transformado em  $\text{NH}_3$ , que por sua vez, foi continuamente capturado pela solução ácida ou perdido para a atmosfera por volatilização.

## Remoção de N dos resíduos e recuperação de $\text{NH}_4^+$ na solução ácida

As concentrações iniciais e finais de  $\text{NH}_4^+$  no DS e no digestato, assim como as concentrações de N na solução ácida associadas aos dois resíduos, estão apresentadas na figura 6. A concentração inicial de  $\text{NH}_4^+$  no DS foi de  $2241 \pm 12,73 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto no digestato foi de  $4671 \pm 12,73 \text{ mg L}^{-1}$ . Após 93 horas de experimento, o conteúdo de  $\text{NH}_4^+$  do DS reduziu para  $396 \pm 25,46 \text{ mg L}^{-1}$  e no digestato reduziu para  $1872 \pm 101,82 \text{ mg L}^{-1}$ . Como foi adicionado o inibidor de nitrificação antes do início do experimento, pode-se concluir que  $1845 \text{ mg L}^{-1}$  de N do DS e  $2799 \text{ mg L}^{-1}$  de N do digestato foram transformados em  $\text{NH}_3$  como descrito na equação 2.

**Figura 6** - Remoção de  $\text{NH}_4^+$  do dejetos suíno (DS) (A) e do digestato (B) e concentração de  $\text{NH}_4^+$  nas suas respectivas soluções ácidas após sua recuperação durante o período experimental.



Fonte: Autor.

No caso da recuperação de  $\text{NH}_4^+$  no reservatório da solução ácida do DS, observou-se um acúmulo máximo de  $13195 \pm 63,64 \text{ mg L}^{-1}$ . Já no caso do digestato, observou-se um acúmulo máximo de  $22775 \pm 869,74 \text{ mg L}^{-1}$ . Em termos de massa ( $\text{mg}$  de  $\text{NH}_4^+$ ), considerando o N removido dos frascos que continham 2 L de DS e digestato, ocorreu uma remoção de 3690 mg de N no DS e 5598 mg N no digestato. Isso significa uma eficiência de remoção de N de 82,3% e 60% para o DS e o digestato, respectivamente.

Do total de N removido no DS, 2639 mg foram capturados pela solução ácida. Já no caso do digestato, foram capturados 4555 mg de N. Isso significa que a eficiência de captura de N foi de 71,5% para o DS e 81,3% para o digestato. O restante foi perdido para a atmosfera por volatilização (Tabela 2). Segundo Zarebska *et al.* (2014) a menor eficiência de captura observada no DS pode ser atribuída ao processo de incrustação de proteínas na superfície da membrana evitando a passagem do  $\text{NH}_3$  formado. Tal característica não ocorreu na membrana inserida no digestato pelo fato de as proteínas terem sido consumidas durante a biodegradação anaeróbia, sendo transformadas em N amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) e se acumulando no digestato final.

**Tabela 2.** Balanço de massa da recuperação de  $\text{NH}_4^+$  do dejetos suíno (DS) e do digestato usando membranas semipermeáveis a gás <sup>a</sup>

Resíduos	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	Eficiência de remoção de $\text{NH}_4^+$ <sup>d</sup>	Eficiência de recuperação de $\text{NH}_4^+$ <sup>e</sup>
	inicial	removido	remanescente	recuperação <sup>b</sup>	perdido <sup>c</sup>		
						mg N (%)	
DS	4482	3690	792	2639	1051	82,3	71,5
Digestat	9342	5598	3744	4555	1043	60	81,3

<sup>a</sup> Considera-se para os cálculos do balanço de massa 2 L de resíduo em cada frasco e 200 mL da solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N em cinco dias de experimento.

<sup>b</sup> Massa de  $\text{NH}_4^+$  recuperado na solução ácida.

<sup>c</sup> Massa de  $\text{NH}_4^+$  perdido para a atmosfera como  $\text{NH}_3$  obtido pela diferença entre o  $\text{NH}_4^+$  removido e  $\text{NH}_4^+$  recuperado.

<sup>d</sup> Eficiência de remoção =  $(\text{NH}_4^+ \text{ removido} / \text{NH}_4^+ \text{ inicial}) \times 100$

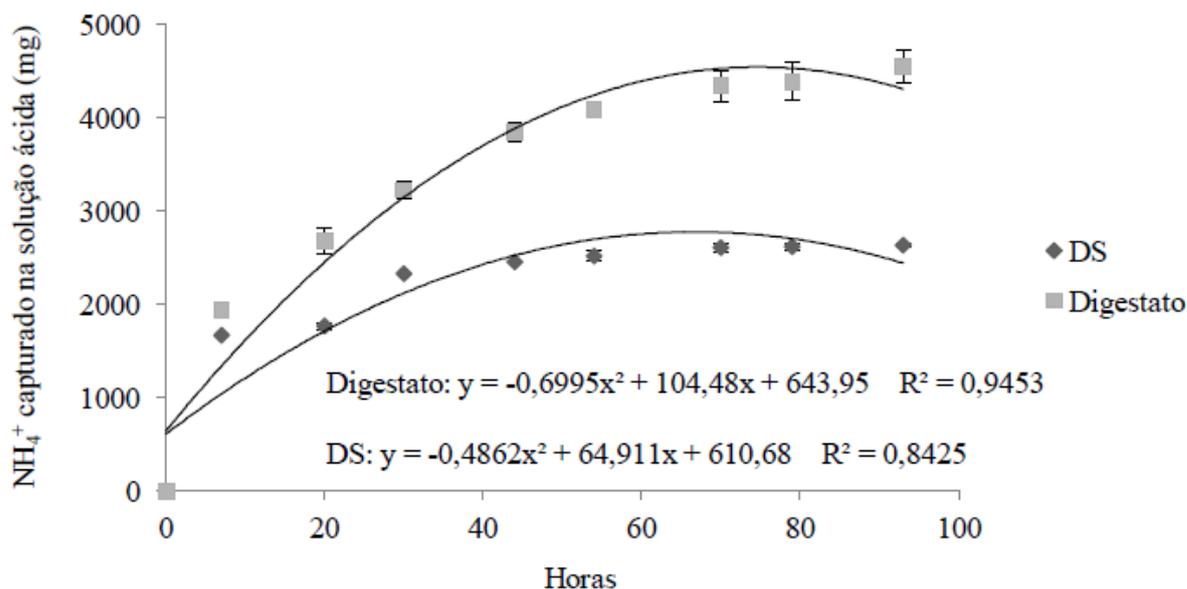
<sup>e</sup> Eficiência de recuperação =  $(\text{NH}_4^+ \text{ recuperado} / \text{NH}_4^+ \text{ removido}) \times 100$

A recuperação de  $\text{NH}_4^+$  pela solução ácida seguiu um curva de 2<sup>a</sup> ordem tanto para o DS quanto para o digestato (Figura 7). Esse mesmo padrão foi observado por García-González *et al.* (2015) e García-González e Vanotti (2015) apresentando uma maior recuperação de N nas primeiras horas do experimento. A quantidade máxima de  $\text{NH}_4^+$  acumulada na solução ácida do DS ( $2639 \pm 12,7$  mg) e do digestato ( $4555 \pm 173,9$  mg) foram obtidas em 93 horas de experimento. A quantidade máxima de  $\text{NH}_4^+$  na solução ácida do digestato foi 42% superior ao obtido com o DS.

Alguns estudos tem demonstrado que quanto maior a concentração inicial de N no material, maior será a recuperação e formação de  $\text{NH}_4^+$  na solução ácida (Garcia-Gonzalez e Vanotti, 2015) o que pode explicar, em parte, a superioridade na recuperação do N proveniente do digestato no presente estudo. Problemas físicos, associados a obstrução dos

poros de gás da membrana inserida no DS, podem ter também contribuído para a uma maior recuperação de N no digestato.

**Figura 7** - Massa de  $\text{NH}_4^+$  capturado na solução ácida obtido do dejetos suíno (DS) e do digestato durante o período experimental.



Fonte: Autor. As barras de erro representam o desvio padrão de duas repetições.

A recuperação de N utilizando membranas de PTFE no digestato obtido após a BioAn é viável, inclusive com maior recuperação do nutriente quando comparado com o DS não degradado. Portanto, a integração da técnica de recuperação de N do DS utilizando as membranas de PTFE com a BioAn pode ser realizada. A integração consiste primeiramente em utilizar o DS como substrato para a BioAn, isoladamente ou em co-digestão com outros materiais, e no digestato obtido após o processo, realizar-se a recuperação de N. O principal benefício dessa integração é obtenção de energia renovável ( $\text{CH}_4$ ) e fertilizante mineral de alto valor agregado ( $\text{NH}_4^+$ ) de um mesmo resíduo orgânico. Além disso, a redução do conteúdo de N no digestato pode facilitar a utilização de outros tratamentos posteriores como a precipitação química de N e P na forma de estruvita.

#### 4 CONCLUSÃO

A eficiência de remoção de N no DS foi superior ao observado no digestato em 27%. No entanto, a recuperação do nutriente na solução ácida associada ao digestato foi superior em 12% em relação ao observado no DS. A incrustação de proteínas na parede da membrana inserida no DS, assim como o aumento da concentração de  $\text{NH}_4^+$  no digestato, em função da mineralização das proteínas durante a BioAn, contribuíram para uma maior eficiência de recuperação de  $\text{NH}_4^+$  no digestato do que no DS não degradado.

## REFERÊNCIAS

- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - **Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes, 2015**. Disponível em: <<http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>>. Acesso em: 10 dez. 2015.
- APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, USA, 1998.
- COSTA, M.; SHIGAKI, F.; ALVES, B.; KLEINMAN, P.; PEREIRA, M. Swine manure application methods effects on ammonia volatilization, forage quality, and yield in the Pre-Amazon Region of Brazil, **Chilean Journal of Agricultural Research**, 74, 311-318, 2014.
- COELHO, B. B.; LAPEN, D.; MURRAY, R.; TOPP, E.; BRUIN, A.; KHAN, B. Nitrogen loading to offsite waters from liquid swine manure application under different drainage and tillage practices, **Agricultural Water Management**, 104, 40-50, 2012.
- DAI, X. R.; SAHA, C. K.; NI, J. Q.; HEBER, A. J.; BLANES-VIDAL, V.; DUNN, J. L. Characteristics of pollutant gas releases from swine, dairy, beef, and layer manure, and municipal wastewater, **Water Research**, 76, 110-119, 2015.
- DUBE, P. J.; VANOTTI, M.B.; SZOGI, A. A.; GARCIA-GONZALEZ, M. C. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology, **Waste Management**, xxx, xxx-xxx, 2015.
- FUNDERBURGER, E. **Why are nitrogen prices so high?** Noble Foundation, abr. 2001. Disponível em: <<http://www.noble.org/ag/soils/nitrogenprices/>>. Acesso em: 09 dez. 2015.
- GARCIA-GONZALEZ, M. C.; VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of aeration, **Journal of Environmental Management**, 152, 19-26, 2015.
- GARCIA-GONZALEZ, M. C.; VANOTTI, M. B. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effects of waste strength and pH, **Waste Management**, 38, 455-461, 2015.
- GUO, X.; ZENG, L.; JIN, X. Advanced regeneration and fixed-bed study of ammonium and potassium removal from anaerobic digested wastewater by natural zeolite, **Journal of Environmental Sciences**, 25, 954-961, 2013.
- IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Tracking Industrial Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emissions**, Paris, France, 2007. Disponível em: <[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/tracking\\_emissions.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/tracking_emissions.pdf)>. Acesso em: 09 dez. 2015.

LAUTERBOCK, B.; ORTNER, M.; HAIDER, R.; FUCHS, W. Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor, **Water Research**, 46, 4861-4869, 2012.

LOVANH, N.; WARREN, J.; SISTANI, K. Determination of ammonia and greenhouse gas emissions from land application of swine slurry: A comparison of three application methods, **Bioresource Technology**, 101, 1662-1667, 2010.

LILI, M.; BIRÓ, G.; SULYOK, E.; PETIS, M.; BORDELY, J.; TAMÁS, J. Novel approach on the basis of fos/tac method, **Analele Universitatii din Oradea**, 17, 713-718, 2011.

MASSE, L.; MASSE, D. I.; PELLERIN, Y.; DUBREUIL, J. Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes, **Journal of Membrane Science**, 348, 28-33, 2010.

MOLLER, K.; MULLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. **Engineering in Life Science**, v.12, n.3, p.242-257, 2012.

PHILIPPE, F. X.; NICKS, B. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure, **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 199, 10-25, 2015.

RO, K. S.; NOVAK, J. M.; JOHNSON, M. G.; SZOGI, A. A.; LIBRA, J. A.; SPOKAS, K. A.; BAE, S. Leachate water quality of soils amended with different swine manure-based amendments, **Chemosphere**, 142, 92-99, 2016.

ROMERO-GUIZA, M. S.; TAIT, S.; ASTALS, S.; VALLE-ZERMEÑO, R.; MARTINEZ, M.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M. Reagent use efficiency with removal of nitrogen from pig slurry via struvite: A study on magnesium oxide and related by-products, **Water Research**, 84, 286-294, 2015.

ROS, M.; FRANKE-WHITTLE, I. H.; MORALES, A. B.; INSAM, H.; AYUSO, M.; PASCUAL, J. A. Archaeal community dynamics and abiotic characteristics in a mesophilic anaerobic co-digestion process treating fruit and vegetable processing waste sludge with chopped fresh artichoke waste, **Bioresource Technology**, 136, 1-7, 2013.

VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A. **Systems and methods for reducing ammonia emissions from liquid effluents and for recovering the ammonia**, U. S. Patent N° 9005333.

WANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Y.; DU, Y.; FENG, H.; XU, T. Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor, **Journal of Membrane Science**, 490, 65-71, 2015.

ZAREBSKA, A.; ROMERO NIETO, D.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B. Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism, **Water Research**, 56, 1-10, 2014.