

**V SIGER** 

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO  
DOS RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS

# Anais do V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais

09 a 11 de maio de 2017  
Foz do Iguaçu, PR



**Sbera**

**Embrapa**

*Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das Produções  
Agropecuária e Agroindustrial - Sbera*

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Suínos e Aves  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# **Anais do V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**

**Sbera**  
**Embrapa Suínos e Aves**  
Concórdia, SC  
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Suínos e Aves**

BR 153, Km 110  
Caixa Postal 321  
CEP 89.700-991 Concórdia, SC  
Fone: (49) 3441 0400  
Fax: (49) 3441 0497  
www.embrapa.br  
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

**Sociedade Brasileira dos Especialistas em  
Resíduos das Produções Agropecuária e  
Agroindustrial - Sbera**

Concórdia, SC  
contato@sbera.org.br  
sigera@sbera.org.br  
www.sbera.org.br

**Unidade responsável pela edição**

Sociedade Brasileira dos Especialistas em  
Resíduos das Produções Agropecuária e  
Agroindustrial - Sbera e Embrapa Suínos e Aves

**Unidade responsável pelo conteúdo**

Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos  
das Produções Agropecuária e Agroindustrial - Sbera

**Comitê de Publicações**

Presidente: *Marcelo Miele*  
Secretária: *Tânia M.B. Celant*  
Membros: *Airton Kunz*  
*Monalisa Leal Pereira*  
*Gustavo J.M.M. de Lima*  
*Ana Paula A. Bastos*  
*Gilberto S. Schmidt*  
Suplentes: *Alexandre Matthiensen*  
*Sabrina C. Duarte*

Coordenação editorial: *Tânia M. B. Celant*  
Editoração eletrônica: *Vivian Fracasso*  
Normalização bibliográfica: *Claúdia A. Arrieche*  
Ilustração da capa: *projetado por Starline - Freepik.com*

**Nota**

Os artigos publicados são de inteira responsabilidade de seus autores. As opiniões neles contidas não representam, necessariamente, a visão da Embrapa Suínos e Aves. A revisão ortográfica e gramatical dos artigos é de inteira responsabilidade dos respectivos autores.

**1ª edição**

Versão eletrônica (2017)

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Suínos e Aves

---

Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e  
Agroindustriais (5. : 2017 : Foz do Iguaçu, PR).

Anais do V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos  
Agropecuários e Agroindustriais, Foz do Iguaçu, 09 a 11 de maio de 2017.  
– Concórdia, SC : Sbera : Embrapa, 2017.

PDF.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.  
ISBN 978-85-93823-00-8

1. Energia. 2. Fertilizante. 3. Impacto ambiental. 4. Resíduos. 5.  
Tratamento. I. Título

CDD 628.7 (21. ed.)

---

## Comissão Organizadora

*Presidente*

**Marcelo Bortoli**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

*Diretor Científico*

**Julio Cesar Pascale Palhares**

Embrapa Pecuária Sudeste

*Diretor Científico de Área (Agricultura)*

**Caio Inácio de Teves**

Embrapa Solos

*Diretor Científico de Área (Agroindustrial)*

**Valéria Reginatto Spiller**

Universidade de São Paulo

*Diretor Científico de Área (Pecuária)*

**Ariel A. Szogi**

Agricultural Research Service - USDA

*Secretária*

**Marina Celant De Prá**

Universidade Federal de Santa Catarina - POSENQ

*Diretor Comercial*

**Ricardo L. R. Steinmetz**

Embrapa Suínos e Aves

*Tesoureiro*

**Andre Cestonaro do Amaral**

Universidade do Oeste do Paraná - PGEAGRI

## Comissão Editorial

**Julio Cesar Pascale Palhares**

**Marcelo Bortoli**

**Marina Celant De Prá**

**Ricardo Luis Radis Steinmetz**

**Tânia Maria Biavatti Celant**

**Vivian Fracasso**

## Comissão Científica

<b>Nome</b>	<b>País</b>
Airton Kunz	Brasil
Alessandra Pelissaro Bento	Brasil
Alexandre Mathienesen	Brasil
Ana Carolina Amorim Orrico	Brasil
Andrew Sharpley	Estados Unidos
Ariel Szogi	Estados Unidos
Augusto Gameiro	Brasil
Bruna Constante Fonseca	Brasil
Bruno J. R. Alves	Brasil
Caio de Teves Inácio	Brasil
Carlos Alberto Ceretta	Brasil
Claudia Cordovil	Portugal
Claudinei de Souza Guimaraes	Brasil
Cleverson Busso	Brasil
Edna Regina Amante	Brasil
Everaldo Zonta	Brasil
Fabiano de Carvalho Balieiro	Brasil
Francisco Salazar	Chile
Giovana Tommaso	Brasil
Gladys Vidal	Chile
Julio Cesar P. Palhares	Brasil
Luis Ferreira	Portugal
Marcelo Bortoli	Brasil
Marcelo Otênio	Brasil
Marcio Busi	Brasil
Mari Cruz Garcia	Espanha
Maria A. Herrero	Argentina
Maria B. Amâncio Varesche	Brasil
Marina Celant De Prá	Brasil
Marta Alfaro	Chile
Martha M. Higarashi	Brasil
Matias Vanotti	Estados Unidos
Pablo Heleno Sezerino	Brasil
Paulo Cezar Cassol	Brasil
Raquel Dalla C. da Rocha	Brasil
Regina Vasconcellos Antônio	Brasil
Ricardo Steinmetz	Brasil
Rodrigo da Silveira Nicoloso	Brasil
Sandra Imaculada Maintinguer	Brasil
Thalita Grauen	Brasil
Ticiane Pokrywiecki	Brasil
Valeria Reginatto Spiller	Brasil
Veronica Charlon	Argentina

## Apresentação

Estudos e cenários indicam que a produção de alimento no mundo deve crescer, considerando o crescimento populacional, principalmente nos países em desenvolvimento e, a urbanização das sociedades, para atender as necessidades humanas. A produção de alimento tem benefícios sociais e econômicos, mas também desafios ambientais para que o desenvolvimento ocorra considerando a sustentabilidade do planeta. Para que essa sustentabilidade seja atingida os resíduos das cadeias de produção devem ser gerenciados com base no conhecimento técnico-científico. A fim de contribuir para a almejada sustentabilidade agropecuária e agroindustrial a Sbera tem o prazer de realizar o V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – V Sigera.

O V Sigera proporcionará a inter-relação dos saberes e conhecimentos técnico-científicos relacionados ao gerenciamento dos resíduos agropecuários e agroindustriais, contribuindo para produção de alimento com valor ambiental e para que os setores agropecuário e agroindustrial possam contribuir para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) acordados entre os países integrantes das Nações Unidas (ONU).

Durante o evento serão tratados os temas científicos mais relevantes quanto ao gerenciamento dos resíduos agrícolas, pecuários e agroindustriais. Dessa forma, a partir da apresentação de palestras e trabalhos científicos, os participantes poderão obter conhecimentos e trocar informações os quais propiciarão o avanço da ciência e o auxílio às sociedades na tomada de decisão.

Com a realização desse evento a Sbera renova seu caráter pioneiro e sua visão sistêmica, pois traz para discussão a temática ambiental das produções agropecuárias e agroindustriais, contribuindo para segurança ambiental dessas atividades e para o bem-estar das sociedades.

### Objetivos do Sigera

- Discutir os temas ambientais de maior relevância para as produções agropecuária e agroindustrial.
- Proporcionar e incentivar a apresentação de pesquisas e discussões científicas.
- Fomentar o estabelecimento de parcerias entre os participantes.
- Internalizar a temática do gerenciamento dos resíduos nas cadeias produtivas.
- Sensibilizar a sociedade para a importância do tema.

## Sumário

### AGRICULTURA

#### Tecnologias de tratamento de resíduos

Study of nitrogen consumption by nitrification process..... 15  
*Chini, A.; Hollas, C. E.; Antes, F. G.; Pereira Neto, S.; Dias, J. R.; Kunz, A.*

Análise de diferentes métodos de extração de Lignina residual do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica..... 19  
*Bes, K.; Favero, C.; Lemões, J. S.; Lemons e Silva, C. F.*

#### Uso dos resíduos como fertilizante

Influencia da aplicação de torta de filtro na germinação e nodulação de soja..... 24  
*Gonçalves, J. C.; Silva, C. N.; Ramari, T. O. I.; Gasparotto, F.*

Maize nitrogen use efficiency is affected by pig slurry composting and anaerobic digestion..... 28  
*Wuaden, C. R.; Nicoloso, R. S.; Grave, R. A.; Pigosso, A.*

Qualidade nutricional de compostos orgânicos..... 32  
*Andrade, F. C.; Dal Bosco, T. C.; Fernandes, F.*

#### Impactos dos resíduos nos sistemas água, solo, ar e planta

Fezes e bactérias resistentes a antibióticos contaminam água consumida na área rural..... 37  
*Fornari B. F.; Nicodem L. F.; Rossi P.; Fongaro G.; Viancelli A.*

Soil organic carbon pools as affected by tillage systems and organic nitrogen sources..... 41  
*Wuaden, C. R.; Nicoloso, R. S.; Grave, R. A.; Pigosso, A.*

#### Produção de energia a partir de resíduos

Produção de biogás a partir de resíduos de bovinocultura leiteira por meio da co-digestão com macrófitas da espécie *Salvinia*..... 46  
*Lins, L. P.; Somer, J. G.; Silva, Y. L. F. O.; Marteres, T. J.; Frare, L. M.; Bittencourt, P. S.*

Single-cell oil induction by cold shock in cyanobacterial cultures..... 50  
*Maroneze, M. M.; Siqueira, S. F.; Deprá, M. C.; Zepka, L. Q.; Queiroz, M. I.; Jacob-Lopes, E.*

Potencial de produção de biogás da codigestão anaeróbia termofílica de RFV e LE..... 54  
*Silveira, M. R. da R.; Soares, H. M.*

Hidrólise de biomassa de alga para a produção fermentativa de hidrogênio de terceira geração..... 58  
*Rodrigues, E. L.; Meleiro, L. P.; Furriel, R. P.; Reginatto, V.*

Biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares empregando lodo de avícola como inóculo..... 62  
*Oliveira, B. P.; Martins, G.; Oliveira, L. H. S.*

Uso de mosto composto por resíduos da bananicultura na produção de etanol de segunda geração..... 66  
*Santos, N. M. S.; Uchôa, P. Z.; Sellin, N.; Marangoni, C.; Souza, O.*

### AGROINDÚSTRIA

#### Tecnologias de tratamento de resíduos

A casca do coco quimicamente modificada utilizada em estudo de coluna de leito fixo para remoção de dureza..... 73  
*Pacífico, S. N.; Fernandes Filho, F. E.; Vieira, A. M.; Silva, M. N. F.; De Lima, D. R.; Araújo, L. R. G.*

Variação de turbidez e pH em efluente de indústria de tintas submetido à coagulação com *Moringa Oleifera* LAM..... 77  
*Piovesani, D. R.; Rubio, F.; Dhein, F. F.; Engler, M.; Tonet, L. P.*

Monitoramento de reatores anaeróbios-aeróbios empregados no tratamento de efluente de abate bovino.....	81
<i>Teobaldo, M. C. S.; Tomoto, A. L. S.; Guerra, V. S.; Zago, A. F.; Crispim, J. Q.; Kreutz, C.</i>	
Obtenção e caracterização de carvão ativado da palha de milho para a avaliação do processo de adsorção de atrazina e carbendazim.....	85
<i>Nascimento, C. T.; Moreira, G. J.; Cruz, N. B.; Sackser, P.; Borba, C.E.; Silva, E. A.</i>	
Ensaio utilizando casca de coco quimicamente modificada para remoção de cobre (II): estudo de cinética e mecanismo de adsorção.....	89
<i>Rodrigues, F. I. L.; Ferreira, A. S.; Vieira, D. S.; Nonato, E. C.; De Lima, D. R.; Santiago, L. F.</i>	
Modificação química da casca de coco para remoção de dureza: modelagem de isoterma de adsorção.....	93
<i>Ferreira, A. S.; Santiago, L. F.; Da Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; De Lima, D. R.; Sousa Neto, V. O.</i>	
Cultivo microalgal em efluente: uma alternativa para obtenção de benzoatiazol.....	97
<i>Pinheiro, P. N.; Vieira, K. R.; Deprá, M. C.; Wagner, R.; Jacob-Lopes, E.; Zepka, L. Q.</i>	
Biorremediação de efluente cervejeiro por <i>Phormidium autumnale</i> em biorreatores multifuncionais.....	101
<i>Santos, A. M.; Santos, A. M.; Sartori, R. B.; Reck, N.; Zepka, L. Q.; Jacob-Lopes, E.</i>	
Desodorização de indol e escatol em efluentes agroindustriais.....	106
<i>Santos, A. M.; Vieira, K. R.; Santos, A. B.; Pinheiro, P. N.; Wagner, R.; Jacob-Lopes, E.; Zepka, L. Q.</i>	
Estudo cinético da remoção de CR(VI) em água utilizando biochar.....	110
<i>Covalski, C. de A.; Pereira Neto, S.; Devens, K. U.; Consolin Filho, N.; Gonçalves, M. S.</i>	
Compostagem no tratamento de lodo de efluente do processamento de carne avícola.....	114
<i>Cassol, P. C.; Costa, F. M. S.; Lourenço, L. S.; Heinz, C. F.; Lima, A. L. da S.</i>	
Sistema reator UASB – filtro anaeróbio na remoção de matéria orgânica e sólidos em unidade beneficiadora de pescado.....	118
<i>Viana, R. L.; Barçante, B.; Motta, A. F. R.; Napoli, M. Y. R.; Silva, I. J.; Rodrigues, L. S.</i>	
Avaliação de cultivos de microrganismos para tratamento de efluentes.....	122
<i>Haselroth, K. J.; Kulkamp, G. A.; Stremel, D. P.</i>	
Emprego de reatores anaeróbios na remoção de poluentes provenientes de frigorífico de pescado.....	126
<i>Motta, A. F. R.<sup>1</sup>; Barçante, B.<sup>1</sup>; Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Matos, C. L.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>2</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>2</sup></i>	
Emprego de quitosana na remoção de poluentes em efluentes de processamento de pescado.....	130
<i>Melo, D. S.; Carneiro, A. C. G. B.; Barçante, B.; Xavier, R. M. P.; Silva, I. J.; Rodrigues, L. S.</i>	
Eficiência de reatores ABR seguido de UASB no tratamento de águas residuárias do processamento de frangos.....	134
<i>Napoli, M. Y. R.; Borges, T. M. R.; Xavier, R. M. P.; Motta, A. F. R.; Silva, I. J.; Rodrigues, L. S.</i>	
Uso da glicerina bruta como um aditivo na ensilagem do capim piatã: perdas fermentativas e composição química da silagem.....	138
<i>Orrico Junior, M. A. P.; Schwingel, A. W.; Lucas Junior, J.; Orrico, A. C. A.</i>	
Partida de reator anaeróbio compartimentado (ABR) no tratamento de efluentes de frigorífico de pescado.....	142
<i>Barçante, B.; Motta, A. F. R.; Xavier, R. M. P.; Napoli, M. Y. R.; Silva, I. J.; Rodrigues, L. S.</i>	
Gestão de efluentes líquidos e proposta de novo sistema de tratamento em abatedouro avícola da região oeste do Paraná.....	146
<i>Krug, T. C.; Zenatti, D. C.; Hermes, E.</i>	
Análise térmica de polibenzoxazinas sintetizadas a partir do líquido da castanha de caju para uso como revestimento.....	151
<i>De Lima, D. R.; Araújo, W. S.; Ribeiro, F. W. M.; Lomonaco, D.; Franca, M. G. A.; De Lima Neto, P.</i>	
Tratamento de resíduos de incubatório com ácido nítrico.....	156
<i>Damaceno, F. M.; Bugatti, E. P.; Costa, M. S. S. de M.; Costa, L. A. de M.; Chiarelto, M.; Bofinger, J.</i>	



Recuperação do cálcio contido em resíduos de incubatório utilizando ácido fosfórico.....	160
<i>Bugatti, E. P.; Costa, M. S. S. de M.; Costa, L. A. de M.; Damaceno, F. M.; Chiarello, M.; Bofinger, J.</i>	
Efeito do pH e da concentração de soro de queijo na produção de pigmentos por <i>Monascus ruber</i> em cultivo sólido.....	164
<i>Costa, J. P. V.; Oliveira, C. F. D.; Araújo, W. D. B.; Vendruscolo, F.</i>	
Uso das pinhas de reflorestamento madeireiro: avaliação no processo de adsorção contínuo.....	169
<i>Rocha, R. D. C.; Mandelli, M. K. L. M.; Santos, W. S.</i>	
Potencial do resíduo madeireiro como biossorvente natural.....	173
<i>Rocha, R. D. C.; Vicentin, B. M.</i>	
Energetic potential and new materials production from lemon bagasse ( <i>Citrus limonia</i> Osbeck).....	177
<i>Figueiredo, M. T. D.; Gomes, C. H. J.; Rosa, Y. G.; Leite, S. A.; Isola, A. T. P. D.; Leite, B. S.</i>	
<b>Uso dos resíduos como fertilizante</b>	
Algal Antioxidant Productivity through Nutrient Assimilation in media Augmented with Hydrothermal Liquefaction wastewater.....	182
<i>Stablein, M. J.; Zhang, Y.; Tommaso, G.</i>	
Validação de metodologia analítica para determinação de arsênio em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo.....	186
<i>Almeida, S.; Teixeira, L. S. M.; Moraes, A. P.; Fonseca-Zang, W. A.; Mozena, W. L.; Zang, J. W.</i>	
<b>Impactos dos resíduos nos sistemas água, solo, ar e planta</b>	
Fitotoxicidade em sementes de alface de lixiviado de aterro industrial co-digerido anaeróbia-mente com glicerina.....	191
<i>Recio, L. V.; Pereira, N. R.; Arantes, E. J.; Gomes, S. D.; Castro, T. M. de</i>	
Alternativa para redução do impacto ambiental em uma agroindústria produtora de etanol.....	195
<i>Takada, C. R. S.; Braz, L. C.; Albuquerque, O. D.; Valdés, J. C. S.</i>	
Malting sludges as soil amendment.....	199
<i>Campaña, D. H.; Airasca A.</i>	
<b>Produção de energia a partir de resíduos</b>	
Potencial de geração de etanol 2G a partir da casca de café pré-tratada por auto hidrólise.....	204
<i>Cordeiro, P. H. M.; Aquino, S. F.; Gurgel, L. V. A.; Baêta, B. E. L.; Lima, D. R. S.</i>	
Avaliação da produção de CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> em reatores anaeróbicos de dois estágios usando hidrolisados obtidos a partir da auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar.....	209
<i>Gabriel, J. B. F.; Lima, D. R. S.; Adarme, O. F. H.; Gurgel, L. V. A.; Aquino, S. F.; Baêta, B. E. L.</i>	
Avaliação da tensão elétrica na degradação anaeróbia de resíduos.....	213
<i>Horta, E. F.; Bortolucci, A. P.; Castro, M. C. A. A.; Maintinguer, S. I.</i>	
Produção de biogás a partir da mistura do lodo gerado em indústria alimentícia e do glicerol bruto proveniente fabricação de biodiesel.....	217
<i>Barbosa, D. P.; Oliveira, S. B.; Cunha, K. C.</i>	
Tolerância do <i>Clostridium beijerinckii</i> Br21 ao butanol.....	221
<i>Passos, V. F.; Marques, T. S.; Fonseca, B. C.; Reginatto, V.</i>	
Crescimento e produção de metabólitos pelo <i>Clostridium beijerinckii</i> Br21 cultivado em dife-rentes meios de cultura.....	225
<i>Passos, V. F.; Marques, T. S.; Fonseca, B. C.; Monedeiro, F. F. S. S.; De Martinis, B. S.; Reginatto, V.</i>	
Consórcio anaeróbio de microrganismos como biocatalisador de uma célula à combustível microbiana para a produção de energia.....	229
<i>Marcilio, R.; Aquino Neto, S.; Dias, A. C. F.; Andreote, F. D.; Reginatto, V.; De Andrade, A. R.</i>	

Selection of inoculum for methane production from solid state anaerobic digestion (SS-AD) of sugarcane bagasse.....	233
<i>Lima, D. R. S.; Baêta, B. E. L. B.; Adarme, O. F. H.; Santos, A. A.; Gurgel, L. V. A.; Aquino, S. F.</i>	
Produção de biogás por digestão em fase sólida de cama de frango.....	237
<i>Marchioro, V.; Steinmetz, R. L. R.; Amaral, A. C. do; Gaspareto, T. C.; Kunz, A.; Treichel, H.</i>	
Influence of substrate to inoculum ratio on anaerobic digestion of cheese whey.....	241
<i>Córdoba, V.; Cerutti, F.; Fernández, M.; Santalla, E.</i>	
Metabólitos formados durante o crescimento do <i>Clostridium beijerinckii</i> Br 21 em diferentes meios de cultura.....	246
<i>Fonseca, B. C.; Marques, T. S.; Passos, V. F.; Reginatto, V.</i>	
Aplicação de resíduos industriais contendo inseticidas em processos biológicos de geração de biogás.....	251
<i>Bortolucci, A. P.; Horta, E. F.; Castro, M. C. A. A.; Maintinguer, S. I.</i>	
Biomethane potential of urban, agroindustrial residues and energy crops from pampean region.....	256
<i>Cerutti, F.; Córdoba, V.; Fernández, M.; Santalla, E.</i>	
Potencial energético dos compostos orgânicos voláteis produzidos em fotobiorreatores.....	260
<i>Severo, I. A.; Deprá, M. C.; Wagner, R.; Zepka, L. Q.; Jacob-Lopes, E.</i>	
Influência de glicerol e consórcio microbiano na digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca.....	264
<i>Pessutí, C. A. A.; Freitas, M. P. A.; Lins, M. A.; Zenatti, D. C.; Hermes, E.</i>	
Estudo da composição de biogás gerado a partir da cana-de-açúcar como biomassa em reatores de fluxo semi-contínuo.....	268
<i>Ribeiro, T. S. S.; Almeida, S.; Botelho Oliveira, S.; Bento Coelho, W.; Lima, W. S.; Gomes, R. A. M.</i>	
Cultivo de <i>Scenedesmus acuminatus</i> em água de maceração do milho.....	272
<i>Tomas, C.; Silva, E. A.; Sebastien, N. Y.; Baumgartner, T. R. S.; Canevesi, R.; Sackser, P. R.</i>	
Efeito de derivados da hidrólise de biomassas sobre a produção de H <sub>2</sub> por <i>Clostridium beijerinckii</i> BR21.....	276
<i>Giraldeli, L. D.; Reginatto, V.</i>	
Estudo cinético da produção de biometano de cana-de-açúcar e cana-energia.....	280
<i>Almeida, S.; Zang, J. W.; Da Fonseca-Zang, W. A.; Freitas, R. A.; Lima, W. S.; Rubio, L. C.</i>	
Produção de biogás advinda da digestão anaeróbia de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e pré-tratado.....	284
<i>Bueno, B. E.; Camargo, L.; Henao, J. C.; Rabelo, S. C.; Tommaso, G.</i>	
Propriedades físicas e químicas do resíduo carvalho gerado em indústria de aromas visando à produção de briquetes.....	288
<i>Vieceli, M. C.; Sapelini, C.; Uchôa, P. Z.; Marangoni, C.; Souza O.; Sellin, N.</i>	
Produção de biogás advinda da degradação de substrato sintético a base de leite e soro em pó.....	292
<i>Bueno, B. E.; Henao, J. C.; Tommaso, G.</i>	
Monitoramento de lagoa anaeróbia e potencial de produção de biogás no tratamento de efluente de abatedouro avícola.....	296
<i>Silveira, N. C. M.; Hermes, E.; Vilas Boas, M. A.</i>	
Crescimento do <i>Clostridium beijerinckii</i> BR21 usando xilose como fonte de carbono.....	300
<i>Marques, T. S.; Passos, V. F.; Fonseca, B. C.; Reginatto V.</i>	
Influência da mistura na geração de metano na codigestão de efluente de suinocultura e casca de arroz.....	304
<i>Leite, S. A. F.; Leite, B. S.; d'Angelo J. V. H.; Dell'Isola, A. T. P.; Torres G. P.</i>	
Characterization of biomass residues for energy production.....	308
<i>Leite, S. A. F.; Leite, B. S.; d'Angelo, J. V. H.; Souza, A. E.; Souza, J. C.</i>	

## PECUÁRIA

### Tecnologias de tratamento de resíduos

Controle do pH em biodigestores anaeróbios.....	315
<i>Malinowsky, C.; Nolasco, H. F. P.; Barbosa, R. Z.; Bonatto, I. C.; Castilhos Junior, A. B.; Belli Filho, P.</i>	
Uso da glicerina bruta como um aditivo na ensilagem do capim piatã: alterações nas populações microbianas.....	320
<i>Orrico Junior, M. A. P.; Schwingel, A. W.; Lucas Junior, J.; Orrico, A. C. A.; Alves, G. P.</i>	
Controle térmico para inativação de patógenos entéricos em fósforo reciclado de dejetos suíno.....	324
<i>Reimers, M. A.; Triques, R. T.; Kossian, I. M.; Viancelli, A.; Kunz, A.</i>	
Ensaio preliminares visando o tratamento de água residuária de suinocultura em um reator UASB.....	328
<i>Landgraf, A. C. M.; Tomoto, A. L. S.; Silva, L. E. F. da; Arantes, E. J.; Castro, T. M. de</i>	
Pathogens inactivation kinetics in co-digestion of swine manure and swine carcass.....	333
<i>Táparo, D. C.; Viancelli, A.; Amaral, A. C.; Fongaro, G.; Steinmetz, R. L. R.; Kunz, A.</i>	
Eficiência de reatores ABR seguido de UASB no tratamento de águas residuárias de sala de ordenha.....	337
<i>Xavier, R. M. P.; Napoli, M. Y. R.; Borges, T. M. R.; Barçante, B.; Silva, I. J.; Rodrigues, L. S.</i>	
Avaliação de um novo sistema de co-digestão anaeróbia para destinação de carcaças e dejetos suínos.....	340
<i>Bes, K.; Brisola, M. C.; Crecencio, R. B.; Vanzetto, S.; Stefani, L. M.</i>	
Electro-oxidation as an alternative in the removal of ammonia from swine wastewater pretreated by electrocoagulation.....	344
<i>Mores, R.; Kunz, A.; Chini, A.; Steffens, J.; Dallago, R. M.</i>	
Struvite crystallization mitigates reactive N losses from swine manure in-vessel composting.....	349
<i>Nicoloso, R. S.; Higarashi, M. M.; Oliveira, L. V.; Dalla Costa, M.</i>	
Co-compostagem dos resíduos sólidos de incubatório e dejetos ovinos.....	354
<i>Orrico, A. C. A.; Lopes, W. R. T.; Orrico Jr. M. A. P.; Vargas Jr. F. M.; Borquis, R. R. A.; Schwingel, A. W.</i>	
Relação hemicelulose:lignina na estimativa das reduções de sólidos durante a compostagem da cama de ovinos.....	358
<i>Orrico Junior, M. A. P.; Orrico, A. C. A.; Schwingel, A. W.</i>	
Influence of two different solid-liquid separation processes on the settling characteristics of swine effluent.....	362
<i>Hollas, C. E.; Bortoli, M.; Antes, F. G.; Chini A.; Pereira Neto, S.; Kunz, A.</i>	
Avaliação de dicianodiamidas comerciais como aditivos da co-compostagem de dejetos suínos.....	366
<i>Oliveira, L. V.; Higarashi, M. M.; Nicoloso, R. S.; Dalla Costa, M.</i>	
<b>Uso dos resíduos como fertilizante</b>	
Formas de fósforo comparando áreas com e sem uso de dejetos animais.....	371
<i>Seganfredo, M. A.; Bissani, C. A.; Sá, E. L. S. de; Barioni Junior, W.</i>	
Fracionamento químico do zinco de solos com e sem uso de dejetos animais.....	375
<i>Seganfredo, M. A.; Bissani, C. A.; Sá, E. L. S. de</i>	
Formas de zinco no solo e seu uso como índices ambientais em áreas adubadas com dejetos animais.....	380
<i>Seganfredo, M. A.; Bissani, C. A.; Sá, E. L. S. de</i>	
Efeitos fitotóxicos da chorume em germinação e estágios iniciais de crescimento de duas forrageiras anuais.....	384
<i>Sardi, G. M. I.; Carbó, L. I.; Volpe, S.; Gutiérrez, G.; Herrero, M. A.</i>	

Mineralização de estrume em três solos diferentes de Argentina.....	388
<i>Carbó, L. I.; Volpe, S.; Herrero, M. A.</i>	

### **Impactos dos resíduos nos sistemas água, solo, ar e planta**

Effect of nitrogen rate and temperature on ammonia volatilisation following the application of dairy slurry and urea to a grassland volcanic soil.....	393
<i>Salazar, F.; Alfaro, M.; Nicul, J.; Misselbrook, T.</i>	

The use of dairy slurry as an estrategy of fertilization improves soil quality indicators.....	397
<i>Pegoraro, V. R.; Ortiz, J.; Briacchi, M. B.; Faggioli, V. S.; Cazorla, C. R.; Sosa, N.</i>	

O aumento da declividade ou dose de dejetos suíno eleva a perda de fósforo por escoamento superficial.....	401
<i>Dall'Orsoletta, D. J.; Gatiboni, L. C.; Schmitt, D. E.; Smyth, T. J.; Bonfada, E. B.; Drabach, L.</i>	

Avaliação do desempenho ambiental de um estabelecimento familiar da região oeste catarinense com produção confinada de animais.....	405
<i>Miranda, C. R.; Seganfredo, M.; Matthiensen, A.; Monticelli, C. J.; Guaresí, L.; Lando, E. B.</i>	

Caracterização do sedimento de fundo de tanque da engorda de tilápias.....	410
<i>Orrico, A. C. A.; Honorato, C. A.; Orrico Jr. M. A. P.; Silva, W. P.; Schwingel, A. W.; Oliveira, J. D.</i>	

### **Produção de energia a partir de resíduos**

Uso do rumén bovino e de lodo de esgoto na biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos.....	415
<i>Santos Filho, D. A.; Oliveira, L. R. G.; Lucena, T. V.; Holanda, S. H. B.; Sobrinho, M. A. M.; Jucá, J. F. T.</i>	

Pré-tratamento do rumén bovino para biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos.....	419
<i>Santos Filho, D. A.; Oliveira, L. R. G.; Soares, A. C.; Monte, G. S.; Sobrinho, M. A. M.; Jucá, J. F. T.</i>	

Biogásfert - sistema para estimativa de produção de dejetos e biogás.....	423
<i>Silva, J. L. G.; Ferreira, A. C.; Mito, J. Y. de L.; Kerkhoff, S.; Mendes, I. de S.; Vendrame, M. G.</i>	

Estudo da comparação do biogás produzido em laboratório e em campo por meio da biomassa da mistura de dejetos de aves de postura e bovinos de corte.....	427
<i>Silva, Y. L. F. O.; Patuzzo, G. S.; Somer, J. G.; Lins, L. P.; Marteres, T. J.</i>	

Avaliação do potencial de produção de biogás nos efluentes suinícolas do município de Entre Rios do Oeste-PR.....	431
<i>Somer, J. G.; Gerke, L. V.; Silva, Y. L. O.; Lins, L. P.; Marteres, T. J.; Lúcio, L. T.</i>	

Quantificação e qualidade de biogás proveniente de codigestão de macrófitas, vísceras de tilápia e dejetos suíno.....	435
<i>Gebai, M. H.; Rubio, F.; Engler, M.; Soethe, G. C.; Dhein, F. F.; Fonseca, C.</i>	

Potencial da produção de metano da água residuária de suinocultura a partir do teste de atividade metanogênica específica.....	439
<i>Meira, G. R. N.; Landgraf, A. C. M.; Silva, L. E. F. da; Arantes, E. J.; Castro, T. M. de</i>	

Efeito da carga orgânica volumétrica sobre a produção de biogás a partir de dejetos de suínos em reator UASB.....	443
<i>Lins, M. A.; Steinmetz, R. L. R.; Pereira Neto, S.; Dias, J. R.; Gaspareto, T. C.; Kunz, A.</i>	

Uso do esterco e rumén bovino como inóculos na codigestão de resíduo alimentar.....	447
<i>Oliveira, L. R. G.; Santos Filho, D. A.; Nascimento Junior, A. F.; Santana, D. S.; Jucá, J. F. T.; Silva, S. P. R.</i>	

Cama de frango como substrato para a produção de biogás após diferentes períodos de estocagem.....	451
<i>De Bona, E. A. M.; Steinmetz, R.; Somer, J. G.; Lins, L. P.; Viancelli, A.; Kunz, A.</i>	

Formação de <i>clusters</i> para tratamento de dejetos suínos e geração de energia em uma bacia experimental.....	456
<i>Zanoni N.; Schneider, V. E.; Carra, S. H. Z.; Cornelli, R.</i>	

Valoração de resíduos suinícolas com estudo econômico.....	461
<i>Damaceno, F. M.; Halmeman, M. C. R.; Gonçalves, M. S.; Medeiros, F. V. da S.; Niedzialkoski, R. K.</i>	

## Sistemas de gestão de resíduos

A pressão ambiental da suinocultura nas bacias hidrográficas do Estado de Santa Catarina, Brasil.....	467
<i>Bernardo, E. L.; Miranda, C. R.; Belli-Filho, P.</i>	
Caracterização dos resíduos gerados em incubatório de ovos.....	471
<i>Alves, G. P.; Orrico, A. C. A.; Orrico Jr. M. A. P.; Garcia, R. G.; Schwingel, A. W.; Santos, A. G.</i>	
A pressão da produção animal sobre o ambiente avaliada via suas taxas de excreção de nutrientes.....	475
<i>Miranda, C. R. de; Seganfredo, M. A.; Guaresi, L.</i>	
Impact of dairy effluent management in the grey water footprint.....	479
<i>Palhares, J. C. P.; Charlón, V.; Herrero, M. A.; Salazar, F.</i>	
Influência do uso de co-produtos no balanço de nutrientes de bovinos em confinamento.....	483
<i>Morelli, M.; Novelli, T. I.; Vicenzi, R.; Palhares, J. C. P.</i>	
Manipulação do teor de proteína do concentrado e impacto no balanço de nutriente de um sistema de produção de leite.....	487
<i>Novelli, T. I.; Morelli, M.; Palhares, J. C. P.; Alves, T. C.; Novo, A. L. M.</i>	
Pegada hídrica cinza de um sistema de produção de leite.....	491
<i>Furlan, M.; Palhares, J. C. P.</i>	
Monitoramento da pegada hídrica cinza de um abatedouro bovino.....	495
<i>Furlan, M.; Palhares, J. C. P.</i>	
Dairy manure management in argentine - results of a survey by the working group on dairy manure management.....	499
<i>Cañada, P.; Herrero, M. A.; Palladino, R. A.; Fariña, S. R.; Morin, S.</i>	
Destinação de carcaças de bovinos em propriedades rurais.....	503
<i>Paula, V. R.; Otenio, M. H.; Silva, M. R.; Ribeiro, J. B.; Morés, N.; Tápparo, D. C.</i>	
Estudo sobre o manejo de resíduos em leiterias.....	507
<i>Oliveira, K. V.; Azevedo, L. B.; Mendes, A. R.; Andreazzi, M. A.; Emanuelli, I. P.; Cavalieri, F. L. B.; Novais, C.</i>	
<i>Framework</i> para análise ambiental da geração de resíduos na produção animal.....	511
<i>Bühning, G. M. B.; Silveira, V. C. P.</i>	



# Agricultura



# ***Tecnologias de Tratamento de Resíduos***

## STUDY OF NITROGEN CONSUMPTION BY NITRIFICATION PROCESS

Chini, A.<sup>\*1</sup>; Hollas, C. E.<sup>1</sup>; Antes, F. G.<sup>2</sup>; Pereira Neto, S.<sup>1</sup>; Dias, J. R.<sup>3</sup>; Kunz, A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Western Paraná State University, Cascavel, PR, Brazil. angechini@gmail.com

<sup>2</sup>Embrapa Swine and Poultry, Concordia, SC – Brazil

<sup>3</sup>Environmental and Sanitary Engineering – UnC, Concordia, SC – Brazil

**ABSTRACT:** Biological processes are being applied to nitrogen removal from wastewater. The conventional process is based on nitrification followed by denitrification. In nitrification process the ammoniacal nitrogen is oxidized to nitrate and it is strongly influenced by availability of dissolved oxygen. In this context, kinetics studies are an alternative used to evaluate the microorganisms activity by defining substrate ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) consumption and the influence of others parameters, like oxygen and substrate. The present study aims to evaluate the ammonium consumption rate by nitrification process at three different ammonia concentrations (100, 200 and 300  $\text{mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$ ) at air flow rates of 20, 30, 50, 100, 200 and 500  $\text{mL}_{\text{air}} \text{min}^{-1} \text{L}^{-1}_{\text{reactor}}$ . The kinetics were made by batch tests in an EGSB reactor at temperature of 25°C for 2h30min. It was visualized that with 100 and 200  $\text{mg N-NH}_3 \text{L}^{-1}$  the substrate concentration was fully consumed. However, at the substrate concentration of 300  $\text{mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$  an increase of substrate consumption was observed but ammonia was not entirely consumed. Furthermore, for the three initial ammonia concentrations, the behavior of substrate consumption was similar in function of air flow rate. Additionally, it was possible to conclude that as the supply of oxygen increased, the nitrogen ammoniacal consumption rate also increased.

**Keywords:** ammoniacal nitrogen, kinetics, nitrifiers.

### INTRODUCTION

Nitrogen compounds present in wastewater must be under concern because of the potential of environmental pollution and health problems, such as water bodies eutrophication and human methemoglobinemia disease (AKPOR & MUCHIE, 2011).

Recent studies have been developed aiming to improve treatment efficiency and to reduce operational costs. It is possible to remove high wastewater nitrogen loads by optimizing the treatment strategies (CASAGRANDE et al., 2013).

Biological processes are being applied to nitrogen removal from wastewater and a conventional process used is nitrification followed by denitrification. The nitrification in aerobic conditions consists of ammonium oxidation in two phases. Firstly, occurs the oxidation of ammoniacal nitrogen to nitrite by ammonia oxidizing bacteria (AOB) and, subsequently the nitrite is oxidized to nitrate by nitrite oxidizing bacteria (NOB) (PRÁ et al., 2012).

In general, this is the limiting for subsequently processes that removes nitrogen because nitrite and nitrate are substrate to them. Better conditions to nitrifiers selection and growth at the nitrification process establishment are being investigated (CHINI et al., 2016).

Therefore, kinetics evaluations are an alternative used to study the microorganisms performance by defining substrate consumption. Kinetics studies are a good tool for testing biological reactors efficiency allowing greater predictability and process design (PRÁ et al., 2016).

The present study aims to evaluate the ammonium consumption rate by nitrification process at three different ammonia concentrations at air flow rates of 20, 30, 50, 100, 200 and 500  $\text{mL}_{\text{air}} \text{min}^{-1} \text{L}^{-1}_{\text{reactor}}$ .

### MATERIAL AND METHODS

Studies of kinetics were done in batch tests using a cylindrical reactor with internal diameter of 5 cm and 60 cm height, 1 L of working volume, operated as an EGSB (expanded granular sludge bed) reactor. Aeration was provided using an air pump (A230, Big Air) connected to an air EPDM diffuser and measured by an air flowmeter (Gilmont, GF-9260). Temperature was kept constant at 25°C.



To evaluate the effect of substrate in the microorganisms consumption rate, tests were performed using concentrations of 100, 200 and 300 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup>, according to Magrí et al. (2012).

Inoculum containing bacteria with nitrifying activity was obtained from a lab-scale reactor which had been operated for over a year. A volume of 80 mL of biomass were used and the air injected in each test was 20, 30, 50, 100, 200 and 500 mL<sub>air</sub> min<sup>-1</sup>L<sup>-1</sup><sub>reactor</sub> and. Samples were collected at time 0 and then after 30 minutes, during 2h30min, successively. For each collected sample, pH, dissolved oxygen (DO) and temperature were immediately measured. After it, samples were analyzed for NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N and alkalinity determination. At the end of the batch test, volatile suspended solids (VSS) were determined. All samples were analyzed according to APHA (2012).

Nitrite and ammonia consumption rate (r) and specific nitrite and ammonia consumption rate (μs) were determined from substrate concentration versus time linear regression obtained in batch tests (LI et al., 2014).

## RESULTS AND DISCUSSION

A comparison of the initial, final and consumed ammoniacal nitrogen is presented in Table 1. The initial concentration of 100 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup> had an ammonia consumption from 43% up to 100%, as the air flow rate was increased from 20 until 500 mL<sub>air</sub> min<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup><sub>reactor</sub>. At the same air flow variation, for the ammonia concentration of 200 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup> consume of 32% to 100% was observed. On the other hand, using substrate concentration of 300 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup> the maximum ammonia consume was 71% using air flow of 500 mL<sub>air</sub> min<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup><sub>reactor</sub>. In addition, the pH in all batches remained between 7.5 and 8.5.

The rate of ammonia consumption with the increase of air flow for the different initial tested concentrations is shown in Figure 1. It is possible to observe a similar behavior of ammonia consumption comparing the different concentrations studied in this work, where an increase of consumption occurred as higher air flow where applied.

Also, it was calculated the values for r and μ, as a function of the air flow increase to each ammonia concentration, the data had an increase tendency. It means that how much higher the flow rate highest was the substrate conversion rate.

According to Zoppas et al. (2016) the control of oxygen is crucial, since it defines which process will be predominant in the reactor. Considering that, low oxygen rate limits ammonia oxidation, and affects most significantly the growth rate of microorganisms responsible for oxidation of ammonia to nitrite. Therefore, data obtained in this study evidence the importance of control the air which is introduced into reactors, always aiming high efficiency with low energy cost.

It is knowledge that for 1 mol of ammonia, ammonia oxidizing bacteria (AOB) uses 1.5 mol of oxygen while nitrite oxidizing bacteria (NOB) uses 0.5 mol of oxygen. Complete nitrification requires 2 mol of oxygen per mol of ammoniacal nitrogen nitrified (RUIZ et al., 2003). So, nitrification kinetics is mainly affected by oxygen and substrate concentration, and two types of inhibition could occur, by substrate and microorganisms competition.

In this context, it can be considered that at concentration of 300 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup> ammonia could have influenced in the oxidizing process because the maximum air flow tested was not enough for complete ammonia consumption.

## CONCLUSIONS

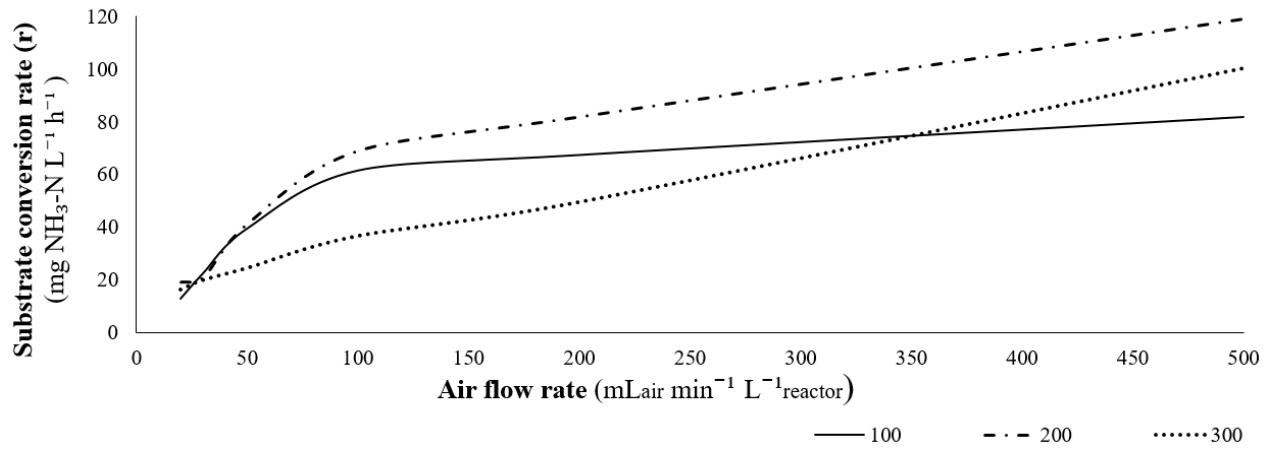
For the three initial ammonia concentrations, the behavior of substrate consumption was similar in function of air flow rate. As the supply of oxygen increased, higher was the nitrogen ammoniacal consumption, but for concentration of 300 mg N-NH<sub>3</sub>L<sup>-1</sup> the maximum air flow tested was not enough for substrate consumption.

## REFERENCES

- AKPOR, O. B., & MUCHIE, M. (2011). **Environmental and public health implications of wastewater quality**. African Journal of Biotechnology, 10(13), 2379–2387.
- APHA, AWWA & WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater (22nd ed.). Washington, DC: American Public Health Association. 2012.
- CASAGRANDE, C. G., KUNZ, A., PRÁ, M. C. DE, BRESSAN, C. R., & SOARES, H. M. (2013). **High nitrogen removal rate using ANAMMOX process at short hydraulic retention time**. Water Science and Technology, 67, 968–975.
- CHANG, C.Y.; TANONG, K.; XU, J.; SHON, H. (2011) **Microbial community analysis of an aerobic nitrifying-denitrifying MBR treating ABS resin wastewater**. Bioresource Technology, v. 102, n. 9, p. 5337-5344.
- CHINI, A.; KUNZ, A.; VIANCELLI, A.; SCUSSIATO, L. A.; DIAS, J. R.; JACINTO, I. C. (2016). **Recirculation and aeration effects on deammonification activity**. Water, Air & Soil Pollution, v. 227, n. 2, p. 1-10.
- Magrí, A., Vanotti, M. B., Szögi, A. A., & Cantrell, K. B. **Partial Nitritation of Swine Wastewater in View of its Coupling with the ANAMMOX Process**. Journal of Environmental Quality, 41, 1989–2000. 2012.
- PRÁ, M. C. DE, KUNZ, A., BORTOLI, M., PERONDI, T., CHINI, A. (2012). **Simultaneous removal of toc and tss in swine wastewater using the partial nitritation process**. Journal of chemical technology and biotechnology. 87, 1641-1647.
- PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; SCUSSIATO, L. A.; COLDEBELLA, A.; VANOTTI, M.; SOARES, H. M. **Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature**. Bioresource Technology, v. 202, p. 33-41. 2016
- RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R. **Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration**. Water Research. v. 37, p. 1371-1377. 2003.
- ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, A. (2016). **Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea**. Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 21, n. 1, p. 29-42.

**Table 1.** Substrate conversation rate (r), specific substrate conversation rate ( $\mu$ ), substrate initial, final and consumed concentration obtained at the batch tests.

Air Flow rate (mLair min <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup> reactor)	Substrate initial concentration (S) (mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> )	Substrate final concentration (mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> )	Substrate consumed concentration (mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> )	Substrate conversion rates (r) (mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Specific substrate conversion rates ( $\mu$ ) (mg NH <sub>3</sub> -N VSS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
20	100	56.20	43.80	-12.94	10.87
30		32.00	68.00	-22.39	18.82
50		2.25	97.75	-39.48	33.17
100		0.61	99.39	-61.51	51.69
200		0.23	99.77	-67.41	56.65
500		0.00	100.00	-81.83	68.76
20		200	128.00	72.00	-19.19
30	61.40		138.60	-20.96	17.62
50	58.00		142.00	-41.20	34.62
100	15.16		184.84	-68.86	57.87
200	1.34		198.66	-81.74	68.69
500	0.00		200.00	-86.73	72.88
20	300		201.00	99	-16.35
30		224.84	75.16	-19.94	37.63
50		200.00	100	-24.53	46.28
100		174.90	125.1	-36.71	69.26
200		135.60	164.4	-49.57	93.53
500		86.72	213.28	-100.37	102.42



**Figure 1.** Comparative between substrate conversion (r) and air flow rate at three different ammonium concentrations (100, 200 and 300  $\text{mg L}^{-1}$ ).

## ANÁLISE DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA RESIDUAL DO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Bes, K.<sup>1</sup>; Favero, C.<sup>2</sup>; Lemões, J. S.<sup>3</sup>; Lemons e Silva, C. F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Zootecnia – CEO/Universidade do Estado de Santa Catarina, Chapecó, SC – Brasil, karenbes55@gmail.com

<sup>2</sup>Aluna e professora do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade Federal de Pelotas, RS – Brasil, camilafavero@msn.com; lemonsclau@gmail.com

<sup>3</sup>Doutoranda em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS – Brasil. julianalemoes@yahoo.com.br

**RESUMO:** Os problemas ambientais oriundos da queima de combustíveis fósseis, somados a fatores econômicos, fazem com que cada vez mais os países busquem fontes alternativas para compor sua matriz energética. Dentro desse contexto, a biomassa tem se mostrado uma fonte promissora de energia, destacando-se como matéria-prima para a produção de bicomcombustíveis. O etanol de segunda geração surge como uma opção para aumentar a produção desse combustível já bastante utilizado no Brasil. Durante as etapas de produção são gerados resíduos aos quais é possível agregar valor, melhorando o processo do ponto de vista ambiental e econômico e visando a aplicação do conceito de biorrefinarias. A lignina, um polímero orgânico complexo, é um co-produto durante o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para a produção de etanol de segunda geração. O objetivo desse trabalho foi avaliar o melhor método para extração e purificação da lignina. Através da abordagem dos métodos de filtração e centrifugação foi possível inferir que o segundo apresentou maiores quantidades de extração da lignina. Contudo, o processo de extração por filtração caracterizou-se por ser mais rápido e eficiente em grande escala.

**Palavras-chave:** lignina, licor negro, aproveitamento de resíduos, biorrefinaria.

## ANALYSIS OF DIFFERENT METHODS OF EXTRACTION OF RESIDUAL LIGNIN OF PRE-TREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

**ABSTRACT:** The environmental problems caused by fossil fuel consumption, added to economic factors, lead to an increasing search for alternative energy sources. Biomass has been considered a promising energy source, particularly as feedstock for biofuels production. The ethanol second generation emerges as an option to increase biofuels production, already largely used in Brazil. During biofuel production, wastes with economic value are generated. They can improve environmental and economic aspects and help to reach the biorefineries concept. Lignin, a complex organic polymer, is a co-product during the pre-treatment of lignocellulosic biomass in ethanol second-generation production process. The objective of this work was to evaluate the best method for extraction and purification of lignin. Through the approach of the filtration and centrifugation methods it was possible to infer that the second one showed higher amounts of lignin extraction. On the other hand, the filtration extraction process was characterized by being faster and more efficient on a large scale.

**Keywords:** lignin, black liquor, waste recovery, biorefinery.

### INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de emissão de gases de efeito estufa, responsáveis pelo aquecimento global. Segundo Santos et al. (2012), no caso do etanol proveniente da cana-de-açúcar, as emissões gasosas durante a queima são aproximadamente 60% menores do que as emissões da queima de gasolina. Além disso, o dióxido de carbono emitido é reabsorvido pela planta durante seu ciclo de vida.

Os bicomcombustíveis usados atualmente são classificados como de primeira geração, uma vez que provém de culturas agrícolas também utilizadas como alimentos. Devido a esse fato, há discussões éticas, políticas e ambientais à cerca de seu uso. Os bicomcombustíveis de segunda geração, obtidos a partir de resíduos, rejeitos ou produtos não comestíveis são alternativas para esses problemas (RODRIGUES, 2011).

A partir dos resíduos da produção de etanol lignocelulósico, como a lignina, é obtida matéria-prima para outros processos produtivos (RODRIGUES, 2011). A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas  $C_6C_3$  e está presente nos tecidos vegetais de gimnospermas e angiospermas atuando no transporte de água, nutrientes e metabólitos além de conferir resistência mecânica aos vegetais e proteger os tecidos contra os ataques de microrganismos (SALIBA, et al. 2001). De acordo com Wu et al.; (2008) anualmente são gerados 50 milhões de toneladas de lignina somente pela indústria de papel ao redor do mundo e, portanto, a destinação e uso adequados para a lignina residual é de extrema importância para diminuição dos impactos ambientais que resultam de seu descarte incorreto. Segundo Mohan et al. (2005) entre 90% e 95% dos polímeros reativos de lignina são solubilizados em oligômeros que podem conferir coloração marrom escura e aumentar a carga de poluição dos corpos hídricos.

Portanto, estabelecer as condições de utilização adequada da lignina é plenamente justificável na medida em que possibilitará o aproveitamento do resíduo no tratamento de efluentes tornando o processo de produção de etanol de segunda geração mais sustentável. Sendo assim, este trabalho teve como proposta a definição da melhor metodologia de separação da lignina do efluente licor negro, em duas condições de pré-tratamento de biomassa para produção de etanol lignocelulósico.

### MATERIAL E MÉTODOS

O licor negro é resultado da produção de etanol de segunda geração em escala experimental. A produção de etanol de segunda geração ocorre a partir de biomassa da planta popularmente conhecida como arundo. São gerados dois l de licor negro para cada 200 g de biomassa pré- tratada.

Foi utilizado licor negro do proveniente de duas condições do pré-tratamento da biomassa com hidróxido de sódio (NaOH), nas concentrações de 0,5M e 1,0M. Os parâmetros de temperatura e tempo durante o pré-tratamento foram mantidos constantes, sendo a temperatura de 127 °C e o tempo de 30 min.

Para precipitação da lignina, utilizou-se ácido sulfúrico (50% m m<sup>-1</sup>). O volume de ácido sulfúrico utilizado variou para que fosse atingido o pH 2. Os métodos utilizados para separação da lignina foram centrifugação e filtração a vácuo.

Para o método de centrifugação foram utilizados 30 ml de licor negro. A solução contendo o precipitado foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 min em centrífuga de alta velocidade modelo Sorval RC-5B. O precipitado foi separado do sobrenadante e seco à temperatura de 40°C, em estufa De Leo TLK 48, por um período de aproximadamente 7 dias, até obter-se massa constante (adaptado de BES, 2015).

Para a filtração a vácuo foram utilizados 500 ml de licor negro. O precipitado foi separado do sobrenadante por filtração em Funil de *Büchner* utilizando papel filtro. O precipitado foi removido dos filtros e seco a temperatura de 40°C, em estufa De Leo TLK 48, por um período de aproximadamente 24 horas, até obter-se massa constante (adaptado de SCIBAN et al., 2011).

As massas obtidas após a secagem foram pesadas em balança analítica Marte AY 220.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As massas de lignina precipitada nas diferentes condições de pré-tratamento testadas e aplicando-se os métodos de separação por centrifugação e filtração estão representadas na Figura 1.

A lignina proveniente do arundo pré-tratado com NaOH 0,5M apresentou um rendimento de aproximadamente 13,7 g l<sup>-1</sup>, quando utilizado o método de separação por centrifugação. O mesmo método aplicado ao licor negro proveniente do pré-tratamento com NaOH 1,0M resultou em uma quantidade de 23,58 g l<sup>-1</sup>. Em função do maior rendimento de lignina proveniente do pré-tratamento com NaOH 1M, este foi selecionado para a avaliação do método de separação por filtração.

Para o método de separação por filtração a massa final obtida foi de 21,56 g l<sup>-1</sup>. Essa diferença pode ser explicada por perdas maiores durante as etapas de separação por filtração, como por exemplo, aderência da lignina ao papel filtro. Entretanto, a separação da massa precipitada por filtração, é um processo mais rápido. É possível trabalhar com quantidades maiores de licor negro e o tempo de secagem, em torno de um dia, é muito menor se comparado ao tempo de secagem no método de separação por centrifugação, que é de aproximadamente sete dias, promovendo economia energética no processo de recuperação do resíduo.

Fernandes, Mussato e Roberto (2009) obtiveram uma quantidade 16,04 g l<sup>-1</sup> de lignina proveniente do bagaço de malte para pH 2,15. Bes (2015) obteve 11,07 g l<sup>-1</sup> em pH 2, para lignina obtida a partir de licor negro proveniente de arundo e palha de arroz. Para os dois casos, o método utilizado para separação foi o de centrifugação e a polpação foi realizada utilizando NaOH 0,5M.

Ao classificar ou quantificar lignina, é necessário considerar a sua origem botânica, o processo de polpação utilizado e também os tratamentos aplicados aos materiais (BOERIU et al., 2004). Esses fatores elucidam as diferenças encontradas entre os autores citados e este trabalho quanto ao rendimento de lignina precipitada.

A Figura 2 apresenta a lignina anteriormente ao processo de lavagem e o produto final após macerada e peneirada. Observa-se que as características do produto obtido condizem com a descrição de Sciban et al. (2011) de que a lignina é um pó fino com coloração de marrom a preto. Neste sentido, a lignina recuperada pode ser submetida a diferentes estudos para seu reaproveitamento na indústria química e no tratamento de efluentes com metais pesados.

## CONCLUSÃO

Durante a precipitação e separação da lignina contida no licor negro proveniente do pré-tratamento alcalino do arundo, notou-se que a concentração de hidróxido de sódio utilizada no processo de polpação possuiu grande influência na massa precipitada, sendo que houve um aumento de 42% na massa obtida quando a concentração de NaOH passou de 0,5M para 1,0M.

Quanto ao método de separação utilizado, a separação por centrifugação permitiu a separação de maior massa de lignina. Entretanto, o processo de separação por filtração apresenta a vantagem de ser mais rápido, principalmente devido à possibilidade de trabalhar com volumes de licor negro maiores e um menor tempo de secagem.

O baixo custo, a grande disponibilidade e a capacidade de extração adequada observados, demonstram que a lignina possui grande potencial de uso na indústria química para utilização como substituindo de compostos fenólicos e surfactantes ou como biosorvente para tratamento de águas residuais. Todavia, estudos mais aprofundados são recomendados para definição de sua utilização.

## REFERÊNCIAS

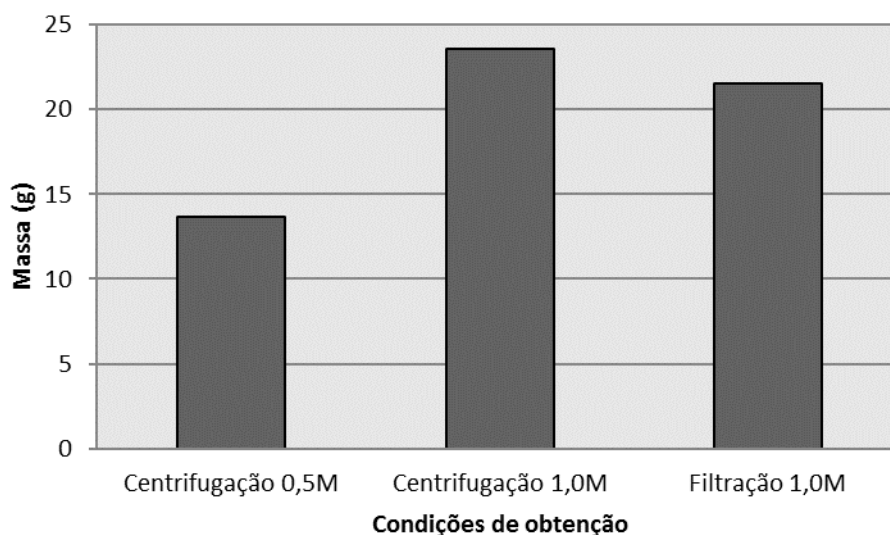
- BES, Karen. **Extração e caracterização da lignina proveniente da produção de etanol de 2ª geração a partir de Arundo e Arroz**, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária), Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, Pelotas, 2015.
- BOERIU, C. G. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n.2 p. 205–218, 2004.
- FERNANDES, M.; MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Influência do pH na precipitação da lignina obtida por polpação soda do bagaço de malte**. Anais do X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale do Paraíba, 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, n.2, p. 489–504, 2006.
- RODRIGUES, J. A. R. Do engenho a biorrefinaria. A usina de açúcar como um empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, n.7 p. 1242 – 1254, 2011.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, R. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n.5, p. 917 – 928, 2001.

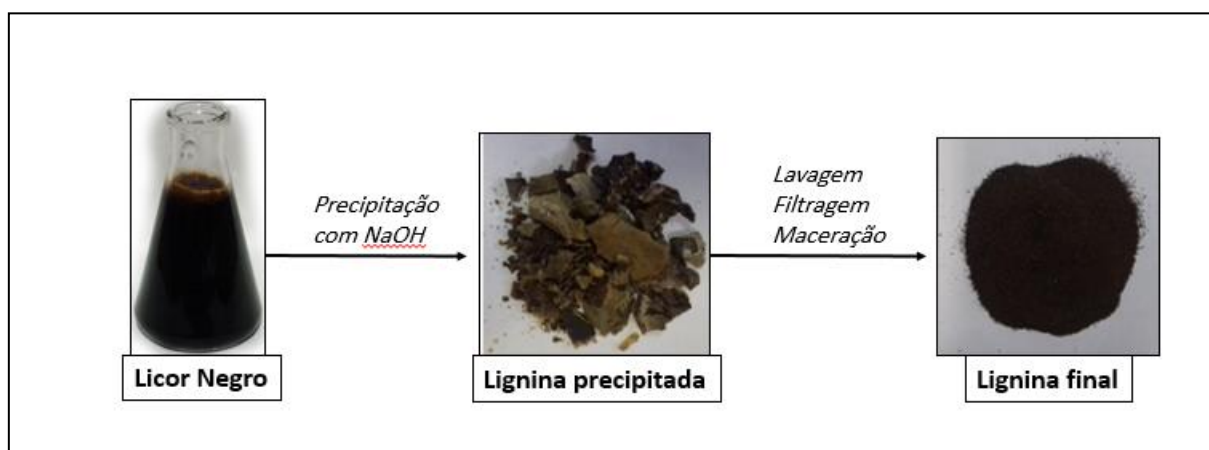
SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**. v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.

SCIBAN, M. B.; KLASNJA, M. T.; ANTOV, M. T. Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin. **Ecological Engineering**, v.37, n.12 p. 2092– 2095, 2011.

WU Y.; ZHANG S.; GUO, X.; HUANG, H.. Adsorption of chromium (III) on lignin. **Bioresource Technology**, v.99, n.16, p. 7709–7715, 2008.



**Figura 1.** Gráfico de massa de lignina precipitada em diferentes condições de pré-tratamento e separação.



**Figura 2.** Processo de extração da lignina.



# ***Uso dos Resíduos Como Fertilizante***



## INFLUENCIA DA APLICAÇÃO DE TORTA DE FILTRO NA GERMINAÇÃO E NODULAÇÃO DE SOJA

Gonçalves, J. C.<sup>1</sup>; Silva, C. N.<sup>2</sup>; Ramari, T. O. I.<sup>3</sup>; Gasparotto, F.<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico do Curso de Mestrado em Tecnologias Limpas do UNICESUMAR, Maringá – Paraná

<sup>2</sup>Bolsista de Pós doutorado Capes – Mestrado de Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá – UNICESUMAR, Maringá - Paraná

<sup>3</sup>Professora do curso de Agronomia do Centro Universitário de Maringá – UNICESUMAR, Maringá – Paraná

<sup>4</sup>Orientadora, Professora Doutora do Curso de Agronomia e do Mestrado em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá – UNICESUMAR e Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI), francielli.gasparotto@unicesumar.edu.br

**RESUMO:** O setor sucroenergético tem sido foco de subsídios e investimentos, pois o etanol vem sendo utilizado como fonte de energia renovável e sustentável ao meio ambiente. No entanto, a expansão da indústria sucroenergética alavancou preocupações de cunho ambiental, pois, o processamento da cana-de-açúcar em álcool e açúcar gera diferentes tipos de resíduos. Assim, uma forma de reverter este cenário seria os processos de reutilização e reaproveitamento de resíduos que economizam recursos naturais e reduzem os impactos ambientais. A torta de filtro, por exemplo, pode ser usado na agricultura como fonte de nutrientes, reduzindo a contaminação ambiental e os custos da fertilização. No entanto, não existem informações sobre a aplicação da torta de filtro na cultura da soja. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da torta de filtro na germinação de sementes e nodulação das raízes de soja. O delineamento foi em blocos casualizados com quatro repetições e quatro tratamentos. Em que: T1-aplicação de torta de filtro; T2- adubação mineral (NPK); T3-torta de filtro +adubação mineral; T4- controle (sem aplicação). A aplicação da torta de filtro com adubação mineral (T3) proporcionou o maior número de nódulos nas raízes, além dos maiores índices de germinação de sementes, porém nenhum dos tratamentos diferiu estatisticamente do grupo controle.

**Palavras-chave:** resíduos, sustentabilidade agrícola, *Glycine max* L.

## INFLUENCE OF THE APPLICATION OF FILTER CAKE ON THE GERMINATION AND NODULATION OF SOYBEAN

**ABSTRACT:** The sugarcane industry has been the focus of subsidies and investments, because ethanol has been used as source of renewable and sustainable energy to the environment. However, the expansion of the sugarcane industry has increased to environmental concerns, because the processing of sugarcane in alcohol and sugar generates different types of waste. Thus, to reverse this scenario the reuse of waste is necessary. The filter cake, for example, can be used in agriculture as a source of nutrients, reducing environmental contamination and fertilization costs. However, there is a lack of information about the application in soybeans. Thus, the objective of the present work was to evaluate the effect of filter cake on seed germination and nodulation of soybean roots. The experimental design was a randomized block design with four replications and four treatments. In which: T1-application of filter cake; T2- mineral fertilization (NPK); T3-filter cake + mineral fertilizer; T4-control (no application). The application of filter cake with mineral fertilization (T3) provided the highest number of nodules in the roots, in addition to the highest seed germination index, but neither of the treatments differed statistically from the control group.

**Keywords:** wastes, agricultural sustainability, *Glycine max* L.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, a cadeia produtiva é responsável pela geração de mais de um milhão de empregos diretos, com Produto Interno Bruto (PIB) de aproximadamente US\$ 40 bilhões e exportações anuais da ordem de US\$ 15 bilhões (CONAB, 2015). No entanto, no processamento da cana-de-açúcar em etanol e açúcar elevadas quantidades de resíduos são geradas. Dentre os resíduos, a torta de filtro se destaca, pois, estima-se que para cada tonelada de cana moída, são produzidos de 30 a 40 kg de torta de filtro (Santos et al., 2010; Prado et al., 2013). Desse modo, a preocupação com a proteção ambiental, aliada ao alto custo dos fertilizantes impulsionaram os estudos sobre a reciclagem de resíduos orgânicos produzidos como subprodutos das agroindústrias de açúcar e álcool (Prado et al., 2013).

Assim, utilização da torta de filtro como fonte de matéria orgânica na produção vegetal tornou-se uma prática cada vez mais comum, pois além do incremento em nutrientes no solo, benefícios nas características físicas e biológicas do solo também têm sido constatados (Santana, et al., 2012). De acordo com Souza et al., (2014) a utilização da torta de filtro é uma alternativa promissora como matéria prima na complementação dos nutrientes essenciais para o desenvolvimento da planta, ou do substrato no qual está sendo produzido. Sua composição química média apresenta altos teores de matéria orgânica e fósforo, sendo também rica em nitrogênio e cálcio, além de teores consideráveis de potássio, magnésio e micronutrientes (Santos, 2011).

Muito embora, pesquisas tenham sido realizadas com torta de filtro visando a substituição completa ou parcial de adubos minerais no cultivo da cana-de-açúcar (Fravet et al., 2010; Santos et al., 2011), no cultivo de outras culturas (Ossom and Rhykerd, 2007; Santana, et al., 2012), na compostagem (Meunchang et al., 2005), no vermicomposto (Khwaitrakpam e Bhargava, 2009) e como substrato na produção de mudas (Santos et al., 2005; Pires et al., 2009), até o momento não foram encontradas informações sobre a aplicação de torta de filtro na cultura da soja. Diante do contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar a influência da aplicação da torta de filtro sobre a germinação de sementes e nodulação de raízes da soja.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Centro de Biotecnologia da Unicesumar (Centro Universitário de Maringá) na cidade de Maringá, estado do Paraná. O resíduo torta de filtro foram coletados em uma usina localizada no distrito de Iguatemi, Maringá-PR e transportados até a UniCesumar em sacos plásticos.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados com quatro repetições e quatro tratamentos, em que: Tratamento 1 - Torta de Filtro (25 ton. ha); Tratamento 2- Torta de Filtro (25 ton. ha) + adubação mineral (NPK 04-30-10 [128 kg/ha]); Tratamento 3- Adubação Mineral (NPK 04-30-10 [257 kg/ha]); Tratamento 4 - Testemunha (sem adubação). A adubação mineral foi realizada em subsolo no ato da semeadura da soja, em que, foi aplicado o formulado NPK. A aplicação da torta de filtro e/ou torta de filtro + adubação mineral foi realizada a lanço manualmente, no dia da semeadura da soja. O tamanho de cada parcela foi 20 m<sup>2</sup> (4x5m). A semente de soja cultivar D 2644 IPRO, foi semeada a campo com densidade de 11 plantas por metro linear em todas as parcelas experimentais. Após a germinação todas as parcelas receberam os mesmos tratamentos culturais para controle de invasoras e fitossanitários. O solo da área experimental é caracterizado com o Latossolo Vermelho.

As variáveis mensuradas foram porcentagem de germinação de sementes e número de nódulos das raízes. Sendo que, a germinação foi avaliada 10 dias após semeadura computando-se as todas as plântulas que emergiram em cada parcela, em função do total de sementes distribuídas. Para avaliar a nodulação das raízes de plantas de soja, foram coletadas 10 plantas aleatórias de cada parcela no estágio R1 (início da floração) de desenvolvimento da cultura. Assim, foram contados todos os nódulos presentes no sistema radicular de cada planta.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%, com auxílio do programa SISVAR (Ferreira, 2011).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A média do número de nódulos por planta nos diferentes tratamentos variou entre 289,7 a 441 ( $n^{\circ} \text{pl}^{-1}$ ) (Tabela 1). Apesar de não ter sido observada diferença significativa entre os tratamentos, à aplicação de torta de filtro em conjunto com adubação mineral apresentou maior quantidade de nódulos em raízes de soja. Brandelero et al., (2009), reportam que mais de 40% do rendimento de grão se correlacionaram com os componentes da nodulação dos cultivares de soja, ou seja, a nodulação constitui um importante fator para produtividade.

Com relação a variável germinação de sementes as porcentagens variaram entre 77 a 84 %, sendo que o tratamento com torta de filtro em conjunto com adubação mineral possibilitou os maiores índices de germinação, porém não foram observadas diferenças estatísticas para nenhum dos tratamentos nas condições avaliadas.

A utilização da torta de filtro como adubo na cultura da soja não interferiu na germinação das sementes e na nodulação das plantas de soja, apresentando-se como uma opção viável para a nutrição da referida cultura, tornando seu cultivo mais sustentável. Em alguns casos o uso de um resíduo no solo pode interferir no processo de nodulação de culturas agrícolas como observado por Teixeira et al. (2006) que avaliando o efeito da aplicação do lodo de curtume sobre a fertilidade do solo, a nodulação e rendimento de matéria seca do caupi observou que o resíduo causou diminuição da nodulação do caupi pela estirpe de *Bradyrhizobium sp* inoculada.

### CONCLUSÃO

Nas condições experimentais estabelecidas neste trabalho, a aplicação da torta de filtro na cultura da soja não influenciou o índice de germinação de sementes, assim como não teve efeito em relação ao número de nódulos nas raízes de soja.

### AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de pós-doutorado. A UniCesumar pela contribuição com infraestrutura e recursos necessários para a realização da pesquisa e ao Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI).

### REFERÊNCIAS

- BARROS, P. C. S. et al. Torta de filtro como biofertilizante para produção de mudas de tomate industrial em diferentes substratos. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 9, n. 1, p. 265-270, 2014.
- BRANDELERO, E. M. et al. Nodulação de cultivares de soja e seus efeitos no rendimento de grãos. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 30, n. 3, p. 581-588, 2009.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar safra 2014/2015 quarto levantamento abril/2015. **Brasília**: CONAB, 2015.
- FERREIRA, D.F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35, n.6, p.1039-1042, 2011.
- FRAVET, P. R. F., et al. Efeito de Doses de torta de filtro e modo de aplicação sobre a produtividade e qualidade tecnológica da soqueira de cana de açúcar. **Ciênc. agrotec.**, v. 34, n. 3, p. 618-624, 2010.
- KHWAIRAKPAM & BHARGAVA, R. Bioconversion of filter mud using vermicomposting employing two exotic and one local earthworm species, **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5846–5852, 2009.
- MEUNCHANG, S. et al. Co-composting of filter cake and bagasse; by-products from a sugar mill, **Bioresource Technology**, v. 96, n. 4, p. 437–442, 2005.

OSSOM E. M. & RHYKERD, R. L. **Response of Ipomoea batatas (L.) Lam. to soil fertilization with filter cake**, Transactions of the Illinois State Academy of Science, v. 100, n.4, p. 197–208, 2007.

PIRES, A. A. et al. Efeito da adubação alternativa sobre os componentes de produção do maracujazeiro-amarelo. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 31(4), p. 655-660, 2009.

PRADO, R.M. et al. Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 13, p. 8, 2013.

SANTANA, C. T. C., et al. Desempenho de cultivares de alface americana em resposta a diferentes doses de torta de filtro. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.1, p. 22-29. 2012.

SANTOS, A. C. P. et al. Utilização de torta de filtro como substrato para a produção de mudas de hortaliças, **Colloquium Agrariae**, v. , n.2, p. 1–5, 2005.

SANTOS, D. H., et al. Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 15, n. 5, p. 443–449, 2011.

SANTOS, D. H., TIRITAN, C. S., FOLONI, J. S. S., FABRIS, L. B. Produtividade de cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.40, n.4, p.454-46, 2010.

TEIXEIRA, K. R, G.;GONÇALVES FILHO, L. A. R.; CARVALHO, E. M. S.; ARAÚJO, A. S. F.; SANTOS, V. B. Efeito da adição de lodo de curtume na fertilidade do solo, nodulação e rendimento de matéria seca do caupi. *Ciência e agrotecnologia*, v. 30, n. 6, p. 1071-1076, 2006.

**Tabela 1.** Germinação de sementes e número médio de nódulos em raízes de plantas de soja.

Tratamentos	Germinação de sementes (%)	Nº de nódulos nas raízes
Torta de filtro	82a	341,7a
Torta de filtro + adubação mineral	84a	441,0a
Adubação mineral	76a	289,7a
Testemunha	77a	361,7a
C.V. %	7,5	20,1

\*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa ( $p \leq 0.05$ ).

## MAIZE NITROGEN USE EFFICIENCY IS AFFECTED BY PIG SLURRY COMPOSTING AND ANAEROBIC DIGESTION

Wuaden, C. R.<sup>1</sup>; Nicoloso, R. S.<sup>2</sup>; Grave, R. A.<sup>3</sup>; Pigosso, A.\*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Ciências Ambientais, UDESC, Lages, SC-Brasil; camila\_wuaden@hotmail.com

<sup>2</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC – Brasil; rodrigo.nicoloso@embrapa.br

<sup>3</sup>Professor do Instituto Federal Catarinense, Concórdia, SC – Brasil

<sup>4</sup>Graduanda em Agronomia, FACC, Concórdia, SC – Brasil

**ABSTRACT:** We assessed the nitrogen use efficiency of maize amended with mineral and organic N sources in a Nitisol from Southern Brazil under contrasting soil tillage systems: conventional tillage (CT) and no-tillage (NT). The tested N sources were: 140 kg N ha<sup>-1</sup> (total N input) either as mineral fertilizer (urea; MIN), pig slurry (PS), anaerobically digested pig slurry (ADS) and composted pig slurry (CS), besides a control without fertilization (CTR). The N-based application of PS and ADS supplied less than 74% of the maize requirements for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (115 kg ha<sup>-1</sup>), while CS exceeded P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demand by up to 109%. PS and ADS promoted maize N uptake, biomass production and grain yield similar or higher than maize receiving mineral fertilizer (urea). However, CS promoted significantly lower N agronomic efficiency (AE<sub>N</sub>) and recovery efficiency (RE<sub>N</sub>) than other fertilizers. CS should be primarily used as a source of P and K or as an amendment to recover SOM stocks in degraded soils.

**Keywords:** swine slurry, biodigestion, co-composting.

### INTRODUCTION

The use of pig slurry as fertilizer for agricultural soils can supply lower cost nutrients for crop production replacing mineral fertilizers and is the main manure management practice in Brazilian pig farms (Miele et al., 2015). Anaerobic digestion and composting are emerging technologies for manure treatment in Brazil (Kunz et al., 2009) although little is known about the quality of anaerobically digested slurry (ADS) or composted slurry (CS) as nutrient sources for grain crops. Differences on organic matter quality (recalcitrance) and nutrient composition due to anaerobic digestion or composting (Vivan et al., 2010; Angnes et al., 2013; Grave et al., 2015) could also impact nitrogen use efficiency and the recommendation of ADS and CS as organic fertilizers. In order to test this hypothesis, we assessed the N Agronomic Efficiency (AE<sub>N</sub>) and Recovery Efficiency (RE<sub>N</sub>) of different organic N sources for maize in a Nitisol from Southern Brazil under contrasting soil tillage systems.

### MATERIAL AND METHODS

This study took place on a Rhodic Nitisol (FAO, 1998) located in Concórdia-SC, Brazil (27°18'53"S; 51°59'25"O). The site was previously cultivated with maize and wheat crops. The clay, silt and sand contents of the 0-10 cm soil layer were 250, 460 and 290 g kg<sup>-1</sup>, respectively, and the chemical characteristics as sampled in March/2012 were: pH-H<sub>2</sub>O<sub>(1:1)</sub> 5.3, pH-SMP 5.8, Al<sup>3+</sup> 0.3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, organic matter 39.0 g kg<sup>-1</sup>, P<sub>Mehlich-1</sub> 6.6 mg dm<sup>-3</sup>, K<sub>Mehlich-1</sub> 249.6 mg dm<sup>-3</sup>, Ca 7.5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, Mg 3.3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, CEC 11.9 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> and base saturation of 68%. The local climate is humid subtropical (Cfa) based on the Köppen classification system (Embrapa, 2004). Lime was applied at the soil surface (2 Mg ha<sup>-1</sup>) in order to increase pH at the 0-10 cm soil layer to 5.5 (CQFS-RS/SC, 2004).

The experiment was initiated in October/2012 and was arranged in a split-plot randomized blocks with four replications in plots with maize (*Zea mays* L.) during spring/summer and black oats (*Avena strigosa* Scherb) during autumn/winter. The tillage systems were the main plots (25 m x 10 m; W x L) and the N sources were the sub-plots (5 m x 10 m). The tillage systems were conventional tillage (CT) and no-tillage (NT). The CT consisted of disk plowing followed by offset disking in the spring and offset disking in the autumn, while NT consisted of planting directly through the crop residues with minimal soil disturbance. The disk plow and offset disking operations were performed to an average depth of 25 and 10 cm, respectively. The N sources were applied just before maize planting: 140 kg N ha<sup>-1</sup> (total N input) either as mineral fertilizer (urea; MIN), pig slurry (PS), anaerobically digested pig slurry (ADS) and composted pig slurry (CS), besides a control without fertilization (CTR). The PS was collected from deep storage tanks, while the ADS was collected from an anaerobic lagoon composed of effluent from a covered lagoon

biodigester (Vivan et al., 2010). The CS consisted of a mixture of pig slurry with sawdust and wood shavings composted for 150 days (Angnes et al., 2013). Mineral P and K were applied as requested in order to supply 115 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> and 77 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> for an expected maize grain yield of 8.7 Mg ha<sup>-1</sup> (CQFS-RS/SC, 2004).

The organic fertilizers used in this study were sampled and analyzed for characterization of these materials following standard protocols (APHA, 2005) for total solids (TS) or dry matter (DM), total organic carbon (TOC), total kjeldahl nitrogen (TKN), ammonium-nitrogen (NH<sub>4</sub>-N), nitrate- and nitrite-nitrogen (reported as NO<sub>3</sub>-N), phosphorous as phosphorus pentoxide equivalent (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), potassium as potassium chloride equivalent (K<sub>2</sub>O). Total nitrogen (TN) was calculated by the sum of TKN and NO<sub>3</sub>-N contents and organic nitrogen (Org-N) was calculated by subtracting NH<sub>4</sub>-N from TKN (Angnes et al., 2013). All samples were analyzed in triplicate and the results presented as average. Maize was sampled at the grain maturation to assess aboveground biomass production and grain yield in each subplot. Samples were dried at 65°C, weighed and the grain yield was adjusted to 13% of moisture content. The maize biomass and grain samples were finely grounded and analyzer for N content (Tedesco et al., 1995). The N agronomic efficiency (AE<sub>N</sub>) and recovery efficiency (RE<sub>N</sub>) were calculated as following (Baligar et al., 2001):

$$AE_N, \text{ kg kg}^{-1} = (\text{Yield F, kg} - \text{Yield C, kg}) / \text{N applied, kg} \quad (\text{Equation 1})$$

$$RE_N, \% = (\text{N uptake F, kg} - \text{N uptake C, kg}) / \text{N applied, kg} \times 100 \quad (\text{Equation 2})$$

where, F are treatments receiving fertilizer and C is the control treatment without fertilizer.

Two-way analysis of variance (ANOVA) was performed to assess differences on N uptake by maize, aboveground biomass production, grain yield, NAE, and ANRE considering the effects of soil tillage systems as the main plots and N sources as the subplots. We used the Fisher's LSD test to assess the differences between soil tillage systems and N sources. All analyses were performed by soil depth using SigmaPlot v12.5 (Systat Software, San Jose, CA). All results were considered statistically significant at p<0.05.

## RESULTS AND DISCUSSION

The ADS used in this study have lower TN content (Table 1) than other organic fertilizers, thus increasing ADS application rates (27.7 – 75.5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) in relation to PS (24.7 – 46.9 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) and CS (12.5 – 29.9 Mg ha<sup>-1</sup>) in order to achieve the same TN input for maize crop (140 kg ha<sup>-1</sup>). Although N inputs were the same, higher volumes would ultimately raise the costs and viability for transportation and distribution of the organic fertilizers (Miele et al., 2015). The application of PS and ADS supplied, on the average of four years, 73 and 74%, respectively, of the maize requirements for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (115 kg ha<sup>-1</sup>), considering an expected grain yield of 8.7 Mg ha<sup>-1</sup> (CQFS-RS/SC, 2004). PS and ADS also supplied 96 and 88%, respectively, of the projected K<sub>2</sub>O demand for the same grain yield of maize (77 kg ha<sup>-1</sup>). CS had higher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>O contents than the others organic fertilizers and exceeded maize requirements for these nutrients by 109 and 41%, respectively. Considering the environmental impacts related with the long-term and excessive accumulation of P at the soil surface (Gatiboni et al., 2015), it is reasonable that application of CS should meet soil and crops requirements for P rather than N.

No significant differences on cumulative N uptake and biomass production by maize were observed among CT and NT treatments (Table 2). However, cumulative maize grain yield was 5.2% higher in CT than NT soil. The mineralization of soil organic matter (SOM) due to intensive soil disturbance (Wuaden et al., 2016) probably promoted higher N availability to sustain higher grain yield in CT soil. However, the exhaustion of nutrient storage due depletion of SOM stocks in CT soil would ultimately restrain grain yield in the long-term (Lal, 2010). N uptake by maize fertilized with MIN, PS and ADS were similar and higher than the maize receiving CS, which in turn did not differed from the CTR treatment. The higher recalcitrance (Grave et al., 2015) and proportion of Org-N (91-99%) in the CS in comparison with PS (22-42%) and ADS (17-49%) would have limited N availability in the soil and N uptake by maize plants. Maize biomass production followed a similar pattern being higher in treatments receiving PS, ADS and MIN. However, the biomass production of maize plants fertilized with CS was in turn similar to ADS and MIN treatments but also did not differed from CTR treatment. The application of PS increased maize grain yield by 7.6% in relation to plants receiving mineral fertilization (MIN). Maize grain yield in ADS treatment was intermediary to PS and MIN treatments. The mineralization of Org-N from PS and ADS would

have sustained soil N availability during the period of higher demand by maize plants increasing grain yield in relation to the soil receiving MIN. CS had the lower maize grain yield among the treatments receiving fertilization not differing from CTR treatments which corroborates the low N availability of the fertilizer.

The  $AE_N$  indicates the efficiency of maize plants to recover the applied N through mineral or organic fertilizers and use each additional unit of N for grain production (Baliga et al., 2001). The  $RE_N$  for instance indicates how much of the applied N was recovered in plant biomass and grains and is dependent of the synchronicity between maize N demand and N released from fertilizers (Baliga et al., 2001). Typical  $AE_N$  and  $RE_N$  values are 10-30 kg grain  $kg^{-1}$  N and 30-50%, respectively, but could be higher in well-managed fertilization systems, low N use rates or low soil N supply (Dobermann, 2005). The average  $AE_N$  and  $RE_N$  values observed in our study (8.3 kg grain  $kg^{-1}$  N and 24.8%, respectively) are lower than the expected range, mostly because all fertilizers were applied in a single time just before planting (Table 3). Although usual by most farmers from Southern Brazil applying organic fertilizers for maize production, this practice increases N losses as most of N is released from fertilizers and available in the soil when there is no or low demand for N by maize crop. The relatively high maize grain yield averaging 7.6 Mg  $ha^{-1}$   $yr^{-1}$  in CTR treatments without fertilization also decreased the  $AE_N$  and  $RE_N$  values observed in our experiment, since SOM mineralization was enough to supply an expressive amount of N to maize (average of 142 kg N  $ha^{-1}$ ). Nonetheless,  $AE_N$  was not significantly affected either by soil tillage and fertilization treatments. However,  $AE_N$  for CS treatment was just 39 and 24% of MIN and PS treatments, respectively. Soil tillage systems had no effect on  $RE_N$  although this index was sensitive to fertilization treatments. Again,  $RE_N$  for CS treatments ( $RE_N = 8.4\%$ ) was substantially lower (24-31%) than the values observed for other fertilizers (MIN, PS, and ADS), which not differed among them ( $RE_N = 27-35\%$ ). Although further research is needed to assess  $AE_N$  and  $RE_N$  of the tested organic fertilizers in soils with low N supply our results indicate that the CS should be primarily used as a source of P and K for crops or as an amendment to recover SOM stocks in degraded soils (Wuaden et al., 2016).

### CONCLUSION

The application of PS and ADS promoted maize N uptake, biomass production and grain yield similar or higher than maize receiving mineral fertilizer (urea). The N agronomic efficiency ( $AE_N$ ) and recovery efficiency ( $RE_N$ ) of CS was lower than 39 and 31% of  $AE_N$  and  $RE_N$  of the other fertilizers tested in this study. CS should be primarily used as a source of P and K for crops or as an amendment to recover SOM stocks in degraded soils.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the BiogásFert Research Network from Embrapa/Itaipú (02.12.08.004) and CNPq (401196/2016-0) for their financial support to this research.

### REFERENCES

- ANGNES, G., NICOLOSO, R.S., DA SILVA, M.L.B., OLIVEIRA, P.A.V., HIGARASHI, M.M., MEZZARI, M.P., MILLER, P.R.M. Correlating denitrifying catabolic genes with  $N_2O$  and  $N_2$  emissions from swine slurry composting. *Biores. Technol.* 140:368–375, 2013.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>st</sup> Ed. American Public Health Association. Washington, DC, 2005.
- BALIGA, V.C., FAGERIA, N.K., HE, Z.L. Nutrient use efficiency in plants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32:921–950, 2001.
- CQFS-RS/SC. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. Liming and fertilizing manual for Rio Grande do Sul and Santa Catarina States (10th ed.). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo–Núcleo Regional Sul Porto Alegre, RS, 400p., 2004.
- FAO. World Reference Base for Soil Resources. FAO, Rome, Italy, 1998.
- GATIBONI, L.C., SMYTH, T.J., SCHMITT, D.E., CASSOL, P.C., OLIVEIRA, C.M.B. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. *Rev. Bras. Ci. Solo* 39:1225-1234, 2015.
- GRAVE, R.A., NICOLOSO, R.S., CASSOL, P.C., AITA, C., CORRÊA, J.C., DALLA COSTA, M., FRITZ, D.D. Short-term carbon dioxide emission under contrasting soil disturbance levels and organic amendments. *Soil Till. Res.* 146:184-192, 2015.

LAL, R. Depletion and restoration of carbon in the Pedosphere. *Pedologist* 53:19–32, 2010.

MIELE, M., DA SILVA, M.L.B., NICOLOSO, R.S., CORRÊA, J.C., HIGARASHI, M.M., KUNZ, A., SANDI, A.J., 2015. Tratamento dos efluentes de usina de biogás. *Revista de Política Agrícola*, 24:31-46.

TEDESCO, M.J., GIANELLO, C., BISSANI, C.A., BOHNEN, H., VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2. ed. rev. e amp. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. il. (UFRGS. Boletim técnico; 5).

VIVAN, M., KUNZ, A., STOLBER, J., PERDOMO, C., TECHIO, V.H. Efficiency of biodigester and stabilization pond interaction in removal of swine manure pollutants. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.* 14:320–325, 2010.

WUADEN, C.R., NICOLOSO, R.S., GRAVE, R.A., PIGOSSO, A. Soil organic carbon pools as affected by tillage systems and organic nitrogen sources. *Anais V SIGERA*. 2016. 4p.

**Table 1.** Application rate and characteristics of the organic fertilizers used in this study.

Fertilizer	Year	Rate	Characteristics <sup>1</sup>								
			TS/DM <sup>2</sup>	TOC	TN	Org-N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	C/N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
		m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	kg m <sup>-3</sup>								
PS	2012	31.7	119.1	29.0	4.4	1.7	2.7	N/D	6.6	1.7	2.5
	2013	31.4	N/D	15.6	4.1	0.9	3.2	N/D	3.8	2.7	1.8
	2014	46.9	52.2	9.3	3.0	1.0	2.0	N/D	3.1	1.5	2.0
	2015	24.7	266.1	51.5	5.7	2.4	3.3	N/D	9.0	4.7	2.4
ADS	2012	27.1	140.6	17.7	5.2	2.6	2.6	N/D	3.4	7.2	1.1
	2013	54.8	N/D	6.3	2.6	0.5	2.1	N/D	2.4	0.5	1.4
	2014	75.5	26.4	4.3	1.8	0.5	1.3	N/D	2.3	1.0	1.0
	2015	74.5	23.1	4.0	1.9	0.3	1.6	N/D	2.1	0.5	1.1
		Mg ha <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>								
CS	2012	29.0	29.1	317.0	16.6	15.1	1.2	0.3	19.1	25.0	22.8
	2013	12.5	47.3	249.6	23.6	23.5	0.1	0.0	10.6	51.7	11.6
	2014	14.8	43.8	378.0	21.6	19.8	0.8	1.0	17.5	24.1	13.4
	2015	18.2	42.0	325.1	18.3	18.2	0.1	0.0	17.8	39.7	11.4

PS: pig slurry; ADS: anaerobically digested pig slurry; CS: composted pig slurry; <sup>1</sup>Results are expressed on a fresh matter basis for PS and ADS and dry matter basis for the CS; <sup>2</sup>TS: total solids (PS/ADS); DM: dry matter (CS); TOC: total organic carbon; TN: total nitrogen; Org-N: organic nitrogen; NH<sub>4</sub>-N: ammonium-nitrogen; NO<sub>3</sub>-N: nitrate-nitrogen; C/N: total organic carbon/total nitrogen ratio; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: phosphorus as phosphorus pentoxide equivalent; K<sub>2</sub>O: potassium as potassium chloride equivalent.

**Table 2.** Nitrogen uptake, aboveground biomass production and grain yield of maize according to soil tillage and fertilization treatments (cumulative of four crop seasons).

Parameter	Tillage	Fertilization				Mean	
		CTR	MIN	PS	ADS		CS
		kg ha <sup>-1</sup>					
N uptake	CT	599	759	751	741	647	700 ns
	NT	536	680	782	711	583	659
	Mean	567 b <sup>1</sup>	719 a	766 a	726 a	615 b	679
Biomass	CT	43,716	47,548	50,620	49,890	46,652	47,685 ns
	NT	39,808	46,794	51,004	49,901	43,393	46,180
	Mean	41,762 c	47,171 ab	50,812 a	49,895 ab	45,023 bc	46,932
Grain yield	CT	32,108	35,158	37,198	36,292	33,756	34,902 A
	NT	28,477	33,754	36,952	36,538	30,092	33,163 B
	Mean	30,293 d	34,456 bc	37,075 a	36,415 ab	31,924 cd	34,032

CTR: control without fertilization; MIN: mineral fertilization; PS: pig slurry; ADS: anaerobically digested pig slurry; CS: composted pig slurry; CT: conventional tillage; NT: no-tillage; ns: differences were not significant according to the F test (p>0.05); <sup>1</sup>Means followed by the same uppercase letter in the columns and lowercase letters in the lines are not different according to the Fisher's LSD test (p<0.05).

**Table 3.** Maize nitrogen use efficiency indexes according to soil tillage and fertilization treatments.

Parameter	Tillage	Fertilization				Mean
		MIN	PS	ADS	CS	
		kg kg <sup>-1</sup>				
N Agronomic efficiency (AE <sub>N</sub> )	CT	5.4	9.1	7.5	2.9	6.2 ns
	NT	9.4	15.1	14.4	2.9	10.4
	Mean	7.4 ns	12.1	10.9	2.9	8.3
		%				
N recovery efficiency (RE <sub>N</sub> )	CT	28.7	27.1	25.4	8.5	22.4 ns
	NT	25.6	43.9	31.2	8.3	27.3
	Mean	27.1 a	35.5 a	28.3 a	8.4 b	24.8

CTR: control without fertilization; MIN: mineral fertilization; PS: pig slurry; ADS: anaerobically digested pig slurry; CS: composted pig slurry; CT: conventional tillage; NT: no-tillage; ns: differences were not significant according to the F test (p>0.05); <sup>1</sup>Means followed by the same lowercase letters in the lines are not different according to the Fisher's LSD test (p<0.05).



## QUALIDADE NUTRICIONAL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Andrade, F. C.<sup>\*1</sup>; Dal Bosco, T. C.<sup>2</sup>; Fernandes, F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina,  
Londrina, PR - Brasil, francine.andrade@hotmail.com

**RESUMO:** O estudo para produção de compostos orgânicos via compostagem permite reduzir o uso de fertilizantes químicos, que além de onerosa pode provocar poluição ambiental. Sendo assim, objetivou avaliar a qualidade nutricional de compostos orgânicos com as especificações para fertilizantes orgânicos da IN N° 25 do MAPA de 2009. Foi realizado um experimento com quatro tratamentos, utilizando misturas diferentes de resíduos gerados em uma unidade de pesquisa agropecuária. Para cada tratamento foram montadas duas leiras: uma controlada com revolvimentos e regas quinzenalmente e outra mantida ao natural. O processo de compostagem foi conduzido por 120 dias e ao final, foram determinados pH, umidade, relação C/N, C e nutrientes dos compostos finais gerados. Os resultados mostraram que apenas três tratamentos dos controlados atenderam a normativa com mais da metade das variáveis determinadas, enquanto a leira natural da coleta seletiva com grãos e poda de soja obteve as maiores variáveis atendendo a normativa. Conclui-se que os compostos dos tratamentos se encontraram dentro do limite dos parâmetros de, pH, C, N e relação C/N, porém apresentaram baixos teores de micronutrientes estipulados pela normativa.

**Palavras-chave:** compostagem, fertilizantes orgânicos, macronutrientes e micronutrientes.

## NUTRITIONAL QUALITY OF ORGANIC COMPOUNDS

**ABSTRACT:** The study for the production of organic compounds through composting reduces the use of chemical fertilizers, which in addition to costly can cause environmental pollution. Therefore, it obtains a nutritional evaluation of organic compounds with the specifications for organic fertilizers of IN N° 25 of MAPA 2009. An experiment was carried out with four treatments, using different mixtures of residues generated in an agricultural research unit, in order to evaluate the nutritional quality of organic compounds with specifications for organic fertilizers. For each treatment done with two piles: one controlled with revolving and watering fortnightly and another maintained in the natural. The composting process was conducted for 120 days and at the end, the pH, humidity, C/N ratio and nutrients of the final compounds were determined. The results showed that only three treatments of the controls were more normal with more than half of the variables determined, while the natural pile of the selective collection with the soy beans and the results obtained as the largest variables according to the norm. It was concluded that the compounds of the treatments were within the limits of pH, C, N and C/N ratio, but presented low levels of micronutrients stipulated by the regulations.

**Keywords:** composting, organic fertilizer, macronutrients and micronutrients.

## INTRODUÇÃO

A compostagem é uma técnica que pode ser utilizada no tratamento para os resíduos sólidos orgânicos, principalmente para o setor agropecuário, onde a geração se encontra em todo a cadeia de produtiva. No processo de compostagem a biodegradação pelos microrganismos da matéria orgânica permite mineralizar os componentes contidos nos resíduos orgânicos e a maturação, esta última etapa permite utilizar o composto orgânico como melhorador do solo ou fertilizante orgânico.

Para a produção de fertilizantes orgânicos de qualidade, a maturação se torna uma fase fundamental. Kiehl (2004) e Malheiros (1996) indicam alguns parâmetros levados em consideração para avaliação da maturação do composto: relação C/N, apresentando uma faixa de 8/1 a 12/1; pH próximo da neutralidade; ausência de nitrogênio amoniacal; alta concentração de nitrato.

Um composto não apropriadamente maturado poderá ocasionar uma poluição difusa ao plantio como: a liberação de amônia no solo, a qual pode danificar as raízes das culturas; e, a produção de toxinas que inibem a germinação de sementes e o crescimento das plantas (PEREIRA NETO, 2007).

Como o adubo orgânico não é um produto único, podendo sua qualidade variar de acordo com os resíduos orgânicos e os processos empregados, a criação de uma lei específica deve ser regulamentada (VALENTE et al., 2009).

No Brasil, o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), juntamente com a Secretária de Defesa Agropecuária (SDA) criou a Instrução Normativa SDA nº 25, de 23 de julho de 2009, que aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura.

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade nutricional dos compostos orgânicos maturados com as especificações para fertilizantes orgânicos da IN nº 25 do MAPA de 2009.

## MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado na Fazenda Santa Terezinha, da Embrapa Soja, Rodovia Carlos João Strass, Londrina-PR, com início no dia 10/11/2014 e término no dia 02/04/2015.

Foram utilizados os resíduos gerados na Unidade na montagem do experimento que formou leiras com resíduos ricos em concentração de nitrogênio, grão de soja e resíduo da coleta seletiva (resto de refeições, cascas de frutas etc.) com os resíduos ricos em concentração de carbono (palha de soja; palha de trigo; poda de árvore e mistura de palhas de soja e trigo com poda de árvore), totalizando 4 tratamentos (Tabela 1), sendo que para cada tratamento foram montadas duas leiras semelhantes (quantidade/matéria orgânica), de modo a aplicar condições controladas de irrigação e revolvimento a cada 15 dias (Controlado) em uma das leiras e na outra deixou-se o material ao natural (sem irrigação e revolvimento).

Após decorridos 120 dias do processo de compostagem, foram realizadas coletas dos compostos produzidos para a determinação das características físico-químicas, a fim de verificar a qualidade final de nutrientes (macro e micro), pH, umidade e relação C/N.

O teor de umidade foi determinado por diferença de massas úmida de acordo com a metodologia de Silva (2009). Os valores de pH foram obtidos de acordo com o método de Tedesco et al. (1995). A análise do carbono total, nitrogênio total e relação carbono e nitrogênio (C/N) foram determinadas pelo método da combustão seca de Carmo & Silva (2012), em um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*).

Para a determinação dos elementos P, K, Ca, Mg, S, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, de interesse da IN Nº 25/2009 do MAPA, digeriu as amostras de acordo com o método SW 846 - 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA, 2007) e realizada a leitura em espectrofotômetro de emissão óptica com fonte de indução de plasma acoplada individualmente ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A finalização da compostagem pode representar a fonte de dois importantes componentes, segundo Kiehl (2004) e Sartori et al. (2011), os nutrientes minerais, tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre (macronutrientes), absorvidos em maior quantidade pelas raízes das plantas e os assimilados em menores quantidades, como o ferro, zinco, cobre, manganês, boro, cloro e níquel (micronutrientes), ou ainda a produção de um material humificado, que pode servir como condicionador e melhorador das propriedades físicas, físico-químicas do solo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das análises e os valores limites das variáveis estipuladas pela Instrução Normativa Nº 25/2009 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2009), para fertilizantes orgânicos.

É possível verificar que os valores de pH, nitrogênio total, carbono total e relação C/N atenderam aos limites estipulados para fertilizantes orgânicos para todos os tratamentos. Os teores de magnésio, enxofre, boro, cobalto, cobre, níquel e zinco ficaram abaixo dos valores limites, micronutrientes estes de menor absorção para desenvolvimento das plantas.

Percebe-se, então, que as quantidades de macronutrientes (N, P, K, Ca) dos compostos finais estiveram dentro dos limites. Já os micronutrientes estiveram abaixo do limite, exceto ferro, cuja explicação para o teor apresentado pode estar associada ao fato das amostras estarem contaminadas com solo, de característica basáltica, portanto rico em óxido de ferro.

Comparando os tratamentos entre si, pode-se observar que os tratamentos que obtiveram maiores variáveis atendendo a normativa foi a leira natural da coleta seletiva com grãos e poda de soja (T12), atendendo a 8 dos parâmetros (de um total de 15 analisadas) da IN N° 25/2009 (MAPA, 2009), em seguida os tratamentos T21, T31, T32 e T41 atendendo à 7 dos parâmetros.

Em sua maioria, com exceção do tratamento T11, os três demais tratamentos de controle atenderam a normativa com mais da metade das variáveis determinadas. Já as leiras ao natural, apenas duas (T22 e T42) apresentaram mais da metade do total dos variáveis limites.

### CONCLUSÃO

Dessa forma, pode-se concluir que os compostos de todos os tratamentos se encontraram dentro do limite dos parâmetros de, pH, C, N e relação C/N, sendo possível atestar que o composto final estava maturado. Com relação aos baixos teores de micronutrientes deve-se analisar a matéria-prima utilizada para o processo e a viabilidade de incrementos desses elementos na forma química ao composto final.

### REFERÊNCIAS

- KIEHL, E. J. Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto. Piracicaba-SP, 4 ed., 2004.
- MALHEIROS, S. M. P. Avaliação do processo de compostagem utilizando resíduos agroindustriais. Campinas-SP, 1996. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000116365>>. Acesso em: 10 out. 2016.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N° 25 de Julho de 2009: normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. 2009.
- PEREIRA NETO, J.T. Manual de compostagem: processo de baixo custo. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p.18-70, 2007.
- SARTORI, V. C.; RIBEIRO, R. T. Da S.; PAULETTI, G. F.; PANSERA, M. R.; RUPP, L. C. D.; VENTURIN, L. Compostagem: Produção de fertilizantes a partir de resíduos orgânicos. Cartilha para agricultores. Universidade de Caxias do Sul- RS, 2011.
- SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília – DF, 2 ed. rev. Ampl., p.399- 407, 2009.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Departamento de solos: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 1995, 175p.
- US-EPA - Environmental Protection Agency. SW 846 method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 30 out. 2016.
- VALENTE, B. S.; XAVIER, E.G.; MORSELLI, T. B. G. A.; JAHNKE, D. S.; BRUM, B. de S. Jr.; CABRERA, B. R.; MORAES, P de O. e LOPES, D. C. N. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. Archivos de zootecnia. v.58. p.60-76, 2009.

**Tabela 1.** Esquema dos tratamentos estudados.

Tratamentos							
T1 Coleta seletiva + Grãos de soja + Palha de Soja		T2 Coleta seletiva + Grãos de soja + Palha de trigo		T3 Coleta seletiva + Grãos de soja + Poda de árvore		T4 Coleta seletiva + Grãos de soja + Poda de árvore	
T11 Controlado	T12 Natural	T21 Controlado	T22 Natural	T31 Controlado	T32 Natural	T41 Controlado	T42 Natural

**Tabela 2.** Média e desvio padrão das características físico-químicas dos compostos finais, de acordo com os valores mínimos exigidos para fertilizantes orgânicos pela Instrução Normativa n° 25:2009 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

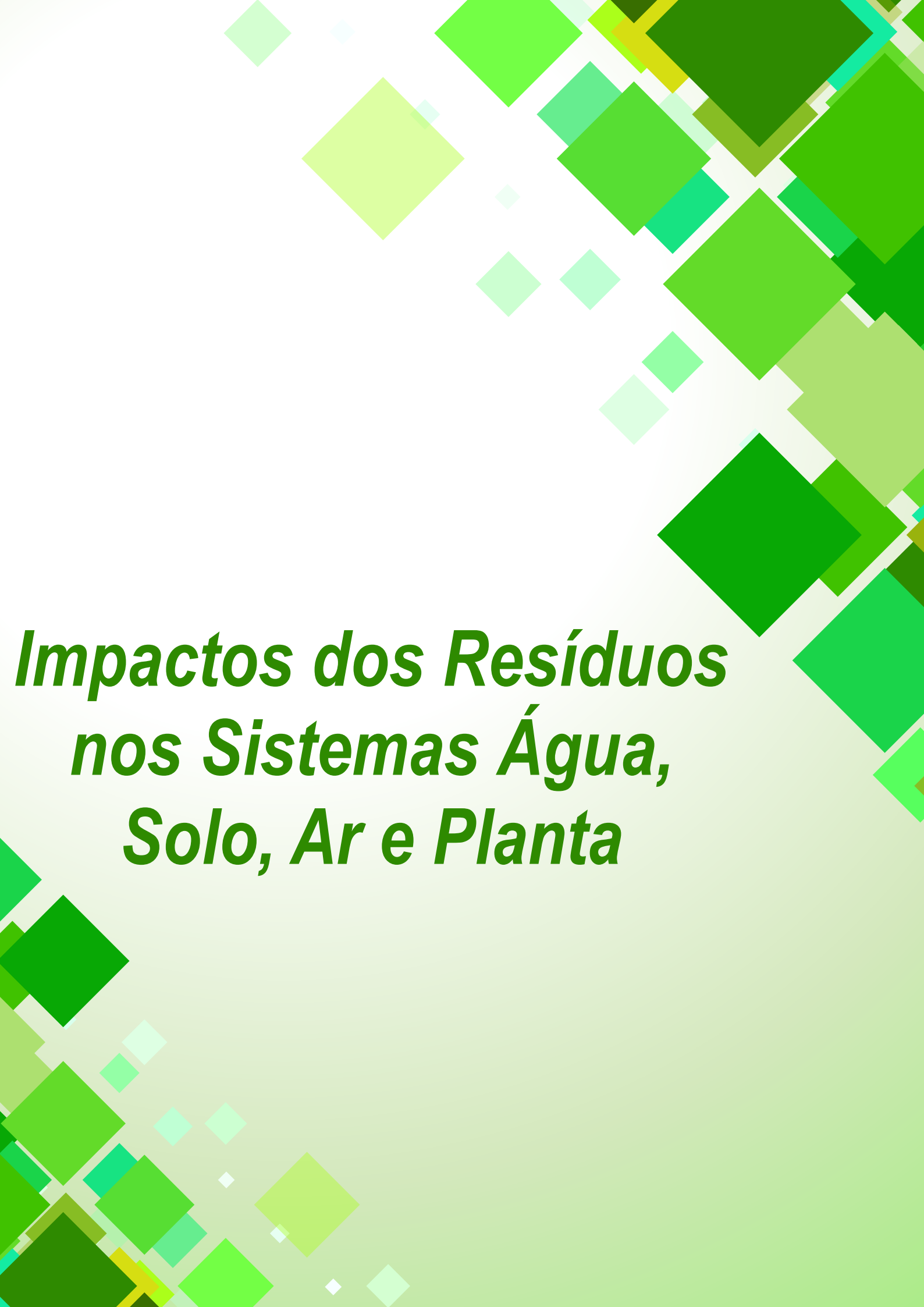
Variáveis	Limites mínimos IN N° 25/2009	Tratamentos							
		T11	T12	T21	T22	T31	T32	T41	T42
Umidade (%)	Até 50	61,14±2,14	29,07±5,97	72,28±2,06	57,07±3,88	65,37±7,34	33,15±3,82	72,21±3,51	65,38±1,69
pH	6	8,22±0,03	8,47±0,07	8,15±0,08	7,56±0,17	7,56±0,04	7,93±0,16	7,78±0,02	7,59±0,12
N total <sup>(1)</sup> (%)	0,5	4,54±0,31	2,90±0,23	3,15±0,22	5,56±0,06	3,45±0,09	4,34±0,13	3,26±0,20	4,98±0,04
C org. Total <sup>(1)</sup> (%)	15	37,36±2,55	26,63±2,83	23,78±1,11	42,36±0,28	29,06±0,07	38,58±0,47	28,56±0,27	40,80±0,43
Relação C/N <sup>(1)</sup> (%)	Até 20	8,24±0,32	9,18±0,27	7,56±0,18	7,62±0,13	8,46±0,23	8,90±0,17	8,75±0,46	8,21±0,03
Macronutrientes (%)	P Teor total	0,48±0,02	0,54±0,01	0,62±0,01	0,54±0,01	0,47±0,03	0,42±0,02	0,59±0,01	0,52±0,01
	K Teor total	2,34±0,09	1,22±0,03	1,22±0,01	2,15±0,06	0,76±0,03	1,69±0,04	1,29±0,04	1,64±0,06
	Ca 1	0,98±0,14	2,10±0,18	2,34±0,10	0,56±0,01	3,00±0,05	5,41±0,97	2,67±0,35	1,47±0,08
	Mg 1	0,49±0,02	0,67±0,01	0,55±0,01	0,36±0,01	0,50±0,01	0,43±0,01	0,63±0,02	0,42±0,01
	S 1	0,33±0,01	0,28±0,00	0,34±0,01	0,32±0,01	0,28±0,00	0,28±0,01	0,33±0,00	0,32±0,01
Micronutrientes (%)	B 0,03	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00	0	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00
	Cl <sup>(2)</sup> 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Co 0,005	0	0	0,001±0,000	0	0	0	0,002±0,002	0
	Cu 0,05	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00	0	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00
	Fe 0,2	1,0±0,1	3,2±0,0	3,3±0,1	0,5±0,0	2,4±0,2	0,9±0,1	3,1±0,2	1,1±0,1
	Mn 0,05	0,03±0,00	0,08±0,00	0,09±0,00	0,02±0,00	0,06±0,00	0,03±0,00	0,09±0,01	0,03±0,00
	Mo <sup>(3)</sup> 0,005	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ni 0,005	0,001±0,000	0,002±0,000	0,002±0,000	0	0	0,001±0,000	0,002±0,000	0
	Si <sup>(2)</sup> 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Zn 0,1	0,01±0,00	0,01±0,00	0,02±0,00	0,01±0,00	0,02±0,00	0,007±0,00	0,026±0,00	0,01±0,00
	Legenda	Não atende	9	7	8	10	8	8	8
Atende		6	8	7	5	7	7	7	6

Nota<sup>(1)</sup>: Valores expressos em base seca, umidade determinada a 105°C.

Nota<sup>(2)</sup>: Não realizada leitura.

Nota<sup>(3)</sup>: Não detectado, com valores abaixo do limite de quantificação.

Fonte: Adaptado de IN N° 25/2009 MAPA.



***Impactos dos Resíduos  
nos Sistemas Água,  
Solo, Ar e Planta***

## FEZES E BACTÉRIAS RESISTENTES A ANTIBIÓTICOS CONTAMINAM ÁGUA CONSUMIDA NA ÁREA RURAL

Fornari B. F.<sup>1\*</sup>; Nicodem L. F.<sup>2</sup>; Rossi P.<sup>3</sup>; Fongaro G.<sup>4</sup>; Viancelli A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Ciências Biológicas - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil. Bolsista Art. 170 - pesquisa

<sup>2</sup>Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil

<sup>3</sup>Bióloga – Complexo de Laboratório de Ciência e Tecnologia - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil

<sup>4</sup>Laboratório de Virologia Aplicada, UFSC, Florianópolis, Brasil

<sup>5</sup>Professora e pesquisadora - Complexo de Desenvolvimento Científico - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil, \*barbaraffornari@gmail.com

**RESUMO:** Os antibióticos detêm ou interferem em uma variedade de processos celulares dos quais as bactérias dependem para multiplicação e sobrevivência. Cada vez mais se observa o aumento de bactérias resistentes a antibióticos provenientes de água e esgotos de humanos e animais. A água consumida na área rural geralmente é proveniente de fontes superficiais e não passa por processos de tratamento, podendo desta forma, conter bactérias patogênicas e resistentes a antibióticos. Considerando os riscos associados ao consumo de água não tratada, o presente estudo objetivou avaliar o perfil de resistência a antibióticos (de uso humano) de *Escherichia coli* isoladas de fontes superficiais da área rural do município do Jaborá-SC. Os resultados indicaram que em todas as fontes avaliadas havia presença de bactérias de origem fecal resistentes a antibióticos comumente utilizados na medicina humana. Destaca-se a importância do uso consciente de antimicrobianos, além do estudo de métodos alternativos tanto na terapia medicamentosa como nos processos de tratamento de água e também de efluentes visando à remoção de resíduos de antibióticos.

**Palavras-chave:** *Escherichia coli*, Jaborá, qualidade da água.

## FECES AND ANTIBIOTIC RESISTENT BACTERIA CONTAMINATING WATER ON FARMS

**ABSTRACT:** Antibiotics stop or interfere with a variety of cellular processes, from which bacteria depends for growth and survival. The number of resistant bacteria is increasing all around the world, these bacteria originated mainly from water and sewage. Pollution affects surface water used for human and animal consumption. Even treated waters can contain substances as antibiotics residues, which favors the increase of antimicrobial resistance. In rural areas (farms) the water rarely receives treatment before consumption, what increases health risk for humans and animals, once pathogens and resistant bacteria can be present. Considering this, the present study aimed to evaluate the antibiotic resistance profile from *Escherichia coli* isolated from surface water in rural area of Jaborá city, Santa Catarina State. Results showed that all sampling sites were contaminated by *Escherichia coli* (fecal indicator) resistant to antibiotics used on human therapy. This highlights the importance of adequate use of antibiotics, and also to study alternative methods in antibiotic therapy and water and manure treatment aiming medicine residues removal.

**Keywords:** *Escherichia coli*, Jaborá, water quality.

### INTRODUÇÃO

A água consumida na área rural, geralmente não possui tratamento prévio ao seu consumo. A produção de grãos e a criação de animais podem interferir na qualidade hídrica, existindo também um desconhecimento por parte da população rural relacionado à importância da qualidade microbiológica da água que utilizam para consumo (Barcelos et. al., 2006).

Diversos estudos realizados em propriedades rurais demonstraram que a água proveniente de fontes alternativas de abastecimento (poços artesianos, poços rasos, fontes superficiais e vertentes) pode estar inadequada para o consumo humano por apresentar

contaminação por matéria fecal de humanos ou animais, proporcionando riscos à saúde dos consumidores (Almeida et. al., 2015; Barcelos et al., 2006; Satake et. al., 2012).

As fezes de humanos e animais podem conter diversos contaminantes, entre os quais estão os resíduos de medicamentos e as bactérias resistentes a antibióticos. Os antibióticos são substâncias que interferem na capacidade de funcionamento das bactérias. Eles podem inibir o crescimento bacteriano e até mesmo matá-las (Freire, 2015). Os agentes antimicrobianos são utilizados terapeuticamente para o controle de infecções bacterianas e podem também ser incorporados na alimentação de bovinos e aves comerciais em doses sub terapêuticas para promoção de crescimento (Sayah et al., 2005). Desta forma, resíduos destes medicamentos são eliminados pelas fezes, bem como bactérias resistentes, podendo desdobrar-se na contaminação de águas superficiais (Sayah et al., 2005). Estas bactérias são uma constante e atual preocupação para a saúde pública.

Diante disso, o presente estudo teve por objetivo analisar bactérias *Escherichia coli*, isoladas de água de fontes superficiais utilizadas para consumo, quanto ao comportamento frente a antimicrobianos comumente utilizados para humanos.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas cinco fontes de água superficial da área rural de Jaborá - SC. As amostras de água positivas para *Escherichia coli* (*E. coli*) foram semeadas em ágar MacConkey para confirmação e isolamento de colônias típicas e incubadas a 37°C por 24h. Posteriormente, foram selecionadas três colônias típicas de forma aleatória. Estas foram colocadas em solução de soro fisiológico (0,9%) até a obtenção da turvação 0.5 da escala de Mc Farland (Remel®). As bactérias foram então plaqueadas em ágar Muller Hinton, e testadas quanto à resistência a antimicrobianos utilizando-se o método de difusão em ágar. Foram utilizados discos comerciais (CECON-Ltda) impregnados com concentrações padrão de antibióticos: cloranfenicol (30 µg), ácido nalidixico (30 µg), tetraciclina (30 µg), ampicilina (10 µg), nitrofurantoína (300 µg) e cefalotina (30 µg). Estes agentes antimicrobianos foram escolhidos com base na sua importância para o tratamento de infecções causadas por *E. coli* em humanos.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de comportamento de *E. coli* isoladas de fontes de água superficial frente aos antibióticos está apresentado na Figura 1. Os resultados mostraram *E. coli* sensíveis aos antibióticos nitrofurantoína, ácido nalidixico, cloranfenicol e tetraciclina. Em relação aos antibióticos ampicilina e cefalotina, os isolados mostraram-se com sensibilidade intermediária, sendo que alguns isolados (a minoria) foram resistentes.

A resistência a ampicilina pode estar relacionada à  $\beta$ -lactamase que é uma enzima produzida por algumas bactérias sendo responsáveis por sua resistência a antibióticos beta-lactâmicos como as penicilinas, cefalosporinas, cefamicinas e carbapenemas. Estas enzimas estão presentes em *E.coli* a qual tem proporcionando elevada resistência às penicilinas hidrolisáveis, como ampicilina e amoxicilina (Kong et al., 2010).

As fontes estudadas no presente trabalho localizam-se em área de mata, pastagem e criação de animais e há ausência de mecanismos de proteção na maioria das fontes. As fontes 3 e 4 estão parcialmente vedadas com concreto, mesmo assim, água de escoamento, e até pequenos animais tem acesso. As demais fontes (1, 2, 5) apresentam condições inapropriadas, sendo que bovinos tem acesso a estas águas.

Considerando os resultados e a caracterização dos locais das fontes analisadas, observa-se que devido às más condições de higiene nos reservatórios, a localização imprópria e demais fatores externos, estas águas estão expostas a contaminação fecal e química uma vez que áreas adjacentes são utilizadas para cultivo de grãos e pastagens, ambos recebendo adubação por fezes de animais.

Quando se utiliza antibióticos para tratar um processo infeccioso, o potencial do medicamento age eliminando as cepas sensíveis (não resistentes). Quando a bactéria é resistente ao antibiótico ela sobrevive e continua a se multiplicar. Estas alterações fazem com que as bactérias deixem de ser reconhecidas por esse antibiótico específico. Dessa maneira, tratar uma infecção torna-se complexo (Ribeiro et al., 2012).

Devido à utilização inadequada e excessiva de antibióticos tanto em humanos quanto em animais, é possível que a água esteja contaminada com patógenos resistentes, devido a poluição gerada através dos dejetos que chegam aos mananciais, considerando que boa parte deles contém porcentagens desses antibióticos, e possibilitam o surgimento de resistência bacteriana.

Recentemente uma versão super-resistente de *E. coli* foi isolada no Brasil e sobrevive a ação da maioria dos antibióticos, como a colistina, que é usado quando nenhuma outra medicação é capaz de conter o processo infeccioso (Fernandes et al., 2016).

Observar o comportamento de cepas bacterianas circulantes frente aos antimicrobianos pode auxiliar e antecipar ações e medidas preventivas relacionadas à patogenidade desses isolados, sua distribuição geográfica e a avaliação da terapia adequada (Bail e Esmerino, 2006).

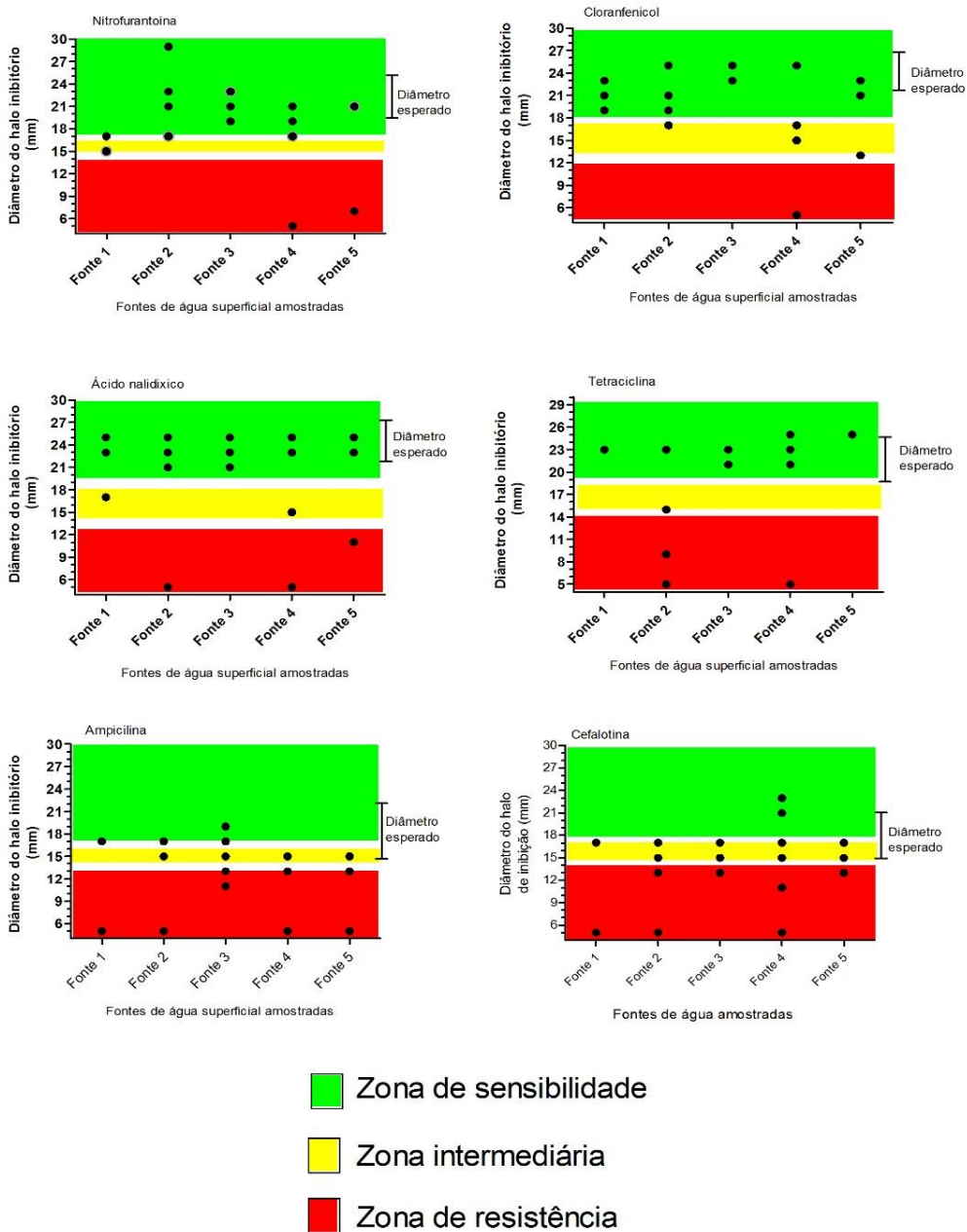
### CONCLUSÃO

A presença de cepas de *E. coli* resistentes a antibióticos em água de fontes superficiais utilizadas para consumo humano e animal, é de especial preocupação para a saúde pública e sanidade animal, principalmente no que se refere ao surgimento de cepas super-resistentes. Diante disso, salienta-se a importância do uso consciente de antimicrobianos além do estudo de métodos alternativos tanto na terapia medicamentosa como nos processos tratamento de efluentes visando à remoção de resíduos de antibióticos.

### REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. R. P., DOS SANTOS, R. A., DE MENEZES FRAGA, C. I., E DA SILVA, B. C. (2015). Análise da qualidade da água de poços e nascentes em propriedades rurais. *Biologia*, 23, 06.
- BAIL, L.; ITO, C. A. S.; ESMERINO, L. A. Infecção do trato urinário: comparação entre o perfil de susceptibilidade e a terapia empírica com antimicrobianos. *Laboratório Alpha da Santa Casa de Misericórdia de Ponta Grossa, PR. RBAC, VOL. 38(1): 51-56, 2006.*
- BARCELLOS, C. M., DA ROCHA, M., DOS SANTOS RODRIGUES, L., COSTA, C. C., DE OLIVEIRA, P. R., DA SILVA, I. J., E ROLIM, R. G. (2006). Avaliação da qualidade da água e percepção higiênico-sanitária na área rural de Lavras, Minas Gerais, Brasil, 1999-2000. *CAD. SAÚDE PÚBLICA*, 22(9), 1967-1978.
- FERNANDES, M. R., MOURA, Q., SARTORI, L., SILVA, K. C., CUNHA, M. P., ESPOSITO, F., E MATTÉ, M. H. (2016). Silent dissemination of colistin-resistant *Escherichia coli* in South America could contribute to the global spread of the mcr-1 gene. *Euro surveillance: bulletin Européen sur les maladies transmissibles. European communicable disease bulletin*, 21(17).
- FREIRE, T. A. S. Águas não tratadas no Norte de Portugal. Qualidade microbiológica e resistência aos antibióticos. Setembro, 2015. Departamento de Microbiologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. 118 p.
- KONG, K. F., SCHNEPER, L., E MATHEE, K. (2010). Beta-lactam antibiotics: from antibiotic resistance to bacteriology. *APMIS*, 118(1), 1-36
- RIBEIRO, A. F., LAROCHE, E., HANIN, G., FOURNIER, M., QUILLET, L., DUPONT, J. P., E PAWLAK, B. (2012). Antibiotic-resistant *Escherichia coli* in karstic systems: a biological indicator of the origin of fecal contamination?. *FEMS microbiology ecology*, 81(1), 267-280.
- SATAKE, F. M., ASSUNÇÃO, A. W. A., LOPES, L. G., AMARAL, L. A. (2012). Qualidade da água em propriedades rurais situadas na bacia hidrográfica do córrego rico, Jaboticabal, SP. *Ars veterinaria*, 28(1), 048-055.
- SAYAH, R. S., KANEENE, J. B., JOHNSON, Y., & MILLER, R. (2005). Patterns of antimicrobial resistance observed in *Escherichia coli* isolates obtained from domestic-and wild-animal fecal samples, human septage, and surface water. *Applied and environmental microbiology*, 71(3), 1394-1404.





**Figura 1.** Índice de sensibilidade e resistência de amostras de *E. coli*, isoladas em água de fontes superficiais frente a antimicrobianos da área rural de Jaborá - SC.

## SOIL ORGANIC CARBON POOLS AS AFFECTED BY TILLAGE SYSTEMS AND ORGANIC NITROGEN SOURCES

Wuaden, C. R.<sup>\*1</sup>; Nicoloso, R. S.<sup>2</sup>; Grave, R. A.<sup>3</sup>; Pigosso, A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Ciências Ambientais, UDESC, Lages, SC-Brasil; *camila\_wuaden@hotmail.com*

<sup>2</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC – Brasil; *rodrigo.nicoloso@embrapa.br*

<sup>3</sup>Professor do Instituto Federal Catarinense, Concórdia, SC – Brasil

<sup>4</sup>Graduanda em Agronomia, FACC, Concórdia, SC – Brasil

**ABSTRACT:** We assessed the impact of organic N sources on total organic carbon (TOC), particulate organic carbon (POC), and mineral-associated organic carbon (MAOC) pools in a Nitisol from Southern Brazil under contrasting soil tillage systems: conventional tillage (CT) and no-tillage (NT). The tested N sources were: 140 kg N ha<sup>-1</sup> (total N input) either as mineral fertilizer (urea; MIN), pig slurry (PS), anaerobically digested pig slurry (ADS) and composted pig slurry (CS), besides a control without fertilization (CTR). The TOC stocks decreased by 1.0 and 5.1 Mg C ha<sup>-1</sup> after two years of CT in both 0-5 and 0-30 cm soil layers, respectively. NT increased TOC stocks by 2.3 Mg C ha<sup>-1</sup> at the soil surface and decreased by 1.7 Mg C ha<sup>-1</sup> at the 0-30 cm soil layer. TOC, POC, and MAOC stocks were higher in NT than the CT soil. However, POC was a more sensitive pool than MAOC in response to soil management practices. Long-term assessment of SOC pools is needed to evaluate the impacts of organic N sources on C sequestration in NT soil.

**Keywords:** carbon sequestration, composting, no-tillage.

### INTRODUCTION

Soil organic matter (1,550 Pg C up to 1 m depth) contains about twice as much C as the earth's atmosphere (780 Pg C) and up to three times more C than vegetation (500–650 Pg C) (Smith et al., 2008). Agricultural systems can affect C exchange among these pools and be an atmospheric CO<sub>2</sub> source or sink depending on soil management. Intensively tilled soils have lost up to 75% of soil organic C (SOC) (Lal, 2010). However, conservation agriculture (CA) as defined as minimal soil disturbance, permanent soil cover and crop rotations is a major global initiative to promote soil quality, provide food security and promote climate change adaptation and mitigation. No-tillage (NT) provides minimum soil disturbance and thus is considered a significant component of CA. Adoption of NT and increased C inputs can rebuild depleted SOC stocks in intensive tilled soils (Fabrizzi et al., 2009). Thus, CA soils have the potential to offset 5 to 15% of the global anthropogenic greenhouse gas emissions, or 0.4 to 1.2 Gt C yr<sup>-1</sup> (Lal, 2004). Soil organic C accrual accounts for 89% of the greenhouse gases (GHG) mitigation options in agriculture and has the technical potential to significantly reduce atmospheric CO<sub>2</sub> (Lal, 2004; 2010; Smith et al., 2008).

Nonetheless, the association of organic fertilization and CA can promote faster recovery of SOC stocks. The application of pig slurry and cattle manure in NT soils was found to promote higher SOC accumulation rates in comparison with mineral fertilizers (Mafra et al., 2014; Nicoloso et al., 2016). However, SOC accumulation also depends on the quality of organic amendment (i.e. recalcitrance). However, the application of composted organic waste yielded larger SOC recovery in relation to the soil amended with cattle manure (Nicoloso et al., 2016). Thus, modifications of organic fertilizer quality by anaerobic digestion or composting can impact SOC accumulation in soils amended with these materials. For instance, labile C forms are promptly consumed during pig slurry treatment resulting in recalcitrant C-rich organic fertilizers (Vivan et al., 2010; Angnes et al., 2013). In order to assess the impact of organic fertilizers recalcitrance on SOC stocks we assessed SOC pools in a Nitisol from Southern Brazil amended with different organic N sources under contrasting soil tillage systems.

### MATERIAL AND METHODS

This study took place on a Rhodic Nitisol (FAO, 1998) located in Concórdia-SC, Brazil (27°18'53"S; 51°59'25"O). The site was previously cultivated with maize and wheat crops. The clay, silt and sand contents of the 0-10 cm soil layer were 250, 460 and 290 g kg<sup>-1</sup>, respectively, and the chemical characteristics as sampled in March/2012 were: pH-H<sub>2</sub>O<sub>(1:1)</sub> 5.3, pH-SMP 5.8, Al<sup>3+</sup> 0.3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, organic matter 39.0 g kg<sup>-1</sup>, P<sub>Mehlich-1</sub> 6.6 mg dm<sup>-3</sup>, K<sub>Mehlich-</sub>

, 249.6 mg dm<sup>-3</sup>, Ca 7.5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, Mg 3.3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, CEC 11.9 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> and base saturation of 68%. The local climate is humid subtropical (Cfa) based on the Köppen classification system (Embrapa, 2004). Lime was applied at the soil surface (2 Mg ha<sup>-1</sup>) in order to increase pH at the 0-10 cm soil layer to 5.5 (CQFS-RS/SC, 2004).

The experiment was initiated in October/2012 and was arranged in a split-plot randomized blocks with four replications in plots with maize (*Zea mays* L.) during spring/summer and black oats (*Avena strigosa* Scherb) during autumn/winter. The tillage systems were the main plots (25 m x 10 m; W x L) and the N sources were the sub-plots (5 m x 10 m). The tillage systems were conventional tillage (CT) and no-tillage (NT). The CT consisted of disk plowing followed by offset disking in the spring and offset disking in the autumn, while NT consisted of planting directly through the crop residues with minimal soil disturbance. The disk plow and offset disking operations were performed to an average depth of 25 and 10 cm, respectively. The N sources were applied just before maize planting: 140 kg N ha<sup>-1</sup> (total N input) either as mineral fertilizer (urea; MIN), pig slurry (PS), anaerobically digested pig slurry (ADS) and composted pig slurry (CS), besides a control without fertilization (CTR). The PS was collected from deep storage tanks, while the ADS was collected from an anaerobic lagoon composed of effluent from a covered lagoon biodigester (Vivan et al., 2010). The CS consisted of a mixture of pig slurry with sawdust and wood shavings composted for 150 days (Angnes et al., 2013). Mineral P and K were applied as requested in order to supply 115 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> and 77 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> for an expected maize grain yield of 8.7 Mg ha<sup>-1</sup> (CQFS-RS/SC, 2004).

Carbon inputs were determined by sampling and analyzing organic fertilizers and crop residues (aboveground and root biomass) for total organic carbon (TOC) contents by dry combustion with a C/N elemental analyzer (Flash EA 2000 Series, ThermoScientific, Waltham, MA). Maize and black oats aboveground biomass were dried at 65°C and weighed. The maize roots biomass in the 0-5, 5-10, 10-20 and 20-30 cm soil layers was assessed in the 2013/2014 growing season and the results were extrapolated for other years. The black oats roots biomass in the 0-30 cm soil layer was estimated as 10% of aboveground biomass, considering 40% of C content. Composite soil samples were collected in the 0-5, 5-10, 10-20, and 20-30 cm soil layers using a 5 cm diameter soil probe in October of 2012 and 2014. About 2-3 subsamples were taken for one composite soil sample from each sub-plot. The undisturbed soil cores were measured and the soil layers were separated in the field to prevent contamination among soil layers. Samples were air-dried, sieved (<2 mm) and roots removed for further analysis. The particulate organic carbon (POC) and mineral-associated organic carbon (MAOC) pools were isolated as described by Cambardella and Elliott (1992). Sub-samples of the bulk soil and isolated fractions were finely grounded and analyzed for total organic carbon (TOC) content by dry combustion. The comparison of TOC, POC and MAOC pools were performed in equivalent soil masses (ESM) as described by Wendt and Hauser (2013). However, the SOC stocks in ESM are referred in the text to the 0-5 and 0-30 cm soil layers for better clarity.

Two-way analysis of variance (ANOVA) was performed to assess differences on C inputs and SOC pools considering the effects of soil tillage systems as the main plots and N sources as the subplots. We used the Fisher's LSD test to assess the differences between soil tillage systems and N sources. Regression analysis was performed to assess the correlations between C inputs and SOC pools within soil layers. All analyses were performed by soil depth using SigmaPlot v12.5 (Systat Software, San Jose, CA). All results were considered statistically significant at p<0.05.

## RESULTS AND DISCUSSION

No significant differences on cumulative C inputs (2 years) from maize and black oat were noticed regardless soil tillage system and fertilization treatments (Table 1). However, total C input in CS treatment was higher in relation to ADS, MIN, and CTR treatments and similar to the PS treatment. Although all fertilization treatments had the same N input (280 kg N ha<sup>-1</sup>), CS had a substantially higher C content while PS promoted higher maize biomass production in relation to other treatments. Thus, total C inputs in CS, PS and ADS treatments under organic fertilization were 3.6, 2.2, and 1.5 Mg C ha<sup>-1</sup> higher than the treatment under mineral fertilization (MIN) and 5.1, 3.7 and 3.0 Mg C ha<sup>-1</sup> higher than the control treatment without fertilization (CTR), respectively.

The baseline TOC stocks (2012) in CT plots were 15.6 and 67.6 Mg C ha<sup>-1</sup> at the 0-5 and 0-30 cm soil layers, respectively (Table 2). The baseline TOC stocks were very similar in NT plots averaging 15.8 and 70.2 Mg C ha<sup>-1</sup> at the same soil layers, respectively. However, at the following assessment (2014), TOC stocks in NT were significantly higher than CT regardless of sampling layer, although no significant differences were noticed among fertilization treatments. The TOC stocks on the average of CT treatments (14.6 and 62.5 Mg C ha<sup>-1</sup> for the 0-5 and 0-30cm soil layer, respectively) decreased by 1.0 and 5.1 Mg C ha<sup>-1</sup> at the same soil layers between the two assessments. For the NT treatments, average TOC stocks in 2014 (18.1 and 68.5 Mg C ha<sup>-1</sup> for the 0-5 and 0-30cm soil layer, respectively) increased by 2.3 Mg C ha<sup>-1</sup> at the soil surface and had a slight decrease of 1.7 Mg C ha<sup>-1</sup> when considering the 0-30 cm soil layer. Sá et al. (2001) also observed SOC loss at the 5-10 cm soil layer of a Ferralsol in the first years after the adoption of NT. However, long-term NT was found to promote the recovery of SOC stocks even when considering a deeper sampling layer (0-40 cm).

The POC is a labile SOC pool containing partially decomposed organic residues, while the MAOC consists of more stable and humified organic matter (Cambardella and Elliott, 1992). Both POC and MAOC stocks were higher in the NT than CT at soil surface (0-5 cm) although no differences were noticed among tillage systems at the 0-30 cm soil layer, as assessed in 2014. POC and MAOC stocks were not affected by fertilization treatment regardless of sampling layer. Although MAOC was a larger pool for SOC in this Nitisol (62-68% of TOC), the POC pool was more sensitive to changes in soil tillage system ( $\Delta C = 2.6$  and 0.9 Mg C ha<sup>-1</sup> for POC and MAOC, respectively, between the average of NT and CT at the 0-5 cm soil layer). We observed positive relationships between C inputs and SOC pools in the 0-5 cm soil layer of NT soil (data not shown). The slope of the adjusted linear equations which indicates the recovery of the added C as TOC, POC or MAOC was ranked as following: TOC (0.61) > POC (0.36) > MAOC (0.25). This result corroborates the larger recovery of the added C in the POC pool. When considering the 0-30 cm soil layer, no relationships were observed between C inputs and TOC and POC pools regardless of soil tillage system. MAOC had negative correlation with C inputs in NT soil (slope = -0.56), although no significant changes were observed in MAOC stocks between 2012 and 2014 (-1.1 Mg C ha<sup>-1</sup>). This result indicates that the decomposition of MAOC in the subsurface soil layers (5-30 cm) was not compensated by C inputs to the same soil layer during this short evaluation period as most of C inputs to NT soil remain at the soil surface due to the lack of soil disturbance. Long-term NT is needed to establish a flow between C inputs and SOC pools (and from POC to MAOC) to compensate the mineralization and recover SOC stocks at deeper soil layers (Sá et al., 2001).

## CONCLUSION

The adoption of NT increased TOC, POC, and MAOC stocks at the soil surface (0-5 cm) in relation to the CT soil. Increased C inputs by PS and CS was positively correlated with higher recovery of TOC, POC, and MAOC in the NT soil. The POC pool was more sensitive to soil management practices than MAOC. Further assessments are necessary to assess the contribution of organic fertilizers for soil C sequestration in long-term NT soil.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the BiogásFert Research Network from Embrapa/Itaipú (02.12.08.004) and CNPq (401196/2016-0) for their financial support to this research.

## REFERENCES

- ANGNES, G., NICOLOSO, R.S., DA SILVA, M.L.B., OLIVEIRA, P.A.V., HIGARASHI, M.M., MEZZARI, M.P., MILLER, P.R.M. Correlating denitrifying catabolic genes with N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> emissions from swine slurry composting. *Biores. Technol.* 140:368–375, 2013.
- CAMBARDELLA, C.A., ELLIOTT, E.T. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:777-783, 1992.
- CQFS-RS/SC. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. Liming and fertilizing manual for Rio Grande do Sul and Santa Catarina States (10th ed.). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo– Núcleo Regional Sul Porto Alegre, RS, 400p., 2004.
- GRAVE, R.A., NICOLOSO, R.S., CASSOL, P.C., AITA, C., CORRÊA, J.C., DALLA COSTA, M., FRITZ, D.D. Short-term carbon dioxide emission under contrasting soil disturbance levels and organic amendments. *Soil Till. Res.* 146:184-192, 2015.

- FABRIZZI, K.P., RICE, C.W., AMADO, T.J.C., FIORIN, J., BARBAGELATA, P., MELCHIORI, R. Protection of soil organic C and N in temperate and tropical soils: effect of native and agroecosystems. *Biogeochem.* 18:147–163, 2009.
- FAO. World Reference Base for Soil Resources. FAO, Rome, Italy, 1998.
- LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science* 304:1623–1627, 2004.
- LAL, R. Depletion and restoration of carbon in the Pedosphere. *Pedologist* 53:19–32, 2010.
- MAFRA, M.S.H., CASSOL, P.C., ALBUQUERQUE, J.A., CORREA, J.C., GROHSKOPF, M.A., PANISSON, J. Acúmulo de carbono em Latossolo adubado com dejetos líquidos de suínos e cultivado em plantio direto. *Pesq. agropec. bras.*, 49:630-638, 2014.
- NICOLOSO, R.S., RICE, C.W., AMADO, T.J.C. Kinetic to saturation model for simulation of soil organic carbon increase to steady state. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 80:147-156, 2016.
- SÁ, J.C.M., CERRI, C.C., DICK, W.A., LAL, R., VENSKE FILHO, S.P., PICCOLO, M.C., FEIGL, B.E. Organic Matter Dynamics and Carbon Sequestration Rates for a Tillage Chronosequence in a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1486-1499, 2001.
- SMITH, P., MARTINO, D., CAI, Z., GWARY, D., JANZEN, H., KUMAR, P., MCCARL, B., OGLE, S., O'MARA, F., RICE, C., SCHOLLS, B., SIROTKO, O., HOWDEN, M., MCALLISTER, T., PAN, G., ROMANENKOV, V., SCHNEIDER, U., TOWPAYOON, S., WATTENBACH, M., SMITH, J. Greenhouse gas mitigation in agriculture. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 363:789–813, 2008.
- VIVAN, M., KUNZ, A., STOLBER, J., PERDOMO, C., TECHIO, V.H. Efficiency of biodigester and stabilization pond interaction in removal of swine manure pollutants. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.* 14:320–325, 2010.
- WENDT, J.W., HAUSER, S. An equivalent soil mass procedure for monitoring soil organic carbon in multiple soil layers. *Euro. J. Soil Science* 64:58-65, 2013.

**Table 1.** C and N inputs in a Nitisol according to soil tillage and fertilization practices (2012-2014).

Source	Tillage	Fertilization					Mean
		CTR	MIN	PS	ADS	CS	
----- C input (Mg ha <sup>-1</sup> ) -----							
Fertilizer	CT/NT	0.00	0.00	1.45	0.82	4.15	N/C
Maize	CT	13.08	14.05	14.91	14.07	13.03	13.82 <b>ns</b>
	NT	11.93	13.78	14.21	14.37	13.34	13.53
Black oat	CT	4.61	4.66	4.69	5.42	4.67	4.81 <b>ns</b>
	NT	4.92	5.19	5.39	5.07	5.47	5.21
Total	CT	17.69	18.71	21.05	20.31	21.85	19.92 <b>ns</b>
	NT	16.86	18.98	21.04	20.26	22.96	20.02
	Mean	17.27 <b>c</b> <sup>1</sup>	18.84 <b>c</b>	21.05 <b>ab</b>	20.29 <b>bc</b>	22.41 <b>a</b>	19.97

Fertilizer	CT/NT	N input (kg ha <sup>-1</sup> )				Mean
		0	280	280	280	
		0	280	280	280	N/C

CTR: control without fertilization; MIN: mineral fertilization; PS: pig slurry; ADS: anaerobically digested pig slurry; CS: composted pig slurry; CT: conventional tillage; NT: no-tillage; ns: differences were not significant according to the F test ( $p > 0.05$ ); <sup>1</sup>Means followed by the same letter are not different according to the Fisher's LSD test ( $p < 0.05$ ).

**Table 2.** TOC, POC and MAOC pools in a Nitisol according to soil tillage and fertilization practices.

Soil Depth <sup>1</sup> cm	Tillage	Baseline	Fertilization					Mean
			CTR	MIN	PS	ADS	CS	
----- TOC (Mg ha <sup>-1</sup> ) -----								
0-5	CT	15.6	15.1	14.5	13.8	14.2	15.5	14.6 <b>B</b> <sup>1</sup>
	NT	15.8	16.0	17.8	18.9	18.0	19.8	18.1 <b>A</b>
	Mean	15.7	15.5 <b>ns</b>	16.1	16.4	16.1	17.7	16.3
0-30	CT	67.6	58.2	63.6	68.9	58.5	63.3	62.5 <b>B</b>
	NT	70.2	68.6	69.9	67.7	68.9	67.1	68.5 <b>A</b>
	Mean	68.9	63.5 <b>ns</b>	66.8	68.3	63.7	65.2	65.5
----- POC (Mg ha <sup>-1</sup> ) -----								
0-5	CT	4.7	4.9	4.9	4.4	4.7	5.6	4.9 <b>B</b>
	NT	5.1	6.3	7.1	8.1	7.5	8.4	7.5 <b>A</b>
	Mean	4.9	5.6 <b>ns</b>	6.0	6.3	6.1	7.0	6.2
0-30	CT	21.1	17.6	18.8	21.8	18.2	20.5	19.4 <b>ns</b>
	NT	19.7	20.5	23.3	22.2	23.2	22.3	22.3
	Mean	20.4	19.0 <b>ns</b>	21.0	22.0	20.7	21.4	20.8
----- MAOC (Mg ha <sup>-1</sup> ) -----								
0-5	CT	9.2	10.1	9.6	9.3	9.5	9.9	9.7 <b>B</b>
	NT	9.9	9.7	10.7	10.8	10.4	11.4	10.6 <b>A</b>
	Mean	9.5	9.9 <b>ns</b>	10.1	10.1	10.0	10.6	10.1
0-30	CT	42.4	40.7	44.8	47.1	40.3	42.7	43.1 <b>ns</b>
	NT	47.2	48.1	46.6	45.5	45.7	44.7	46.1
	Mean	44.80	44.4 <b>ns</b>	45.7	46.3	43.0	43.7	44.6

CTR: control without fertilization; MIN: mineral fertilization; PS: pig slurry; ADS: anaerobically digested pig slurry; CS: composted pig slurry; CT: conventional tillage; NT: no-tillage; ns: differences were not significant according to the F test ( $p > 0.05$ ); <sup>1</sup>Means followed by the same letter are not different according to the Fisher's LSD test ( $p < 0.05$ ).



# ***Produção de Energia a Partir de Resíduos***

## PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BOVINOCULTURA LEITEIRA POR MEIO DA CO-DIGESTÃO COM MACRÓFITAS DA ESPÉCIE SALVINIA

Lins, L. P.<sup>\*1,2</sup>; Somer, J. G.<sup>1</sup>; Silva, Y. L. F. O.<sup>1</sup>; Marteres, T. J.<sup>1</sup>; Frare, L. M.<sup>4</sup>; Bittencourt, P. S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Analistas de Laboratório do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás-ER), Foz do Iguaçu, PR - Brasil

<sup>2</sup>Discente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Medianeira, PR – Brasil

<sup>3</sup>Docentes do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Medianeira, PR – Brasil, labiogas@cibiogas.org

**RESUMO:** Em decorrência da urgência de atender duas das principais demandas mundiais, que são os alimentos e a energia, o caminho a ser percorrido pode ser mais simples do que se imagina. Um fato certo na produção de alimentos é a geração de resíduos. Em muitos casos não há uma preocupação em tratá-los, resultando então em impactos ambientais, como por exemplo, a eutrofização. Entretanto, é possível extrair todo o potencial energético embutido nesses resíduos por meio de tratamento anaeróbio, que ocorre em biodigestores. Durante o processo de tratamento são produzidos dois produtos: o biogás e o biofertilizante, que utilizado corretamente, é um rico produto para adubação de áreas agrícolas, que pode trazer ganhos de eficiência na produção agrícola e econômica. Contudo, pela co-digestão é possível misturar diversos tipos de biomassas. Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial de produção de biogás da planta aquática flutuante: espécie *Salvinia* em co-digestão com efluente de uma bovinocultura leiteira. Foram analisados sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), e o potencial metanogênico bioquímico (PMB). Foram testadas amostras do efluente bovino, macrófita pura, e mais quatro misturas definidas pelo teor de ST, variando em 6, 7, 8 e 9 (%). Os resultados evidenciaram produção de biogás e metano para amostra de efluente bovino foi de 298 e 174 ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ ), respectivamente, já a mistura 1 foi a que apresentou maior produção de biogás e metano, com 286 e 197 ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ ).

**Palavras-chave:** metano, plantas aquáticas, potencial energético.

## BIOGAS PRODUCTION FROM DAIRY CATTLE CULTURE RESIDUES BY MEANS OF CO-DIGESTION WITH MACROPHITES OF THE SPECIES SALVINIA

**ABSTRACT:** As a result of the urgent need to meet two of the world's main demands, which are food and energy, the way forward may be simpler than one might imagine. A certain fact in food production is the generation of waste. In many cases there is no concern to treat them, resulting in environmental impacts, such as eutrophication. However, it is possible to extract all the energetic potential embedded in these residues through anaerobic treatment, which occurs in biodigesters. During the treatment process two products are produced: biogas and biofertilizer, which is used correctly, is a rich product for fertilization of agricultural areas, which can bring efficiency gains in agricultural and economic production. However, by co-digestion it is possible to mix several types of biomass. The objective of this work was to evaluate the biogas production potential of the floating aquatic plant: *Salvinia* species in co-digestion with effluent from dairy cattle. Total (ST), volatile (SV) and fixed (SF) solids and biochemical methanogenic potential (PMB) were analyzed. Samples of bovine effluent, pure macrophyte, and four other mixtures defined by ST content, ranging from 6, 7, 8 and 9 (%) were tested. The results showed that biogas and methane production for the bovine effluent sample was 298 and 174 ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ ), respectively, and the mixture 1 was the one with the highest biogas and methane production, with 286 and 197 ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ ).

**Keywords:** methane, aquatic plants, energy potential.

### INTRODUÇÃO

A demanda mundial por alimentos está cada vez maior e não diferente disso, a demanda por energia também segue a mesma situação, no entanto, a produção de alimentos pode trazer novas fontes de geração de energia.

Em razão do aumento da demanda de alimentos, principalmente daquelas atividades relacionadas à produção de leite, houve várias transformações visando o aumento da produtividade. Estas mudanças ocorreram conseqüentemente com a adoção de técnicas de melhoramento das condições de nutrição e genética dos animais, e, sobretudo na adoção

de sistemas intensivos de produção que resultam cada vez mais em áreas de confinamentos menores, mas com elevado número de animais (MACHADO, *et al.*, 2009).

Em sistemas de confinamento de bovinos leiteiros, o volume de dejetos produzidos diariamente é significativo. Por sua vez, são ricos em matéria orgânica e agentes patogênicos, dessa forma, seu manejo inadequado pode acarretar em impactos ambientais (AMARAL *et al.*, 2004), além de desconforto e perigo à saúde (BUENO, 2010). No entanto, se há a possibilidade de se utilizar os resíduos dessas atividades para a geração de energia, o potencial energético existente é enorme.

De acordo com Bueno (2010), uma alternativa eficiente para o tratamento desses resíduos é a biodigestão anaeróbia que ocorre em biodigestores. Além do tratamento do resíduo há o aproveitamento do biogás, que é produzido no biodigestor, uma vez que se trata de um combustível rico em metano e com alto poder calorífico, e que pode ser utilizado na geração de energia térmica, elétrica e veicular, e do biofertilizante na aplicação de áreas cultiváveis. Os usos desses produtos acarretam ganhos econômicos, ambientais e sociais (LINS, MITO e FERNANDES, 2015).

Quando não há o tratamento eficiente desses resíduos, que são lançados em corpos hídricos pode ocorrer o fenômeno de eutrofização, que é caracterizado pelo alto teor de nutrientes (nitrogênio e fósforo). De acordo com Thomann e Mueller (1987), a eutrofização é o crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, a níveis tais que sejam consideradas como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo hídrico. A sua multiplicação destas plantas aquáticas pode trazer prejuízos ambientais e comerciais, como por exemplo, dificultar a navegação de barcos e na geração de energia em hidrelétricas. Essas plantas aquáticas podem ser denominadas de macrófitas aquáticas e são consideradas um tipo de biomassa vegetal.

No entanto, Cui e Cheng (2014), apresentam algumas vantagens em relação às plantas aquáticas: possuem um potencial enorme para produção de energias alternativas, como etanol, butanol e principalmente o biogás, a absorção de elevadas taxas de nutrientes e o alto rendimento de biomassa. E concluem que, a adição desta biomassa poderia melhorar substancialmente a produção de biogás em aproximadamente 44%.

Diante disso e considerando a elevada quantidade de macrófitas existentes nos rios e lagos da região oeste do Paraná, o número de propriedades rurais com atividade de bovinocultura leiteira, e o objetivo de se agregar valor a essa planta aquática na produção de biogás, foram realizados ensaios laboratoriais a fim de avaliar o potencial metanogênico bioquímico (PMB) dessa biomassa vegetal, por meio da co-digestão com efluente da bovinocultura leiteira. A co-digestão pode promover a potencialização da produção de biogás por meio da digestão anaeróbia e ainda propiciar o cultivo da biomassa vegetal a ser utilizada como co-substrato no biofertilizante residual gerado no biodigestor (LYERLY, 2004).

Assim sendo, este trabalho tem o objetivo de avaliar o potencial de produção de biogás e metano de amostras puras e da mistura em co-digestão de bovinocultura leiteira com macrófitas da espécie *Salvinia*, que foram coletadas em uma propriedade rural no município de Marechal Cândido Rondon, oeste do Paraná.

## MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados no laboratório do Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás (CIBiogás-ER), localizado em Foz do Iguaçu-PR. As amostras de biomassa vegetal – macrófita aquática flutuante da espécie *Salvinia* foram coletadas em uma lagoa. A biomassa animal – efluente de bovinocultura leiteira foi coletada no confinamento bovino leiteiro, de uma propriedade rural no município de Marechal Cândido Rondon-PR. A propriedade possui uma produção diária 0,6 m<sup>3</sup> de dejetos bovinos.

Logo após a coleta, as macrófitas foram submetidas a uma rápida lavagem para remover os sólidos grosseiros de suas raízes e folhas. Depois de limpas, foram acondicionadas em um recipiente para secagem ao sol e por fim, trituradas. A escolha por secar as macrófitas, antes da sua utilização foi para evitar a introdução de água dentro do biodigestor, pois poderia corroborar com a diluição das biomassas pelo excesso de água no sistema. Além do mais, a área para estocagem das amostras secas é menor do que a necessária para as amostras úmidas e também pela facilidade na trituração. Já o efluente bovino foi coletado na caixa de homogeneização, o qual já estava diluído com água. Normalmente, este efluente é encaminhado para um biodigestor instalado na propriedade.



No laboratório foram realizados ensaios físico-químicos para determinação dos sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) das amostras coletadas, além do ensaio de PMB.

Para realização do ensaio de PMB é necessário o uso de inóculo, que é um lodo rico em micro organismos. O inóculo utilizado foi preparado laboratório, a partir da mistura de porções iguais (v/v) de efluentes de suínos e bovinos, acondicionado em reator de material inoxidável, com agitação constante e temperatura controlada na faixa de  $(37,0 \pm 2,0)$  °C. O inóculo recebeu alimentação diária balanceada, na proporção de 0,5g de SV para cada litro de inóculo.

No ensaio de PMB, realizado conforme as normas técnicas VDI 4630 (2006) e DIN 38414 (1985), amostras e o inóculo foram medidos e incubados em frascos digestores de vidro (250 ml), acoplados a tubos graduados de 500 ml, denominados eudiômetros, com divisões de escala de 1 ml. A massa das amostras foi calculada e medida com base nos SV, na proporção de 1:3 (massa: inóculo). O padrão positivo utilizado foi a celulose microcristalina Sigma-Aldrich® e o padrão negativo o inóculo puro. O teste de fermentação foi realizado em triplicata, no regime de batelada e com temperatura controlada na faixa de  $(37,0 \pm 2,0)$  °C.

Com base nos resultados dos ensaios físico-químicos, foram preparados mais quatro amostras, denominadas de mistura 1, mistura 2, mistura 3 e mistura 4, para o ensaio de PMB. O objetivo dessas misturas foi adicionar uma quantidade de efluente de bovinocultura junto à macrófitas (co-digestão). As misturas se deram em função da alteração da massa utilizada de cada amostra (efluente bovino + macrófita) resultando na percentagem final de ST. Foram incubadas as seguintes amostras: macrófita seca, efluente bovino, mistura 1 (6% ST), mistura 2 (7% ST), mistura 3 (8% ST) e mistura 4 (9% ST).

O volume de biogás gerado durante o período de fermentação foi mensurado na escala graduada dos eudiômetros e foi normalizado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Para medir a composição do biogás utilizou-se o analisador portátil de gases marca Dräger®, modelo X-am 7000. Os resultados foram expressos em litros normalizados por kg de sólidos voláteis ( $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio de PMB teve duração de 30 dias. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que a produção de biogás do efluente bovino foi de  $298 L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$  e metano de  $174 L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ . Dentre as misturas, a que apresentou maior potencial, tanto de biogás como de metano, foi a mistura 1, com  $286 L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$  e  $197 L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ , respectivamente. Porém, sua produção foi inferior em quase 4% da produção do dejetos bovino. No entanto, Buss (2015), que também realizou ensaios de PMB com amostras de dejetos bovino, mas com amostras de macrófitas aquáticas das espécies *Wolffia brasiliensis* e *Lemna minuta*, encontrou resultados superiores, para a amostra de *W. brasiliensis*, conforme visualizado na Figura 1.

Já para Triscari *et al.*, (2009), que também utilizaram plantas aquáticas secas, em 5 diferentes tipos de concentração (0,5 a 2,0) %, obtiveram aumento considerável na produção de metano e biogás.

No entanto, para uma completa avaliação do potencial de produção de biogás, analisou-se a produção de biogás e metano em litros por quilograma de massa fresca, ou seja, quantos litros que será produzido a cada quilograma de dejetos na propriedade, em relação à quantidade de SV. Sendo assim, diferente do encontrado quando avaliado somente a produção de biogás, em  $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ , a maior produção foi para a amostra mistura 3, com aproximadamente 12,8 litros. As outras misturas também produziram uma quantidade maior de biogás do que a amostra de dejetos bovino sem a adição da biomassa, que foi de 11,4 litros.

Portanto, como a produção de dejetos na propriedade é de aproximadamente 0,6 m<sup>3</sup>/dia e a densidade do dejetos bovino é de aproximadamente, 1 kg L, conforme Blanco *et al.* (2013), a estimativa de produção diária de biogás da mistura 3 foi de 7,7 m<sup>3</sup>. Para a amostra de dejetos bovino a produção estimada foi de 6,8 m<sup>3</sup>.

## CONCLUSÃO

Concluiu-se que, embasar-se somente nos resultados de biogás ou metano em  $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ , não é adequado, uma vez que a interpretação pode levar a conclusões divergentes.

Observou-se que houve produção de biogás de todas as misturas testadas, porém, em comparação com outras espécies de macrófitas, a produção foi menor.

Na estimativa da produção diária de biogás na propriedade, verificou-se uma diferença muito baixa entre as estimativas da produção diária do dejetos bovino com a mistura 3. E caso houvesse a possibilidade de se implantar a co-digestão com a espécie estudada, nessas características, não seria viável sua implantação quanto ao rendimento.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CIBiogás-ER pela disponibilização da estrutura do laboratório e principalmente à equipe técnica do laboratório pela dedicação nos trabalhos que são desenvolvidos.

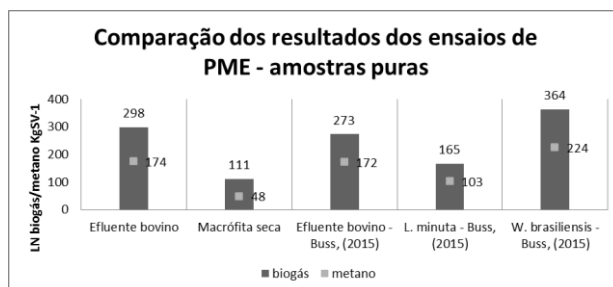
### REFERÊNCIAS

- AMARAL, C. M. C. do et al. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica.** Cienc. Rural, Santa Maria, v. 34, n. 6, Dez. 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782004000600035&Ing=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782004000600035&Ing=en&nrm=iso)>. Acesso em 30 Jun. 2016.
- BLANCO, M. F. de J.; ZENATTI, D. C.; FEIDEN, A.; WEBER, R.; TIETZ, C. M.; GIACOBBO, G. **Produção de biogás a partir de dejetos da bovinocultura de leite e cama de aviário.** Disponível em: <<http://e-revista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/download/9609/7060>>. Acesso em 19 jan. 2017.
- BUENO, R. F. Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino. **Holos Environment**, v. 10, n. 1, p. 111-125, 2010.
- BUSS, V. M. **Macrófitas aquáticas flutuantes: avaliação e indicativo do seu potencial bioenergético.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em Ciência e Biotecnologia, Universidade do Oeste de Santa Catarina, Campus Videira – UNOESC, 2015.
- CUI, W., CHENG, J. J. (2015), **Growing duckweed for biofuel production: a review.** Plant Biology, 17: 16–23. Disponível em: <<http://10.1111/plb.12216>>. Acesso em: 13 jun. 2016.
- LINS, L. P.; MITO, J. Y. L.; FERNANDES, D. M. **Composição Média do biogás de diferentes tipos de biomassa.** <[http://www.sbera.org.br/4sigera/files/4.28\\_JessicaYukiLimaMito.pdf](http://www.sbera.org.br/4sigera/files/4.28_JessicaYukiLimaMito.pdf)>. Acesso em 14 jun. 2016.
- LYERLY, C. N. **Swine Wastewater Treatment in an Integrated System of Anaerobic Digestion and Duckweed Nutrient Removal: Pilot Study.** Thesis of Masters in Science Biological and Agricultural Engineering, submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University. Raleigh, p. 104, 2004.
- MACHADO, C. R. et al. **Produção de biogás utilizando dejetos de bovinos leiteiros com diferentes tempos de armazenamento com exposição ao ar.** Disponível em: <<http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/t105.pdf>>. Acesso em 10 jun. 2016.
- THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A. **Principles of surface water quality modeling and control.** Person. 1ª edition. 1987.
- TRISCARI, P.; HENDERSON, S.; REINHOLD, D. Anaerobic digestion of dairy manure combined with duckweed (Lemnaceae). In: **2009 ASABE Annual International Meeting, Reno, Nevada, USA, Paper.** 2009.
- VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. Vergärung organischer stoffe – substratcharakterisierung, probenahme – stoffdatenerhebung, gärversuche. German. 2006.

**Tabela 1.** Produção de biogás e metano das amostras analisadas.

Amostra	Produção de biogás	Produção de metano
	$L_N \text{ kg sv}^{-1}$	$L_N \text{ kg sv}^{-1}$
Efluente bovino	298	174
Macrófita	111	48
Amostra 1 – 6%	286	197
Amostra 2 – 7%	250	178
Amostra 3 – 8%	234	162
Amostra 4 – 9%	203	143

<sup>1</sup>Considerando a produção de efluente bovino de 0,6 m³/dia.



**Figura 1.** Comparação dos resultados da produção de biogás das amostras analisadas.

## SINGLE-CELL OIL INDUCTION BY COLD SHOCK IN CYANOBACTERIAL CULTURES

Maroneze, M. M.<sup>1</sup>; Siqueira, S. F.<sup>1</sup>; Deprá, M. C.<sup>1</sup>; Zepka, L. Q.<sup>1</sup>; Queiroz, M. I.<sup>2</sup>; Jacob-Lopes, E.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

<sup>2</sup>School of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, Brazil,

\*jacoblopes@pq.cnpq.br

**ABSTRACT:** The aim of this work was to evaluate the single-cell oils induction by *Aphanothece microscopica Nægeli* using dairy processing wastewater as culture medium. The study focused on the optimization of cultivation temperature, in the cold shock application to induce lipids biosynthesis and in the analysis of the fatty acids. The results indicate that temperatures of 20 °C improved the performance of system, reaching biomass productivities of 160.25 mg/L.h in parallel to oil productivities of 20.27 mg/L.h. Additionally, the cold shocks of 0 °C were the most efficient in increasing the intracellular lipid content, which reached 28.4% in dry weight. The modulation of temperature indicates to be a key condition for improving the prospects of efficient single-cell oils production.

**Keywords:** temperature stress, lipid, microalgae, dairy wastewater, *Aphanothece microscopica Nægeli*

### INTRODUCTION

Increasing global demands for food and biofuels, depletion of fossil resources and climate change are the major reasons to search for alternative and sustainable renewable biofuels to meet the growing demand for transportation fuels. Microalgae oils are promising alternatives to oilseeds sources commonly used, due to the unique characteristics of the algae, such as feasibility of growing on non-arable lands, tolerance to diverse environments, fast proliferation and high oil accumulation (Breuer et al., 2015). Besides this, microalgae are able to grow in wastewater, making it economically feasible while contributing to wastes management (Maroneze et al., 2014).

Particularly, cyanobacteria are more potential than eukaryotic microalgae for use as biocatalyst in algae-based process, since that these microorganisms are robust, have simple nutritional requirements, and can use up to three metabolic pathways to obtain energy, i.e. photosynthesis, respiration, and nitrogen fixation (Queiroz et al., 2011). During their long evolutionary history, cyanobacteria have undergone several structural and functional modifications responsible for their versatile physiology and wide ecological tolerance. Their abilities to tolerate high temperature, UV radiation, desiccation, water and saline stresses contribute to their competitive success in a wide range of environments (Herrero et al., 2001).

On the other hand, according to Griffiths and Harrison (2009) cyanobacteria generally have lower lipid content in dry biomass (5-13%) compared to eukaryotic microalgae (13-31%). However, several studies report the possibility to induce the synthesis of single-cell oils (Queiroz et al., 2011; Breuer et al., 2015). This can occur by three possible strategies, the genetic engineering approaches, the transcription factor engineering approaches and the biochemical engineering approaches. The biochemical engineering strategy is the most mature and most widely employed among the three at present. This approach is based on applying physiological stresses such as light stress, temperature stress, nutrient stress, and salt stress, where the oil levels can reach up to 50% of dry biomass. Temperature is a physical stress that can be optimized in order to maximize lipid synthesis. An inherited disadvantage of the physiological stress is associated with reduced cell division and as lipids are intracellular products, overall lipid productivity is directly affected for biomass productivity (Queiroz et al., 2011).

In this regard, the aim of this work is to evaluate the single-cell oils (SCO) induction by cyanobacteria using dairy processing wastewater as culture medium. The study focused on the optimization of cultivation temperature, in the cold shock application to induce lipids biosynthesis and in the analysis of the fatty acids composition.

## MATERIAL AND METHODS

**Microorganisms and culture media:** Axenic cultures of *Aphanothece microscopica Nágeli* (rsman92) were originally isolated from the patos lagoon estuary, from the state of Rio Grande do Sul, Brazil (32°01' s - 52°05' w). Stock cultures were propagated and maintained in synthetic BG11 medium (rippka et al., 1979). The incubation conditions used were 25 °C, photon flux density of 30  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , and a photoperiod of 12 h.

**Wastewater:** The wastewater used in the experiments was obtained from the dairy processing industry (Pelotas, RS, Brazil). The wastewater was collected from the discharge point of the equalization tank over a period of six months and characterized following the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1989). The results are shown in Table 1.

**Bioreactor configuration:** Measurements were made in a bubble column bioreactor. The system was built of borosilicate glass and had an external diameter of 10 cm and height of 100 cm, resulting in a height/diameter (h/D) ratio equal to 10 and a nominal working volume of 4.5 L. The dispersion system of reactor consisted of a 1.5 cm diameter air diffuser located in the center of the column. The airflow was monitored by flow meter (KI-Key Instruments, Trevose-PA, USA).

**Obtaining the kinetic data in experimental bioreactors:** The experiments were carried out in bioreactors operating in a batch mode, fed with 4.5 L of dairy processing wastewater. The experimental conditions were as follows: initial cell concentration of 200 mg/L, pH adjusted to 7.6, the isothermal reactor operating at temperatures of 10, 20 and 30 °C with absence of light and continuous aeration of 1 VVM (volume of air per volume of culture per minute).

To study the effects of cold shocks, an integrated sequential two-stage algae culture system was developed. The first stage was responsible for biomass production, which was cultivated at optimum temperature (previously defined) in order to obtain a high productivity of biomass, followed by a second bioreactor capable of inducing lipid biosynthesis, increasing the natural content present in the cell through cold shock of 0, 5 and 10 °C, for residences times of 8, 16, 24 and 32 h.

The experiments were performed twice, and in duplicate for each operational mode. Therefore, kinetic data refer to the mean value of four repetitions.

**Sampling and analytical methods:** Samples were collected at regular intervals of 2 h during the growth phase of the microorganism, and characterized the chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (N-TKN), ammonium ( $\text{NH}_4^{+1}$ ), total phosphorus ( $\text{P-PO}_4^{-3}$ ), and cellular concentration. Cell concentration was gravimetrically evaluated by filtering 10 mL of culture medium through a 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter (Millex FG®, Billerica-MA, USA), drying at 60 °C until constant weight. The COD, N-TKN,  $\text{NH}_4^{+1}$  and  $\text{P-PO}_4^{-3}$  analyses were performed according to Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

The lipid fraction was extracted from the biomass by the modified Bligh and Dyer (1959) method, using the ratio between methanol, chloroform and distilled water of 2:1:0.8 (v/v/v).

## RESULTS AND DISCUSSION

Temperature is one of the major factors controlling the multiplication of cyanobacteria and, consequently the substrate consumption efficiency, since these microorganisms do not have mechanisms to control its internal temperature (Tomaselli et al., 1988). In this sense, the Table 2 shows the growth parameters and the pollutant removal efficiency at different temperatures.

The temperature of 30 °C favored the biomass production, which showed the, highest maximum cell biomass (1045 mg/L), however, a high cell residence time (12 h) was required, which resulted in low values of maximum specific growth rate and biomass productivity of 0.25  $\text{h}^{-1}$  and 70.42 mg/L.h, respectively. With regard to experiments conducted at the temperature of 10 °C, the lowest value for specific growth rate (0.12  $\text{h}^{-1}$ ) and the highest value for the generation time (5.78 h) were observed, demonstrating that decrease in temperature directly affect cell growth. On the other hand, at 20 °C the microorganism reached a maximum cell biomass of 841 mg/L in a residence time of 4 hours, which showed

the highest maximum specific growth rate ( $0.36 \text{ h}^{-1}$ ) and biomass productivity ( $160.25 \text{ mg/L.h}$ ). Similarly as occurred with cell growth, the pollutant removal efficiency were greatly changed a function of temperature. The best performance was at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , where, the removal efficiency of COD, N-TKN,  $\text{NH}_4^{+1}$  and  $\text{P-PO}_4^{-3}$  was 95.3, 73.2, 100 and 100%, respectively. The substantial removal of nutrients evidenced in the process is a characteristic of the heterotrophic microalgal metabolism that simultaneously converts these pollutants in a single bioreactor, relieving the tertiary wastewater treatment (Maroneze et al., 2014).

The main interest in modifying the environmental conditions of the system is changing the biochemical composition of microalgal biomass. All these efforts aim to maximize the lipid productivity and reduce production costs, in order to enable the algal biotechnology for biofuel production. With this in mind, lipid composition and lipid productivity at different temperatures are presented in Table 3.

The lipid content obtained for different temperatures indicate that the highest lipid percentage (16.0%) occurs at the lowest temperature ( $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ), but, in terms of lipid productivity, the best performance ( $20.2 \text{ mg/L.h}$ ) was observed in a temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . At the same time, an inverse behavior occurs with the protein fraction (data not shown for brevity).

A general correlation is demonstrated between lipid productivity and biomass productivity. However, the lipid content does not correlate directly with lipid productivity, further indicating that lipid content alone is not a good indicator of suitability for bulk oil production. Thus, the lipid productivity is a critical variable for selection of the operational conditions in bioreactors for single-cell oil production (Griffiths and Harrison, 2009).

In order to realize the potential of microalgae biodiesel, there is a need for the development of a process that combines appropriate productivity biomass and lipid content (Queiroz et al., 2011). Thus, the results of this study showed that the lipid content at temperature of  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  has increased almost 50% compared to the lipid content at temperatures of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . In addition, lipid productivity at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  was 165% higher than temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  and 273.3% higher than cultivation at  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . A two stage culture with initial optimization of biomass and final optimization of lipid content may thus be the best strategy to improve the volumetric lipid yield. In this regard, Figure 1 shows the lipid content of experiments that were cultivated on a temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and subsequently subjected to cold shock of 0, 5 and  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The lipid induction through cold shock showed a significant increase in intracellular lipid content, which reached 28.4, 27.6 and 23.0% for shocks of 0, 5 and  $10^\circ\text{C}$  in 24 h. However, the highest impact of temperature shocks were increases in the lipid productivity, especially with shock temperature of  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , which resulted in an increase of 124.5% compared to the cultivation at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## CONCLUSION

Dairy processing wastewater seems a good culture medium to support the growth and single-cell oil production of *A. Năgeli*. The kinetics of the process and the wastewater treatment were significantly influenced by the growth temperature. The cultivation at temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  was the most appropriate condition for the process. Cold shocks were efficient in increasing the lipid productivity, which was increased up to 124.5% compared to the best cultivation without shock. The results indicate that the modulation of temperature shocks is an effective strategy to improve the single-cell oils production parameters and consequently contributes to increase the feasibility of microalgae biodiesel production.

## REFERENCES

- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16 ed. Washington: American Public Health Association/American Water Works Association, 1995.
- BLIGH, E. G.; DYER, J. W. A. Rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, ago. 1959.
- BREUER, G.; LAMERS, P. P.; JANSSEN, M.; WIJFFELS, R. H.; MARTENS, D. E. Opportunities to improve the areal oil productivity of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 294-302., jun. 2015.

GRIFFITHS, M. J.; HARRISON, S. T. L. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 21, n. 5, p. 493–507, jan. 2009.

HERRERO, A.; MURO-PASTOR, A. M.; FLORES, E. Nitrogen control in cyanobacteria. **Journal of Bacteriology**, Espanha, v. 183, n. 2, p. 411-425, jan. 2001.

MARONEZE, M. M.; MENEZES, C. R.; BARIN, J. S.; QUEIROZ, M. I., ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Treatment of cattle-slaughterhouse wastewater and the reuse of sludge for biodiesel production by microalgal heterotrophic bioreactors. **Scientia Agricola**, v. 71, n. 6, p. 521-524, nov./dez. 2014.

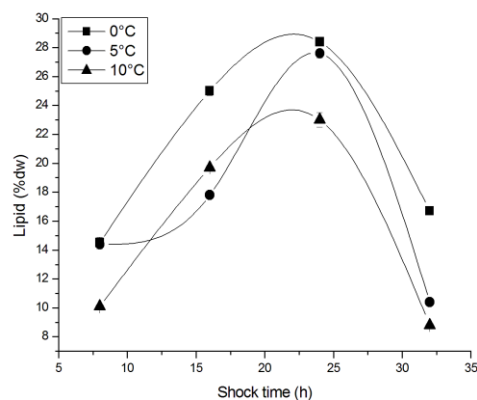
QUEIROZ, M. I.; HORNES, M. O.; SILVA-MANETTI, A. G.; JACOB-LOPES, E. Single-cell oil production by cyanobacterium *Aphanotece microscopica Nægeli* cultivated heterotrophically in fish processing wastewater. *Applied Energy*, Brasil v. 88, p. 3438-3443, out. 2011.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R.Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, França, v. 111, p. 1-61, mar. 1979.

TOMASELLI, L.; GIOVANNETTI, L.; SACCHI, A.; BOCHI, F. **Algal biotechnology**: Effects of temperature on growth and biochemical composition in *spirulina platensis strain M2*. London: Elsevier Science, 1988. 303-314 p.

**Table 1.** Composition of wastewater from the dairy processing industry

Parameter	Mean ± sd
pH	9.05±0.18
N-NTK	39.60±15.13
COD	2193.33±2193.3
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.9±2.36
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	10.06±3.09
Alkalinity	619.30±62.7
Oils and greases	3.75±0.64
Calcium	143.33±4.0
Hardness	40.65±8.9
TS	2725±645.88
SS	358.33±112.32
FS	1192.5±821.87
VS	1532.5±565.9



**Figure 1.** Lipids content in *aphanotece microscopica nægeli* at different temperature and time shock.

**Table 2.** Kinetic parameters for process in different temperatures

Parameter	Experimental conditions		
	10 °C	20 °C	30 °C
X <sub>max</sub> (mg/L)	355	841	1045
RT (h)	4	4	12
GT (h)	5.7	1.9	2.1
μ <sub>max</sub> (h <sup>-1</sup> )	0.12	0.36	0.25
Px (mg/L.h)	33.7	160.2	70.4
RE <sub>DQO</sub> (%)	72.6	95.3	94
RE <sub>N-NTK</sub> (%)	41	73.2	63.7
RE <sub>N-NH4+</sub> (%)	96.2	100	100
RE <sub>P-PO4-3</sub> (%)	59.2	100	100

X<sub>max</sub>: maximum cell biomass; TR: cellular residence time (h); generation time (h); μ<sub>max</sub>: maximum specific growth rate (h<sup>-1</sup>); Y<sub>X/S</sub>: substrate yield coefficient; P<sub>X</sub>: productively in biomass (mg/L.h).

**Table 3.** Lipid composition and lipid productivities at different temperature conditions

Parameter	Temperature		
	10 °C	20 °C	30 °C
Lipid content (%wt)	16.0±2.6	12.6±2.0	10.8±0.9
Lipid productivity (mg/L.h)	5.4±0.0	20.2±0.0	7.6±0.0

## POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA TÉRMOFÍLICA DE RFV E LE

Silveira, M. R. da R.<sup>\*1</sup>; Soares, H. M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Pesquisador da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC - Brasil.  
mirian.silveira@santarosa.ufsc.edu.br

**RESUMO:** O potencial de produção de biogás da monodigestão anaeróbia dos resíduos de frutas e verduras (RFV) e lodo primário de esgoto (LE) foram individualmente medidos, em escala de laboratório, sob condições termofílicas ( $55 \pm 1^\circ\text{C}$ ), por meio de lodo granular adaptado e obtiveram-se volumes de  $765 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  e  $472 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , respectivamente. Da mesma forma, misturas de diferentes composições de RFV e LE foram conduzidas a codigestão com uma carga orgânica total de  $5 \text{ g}_{\text{SV}}/\text{L}$ . Os percentuais de mistura que aparentemente demonstraram algum tipo de sinergismo positivo foram as composições 90% e 87,5% de LE que alcançaram, respectivamente, volumes em torno de  $535 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ ,  $546 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , correspondendo a um aumento de aproximadamente 7% em comparação a monodigestão percentual do LE.

**Palavras-chave:** lodo granular, energia renovável, resíduos.

## BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL OF THE THERMOPHYLIC ANAEROBIC CODING OF FVR AND SS

**ABSTRACT:** The biogas production potential of anaerobic monodigestion of fruit and vegetable residues (RFV) and primary sewage sludge (LE) were individually measured on laboratory scale under thermophilic conditions ( $55 \pm 1^\circ\text{C}$ ) by sludge adapted granules and volumes of  $765 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  and  $472 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , respectively, were obtained. Likewise, mixtures of different compositions of RFV and LE were conducted to co-digestion with a total organic load of  $5 \text{ g}_{\text{SV}}/\text{L}$ . The mixing percentages that apparently demonstrated some kind of positive synergism were the compositions 90% and 87.5% of LE that respectively reached volumes around  $535 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ ,  $546 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , corresponding to an increase of approximately 7% Compared to the percentage of the LE.

**Keywords:** granular sludge, renewable energy, waste.

### INTRODUÇÃO

A intensificação da produção de alimentos (frutas e verduras) e sua distribuição sem planejamento adequado podem ocasionar uma série de impactos ao meio ambiente através da geração de resíduos tornando-se um desafio a ser enfrentado pela sociedade. A concentração física de uma considerável parte da produção agrícola brasileira de frutas e hortaliças para a distribuição, comercialização e abastecimento da população ocorre nas Centrais de Abastecimento (CEASA) e feiras livres que constituem importantes focos geradores de resíduos sólidos orgânicos. Conforme divulgado no portal da CEASA/SC, no ano de 2015, foram comercializadas 344.995 toneladas de alimentos, sendo que uma parcela significativa deste volume é descartada como resíduos sólidos.

A digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos tem sido sugerida, por uma série de trabalhos, como método alternativo para recuperação de biogás, energia renovável e potencial para a geração de energia ou gás combustível. Torna-se uma opção aos combustíveis fósseis além de ser uma possibilidade para o tratamento de resíduos orgânicos diversos.

Nos últimos anos, com a finalidade de aumentar o desempenho dos digestores anaeróbios, tem-se sugerido a digestão simultânea de dois ou mais substratos sob condição anaeróbia, ou seja, a codigestão anaeróbia de resíduos. Ela surge como uma alternativa promissora a degradação anaeróbia de resíduos, sendo que a escolha do melhor co-substrato e a proporção ideal da mistura possibilitam: o equilíbrio de nutrientes e umidade, fornecimento de capacidade tampão, diluição de compostos inibitórios e/ou tóxicos, compartilhamento de equipamentos, conseqüentemente, otimizando o rendimento da produção de metano e aumentando a estabilidade do digerido. (Astals et al., 2013; Montañés et al. 2015; Sarker et al., 2014a; Yong et al., 2015; Zhang et al., 2015;)

Além disso, recentemente, a DA termofílica tem ganhado maior destaque, sendo que vários estudos têm indicado que a faixa de temperaturas termofílica é preferível para processos de digestão anaeróbia causados pelo seu desempenho superior a digestão mesofílica (Wang, et al., 2014). Dentre as suas vantagens pode-se citar, em comparação a faixa mesofílica, o aumento da taxa metabólica, menor tempo de inicialização devido ao aumento da velocidade

específica de crescimento, e aumento da velocidade de destruição de patógenos com alta produção de biogás. (Zhang et al., 2014)

Considerando os aspectos citados anteriormente, este trabalho busca avaliar o potencial para a geração de biogás da codigestão anaeróbia de resíduos sólidos de frutas e verduras em conjunto com lodos primários de esgoto sanitário sob condições termofílicas a partir de inóculo adaptado.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Inóculo:** O lodo granular utilizado como inóculo nos ensaios em batelada foi obtido a partir do reator UASB em larga escala, operado sob condições mesofílicas na temperatura de  $\approx 30^{\circ}\text{C}$ , da empresa Duas Rodas, de Jaraguá do Sul, Santa Catarina, Brasil. A adaptação para condições termofílicas foi conseguida pelo aumento gradual na temperatura a uma taxa média de  $0,9^{\circ}\text{C}\cdot\text{d}^{-1}$  até atingir  $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , conforme realizado anteriormente por Pap et al., 2015. Durante a realização dos ensaios, o reator com aproximadamente 14 litros de inóculo adaptado, em escala de laboratório, foi mantido num banho Maria a  $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , num pH em torno de 8,0. O volume constante do reator foi mantido pela operação diária de retirada de 1 litro de sobrenadante seguido da alimentação de igual volume de uma solução sintética de Acetato de Sódio, numa carga orgânica de  $0,5 \text{ g}_{\text{DQO}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ .

**Resíduos de Frutas e Verduras (RFV) e de Lodos de Esgoto Primários (LE):** Os RFV utilizados como co-substrato foram coletados manualmente e de forma aleatória a partir dos refugos segregados para fins de descarte da CEASA/SC, São José, Santa Catarina, Brasil. A amostra composta qualitativamente por: abacaxi, batata, berinjela, brócolis, caqui, cebola, limão, laranja, mamão, manga, melancia, melão, milho, ovos, pepino, pimenta calabresa, repolho, tomate, entre outros; foi conduzida ao laboratório e triturada em liquidificador doméstico para fins de redução do tamanho de partícula.

LE foi coletado a partir do tanque equalizador da Estação de Tratamento de Esgotos do bairro de Lagoa da Conceição, em Florianópolis.

Após homogeneização, ambos os substratos foram fracionados em garrafas PET de 500 mL e armazenados, separadamente, em freezer horizontal a temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  para evitar a sua degradação e assegurar a manutenção constante da composição das amostras ao longo dos ensaios.

**Métodos analíticos:** Foram analisados, em triplicata, os parâmetros de pH, Sólidos Totais, Voláteis e Fixos previamente a inoculação conforme o Standard Methods (1995).

**Determinação de Potencial de Produção de Biogás (PPB):** Os ensaios de determinação de PPB foram realizados em condições termofílicas, com base na metodologia prevista pela norma Europeia VDI 4630. O ensaio foi conduzido em uma única batelada utilizando o inóculo granular adaptado na degradação dos resíduos. Como reator, foram empregados frascos tipo penicilina de 250 mL, com volume de trabalho de 200 mL e headspace de 50 mL. Os frascos foram carregados com  $3,5 \text{ g}_{\text{SV}}$  de inóculo e  $1 \text{ g}_{\text{SV}}$  de substrato e avolumados até 200mL com água destilada. O pH foi ajustado em torno de 7,0 com HCl 1M. Todos os frascos foram purgados com nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) durante 5 minutos para manter condições anaeróbias apropriadas. Os frascos foram fechados firme-mente com septo de borracha e lacre de alumínio, conduzidos e mantidos, durante todo o período do ensaio, numa incubadora BOD na temperatura de  $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Foram realizadas nove avaliações em triplicatas somando 27 reatores, destas, uma triplicata de controle de inóculo (branco) constituído somente por inóculo e avolumado com água destilada, e uma triplicata de celulose microcristalina utilizada como padrão de referência para certificação da atividade do inóculo. Os ensaios com os resíduos foram realizados nas proporções de RFV ao LE de: 100,0:00; 00:100,0; 87,5:12,5; 50,0:50,0; 15,0:85,0; 12,5:87,5 e 10,0:90,0. Todos os reatores foram agitados manualmente uma vez por dia para proporcionar um melhor contato entre substrato e inóculo, sendo a produção de biogás medida diariamente, com o auxílio de uma seringa de vidro esmerilhada, durante o período do ensaio de digestão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados são referentes aos ensaios do PPB e conforme orientação da norma VDI 4630, cada substrato foi avaliado em triplicata, portanto, os gráficos abaixo, representam a média das leituras obtidas em cada repetição. Sendo que a Produção Líquida Específica de Biogás (PLEB) acumulada, apresentada, representa a diferença entre as produções de biogás no ensaio a partir do (s) substrato (s) e do inóculo ou lodo de semeadura.

Na Figura 01 podemos observar as curvas de PLEB correspondentes aos substratos avaliados na monodigestão anaeróbia proporcionada pelo inóculo granular sob condições termofílicas ( $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) dos RFV, LE, celulose microcristalina (padrão) e do próprio inóculo. O



volume de biogás formado é expresso em unidades de mililitros normal por grama de sólidos voláteis alimentado ( $\text{mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ ).

Conclui-se que o ensaio pode ser validado uma vez que obteve-se um volume de biogás produzido a partir do padrão de celulose microcristalina, substrato utilizado como referência pela elevada biodegradabilidade, de  $716 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , correspondendo a 95% de sua degradação total ( $740$  a  $750 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ ), conforme preconiza a norma VDI 4630. Segundo a curva apresentada a degradação da celulose microcristalina apresentou uma fase lag de aproximadamente três dias, que pode ser atribuída ao tempo utilizado pelos micro-organismos para o desenvolvimento das enzimas necessárias à hidrólise do material celulósico. Possivelmente devido ao fato de que o inóculo em questão não estava adaptado a esse tipo de material, uma vez que sua alimentação restringiu-se a solução sintética de acetato. Embora o experimento tenha sido conduzido por aproximadamente 27 dias, percebe-se, ainda, que a produção máxima de biogás ocorreu por volta de aproximadamente 13 dias de digestão.

Para o potencial de geração de biogás obtido pelo ensaio de monodigestão dos RFV percebe-se que a mesma ocorre em duas fases, sendo que a curva se assemelha a degraus de escadas, podendo esta ser atribuída a uma decomposição de duas fases, chamada diauxia. Neste caso, a fase linear inicial de aproximadamente dois dias, pode ser referente a degradação dos compostos mais simples presentes nos RFV, tais como açúcares, uma etapa mais lenta, possivelmente alusiva a etapa de hidrólise do material lignocelulósico seguida de um aumento acentuado na produção de biogás acumulado, atingindo o potencial máximo de biogás por volta de 13 dias de experimento somando  $765 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ .

De acordo com o trabalho realizado por Neitzel (2015), que obteve um potencial de  $689 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  sob condições mesofílicas para o mesmo resíduo, em função do ligeiro aumento de volume encontrado, demonstra a efetividade de processos de Digestão Anaeróbia Termofílica como alternativa para o tratamento dos RFV gerados nas Centrais de Abastecimento.

Degradação retardada é observada na curva referente ao LE que pode ser atribuída a uma ligeira inibição em virtude de possíveis compostos tóxicos ou mesmo pela dificuldade na degradação dos compostos. Nota-se que o potencial máximo de biogás acumulado,  $472 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , só é obtido próximo ao encerramento do ensaio por volta de 24 dias após a inoculação. Assim sendo, conforme Neitzel, o volume encontrado apresenta coerência com o resultado de estudos semelhantes.

Complementarmente é importante ressaltar que o potencial de geração de biogás a partir do inóculo foi de apenas  $74 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  atribuída ao consumo da matéria orgânica remanescente do próprio inóculo ou da respiração endógena. Evidenciando desempenho satisfatório da metodologia aplicada para a redução da produção de gás de fundo a partir do inóculo aumentando a precisão dos resultados obtidos com os resíduos de interesse.

A figura 02, exibida abaixo, apresenta as curvas do PPB com Inóculo Granular para a codigestão Anaeróbia de RFV e LE nas proporções apresentadas anteriormente. Conforme pode-se observar as curvas que correspondem a elevada proporção de LE (90,0%, 87,5% e 85,0%) em relação aos RFV exibem o mesmo comportamento retardado do perfil da curva de monodigestão do LE, com um pequeno incremento no volume de biogás gerado, sendo que atinge a produção máxima, em torno de  $535 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ ,  $546 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  e  $522 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , respectivamente, por volta do tempo 17 dias.

Já as proporções de 50% e 12,5% de LE, com conteúdo maior de RFV apresentam o mesmo comportamento de diauxia e assemelham-se mais ao perfil da curva da monodigestão dos RFV com duas fases de degradação. Ambas as proporções acumularam a produção máxima de biogás no tempo de 14 dias, de  $631 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$  e  $699 \text{ mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ , respectivamente, para as proporções de 50% e 12,5%.

Por meio dos cálculos e análise dos volumes esperados considerando a monodigestão percentual de cada resíduo conclui-se que, exceto a composição de LE de 12,5%, todas as demais foram ligeiramente favorecidas pela codigestão com RFV. O aumento no volume observado nas proporções de 85% e 50% em LE ficaram em torno de 1 e 2%, dentro da margem de erro experimental, sendo impossível afirmar que houve qualquer tipo de sinergismo a partir da codigestão dos resíduos. Já para as frações de 87,5% e 90,0%, obteve-se um incremento de aproximadamente 7% no volume de biogás, possivelmente resultado de algum tipo de sinergismo em relação ao incremento nutricional proporcionado pela pequena fração de RFV.

## CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o potencial para a geração de biogás de resíduos sólidos de frutas e verduras sob condições termofílicas ( $55 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e sua utilização no processo de codigestão anaeróbia em conjunto com lodos primários por meio de inóculo granular adaptado.

De antemão, os resultados confirmam a elevada biodegradabilidade dos RFV sugerindo o seu potencial para utilização nos processos de geração de biogás. Ainda, conforme os ensaios de codigestão anaeróbia termofílica evidencia-se um ligeiro e possível sinergismo nutricional positivo quando codigerido com elevadas concentrações de LE.

À vista disso, sugere-se que a Codigestão Anaeróbia de LE com RFV seja uma alternativa ao gerenciamento facilitado de resíduos combinados, inserindo os RFV em instalações que já realizam a monodigestão de LE, proporcionando economia ao processo e aumentando a produção de biogás.

Ao mesmo tempo, destaca-se ainda a capacidade do lodo granular mesofílico na rápida reestruturação da comunidade microbiana que ocorre em resposta a elevação de temperatura sendo que a comunidade termofílica passa a existir, sem adição de inóculo e logo alcança boa atividade, conforme observado no resultado do ensaio com o padrão de referência celulose microcristalina.

Contudo, propõe-se que outros estudos sejam realizados a fim de confirmar e/ou melhorar os rendimentos encontrados a partir da codigestão anaeróbia termofílica dos resíduos analisados, bem como da viabilidade de utilização da mesma, considerando suas vantagens e limitações. Embora sugira-se que a codigestão termofílica, seja conduzida em instalações que apresentem liberação ou perda de energia térmica que possa ser aproveitada para manutenção da temperatura do processo.

### AGRADECIMENTOS

À empresa Duas Rodas pelo fornecimento do lodo granular para utilização como inóculo.

### REFERÊNCIAS

- ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVO, V.; MATA-ALVAREZ, J., 2013. Thermophilic co-digestion of pigmanure and crude glycerol: Process performance and digestate stability. **Journal of Biotechnology**. 166, 97-104.
- MONTAÑÉS, R.; SOLERA, R.; PÉREZ, M., 2015. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of temperature. **Bioresource Technology**. 180, 177-184.
- PAP, B.; GYÖRKEI, Á.; BOBOESCU, I. Z.; NAGY, I. K.; BÍRÓ, T.; KONDOROSI, É.; MARÓTI, G., 2015. Temperature-dependent transformation of biogas-producing microbial communities points to the increased importance of hydrogenotrophic methanogenesis under thermophilic operation. **Bioresource Technology**. 177, 375-380.
- SARKER, S.; MØLLER, H. B., 2014a. Regulating feed ingand increasing methane yield from co-digestion of C5 molasses and cattle manure. **Energy Conversion and Management**. 84, 7-12.
- WANG, F.; HIDAKA, T.; SAKURAI, K.; TSUMORI, J., 2014. Anaerobic co-digestion of steam-treated Quercus serrata chips and sewage sludge under mesophilic and thermophilic conditions. **Bioresource Technology**. 166, 318-325.
- YONG, Z.; DONG, Y.; ZHANG, X.; TAN, T., 2015. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. **Renewable Energy**. 78, 527-530.
- ZHANG, T.; MAO, C.; ZHAI, N.; WANG, X.; YAN, G., 2015. Influence of initial pH on thermophilic anaerobic co-digestion of swine manure and maize stalk. **Waste Management**. 35, 119-126
- ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T., 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 38, 383-392.

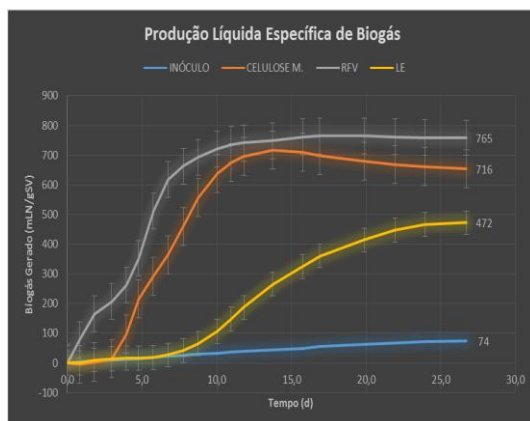


Figura 1. Curva de Potencial de Produção de Biogás – Monodigestão Anaeróbia de RFV e LE.

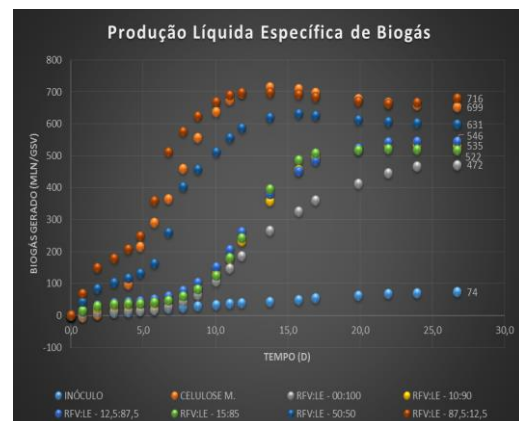


Figura 2. Curva de Potencial de Produção de Biogás – Codigestão Anaeróbia de RFV e LE.

## HIDRÓLISE DE BIOMASSA DE ALGA PARA A PRODUÇÃO FERMENTATIVA DE HIDROGÊNIO DE TERCEIRA GERAÇÃO

Rodrigues, E. L.\*<sup>1</sup>; Meleiro, L. P.; Furriel, R. P.; Reginatto, V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de filosofia ciências e letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP – Brasil, emelin.rodrigues@usp.br

**RESUMO:** Atualmente devido a busca de combustíveis a partir de fontes renováveis, o interesse na utilização de biomassas para sua produção vem crescendo. Neste trabalho foi utilizada a biomassa da alga *Kappaphycus alvarezii* como substrato para a produção de H<sub>2</sub>, esta é composta por aproximadamente 50% de polissacarídeos. Para tornar os carboidratos da alga disponíveis para os microrganismos produtores de H<sub>2</sub> foram realizados ensaios de hidrólise pela via hidrotérmica. Suspensões de 10 g/L foram submetidas as seguintes condições: 121°C por 6 horas, retirando-se amostras periódicas. O tempo do ensaio hidrotérmico que apresentou maiores concentrações de açúcares redutores totais (ART) em 4 h foi submetido à subsequente hidrólise enzimática, com Celluclast a 60 U/g de biomassa de alga. Este ensaio resultou em 43 % de rendimento de extração de ART. Este hidrolisado foi utilizado na produção de H<sub>2</sub> pelo *Clostridium beijerinckii*, obtendo-se 12 mmol H<sub>2</sub>/L.

**Palavras-chave:** *Kappaphycus alvarezii*, hidrólise, biohidrogênio de terceira geração, biomassa.

### ALGAL BIOMASS HYDROLYSIS FOR THIRD-GENERATION FERMENTATIVE HYDROGEN PRODUCTION

**ABSTRACT:** Nowadays, due to the search for fuels from renewable sources, is growing the interest in the use of biomass for its production. In this work, the biomass of the algae *Kappaphycus alvarezii* was used as substrate for the production of H<sub>2</sub>, which is composed of approximately 50% of polysaccharides. To make the algae carbohydrates available to the H<sub>2</sub>-producing microorganisms, hydrothermal hydrolysis assays were performed. Suspensions of 10 g / l were subjected to the following conditions: 121 ° C for 6 hours, collecting periodically samples. The hydrothermal test that presented higher concentrations of total reducing sugars (ART) at 4 h wa submitted to the subsequent enzymatic hydrolysis, with celluclast 30 u / g algal biomass. This assay resulted in 43% yield of ART extraction. This hydrolyzate was used in H<sub>2</sub> production by *Clostridium beijerinckii*, yielding 12 mmol H<sub>2</sub>/L.

**Key words:** *Kappaphycus alvarezii*, hydrolysis, third generation biohydrogen, biomass.

### INTRODUÇÃO

Recentemente o conceito de sustentabilidade está cada vez mais inserido no cotidiano da população mundial. Uma das maiores questões a ser resolvida e que preocupa ambientalistas é a utilização de combustíveis fósseis, que além de não serem derivados de fontes renováveis de energia, emitem gases que potencializam o efeito estufa e geram o aquecimento do planeta (ZHU et al., 2015).

Para vencer este problema, nos últimos anos houve um aumento no número de pesquisas sobre fontes renováveis de energia, como por exemplo o biodiesel e o bioetanol (YU et al., 2015; ZHUANG et al., 2015). Entretanto, a combustão destes biocombustíveis mencionados também gera CO<sub>2</sub>. Uma alternativa a estes combustíveis é a utilização do H<sub>2</sub>, pois a combustão desta molécula produz apenas água e esta tem um alto potencial energético, cerca de 142 kJ.g<sup>-1</sup>.

O hidrogênio pode ser obtido de diferentes maneiras por vias termoquímicas e biológicas. A produção de H<sub>2</sub> pela via biológica é promissora do ponto de vista sustentável e econômico, já que é feita em temperatura e pressão ambiente e pode utilizar como fonte de carbono matérias-primas renováveis, incluindo resíduos e biomassas ricas em carboidratos (LUO et al., 2009; XIA et al., 2015). Recentemente a biomassa de algas tem sido considerada como substrato na produção de biocombustíveis, incluindo o biohidrogênio, sendo estes denominados de biocombustíveis de terceira geração (MAHDY; BALLESTEROS; GONZALEZ-FERNANDEZ, 2015; PASSOS et al., 2015). A utilização de biomassa de algas em processos fermentativos para a obtenção de combustíveis, apresenta

várias vantagens: 1) a biomassa possui elevado teor de carboidratos, 2) as algas apresentam baixo ou inexistente teor de lignina em sua estrutura, 3) não competem com a produção de alimentos por áreas cultiváveis e seu crescimento independe de fertilizantes, 4) além disso contribuem com a absorção do CO<sub>2</sub> da atmosfera (PATEL et al., 2015).

Neste trabalho utilizou-se a macroalga *K. alvarezii* que é uma alga vermelha constituída por cerca de 50 % de carboidratos, que se encontram na forma de polissacarídeos heterogêneos denominados carragenanas, compostos principalmente de D-galactose e 3,6-anidro-D-galactose sulfatadas e ligadas por ligações  $\beta$ -1,4- e  $\alpha$ -1,3 (YUN et al., 2015). Para que os carboidratos, constituintes da biomassa da alga, estejam disponíveis para os microrganismos fermentadores é necessário que se realize tratamentos para romper as ligações destes polissacarídeos, liberando unidades menores, possíveis de serem fermentadas.

Diferentes métodos podem ser aplicados à biomassa para disponibilizar oligo ou monossacarídeos, estes métodos podem ser químicos, físicos, biológicos ou uma combinação deles. Neste estudo foram utilizadas a hidrólise hidrotérmica e a hidrólise enzimática da biomassa da *K. alvarezii*. Na hidrólise hidrotérmica utiliza-se água, na forma líquida ou de vapor, a altas temperaturas e pressão para romper as ligações que formam os polissacarídeos em moléculas menores. Este método apresenta a vantagem de não necessitar de etapas de neutralização comparado a métodos que utilizam ácidos ou bases, por outro lado para atingir altas temperaturas o processo demanda uma alta quantidade de energia (RABELO, 2010). Já na hidrólise enzimática, enzimas são responsáveis por romper as ligações específicas entre os monômeros presentes na estrutura da biomassa de alga. Este método apresenta como benefícios as condições amenas de operação e a especificidade das enzimas que geram baixa quantidade de subprodutos indesejados.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de *K. alvarezii* foram cedidas pelo instituto de pesca de Ubatuba, no estado de São Paulo, secas de maneira natural. Uma alíquota de aproximadamente 25 g da massa total da alga seca e foi lavada 5 vezes com água deionizada para retirar impurezas. Esta amostra foi seca em estufa a 50 °C durante 24 horas e em seguida foi triturada e peneirada para a padronização da biomassa da alga para os testes de hidrólise.

As hidrólises hidrotérmicas foram realizadas em Erlenmeyers de 125mL contendo suspensões com 10 g/L de alga. Os Erlenmeyers foram tampados e levados para a autoclave a 121°C durante um período de 6 horas, para a realização do tratamento hidrotérmico, retirando-se amostras periodicamente. Após cada período de tempo as amostras foram filtradas e realizou-se a determinação da concentração de açúcares redutores totais (ART) pelo método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e a caracterização química do hidrolisado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Para a realização de hidrólise enzimática 0,5 g da macroalga *K. alvarezii* foram adicionados a 50 mL de tampão citrato 0,1 mol/L, pH 4,8 ao qual foi adicionado 30 U/g de enzima Celluclast® (cedida pela empresa Novozymes, São José dos Pinhais, PR), ou seja 60 U/g de biomassa de alga. A enzima foi adicionada após a estabilização da temperatura em 50 °C em banho termostático, mantida ao longo do ensaio. Amostras de 1 ml foram retiradas periodicamente dos ensaios de hidrólise enzimática para a quantificação de ART e caracterização do hidrolisado por CLAE. Repetiu-se o procedimento substituindo-se a enzima Celluclast® pela enzima  $\beta$ -glucosidase e também combinando ambas as enzimas, sempre adicionando quantidade suficiente da enzima para obter 60 U/g de alga.

A hidrólise combinada por via hidrotérmica e via enzimática foi realizada em Erlenmeyers contendo suspensões de 10 g/L de alga. Os Erlenmeyers foram tampados e levados para a autoclave a 121°C durante um período de 6 horas, após este período retirou-se e filtrou-se em filtro de 0,22  $\mu$ m cerca de 3 ml de amostra para a determinação da concentração de ART. Em seguida foram adicionados 60 U de enzima Celluclast® e 60 U de enzima  $\beta$ -glucosidase por grama de alga, na suspensão que foi mantida a 50 °C em banho-maria a 50 °C. Amostras de 3 mL foram retiradas para a determinação de ART e caracterização por CLAE nos tempos 30, 90, 180 e 270 minutos.

O hidrolisado obtido por via combinada foi utilizado como substrato nos ensaios de fermentação que foram realizados em frasco de penicilina de 50 mL, contendo 15 mililitros do hidrolisado, inoculado com *Clostridium beijerinckii* Br21. Após inoculação, borbulhou-se gás argônio nos frascos que foram lacrados e mantidos a 35 °C por um período de 72 h. A composição do gás do *head-space* foi analisado por cromatografia a gás. O ensaio foi

realizado em duplicata. Amostras do meio de cultura no início e no fim dos ensaios de fermentação foram retiradas para a determinação de ART e pH.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as concentrações de ART em função do tempo de hidrólise hidrotérmica. Considerando a concentração da suspensão da alga (10 g/L), a máxima concentração teórica possível de ART (marcado em vermelho) seria 5 g/L, tendo em vista o conteúdo de carboidratos totais da alga de 51,33 %, determinado por Dalbello, 2016. Foi possível observar que houve um aumento da concentração de ART até o período de 5 horas de tratamento hidrotérmico, quando a concentração começa a se estabilizar. As figuras 2a b e c representam as concentrações de ART para as hidrólises enzimáticas, quando a enzima Celluclast®, a enzima de  $\beta$ -glucosidase e a mistura das enzimas foram utilizadas sobre a suspensão de alga. Como pode ser observado nas Figuras 2, a enzima Celluclast® apresentou o maior rendimento em termos de solubilização de ART, cerca de 35 % em 8 horas de hidrólise (2 a). Pelo fato da biomassa de algas conter ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, as celulases têm grande potencial para atuarem na sua hidrólise, embora os principais monômeros das carragenanas sejam a galactose e não a glicose. As celulases são classificadas em endoglucanases, exoglucanases e  $\beta$ -glucosidases.

As endoglucanases atuam no interior das cadeias de polissacarídeos liberando polímeros menores os chamados oligossacarídeos. As exoglucanases atuam nas extremidades das cadeias de polissacarídeos liberando oligossacarídeos de cadeia curta e dissacarídeos e as  $\beta$ -glucosidases são responsáveis por romper as ligações dos dissacarídeos, liberando duas moléculas de glicose. Neste estudo foram utilizadas as enzimas Celluclast®, cuja atividade predominante é de endoglucanase. Além disso, foi utilizada uma  $\beta$ -glucosidase recombinante (SOUZA et al., 2014).

A  $\beta$ -glucosidase, quando adicionada isoladamente promoveu a solubilização de apenas 4% em ART neste mesmo período de tempo (2 b). Os valores obtidos no ensaio com a  $\beta$ -glucosidase foram extremamente baixos, provavelmente devido à baixa presença de dissacarídeos (seu substrato) no meio reacional. Quando as enzimas foram adicionadas em conjunto (Celluclast®+  $\beta$ -glucosidase), observa-se que o rendimento da hidrólise da biomassa aumentou muito pouco em relação a adição da Celluclast® isoladamente (2 c). Isto indica que os produtos da reação da Celluclast® não serviram como substrato para a  $\beta$ -glucosidase. Na Figura 2 estão representados os valores de ART para a hidrólise combinada por via hidrotérmica e enzimática. Comparando-se os dois métodos de hidrólise, a hidrotérmica com a enzimática, o máximo valor de rendimento, 37,04 % em 8 horas foi obtido pela hidrólise enzimática figura 2 c, quase o dobro do obtido pela hidrólise hidrotérmica que foi 19,07 % num tempo de 6 horas figura 4. Ao se combinar os dois métodos de hidrólise, o enzimático e o hidrotérmico obteve-se um rendimento de 43 % em 10 horas e meia, 6 horas de tratamento hidrotérmico e 4 horas e meia de tratamento enzimático.

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações de HMF e ácido acético, compostos inibidores de fermentação, nos diferentes tempos do tratamento hidrotérmico. É possível observar que a concentração de HMF cresce ao longo do tempo, enquanto o ácido acético aparece apenas nos tempos de 4 e 5 horas e não aparece no tempo de 6 o que pode ser resultado de uma possível degradação.

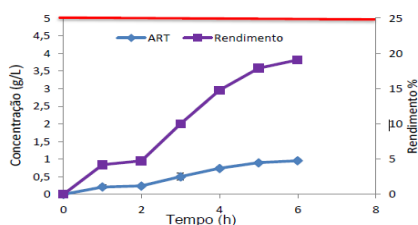
Nos ensaios de fermentação após 48 h obteve-se 11,9 mmol/L de hidrogênio e houve um consumo de 1 grama de ART (5,5 mmol em equivalentes glicose), perfazendo um fator de conversão de 2 mmolH<sub>2</sub>/ mmol glicose equivante consumida). Quanto ao pH houve um leve decréscimo partindo de 5,21 na medida inicial para 4,73 ao final das 48 h.

## CONCLUSÃO

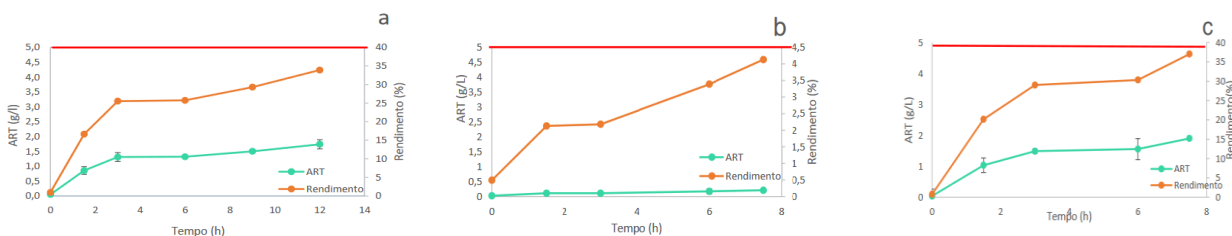
A partir dos valores obtidos é possível afirmar que os métodos de hidrólise realizados são eficazes para a sacarificação da macroalga *K.alvarezzi*. O método mais eficaz foi a hidrólise combinada via hidrotérmica e enzimática. O rendimento da hidrólise enzimática utilizando Celluclast® não foi significativamente alterado pela combinação das enzimas Celluclast® e  $\beta$  – glucosidase. Os experimentos foram bem-sucedidos, entretanto há a possibilidade de otimização, como a utilização de outras enzimas visando um aumento do rendimento em termos de solubilização de ART. A formação de HMF e ácido acético é mínima, o que torna o hidrolisado de Celluclast® um bom substrato para a produção de H<sub>2</sub> por fermentação.

## REFERÊNCIAS

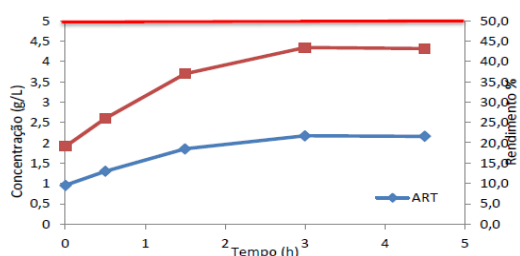
- LUO, S. et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: influence of temperature and??Steam on gasification performance. *International journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 5, p. 2191–2194, 2009.
- MAHDY, A.; BALLESTEROS, M.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C. Enzymatic pretreatment of chlorella vulgaris for biogas production: influence of urban wastewater as a sole nutrient source on macromolecular profile and biocatalyst efficiency. *Bioresource technology*, v. 199, p. 319–325, 2015.
- PASSOS, F. et al. Improving biogas production from microalgae by enzymatic pretreatment. *Bioresource technology*, v. 199, p. 347–351, 2015.
- PATEL, B. et al. A review on hydrothermal pre-treatment technologies and environmental profiles of algal biomass processing. *Bioresource technology*, v. 199, P. 288–299, 2015.
- RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. P.447, 2010.
- YU, Q. et al. Liquid hot water pretreatment of energy grasses and its influence of Physico-chemical changes on enzymatic digestibility. *Bioresource technology*, v. 199, P. 265–270, 2015.
- YUN, E. J. et al. Pretreatment and saccharification of red macroalgae to produce fermentable sugars. *Bioresource technology*, v. 199, p. 311–318, 2015.
- ZHU, Z. et al. Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. *Bioresource technology*, v. 199, p. 220–227, 2015.



**Figura 1.** Concentração de açúcares redutores totais (ART) em diferentes tempos de hidrólise a 120 °C. O rendimento refere-se ao máximo teórico de 5,12 g/L de ART.



**Figura 2.** Concentrações de ART em função do tempo, obtidas durante as hidrólises enzimáticas. a) Celluclast 60 U/g de alga; b)  $\beta$ -glucosidase 60 U/g de alga; e c) Celluclast +  $\beta$ -glucosidase (60 U de cada enzima/g de alga).



**Figura 3.** Concentrações de ART em função do tempo, obtidas durante a hidrólise combinada via hidrotérmica e enzimática.

**Tabela 1.** Concentrações de HMF e de ácido acético em diferentes tempos de hidrólise hidrotérmica.

Tempo (h)	HMF (mg/l)	Ácido Acético (g/l)
1	0,1	-
2	0,5	-
3	1,1	-
4	1,9	0,0229
5	2,3	0,2713
6	7,6	-

## BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES EMPREGANDO LODO DE AVÍCOLA COMO INÓCULO

Oliveira, B. P.<sup>1</sup>; Martins, G.<sup>1</sup>; Oliveira, L. H. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós Graduação em Energia - Universidade Federal do ABC, SP - Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Federal do ABC, SP - Brasil  
eng.bruna@outlook.com

**RESUMO:** Em decorrência da necessidade de realização de tratamento e destinação final adequados de resíduos sólidos urbanos, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias. No Brasil, a principal forma de destino final é a disposição em aterros sanitários. No presente trabalho realizou-se ensaios laboratoriais de digestão anaeróbia de resíduos alimentares do restaurante universitário da Universidade Federal do ABC utilizando como inóculo lodo de uma estação de tratamento anaeróbio de avícola em diferentes proporções (70, 80 e 90%) com vistas à melhor compreensão do processo e otimização da produção de metano (CH<sub>4</sub>). Os ensaios foram realizados em batelada, em reatores de 500 ml, todos realizados em triplicata, além de se realizar também o monitoramento da produção de metano do inóculo sem mistura com substrato. O monitoramento da produção de metano foi realizado de forma automática pelo AMPTSII. De um modo geral, concluiu-se que quantidades menores de substrato em relação ao inóculo, que no caso foi 10% de substrato e 90% de inóculo, foram processadas de forma mais eficiente, destacando-se o fato de que nessa proporção, em 10 dias já havia emitido 85% do volume total de CH<sub>4</sub> monitorado.

**Palavras-chave:** biogas, metano, resíduos sólidos, batelada.

## ANAEROBIC BIODIGESTION OF FOOD WASTE EMPLOYING POULTRY SLUDGE AS INOCULUM

**ABSTRACT:** In face of the need for appropriate treatment and final disposal of solid urban waste, the development of new technologies is necessary. In Brazil, the main form of final destination of the municipal solid waste is in landfills. The present work has carried out laboratory tests of anaerobic digestion of food waste of the restaurant in Federal University of ABC mixed with the poultry sludge in different proportions (70,80 and 90%) for better understanding of the process and optimization of methane production (CH<sub>4</sub>). The test were performed in batch reactors of 500 ml, all triplicate, as well as monitoring the methane production of the Inoculum. Monitoring of methane production was performed automatically by the AMPTSII. Results showed that the smallest proportion of subtract to inoculum (10% of substrate and 90% of inoculum) were processed more efficiently, it is remarkable that in 10 days 85% of the total volume of CH<sub>4</sub> monitored had been released.

**Keywords:** biogas, methane, solid waste, batch.

### INTRODUÇÃO

A digestão de resíduos sólidos orgânicos em reatores é um tratamento biológico que apresenta como principais subprodutos o biogás, que tem um conteúdo energético e um digestato final que pode ser utilizado como composto orgânico, ambos com valor comercial e ambiental.

Embora esta tecnologia já seja empregada em grande escala em diversos países, no Brasil ainda é incipiente, quando se trata da aplicação para resíduos sólidos urbanos e encontra-se em desenvolvimento por meio de estudos em escala de bancada e piloto. A realização de experimentos laboratoriais em bancada são parte do processo de desenvolvimento uma vez que seus resultados são úteis para subsidiar tecnicamente futuras aplicações.

O presente trabalho teve como objetivo realizar ensaios laboratoriais de digestão anaeróbia de resíduos alimentares do restaurante universitário da Universidade Federal do ABC empregando como inóculo lodo de um reator UASB de avícola, a avícola Dacar, localizada no município de Tietê – SP, em diferentes proporções, com vistas à melhor compreensão do processo e otimização da geração de metano (CH<sub>4</sub>). Com o objetivo de facilitar a hidrólise dos

materiais submeteu-se o substrato a um tratamento aeróbio prévio, ao processo de digestão anaeróbia (DA).

## MATERIAL E MÉTODOS

O substrato foi composto por resíduos sólidos alimentares do restaurante proveniente do preparo e das sobras dos pratos. O resíduo de preparo dos alimentos continha predominantemente resíduos de couve e cascas de batata doce e nas sobras das refeições predominantemente arroz feijão, carnes gordurosas e cascas de mexerica.

Primeiramente, os resíduos foram coletados e triturados em um liquidificador industrial. Realizou-se a diluição dos resíduos das sobras de refeições com água destilada para um teor de sólidos em torno de 15%, próximo ao teor de sólidos dos resíduos do preparo. Foi então realizada a mistura dos dois resíduos em mesma proporção em massa. A mesma foi então submetida a agitação mecânica por 4 dias em condições aeróbias em um agitador mecânico a 340 rpm e após este período realizou-se o ajuste do pH para neutro com soda 3M.

O inóculo foi aclimatado em banho-maria por 8 dias, a temperatura de 35°C e sem alimentação, em frascos âmbar ou protegidos da luz com papel alumínio e com sistema de selo hidráulico.

Foram realizadas as misturas de substrato com inóculo em reatores de 500 mL com preenchimento de 60% da sua capacidade, sendo S\_I (10%) com 10% de substrato e 90% de inóculo, S\_I (20%) com 20% de substrato e 80% de inóculo e S\_I (30%) com 30% de substrato e 70% de inóculo, todos em triplicata e também foram monitorados reatores de controle, em triplicata, apenas com o Inóculo.

As amostras submetidas à biodigestão foram caracterizadas no início e no encerramento do período de monitoramento da produção de CH<sub>4</sub> pela realização de análises de pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), carbono (C) e nitrogênio (N).

O pH foi medido nas misturas de inóculo e substrato antes do preenchimento dos reatores e ao final em cada reator. As medições foram realizadas utilizando o pHmetro da marca DIGIMED, modelo DM - 22, considerando o método 4500-H+ *pH Value do Standard Methods* (APHA, 2005).

As análises de sólidos foram realizadas conforme metodologia apresentada no *Standard Methods 2005* (APHA, 2005), sendo o 2540 B *Total Solid Dried at 103-105°C*, o 2540 G *Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples* e 2540 E *Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C* e os métodos apresentados no Métodos físico-químicos para análise de alimentos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

As análises para a determinação da relação C/N foram realizadas em triplicata, apenas no início, via CNHS, Analisador Elementar Flash EA 1112 (*Thermo Scientific*).

Após a composição dos experimentos realizou-se a configuração do *Automatic Methane Potential Test System* (AMPTS II) a temperatura de 35°C e rotação ininterrupta de 60 rpm.

A mistura "S\_I (10%)" foi monitorada por 47 dias, a "S\_I (20%)" por 53 dias e a "S\_I (30%)", "I" e "S" por 93 dias, períodos em que, ao final, a detecção de CH<sub>4</sub> da triplicata se mostrou com pouca variação, sinalizando estabilização.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O C analisado foi o carbono total, no entanto, em testes preliminares de carbono total, carbono orgânico e inorgânico via analisador de carbono Shimadzu TOC-L, módulo SSM 5000a verificou-se que a quantidade de carbono inorgânico era insignificante, desta forma considerou-se que TC ≈ TOC. No caso do nitrogênio, o resultado de N é referente ao total (NT) em todas as suas formas (amoniacal, orgânico, nitrito e nitrato). O N frequentemente empregado para a realização da relação C/N em DA é o Kjeldahl, composto de N<sub>amoniacal</sub> e N<sub>orgânico</sub>, porém, considerando que os resíduos analisados foram alimentares e que a presença de nitrato e nitrito se daria apenas pela adição de conservantes e que, estes se presentes em altas concentrações são maléficos à saúde, presume-se que as quantidades de nitrito e nitrato possivelmente presentes são insignificantes. Dessa forma considerou-se que NT ≈ NKT. Na Tabela 1 é apresentado os resultados de C e N das amostras no início do experimento. A relação C/N é um fator relevante para que os organismos possam sintetizar proteínas e, segundo Sgorlon (2011) e diversos autores, há uma proporção apropriada entre o carbono e o nitrogênio, para que os microrganismos na DA sejam capazes de consumir todo o carbono presente, sendo entre 20-30/1. Como é possível observar na Tabela 1 esta relação no inóculo e misturas apresentava-se muito abaixo da faixa considerada



ideal, evidenciando uma grande quantidade de N presente. Em relação ao inóculo, o mesmo é proveniente de um reator de tratamento de efluentes em uma avícola, podendo também conter material proteico e no substrato foi constatado nas sobras das refeições a presença, em grande quantidade de carne, fato que possivelmente reflete na baixa relação C/N. No entanto, como é possível observar na Tabela 1 e Gráfico 1, mesmo as amostras não se encontrando na faixa considerada adequada, todas as misturas geraram metano por um período. Para futuros trabalhos, explorar as diferentes proporções de C e N e seu impacto na geração de CH<sub>4</sub> pode trazer novas informações para parâmetros adequados à biodigestão de resíduos sólidos alimentares, uma vez que os parâmetros apresentados da literatura se referem em sua maioria à aplicação em efluentes líquidos.

O pH do inóculo e das misturas, no início e ao final do período de monitoramento se apresentou na faixa considerada adequada para a atividade das arqueas metanogênicas que, de acordo com Chernicharo (2007) se encontra entre 6,6 e 7,4, sendo possível também se obter estabilidade entre 6,0 e 8,0.

Em relação aos sólidos, observa-se na Tabela 2 que os ST foram reduzidos após o período de biodigestão em todas as composições. Como esperado, praticamente não ocorreu variação de SF. Em relação aos SV, no início do processo de biodigestão os teores de sólidos voláteis, representaram mais de 80% dos teores de sólidos nos três tipos de composições consideradas e observou-se a redução em todas as composições após o processo. A variação do teor de SV se justifica pela conversão do carbono presente a biogás (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Com a finalidade de avaliar as reduções de SV apenas do substrato, nos resultados da mistura após a digestão, realizou-se o desconto da redução dos SV que seria referente ao inóculo. O desconto foi realizado sobre a variação de SV da mistura na qual retirou-se a parcela proporcional da variação de SV do inóculo considerando a massa presente e a proporção de biogás produzido pelos reatores com inóculo ao fim do período de monitoramento de cada mistura. Na Tabela 2 observa-se os resultados do início, do encerramento e a redução percentual de SV do inóculo e dos substratos, estimado, nas misturas S\_I (10%), S\_I (20%) e S\_I (30%).

Ao se inserir diferentes proporções de substrato em meio ao inóculo, procurou-se analisar qual seria a resposta do sistema em termos de CH<sub>4</sub> gerado à medida que se fosse aumentado a quantidade de substrato presente. Comparou-se os resultados de produção específica em Nml CH<sub>4</sub> (gSV<sub>substrato</sub>)<sup>-1</sup> que pode ser observado no Gráfico 1

Observa-se no Gráfico 1 que nos primeiros 19 dias a produção de CH<sub>4</sub> em “S\_I (10%)” foi mais eficiente do que em “S\_I (20%)” com 550 Nml CH<sub>4</sub> (gSV<sub>substrato</sub>)<sup>-1</sup>. Uma possibilidade é o fato de que a proporção “S\_I (10%)” estivesse mais adequada à capacidade de metabolização dos microrganismos. Dessa forma, embora não tenha ocorrido comprometimento total de produção, com a duplicação da quantidade de substrato em “S\_I(20%)”, a eficiência de conversão foi depreciada. Neste mesmo período, a produção de CH<sub>4</sub> para a mistura “S\_I (30%)” estava estagnada, que pode ter sido causada pela quantidade excessiva e tipo de substrato comprometendo a produção de CH<sub>4</sub>. Aos 47 dias, momento em que a mistura “S\_I (10%)” foi retirada do sistema, observa-se uma maior taxa de produção de “S\_I (20%)” em relação a “S\_I (10%)”, 682 contra 595 Nml CH<sub>4</sub> (gSV<sub>substrato</sub>)<sup>-1</sup>. Neste momento, observa-se que a produção de CH<sub>4</sub> por S\_I (30%) estava sendo retomada. Ao final dos 93 dias, não estavam mais presentes no sistema “S\_I (10%)” e “S\_I (20%)”. A mistura “S\_I (30%)” não apresentava diferenças significativas na taxa de conversão e dessa forma foi encerrado o experimento com 93 dias de monitoramento para “S\_I (30%)” apresentando uma produção específica de 598 Nml CH<sub>4</sub> (gSV<sub>substrato</sub>)<sup>-1</sup>, número muito próximo à produção específica de “S\_I (10%)” aos 47 dias de monitoramento com 595 Nml CH<sub>4</sub> (gSV<sub>substrato</sub>)<sup>-1</sup>, ou seja, foi necessário o dobro de tempo para que “S\_I (30%)” atingisse a taxa de produção de “S\_I (10%)”, muito provavelmente, pela dificuldade do sistema em metabolizar o triplo da quantidade de substrato presente no meio.

## CONCLUSÃO

Quantificou-se a produção de CH<sub>4</sub> empregando diferentes proporções de substrato em relação ao inoculo, avaliando assim a capacidade de processamento da DA em relação à metabolização da carga orgânica pelos microrganismos. De um modo geral, conclui-se que quantidades menores, que no caso foi o S\_I (10%) contendo 10% de substrato e 90% de inóculo, foram processadas de forma mais eficiente. Destacando-se o fato de que em 10 dias já havia sido emitido 85% do volume total de CH<sub>4</sub> monitorado.

Em todas as misturas, mesmo fora da faixa considerada adequada para C/N ocorreu a geração de CH<sub>4</sub> e observou-se a redução de SV, praticamente na mesma proporção sendo de cerca de 90% para o substrato.

Os resíduos sólidos alimentares podem ser muito diversos e sua degradação de forma eficiente, além de uma adequada proporção, considerando experimentos em batelada e com o emprego de inóculo, é de grande importância que se realize experimentos semelhantes empregando inóculos, ou uma combinação deles, de diferentes origens para a verificação de possíveis ganhos quanto à velocidade de produção de CH<sub>4</sub>. Considerar uma possível aclimação do inóculo empregando resíduos desta natureza para sua alimentação periódica também pode vir a contribuir para que se tenha uma diversidade adaptada capaz de metabolizar os matérias de forma mais eficiente, produzindo um maior volume de CH<sub>4</sub> em menos tempo.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Federal do ABC, ao programa de Pesquisa e Desenvolvimento do Setor Elétrico regulamentado pela ANEEL e o apoio financeiro concedido pela Petrobras para o desenvolvimento dos trabalhos.

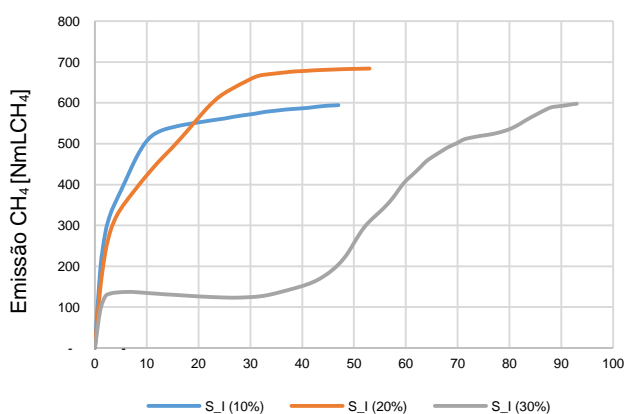
### REFERÊNCIAS

- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>a</sup> ed. Washington, DC: APHA / AWWA / WEF, 2005.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.5. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007. 380p.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** / coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea – São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1.020.
- SGORLON, J. G.; RIZK, M.C. BERGAMASCO; R. TAVARES, C. R. G. **Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas**. Acta Scientiarum. Technology. Maringá, v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011.

**Tabela 1.** Carbono e nitrogênio.

Amostra	Nitrogênio	Carbono	Relação C/N
	[%]	[%]	[adimensional]
I	7,99% ± 0,29	44,75% ± 1,49	5,6 ± 0,03
S_I (10%)	7,11% ± 0,06	47,47% ± 0,26	6,67 ± 0,09
S_I (20%)	6,58% ± 0,13	47,87% ± 0,43	7,28 ± 0,21
S_I (30%)	6,19% ± 0,18	48,36% ± 0,27	7,82 ± 0,18
S	4,47% ± 0,03	51,13% ± 0,35	11,45 ± 0,11

**Gráfico 1.** Emissão de CH<sub>4</sub> em 93 dias.



**Tabela 2.** Sólidos totais, fixos e voláteis.

Amostra	Início				Encerramento				Início x Final Redução SV [%]
	ST	SF	SV	SV/ST	ST	SF	SV	SV/ST	
	[gST kg <sub>amostra</sub> <sup>-1</sup> ]		[adimensional]		[gST kg <sub>amostra</sub> <sup>-1</sup> ]		[adimensional]		
I	48,32±1,09	8,26±0,20	40,06±0,94	0,83±0,003	37,34±2,92	7,74±0,63	29,60±2,32	0,61±0,05	26%
S_I (10%)	55,50±1,07	8,19±0,17	47,31±0,90	0,85±0,0007	38,20±0,58	8,31±0,20	29,89±0,44	0,54±0,008	89%
S_I (20%)	66,98±0,64	9,24±0,11	57,74±0,72	0,86±0,003	36,76±1,04	8,97±0,33	27,79±0,93	0,41±0,01	90%
S_I (30%)	73,56±3,76	7,30±3,49	66,27±1,45	0,90±0,04	35,03±1,41	10,59±5,42	24,44±5,45	0,33±0,07	90%

## USO DE MOSTO COMPOSTO POR RESÍDUOS DA BANANICULTURA NA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Santos, N. M. S.<sup>1</sup>; Uchôa, P. Z.<sup>1</sup>; Sellin, N.<sup>1</sup>; Marangoni, C.<sup>2</sup>, Souza, O.<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, SC - Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Blumenau, SC - Brasil  
ozair.souza@univille.br

**RESUMO:** O estado de Santa Catarina gera mais de 2,8 milhões de toneladas anuais de biomassa residual, a partir da colheita, comercialização e industrialização da banana, onde 85% desse total está concentrado no litoral norte do estado. O trabalho em questão avalia o aproveitamento energético dessa biomassa como substrato da fermentação alcoólica. Mosto composto desses resíduos foi inicialmente aquecido para aumento da concentração inicial de açúcares redutores (AR) até 200 g L<sup>-1</sup> e 150 g L<sup>-1</sup> e fermentado por *saccharomyces cerevisiae*. A fermentação foi conduzida a 30°C e ph inicial de 4,5 em frascos de Erlenmeyer com volume de trabalho 100 m L e 20% v v<sup>-1</sup> de inóculo. Devido à baixa velocidade de consumo de AR observada em AR = 200 g L<sup>-1</sup>, apenas para AR = 150 g L<sup>-1</sup> a fermentação foi conduzida até o seu final. A concentração de etanol no vinho fermentado (P) foi de 55 g L<sup>-1</sup>, com rendimento médio ( $Y_{P/AR}$ ) de 0,380±0,005 g g<sup>-1</sup> e produtividade volumétrica ( $Q_p$ ) de 0,28 ± 0,01 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Considerando o aproveitamento dessas biomassas residuais no estado catarinense (2,8x10<sup>6</sup> t, safra de 2014) foi possível estimar a produção anual de 33 milhões de litros de etanol combustível (95,5 ° INPG) com geração de 54,5 mil toneladas de “novos resíduos”, os quais precisam, ainda, ser caracterizados para correta destinação a fim de minimizar o seu impacto ambiental.

**Palavras-chave:** biocombustível, biomassa, fermentação alcoólica, etanol 2g, resíduos lignocelulósicos.

## USE OF FERMENTATION BROTH COMPOSED BY BANANICULTURE RESIDUES TO PRODUCE SECOND-GENERATION ETHANOL

**ABSTRACT:** The state of Santa Catarina generates more than 2.8 million tons of residual biomass annually from the harvest, commercialization and industrialization of banana, where 85% of this total is concentrated in the northern coast of the state. The work in question evaluates the energy utilization of this biomass as substrate of the alcoholic fermentation. Mosto composed of these residues was initially heated to increase the initial concentration of reducing sugars (AR) to 200 g L<sup>-1</sup> and 150 g L<sup>-1</sup> and fermented by *saccharomyces cerevisiae*. The fermentation was conducted at 30 ° C and initial pH of 4.5 in Erlenmeyer flasks with a working volume of 100 m L and 20% v v<sup>-1</sup> of inoculum. Due to the low AR consumption rate observed in AR = 200 g L<sup>-1</sup>, only for AR = 150 g L<sup>-1</sup> the fermentation was conducted until its end. The concentration of ethanol in the fermented wine (P) was 55 g L<sup>-1</sup>, with an average yield ( $Y_{P/AR}$ ) of 0.380 ± 0.005 gg<sup>-1</sup> and volumetric productivity ( $Q_p$ ) of 0.28 ± 0.01 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Considering the use of these residual biomasses in the state of Santa Catarina (2.8x10<sup>6</sup> t, 2014 harvest), it was possible to estimate the annual production of 33 million liters of fuel ethanol (95.5 ° INPG) with a generation of 54.5 thousand tons of " New waste ", which must also be characterized for the correct destination in order to minimize its environmental impact.

**Keywords:** biofuel, biomass, alcoholic fermentation, 2G ethanol, lignocellulosic residues.

### INTRODUÇÃO

No ano de 2015 o Brasil produziu aproximadamente 6,95 milhões de toneladas de banana, no estado de Santa Catarina foram produzidas 710 mil toneladas dos tipos Nanica e Nanicão, sendo que o Litoral Norte concentra 85% da produção (Epagri/Cepa, 2016).

Após cultura e industrialização da banana, para cada tonelada de fruta colhida são gerados, aproximadamente, quatro toneladas de resíduos vegetais; compostos basicamente

por pseudocaule (74%), folha (12%), casca (11%) e engaço (4%) (Souza et al., 2010). Além disto, há também as frutas consideradas pelo comércio impróprias para o consumo humano de onde, para cada tonelada de fruta comercializada, 460 kg são rejeitadas (Embrapa, 2006 apud Federizzi, 2008).

Devido à grande disponibilidade dessa biomassa vegetal no estado catarinense, busca-se alternativas para o seu reaproveitamento e valorização, além de contribuir com a redução do seu impacto ambiental ao permanecer no campo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso desses resíduos como substrato da fermentação alcoólica empregando mosto composto pela mesma proporção de massa úmida (1:2:7) com que cada uma das biomassas é gerada na colheita, comercialização e industrialização da fruta. Foi determinado o rendimento e produtividade do processo fermentativo e quantificados os novos resíduos sólidos gerados nas etapas de preparo do mosto e fermentação.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Preparo do mosto de fermentação:** o mosto foi composto pelos caldos de polpa de banana (Pol), cascas (Cas) e pseudocaule de bananeira (Pse). O casco Pol foi obtido a partir da trituração da polpa em meio aquoso na concentração de 500 g L<sup>-1</sup> de massa úmida (MU) de biomassa, equivalente a 149 g L<sup>-1</sup> de massa seca (MS), conforme Schulz (2010). Para o caldo Cas, a biomassa foi triturada em meio aquoso (400 g MU e 200 mL de água potável), aquecida em autoclave (120 °C por 15 min) para solubilização dos açúcares livres e filtrado, de acordo com Hopfner (2015). O preparo do caldo Pse foi obtido seguindo metodologias propostas por Souza (2010) e Gonçalves Filho (2011), modificada por Souza (2016). O pseudocaule foi cortado, prensado, desidratado (teor de umidade 10%) e moído até tamanho das partículas menores que 0,595 mm. O farelo resultante foi hidrolisado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% (120 °C/15 min) e sacarificado com enzimas Celulase NS50013 e Hemicelulase NS22002 da Novozymes® (45 °C, 24 h, pH 5,5). Após filtração, os caldos foram misturados formando o mosto de fermentação. Esse mosto composto foi submetido à evaporação aberta (pressão ambiente) a 70°C até obtenção de uma concentração de açúcares redutores (AR) da ordem de 200 g L<sup>-1</sup>. Após concentrado foram adicionados os nutrientes propostos por Souza *et al.* (2010): 3 g L<sup>-1</sup> extrato de levedura, 0,5 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 g L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,1 g L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 0,1 g L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado para 4,5 (uso de NaOH anidro) e esterilizado em autoclave a 120 °C e 1 atm, durante 15 min.

**Inóculo:** foi produzido conforme estabelecido por Hofner (2015). Cultura pura de *Saccharomyces cerevisiae*, isolada de fermento comercial foi previamente cultivada a 30 °C durante 24 h em placa de Petri contendo meio sólido sintético (20 g L<sup>-1</sup> de glicose, 3 g L<sup>-1</sup> extrato de levedura, 0,5 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 g L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,1 g L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 0,1 g L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, 15 g L<sup>-1</sup> de Ágar-Ágar), seguido da adição de 5 mL de água destilada por placa para suspensão das colônias formadas. Essa suspensão, aqui denominada de pré-inóculo, foi utilizada como cultura *start* (2 mL da cultura/100 mL de meio líquido) do inóculo propriamente dito, o qual foi obtido após 24 h de incubação em agitador orbital (30 °C, 120 min<sup>-1</sup>). O meio de cultivo do inóculo foi o mesmo do pré-inóculo, sem Ágar-Ágar.

**Fermentação:** foram realizados dois ensaios de fermentação (F200 com 200 g L<sup>-1</sup> de AR e F150 com 150 g L<sup>-1</sup>), todos em duplicata. Os frascos foram incubados em agitador orbital, com frequência de agitação de 120 min<sup>-1</sup>, 30 °C até término do consumo de AR (dAR/dt = 0). Durante os ensaios de fermentação, periodicamente foram retiradas amostras em triplicata, centrifugadas e os sobrenadantes congelados para posterior determinações de AR e etanol (P).

**Análises colorimétricas e cromatográficas:** para AR foi utilizado o método colorimétrico do ácido dinitrosalicílico (DNS) adaptado de Miller (1959), conforme Hopfner (2015). Os valores de P foram determinados por cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo Agilent, modelo 6890, acoplado com amostrador automático modelo 7683 e coluna da Hewlett-Packard HP-1 de comprimento 50 m e diâmetro externo de 0,32 mm. Como fase estacionária foi utilizado 100% dimetilpoli-siloxano.

**Novos resíduos:** foram coletados após as etapas de filtração dos caldos Cas e Pse. O caldo Pol não gerou resíduo. Os resíduos foram quantificados em termos de massa úmida

(MU) e de massa seca (MS). O teor de umidade (U) desses materiais foi determinado de acordo com a norma ASTM E871-82.

**Análise estatística:** os resultados das fermentações foram analisados pelo método ANOVA com teste de Tukey para  $p < 0,05$  empregando o programa computacional Origin 7.5.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme observa-se na Figura 1, o emprego de 200 g L<sup>-1</sup> de açúcares redutores conduziu à uma baixa velocidade de consumo de AR, indicando, a princípio, uma inibição do processo pela alta concentração de açúcar. Empregando menor AR (100 g L<sup>-1</sup>), proveniente apenas de pseudocaule de bananeira sacarificado, Souza (2016) observou o término do seu consumo após 20 h de fermentação.

Numa segunda fermentação (Figura 2), novo mosto composto contendo 150 g L<sup>-1</sup> foi fermentado e uma maior velocidade de consumo de AR pode ser observada até 50 h de fermentação. No final da fermentação ( $t_f = 196$  h) verificou-se a existência de açúcar residual ( $11,8 \pm 3,0$  g L<sup>-1</sup>) não fermentado. Essa quantidade de AR permaneceu inalterada até 312 h (13 dias) de fermentação (valores não mostrados na Figura 2). Isto pode ser explicado pela presença de açúcares redutores não fermentados por *S.cerevisiae* (Gírio *et al.*, 2010), principalmente a xilose proveniente da sacarificação do pseudocaule de bananeira (Souza, 2016).

O rendimento médio em etanol ( $Y_{P/AR} = 0,380 \pm 0,005$  g g<sup>-1</sup>) foi 20,8% menor do que o valor obtido por Schulz (2010) ao empregar apenas polpa de banana como substrato da fermentação alcoólica ( $Y_{P/AR} = 0,48$  g g<sup>-1</sup>) e 24% menor do valor alcançado por Hopfner (2015) com cascas de banana ( $Y_{P/AR} = 0,50$  g g<sup>-1</sup>). No entanto, foi 22,6% maior do que o valor conseguido por Gonçalves Filho (2011) ao utilizar somente o pseudocaule de bananeira sacarificado como substrato da fermentação. Isto demonstra o efeito inibitório dos contaminantes presentes no caldo Pse, corroborado por Souza (2016) que, ao destoxificar o caldo Pse com carvão ativo 1% seguido de fermentação por *S.cerevisiae*, obteve  $Y_{P/AR}$  médio (0,41 g g<sup>-1</sup>) superior ao aqui determinado.

A produtividade volumétrica em etanol ( $Q_P$ ) resultante da fermentação do mosto composto contendo 150 g L<sup>-1</sup> de AR (F150) foi de  $0,28 \pm 0,01$  g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Esse valor foi bem menor do que todos os valores obtidos por Schulz (2010) ( $Q_P = 3,75$  g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), Gonçalves Filho (2011) ( $Q_P = 0,90$  g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), Hopfner (2015) ( $Q_P = 1,31$  g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) e Souza (2016) ( $Q_P = 1,44$  g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Em todos esses estudos a concentração inicial de AR no mosto de fermentação foi menor do que aquela utilizada em F150.

Convém salientar que mesmo com o aumento de AR em F150, os teores dos demais nutrientes no mosto (extrato de levedura e sais inorgânicos), foi o mesmo daqueles utilizados por esses pesquisadores. O aumento desses teores, o uso da destoxificação do caldo Pse para reduzir a presença de inibidores da fermentação (Chandel *et al.*, 2011; Souza, 2016) e o aumento da concentração de microrganismos no inóculo (pé-de-cuba) são exemplos de alterações do processo de fermentação alcoólica que podem contribuir para o aumento de  $Q_P$ .

A quantidade de “novos resíduos” gerados após tratamento das biomassas para obtenção do mosto composto pelos caldos Pol, Cas e Pse pode ser observada na Tabela 1. A produção do caldo Pol não formou novos resíduos. O aproveitamento das cascas de banana para a fermentação possibilitou a redução de 94,8 % da biomassa residual úmida (MU) tratada e 92,9% em termos de biomassa seca (MS). Devido ao maior teor de umidade do pseudocaule de bananeira ( $U = 95,3\%$ ) (Souza, 2016) em comparação às cascas (88,6%) (SOUZA *et al.*, 2010), essa redução foi maior em relação à MU (98,2%) do que em MS (81,4%).

Tomando como base de cálculo a produção de etanol combustível com teor alcoólico 95,5 °INPM a 20 °C ( $P = 760,986$  g L<sup>-1</sup>) e o valor de P obtido em F150 (57 g L<sup>-1</sup>) é possível estimar a necessidade de 13,35 L do mosto composto para obter 1 L do produto. Conseqüentemente, para cada litro de álcool 95,5 °INPM, 77,06 kg (MU) de biomassa precisaria ser processada (59,31 kg de pseudocaule, 11,84 kg de cascas e 5,91 kg de polpa) e 1,65 kg (MU) de “novos resíduos” seriam gerados (1,04 kg do caldo de pseudocaule e 0,61 kg do caldo de cascas). Considerando a disponibilidade anual das biomassas utilizadas neste trabalho, geradas na safra catarinense da banana caturra de

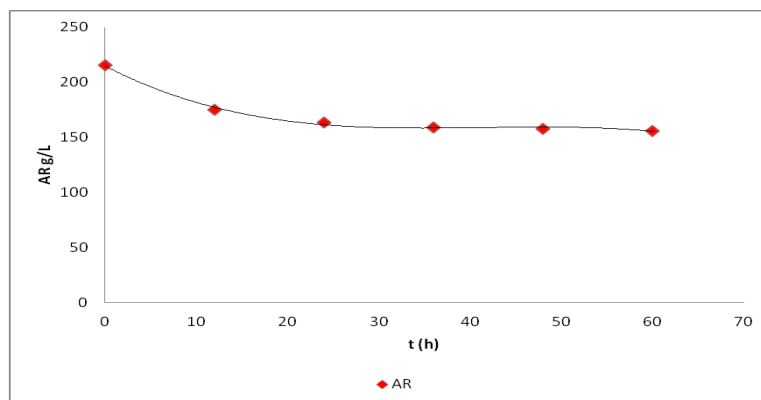
2014 (2,8 milhões de toneladas em MU:  $1,96 \times 10^6$  t de pseudocaule,  $0,56 \times 10^6$  t de cascas e  $0,28 \times 10^6$  t de polpa), a produção máxima anual de etanol combustível a partir do mosto composto seria da ordem de 33 milhões de litros, limitada pela quantidade de pseudocaule. A geração anual de “novos resíduos” seria de 54,5 mil toneladas, os quais precisam ser cuidadosamente caracterizados e corretamente destinados para minimizar o seu impacto ambiental. O uso dessa nova biomassa como fonte alternativa de energia na geração de gás metano está sendo avaliada pelo grupo de pesquisa da Univille onde este trabalho foi desenvolvido.

### CONCLUSÃO

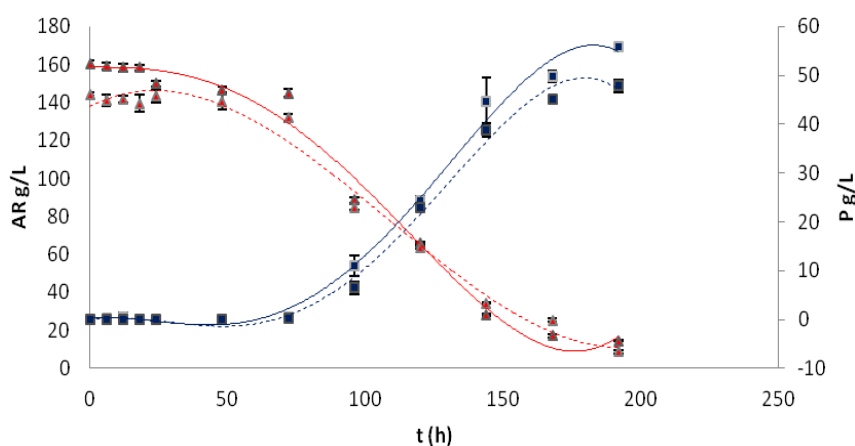
A utilização conjunta dos resíduos pseudocaule de bananeira, polpa e cascas de banana como substrato da fermentação alcoólica, na concentração inicial de açúcares redutores (AR) da ordem de  $150 \text{ g L}^{-1}$  propiciou rendimento médio em etanol de  $0,380 \text{ g g}^{-1}$  com produtividade volumétrica de  $Q_P$  de  $0,28 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). O valor de  $Q_P$  foi menor do que aqueles alcançados na produção de etanol a partir de cada uma dessas biomassas usadas de forma isolada, como único substrato, demonstrando assim, a necessidade de novos estudos para o seu incremento. O uso dos caldos desses resíduos compondo uma única mistura facilita as etapas de concentração do mosto para aumento de AR e proporciona maior controle do processo fermentativo devido a menor variação das características do meio fermentado.

### REFERÊNCIAS

- EMBRAPA. Plano Nacional de Agroenergia – 2006-2011. 2ª Ed, Brasília, 2006. [Acesso em: 16 mar. 2016]. Disponível em: <http://www.embrapa.br>.
- EPAGRI/CEPA – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/ Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. Síntese anual da agricultura de Santa Catarina 2014-2015. [Acesso em: 16 mar. 2016]. Disponível em: [http://docweb.epagri.sc.gov.br/website\\_cep/publicacoes/Sintese\\_2015.pdf](http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cep/publicacoes/Sintese_2015.pdf).
- GÍRIO, F. M., FONSECA, C., CARVALHEIRO F., DUARTE, L. C., MARQUES, S., BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuelethanol: A review. *Bioresource Technology*, vol. 101. p. 4775 – 4800, 2010.
- GONÇALVES FILHO, L. C. Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. Dissertação, 84p. Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.
- HOPFNER, S.A. Produção de etanol por diferentes espécies de micro-organismos a partir de mostos de cascas de banana (frescas ou sacarificadas) com diferentes concentrações de açúcares redutores. Dissertação, 103p. Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2015.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA). [Acesso em: 29 fev. 2016]. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/>.
- LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. In: LIMA, U. A. (Coord.). *Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, v. 3, p. 1-43, 2001.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 426- 428, 1959.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*, 5ª Edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1980.
- SCHULZ, M. A. Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: Polpa e Cascas de Banana. Dissertação, 101p. Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2010.
- SOUZA, E. L. Influência do pré-tratamento e da concentração de biomassa sobre a sacarificação do pseudocaule de bananeira e avaliação da destoxificação do caldo hidrolisado sobre a produção de etanol. Dissertação, 111p. Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2016.



**Figura 1.** Valores médios das concentrações de açúcares redutores (AR) com respectivos desvios padrões e perfil cinético do consumo de AR da fermentação de mosto composto por caldo de polpa e cascas de banana e por caldo hidrolisado de pseudocaule de bananeira por *S. cerevisiae*: Fermentação F200.



**Figura 2.** Valores médios das concentrações de açúcares redutores ( $\blacktriangle$ AR) e etanol ( $\blacksquare$ P) obtidos na fermentação em duplicata de mosto composto por caldo de polpa e cascas de banana e por caldo hidrolisado de pseudocaule de bananeira por *S. cerevisiae* (Fermentação F150) com respectivos desvios padrões e perfil cinético do consumo de AR e formação de P.

**Tabela 1.** Valores de massa úmida (MU) e massa seca (MS) de biomassa necessária para a obtenção de 1 L de mosto composto ( $AR = 150 \text{ g L}^{-1}$ ) e respectivas quantidades de novos resíduos gerados.

Biomassa	Quantidade (g)		Novos resíduos gerados (g)	
	MU	MS	MU	MS
Polpa da banana	442,47	132,29	0	0
Cascas de banana	887,12	101,13	46,0	7,2
Pseudocaule da bananeira	4.442,55	208,80	77,9	15,8
TOTAL ( $\text{g L}^{-1}$ de mosto produzido)	5.772,14	442,22	123,9	23,0



# Agroindústria





# ***Tecnologias de Tratamento de Resíduos***

## A CASCA DO COCO QUIMICAMENTE MODIFICADA UTILIZADA EM ESTUDO DE COLUNA DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE DUREZA

Pacífico, S. N.<sup>1</sup>; Fernandes Filho, F. E.<sup>1</sup>; Vieira, A. M.<sup>1</sup>; Silva, M. N. F.<sup>1</sup>; De Lima, D. R.<sup>2</sup>; Araújo, L. R. G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Ceará, Tauá, CE – Brasil

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE – Brasil, sara.pacifico@aluno.uece.br

**RESUMO:** A dureza, do ponto de vista industrial provoca incrustações em tubulações e caldeiras, e é definida como a soma de cátions polivalentes presentes na água e pode ser expressa em  $\text{CaCO}_3$ . Nesse aspecto um método bastante estudado para redução da dureza é a bioadsorção, que utiliza resíduos agrícolas como as cascas do coco, que são eficientes no processo de adsorção, possui baixo custo, abundância e são fontes renováveis. Estes resíduos quando destinadas em aterros sob condições anaeróbicas, provocam a emissão de metano, um dos mais importantes gases de efeito estufa. Este trabalho realizou um estudo de mecanismo de transferência de massa e de coluna de adsorção em leito fixo, utilizando a casca de coco tratada com solução de hidróxido de sódio. Os modelos aplicados para o estudo de coluna foram de Thomas e Yoon-Nelson, aplicando o método não linear a partir da função erro  $\chi^2$ .

**Palavras-chave:** coco, adsorção, coluna de leito fixo.

## THE SHELL OF THE CHEMICALLY MODIFIED COCONUT USED IN FIXED BED COLUMN STUDY FOR REMOVAL OF HARDNESS

**ABSTRACT:** Hardness from the industrial point of view causes fouling in pipes and boilers, and is defined as the sum of polyvalent cations present in water and can be expressed in  $\text{CaCO}_3$ . In this aspect a very studied method for reducing hardness is bioadsorption, which uses agricultural residues such as coconut shells, which are efficient in the adsorption process, have low cost, abundance and are renewable sources. These residues when destined in landfills under anaerobic conditions, cause the emission of methane, one of the most important gases of greenhouse effect. This work carried out a study of mass transfer mechanism and adsorption column in fixed bed, using coconut shell treated with sodium hydroxide solution. The models applied for the study of column were of Thomas and Yoon-Nelson, applying the nonlinear method from the error function  $\chi^2$ .

**Keywords:** coco, adsorption, fixed bed column.

### INTRODUÇÃO

A presença de íons de metais pesados nos efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias tem-se tornado um problema, quando adicionados aos solos podem ser lixiviados, contaminando, assim, o lençol freático e os corpos d'água ou acumulados neste ambiente (Leon *et al*, 2001). Neste contexto, diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir os impactos causados pelos metais pesados, entre eles o processo de adsorção por superfícies adsorventes (Tito *etal*, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluída para uma fase sólida, sendo um fenômeno de superfície e sendo assim quanto maior a superfície de contato mais favorável é o processo de adsorção (Ruthven, 1984).

O processo de adsorção em coluna apresenta vantagens que vão além da simplicidade de operação, pois apresenta alta eficiência de remoção e no fácil dimensionado a partir de um laboratório para uma aplicação industrial (Capiné, 2011).

A modificação do adsorbente tem como finalidade aumentar a capacidade de adsorção do material sem descartar os impactos causados pela modificação, é denominada Modificação Limpa, pois não causam danos significativos a estrutura do material (Sousa Neto, 2012).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde (*cocos nucifera*) e a região nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional (Ferreira Neto *et al*, 2002).

Atualmente têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis para as cascas de coco verde. Neste contexto, a utilização das cascas de coco verde como adsorbente para tratar efluentes contaminados é um campo de atuação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material (Sousa Neto, 2012).

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um adsorbente eficaz na remoção de íons metálicos de efluentes industriais empregando coluna de leito fixo. Agregando valor econômico a resíduos agroindústrias que são muitas vezes um problema para os agricultores.

## MATERIAL E MÉTODOS

A casca de coco verde (CC) foi adquirida da comunidade de Mutuca no interior do Município de Tauá-CE, inicialmente a casca passou por secagem de 24 horas à luz solar, foi cortada em pequenos pedaços, triturada e peneirada para separação da fração 60-100 mesh. Em seguida o material foi tratado com solução de NaOH em quantidades pré-definidas, a mistura foi aquecida a 70°C por 1h sob agitação contínua.

A casca de coco alcalina (CCAlc) obtida foi filtrada, lavado repetidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por uma noite, metodologia sugerida por Sousa Neto (2012). Para as análises foi utilizada uma solução sintética de 400 mg L<sup>-1</sup>, a coluna foi calibrada com vazão de 4ml min<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Parâmetros relacionados ao tempo:** A partir dos dados da Tabela 1, nota-se que tempo para o estabelecimento ( $t_x$ ) obteve os valores de 22, 28 e 42 minutos nas alturas de 4, 8 e 12 cm, respectivamente. Esse aumento também foi observado com relação ao valor de  $t_d$ , esse aumento de tempo prolonga o período operacional da coluna, permitindo tratar um maior volume de efluente. Em relação ao tempo de ruptura à 10%, observa-se que houve um aumento entre os resultados de 4 e 8 cm, porém, a coluna de 12 cm obteve o mesmo valor que a de 8 cm. Já em relação ao tempo de exaustão, de acordo com o aumento da altura da coluna, observou-se o aumento de seu valor. A partir da figura 1, pode-se notar que houve um deslocamento da curva para a direita, de acordo com o aumento da altura, permitindo um maior tempo operacional e, conseqüentemente, um maior volume tratado.

**Análise dos resultados:** A Tabela 1 mostra o efeito da mudança de altura nos parâmetros operacionais da coluna. Nas alturas de 4, 8 e 12 cm, o comprimento da ZAP foi de 4,33, 6,90 e 18,92 cm, respectivamente. A capacidade fracional (F) também aumentou juntamente com a altura, indicando que, quanto maior a massa, maior a capacidade do adsorbente em continuar removendo após o ponto de ruptura.

A partir da análise dos dados da tabela 1, pode-se observar que o valor da capacidade experimental de adsorção diminuiu com o aumento da altura da coluna. A eficiência da coluna foi inversamente proporcional à altura. Esse desempenho está associado à quantidade de poluente bombeado para a coluna, por esse motivo esse valor decresceu. A capacidade experimental de adsorção diminuiu com o aumento da altura, observando os valores da saturação, os resultados de 4 e 12 cm são coerentes, pois pelo fato de a saturação da coluna de 12 cm ter sido menor, a capacidade também diminuiu. Quanto à coluna de 8 cm, que não resultou no valor esperado, por esse motivo, novos estão sendo realizados para comprovação desse fenômeno.

O valor da constante de Thomas decresceu com o aumento da altura da coluna. Tendo em vista que quanto menor esse valor, melhor é o desempenho da adsorção, o aumento da massa proporcionou um melhor resultado. O valor da capacidade teórica ( $q_0$ ) foi próximo das medidas das apresentadas pela capacidade experimental ( $q_{exp}$ ), indicando que o modelo descreveu bem o fenômeno.

A partir da aplicação do modelo linear de Yoon-Nelson, foi determinado o valor de  $t$ , parâmetro indica o tempo de ruptura a 50% ( $C_e/C_0$ ). Os dados obtidos em todas as alturas

de coluna estudadas, os valores experimentais e teóricos foram próximos, significando que o modelo descreveu bem o processo. Os principais parâmetros de Thomas e Yoon-Nelson estão descritos na Tabela 2.

### CONCLUSÃO

O estudo de coluna demonstrou que, nas condições estudadas, o resultado mais eficiente foi obtido com a coluna de 4 cm de altura, que teve a maior capacidade experimental de adsorção e, também, melhor eficiência de remoção.

O estudo de coluna demonstrou que a casca de coco submetida ao tratamento alcalino pode ser empregada como bioadsorbente na remoção de Ca (II). E abre caminho para novos estudos no que diz respeito a modificações químicas que podem ser empregadas ao material, como formaldeído polimerizado, e com os ácidos oxálico e tartárico, além de análise com outros íons tais como zinco, cobre e chumbo. Isso demonstra a grande versatilidade da casca do coco verde como adsorbente, a partir de resíduos agroindustriais

### AGRADECIMENTOS

Aos Integrantes do Grupo de Pesquisa em Bioadsorção (GPBIO), CNPq e FUNCAP pelo auxílio financeiro e a Universidade Estadual do Ceará (UECE).

### REFERÊNCIAS

CAPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

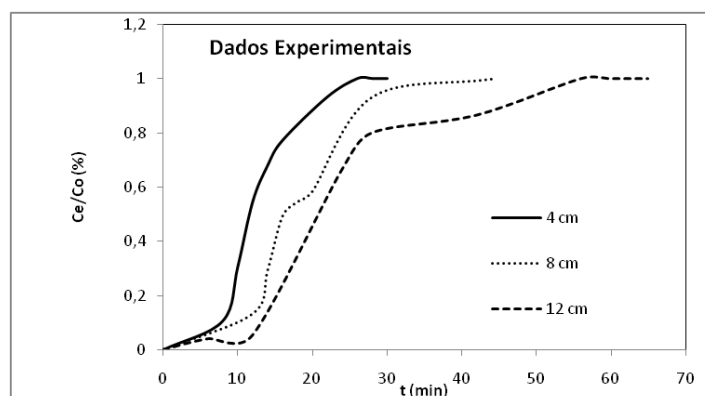
FERREIRA NETO, M.; GHEYI, H. R.; HOLANDA, J. S.; MEDEIROS, J. F.; FERNANDES, P. D. Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina, **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v.6, n.1, p.69-75, 2002.

LEON, A.T.; NUNES, D.G.; RUBIO, J. Remoção de íons de metais pesados com Betonitas modificadas. **Anais... VI SHMNT E XVIII ENTMNE-** Rio de Janeiro, 2001.

RUTHVEN D. M. Principles of adsorption and adsorption process. **John Wiley & Sons: New York**, 1984.

SOUSA NETO, V. O. **Modificação Química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: Estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

TITO, G.A.; CHAVES, L.H.G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R.S. Isotermas de adsorção de cobre por Bentonita. **Revista caatinga**, v. 21, n. 3, 2008.



**Figura 1.** Estudo de adsorção em coluna em função do tempo. Condições do experimento: solução sintética de Ca (II) 400mg L<sup>-1</sup>, vazão de 4mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Parâmetros da Coluna com solução sintética de Ca (II) 400mg L<sup>-1</sup>.

Dados para coluna	Adsorbente CCAIc 400 mg L <sup>-1</sup>		
	4	8	12
Altura da coluna, h (cm)	4	8	12
Tempo para o estabelecimento da ZAP t <sub>x</sub> (min)	22	28	42
Tempo necessário para mover a ZAP t <sub>δ</sub> (min)	14	16	36
Tempo de ruptura à 10% (min)	8	12	12
Tempo de ruptura à 50% (min)	12	16	24
Tempo de exaustão à 90% (min)	22	18	42
Altura da coluna, h (cm)	4	8	12
Massa do adsorbente, m (g)	0,69	1,12	1,64
Comprimento da zap, δ (cm)	4,33	6,90	18,92
Volume tratado (ml)	120	176	260
Massa de Zn (II) bombeado para a coluna (mg)	48	70,4	104
Capacidade de adsorção da coluna (experimental) (MG g <sup>-1</sup> )	29,5	26,1	23,1
Eficiência de remoção (%)	42	33	13
Capacidade fracional (f)	0,35	0,4	0,47
Saturação da coluna (%s)	30%	49%	16%
Massa do adsorbente, m (g)	0,69	1,12	1,64

**Tabela 2.** Parâmetros de Thomas e Yoon-Nelson.

Modelos Lineares CCAIc 400 mg L <sup>-1</sup>				
Modelo de Thomas				
	q <sub>o</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>TH</sub> (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
4 cm	29,64	8,05x10 <sup>-4</sup>	0,939	29,49
8 cm	25,36	6,54x10 <sup>-4</sup>	0,964	26,11
12 cm	24,41	4x10 <sup>-4</sup>	0,874	23,04
Modelo de Yoon-Nelson				
	t <sub>exp</sub> (min)	k (L min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t (min)
4 cm	13	3,43x10 <sup>-1</sup>	0,939	12,76
8 cm	18	2,71x10 <sup>-1</sup>	0,964	17,78
12 cm	25	1,83x10 <sup>-1</sup>	0,874	24,72

## VARIAÇÃO DE TURBIDEZ E PH EM EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE TINTAS SUBMETIDO À COAGULAÇÃO COM *MORINGA OLEIFERA* LAM.

Piovesani, D. R.<sup>1</sup>; Rubio, F.<sup>2</sup>; Dhein, F. F.<sup>3</sup>; Engler, M.<sup>4</sup>; Tonet, L. P.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Ambiental, Foz do Iguaçu, PR - Brasil. douglaspiovesani@gmail.com

<sup>2</sup>Docente do Instituto Federal do Paraná, Foz do Iguaçu, PR – Brasil. fernanda.rubio@ifpr.edu.br

<sup>3</sup>Acadêmica de Engenharia Agrônoma do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, PR - Brasil.

<sup>4</sup>Docente do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, PR - Brasil.

<sup>5</sup>Acadêmica de Engenharia Ambiental do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, PR - Brasil.

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi realizar estudo comparativo quanto à eficácia das sementes *in natura* e da torta de *Moringa oleifera* Lam., além de coagulantes comerciais (sulfato de alumínio e o cloreto férrico) em estudo comparativo quanto à variação de turbidez e pH de efluentes de fabricação de tintas. Os ensaios de coagulação com efluente de tinta, coletado em fábrica localizada na cidade de Santa Terezinha de Itaipu/PR, foram realizados com as seguintes concentrações: 5 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup>, 15 g L<sup>-1</sup>, 20 g L<sup>-1</sup> e 25 g L<sup>-1</sup> para cada coagulante. Após 10 min em agitador magnético a 150 rpm, as soluções: coagulante + efluente, permaneceram por 120 h em repouso, as amostras foram submetidas a teste de turbidez e pH, seguindo metodologia de APHA (2005). Os coagulantes que melhor removeram a turbidez foram os comerciais, sendo sulfato de alumínio removeu em média 98,5% e o cloreto férrico 97,5%; a torta de moringa removeu em média 79,5% e as sementes de moringa removeram 92%. Quanto à variação de pH, houve intensa acidificação de 1,96 em coagulante comercial. Desta forma, conclui-se que a *Moringa oleifera* Lam trata-se de uma opção sustentável e eficaz para tratamento primário de efluentes.

**Palavras-chave:** tratamento primário, produtos naturais, tintas e vernizes.

## VARIATION OF TURBIDITY AND PH IN EFFLUENT OF PAINT INDUSTRY SUBMITTED TO COAGULATION WITH *MORINGA OLEIFERA* LAM.

**ABSTRACT:** The objective of this work was to perform a comparative study on the efficacy of *in natura* seeds and of the pie of *Moringa oleifera* Lam., in addition to commercial coagulants (aluminum sulphate and ferric chloride) in a comparative study regarding the variation of turbidity and pH of manufacturing effluents of paints. The effluent whit coagulation tests, collected at the factory located in the city of Santa Terezinha de Itaipu / PR, were carried out with the following concentrations: 5 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup>, 15 g L<sup>-1</sup>, 20 g L<sup>-1</sup> and 25 g L<sup>-1</sup> for each coagulant. After 10 min in a magnetic stirrer at 150 rpm, the solutions: coagulant + effluent, remained for 120 h at rest, the samples were submitted to turbidity and pH, following the methodology of APHA (2005). The coagulants that best removed the turbidity were the commercial ones, being aluminum sulphate removed on average 98.5% and the ferric chloride 97.5%; The moringa cake removed on average 79.5% and the moringa pie removed 92%. As for pH variation, there was intense acidification of 1.96 in commercial coagulant. In this way, it is concluded that *Moringa oleifera* Lam is a sustainable and effective option for primary treatment of effluents.

**Keywords:** primary treatment, natural products, paints and varnishes.

### INTRODUÇÃO

O ramo industrial no Brasil está em constante expansão, principalmente nas áreas de tintas e vernizes, onde os rastros da atividade são visivelmente percebíveis: pinturas de carros, casas, móveis, entre outros. A demanda gera um alto nível de processos de fabricação, nos quais são utilizados diversos compostos químicos desde a mistura até o produto acabado. Estes processos geram resíduos que quando não são devidamente tratados e despejados, podem causar intensos impactos, principalmente no meio ambiente,

que é o principal receptor destes rejeitos. Uma das maneiras de melhorar os tratamentos é utilizar matérias primas menos ofensivas ao meio ambiente, como produtos naturais que características semelhantes aos compostos comerciais já utilizados nos processos.

O parâmetro turbidez é importante no tratamento de efluentes, pois segundo Pereira (2010), é uma das primeiras maneiras de detectar o estado de decomposição do efluente. Como a turbidez está relacionada com matérias em suspensão, pode interferir na passagem de luz em um corpo hídrico, prejudicando a fotossíntese de plantas e algas aquáticas submersas; esse impacto pode favorecer o desenvolvimento de bactérias e fungos. Por esses motivos as legislações exigem alta remoção de turbidez para o descarte de efluentes, assim como pH, parâmetro indispensável para qualidade ambiental.

A *Moringa oleifera* Lam. é uma planta que está surpreendendo pesquisadores a cada estudo realizado nos últimos anos, foi chamada até de “árvore da vida” devido suas diversas utilidades. As características desta planta podem transformar os tratamentos de efluentes em processos sustentáveis, evitando maiores contaminações por produtos químicos.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi realizar estudo comparativo quanto à eficácia das sementes *in natura* e da torta de *Moringa oleifera* Lam., além de coagulantes comerciais (sulfato de alumínio e o cloreto férrico) no tratamento primário de efluentes de fabricação de tintas.

## MATERIAL E MÉTODOS

O perisperma das sementes de *Moringa oleifera* Lam. foi triturado e submetido à secagem em estufa por 36 h a 60 °C. Posteriormente, uma parte deste material foi utilizada nos ensaios de coagulação, e a outra parte foi extraída o óleo, que ocorreu por meio de sistema Soxhlet (IUPAC, 1998).

Os ensaios de coagulação com efluente de tinta, coletado em fábrica localizada na cidade de Santa Terezinha de Itaipu, foram realizados com as seguintes concentrações: 5 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup>, 15 g L<sup>-1</sup>, 20 g L<sup>-1</sup> e 25 g L<sup>-1</sup> para cada coagulante (semente *in natura* de moringa, torta de moringa, coagulante comercial: sulfato de alumínio e cloreto férrico).

A solução do efluente foi adicionada em erlenmeyers de 500 mL (revestidos com papel alumínio), e logo após a inserção dos coagulantes, foi realizada a agitação no equipamento agitador magnético marca Fisatom, modelo 752A. O tempo de mistura rápida foi de 5 min à 1800 rpm, e o tempo de mistura lenta foi de 10 min à 150 rpm. Após o processo de agitação, as amostras foram armazenadas por 120 h as medições de turbidez foram realizadas no aparelho Turbidímetro microprocessado marca Del lab, modelo DLM-2000 B e O pH foi medido pelo aparelho pHmetro marca Tekna, modelo T-1000, seguindo metodologia de APHA (2005).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos efluentes que sofreram coagulação, foram destacadas as turbidez daquelas que obtiveram melhor redução: sulfato de alumínio, concentrações: 5 g L<sup>-1</sup> e 10 g L<sup>-1</sup>; cloreto férrico: 10 g L<sup>-1</sup> e 15 g L<sup>-1</sup>. *Moringa oleifera* Lam. (*in natura* e torta): 20 g L<sup>-1</sup> e 25 g L<sup>-1</sup>.

Os valores de turbidez apresentado no efluente bruto foi de 275,00 NTU. Na Tabela 1 a seguir apresentam-se os valores de turbidez após o processo de coagulação.

No geral, os coagulantes que melhor removeram a turbidez foram os comerciais. O sulfato de alumínio removeu em média 98,5% e o cloreto férrico 97,5%. Por outro lado, a torta de moringa removeu em média 79,5% e as sementes de moringa removeram 92%, sendo esta a melhor opção entre os coagulantes naturais.

A turbidez foi reduzida aos padrões de lançamento com os coagulantes comerciais e o extrato das sementes da moringa, apenas a torta não alcançou o valor mínimo de turbidez. O valor mínimo de referência para lançamento de efluentes, seguindo a Resolução 357 de 2005 é de 40 UNT.

Resultado semelhante foi obtido por Paterniani et al. (2009) onde esses autores para uma água bruta com turbidez inicial de aproximadamente 100 NTU, foi utilizada uma concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> de extrato de sementes de moringa e obtiveram 92% de remoção de turbidez. No trabalho realizado por Léo (2008) uma concentração de 15 mg L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio alcançou valor de 92% de remoção de turbidez e uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de extrato de *Moringa oleifera* Lam. removeu 86% de turbidez, todos os testes

realizados com águas de baixa turbidez. Sendo assim, os valores de remoção de turbidez saíram conforme os trabalhos utilizados como referência.

Quanto a variação de pH, com o uso dos diferentes coagulantes, a Figura 1 demonstra que a menor variação do pH foi com a coagulação de 5 g L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio, seguidas da moringa e torta de moringa. O cloreto férrico foi o coagulante que provocou uma redução drástica no pH, com valores extremamente ácidos comparados ao pH básico do efluente bruto.

O efluente bruto apresentava um pH compatível com a Resolução 430 do CONAMA, e continuou dentro dos padrões com os coagulantes naturais e a amostra de 5 g L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio. A concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio apresentou um pH um pouco inferior ao exigido e as amostras com cloreto férrico apresentaram valores extremamente acidificados para o descarte.

### CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos para pH e turbidez, foi confirmado o grande potencial da *Moringa oleifera* Lam. no tratamento primário de efluentes de tintas base d'água, apresentando resultados satisfatórios em comparação ao sulfato de alumínio e o cloreto férrico, coagulantes mais populares entre este tipo de água residuária, visto que a *Moringa oleifera* não passou por tratamento prévio, sendo uma alternativa eficaz e sustentável para o tratamento desse tipo de efluentes.

### REFERÊNCIAS

- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. ed 21. New York: APHA, WWA, WPCR, 2005. 1268 p.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357. Ministério do Meio Ambiente. Brasil, 2005.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430. Ministério do Meio Ambiente. Brasil, 2011.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 6 thed., Pergamon Press: Oxford, 1998.
- LÉDO, Patrícia Guilhermina da Silva. Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de *Moringa oleifera* como coagulantes. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 123 p, Natal, Dez, 2008.
- LEVICKI, Ken. A Catchment to Consumer Approach to Rural Water Resource Assessment: Baseline Study and Safe Drinking Water Supply Strategy for Orongo Village, Lake Victoria Basin, Kenya. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2005.
- PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R.. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.13, p.765-771, 2009.
- PEREIRA, Daiane Farias; SILVA, Gabrielly Pereira da; BARRETO, Marcos Luciano Guimarães; SILVA, Gabriel Francisco da. Caracterização físico-química do óleo de moringa para possível rota de obtenção de biodiesel. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, 2010.

**Tabela 1.** Medição de turbidez das soluções coaguladas após 60 e 120 horas.

Coagulante	60 horas	120 horas
	(NTU)	
Moringa (20 g L <sup>-1</sup> )	81,20	18,64
Moringa (25 g L <sup>-1</sup> )	90,01	22,50
Torta de moringa (20 g L <sup>-1</sup> )	96,8	62,4
Torta de moringa (25 g L <sup>-1</sup> )	225	50,32
Sulfato de alumínio (5 g L <sup>-1</sup> )	4,43	1,50
Sulfato de alumínio (10 g L <sup>-1</sup> )	6,60	4,57
Cloreto férrico (10 g L <sup>-1</sup> )	2,35	2,26
Cloreto férrico (15 g L <sup>-1</sup> )	12,35	10,35



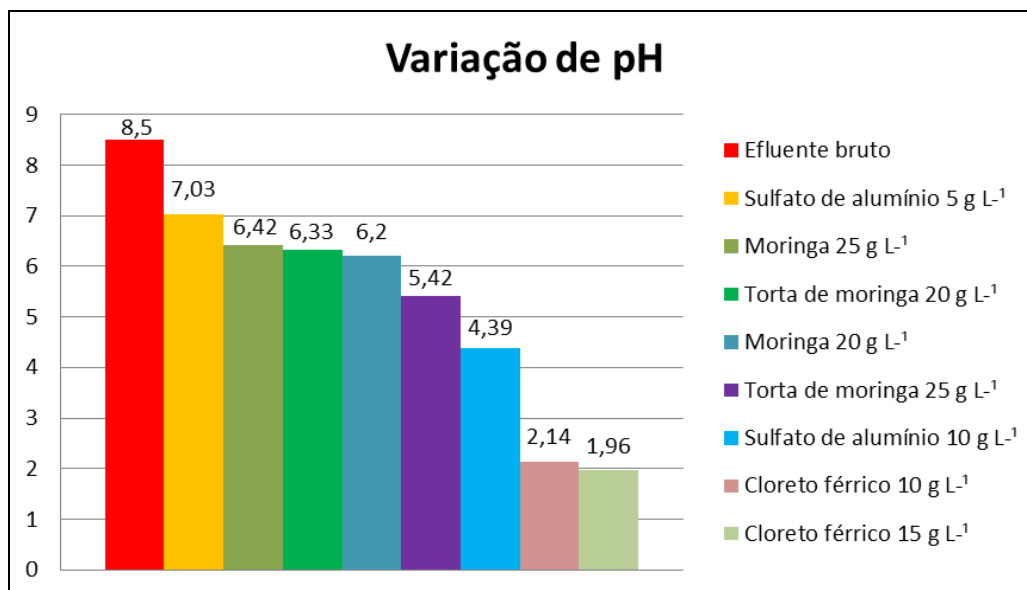


Figura 1. Variação de pH na coagulação.

## MONITORAMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS-AERÓBIOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ABATE BOVINO

Teobaldo, M. C. S.<sup>1</sup>; Tomoto, A. L. S.<sup>1</sup>; Guerra, V. S.<sup>1</sup>; Zago, A. F.<sup>1</sup>; Crispim, J. Q.<sup>2</sup>; Kreutz, C.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR - Brasil

<sup>2</sup>Docente do Curso de Geografia da Universidade Estadual do Paraná, Campo Mourão, PR - Brasil

<sup>3</sup>Docente do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR - Brasil, ckreutz@utfpr.edu.br

**RESUMO:** Este trabalho relata o monitoramento de dois reatores combinados anaeróbios-aeróbios de leito fixo, operados em fluxo ascendente, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 18 horas e vazão de recirculação de 200% da vazão de entrada, cuja biomassa foi imobilizada em diferentes meios suportes, empregados no tratamento do efluente bruto proveniente de matadouro bovino. Os seguintes parâmetros físico-químicos foram avaliados, de acordo com Eaton et al. (2005): pH, temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (N-amon), nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); alcalinidade à bicarbonato (AB) conforme Dillalo e Albertson (1961) e ácidos voláteis (AV) (RIPLEY, 1986). Os resultados indicaram que a remoção de matéria orgânica, apresentou eficiência média de 42% e 47% para R1 e R2, respectivamente, em termos de DQO de amostras brutas e 66% e 61% para R1 e R2 em termos de DQO de amostras filtradas. O percentual de ST removido foi de 46% no R1 e 31% no R2 e quanto a remoção de SST, as eficiências alcançadas foram de 78% e 63% para R1 e R2 respectivamente. O processo de nitrificação foi comprometido durante o período de operação dos reatores, com acúmulo de nitrito, indicando que as populações produtoras e consumidoras de nitrito ainda não estavam equilibradas.

**Palavras-chave:** sistema combinado, abatedouro, matéria orgânica.

## MONITORING OF ANAEROBIC-AEROBIC REACTORS USED IN CATTLE SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER TREATMENT

**ABSTRACT:** This work reports the monitoring of two anaerobic-aerobic combined fixed-bed, up flow operated, in hydraulic retention times (HRT) at 18h and recirculation flow rate of 200% inlet flow, whose biomass was immobilized in different media supports, used in raw cattle slaughterhouse wastewater treatment. According to Eaton et al. (2005), the following physicochemical parameters were evaluated: pH, liquid temperature (LT), dissolved oxygen (DO), total solids (TS), total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), ammoniacal nitrogen (N-ammonium), nitrite (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and nitrate (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); alkalinity to bicarbonate (AB) according to Dillalo and Albertson (1961) and volatile acids (AV) (RIPLEY, 1986). The results indicated that the organic matter removal presented a mean of 42% and 47% for R1 and R2, respectively, in terms of COD of crude samples and 66% and 61% for R1 and R2 in terms of COD of filtered samples. What about the SST removal, the efficiencies achieved were 78% and 63% for R1 and R2 respectively. The nitrification process was compromised during the period of operation of the reactors, with nitrite accumulation, indicating that nitrite producing and consuming populations were not yet balanced.

**Keywords:** Combined system, slaughterhouse, organic matter.

### INTRODUÇÃO

O lançamento inadequado de efluente de matadouro pode acarretar danos ambientais significativos, dentre eles a contaminação de corpos hídricos em função da depleção do oxigênio dissolvido. Esses efluentes se caracterizam por apresentar elevados teores de sólidos suspensos, matéria orgânica, que em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), pode variar de 800 a 32000 mg L<sup>-1</sup> e matéria nitrogenada (SCARASSATI, 2003). A

quantidade de água residuária produzida em matadouro pode variar com a quantidade de água consumida na planta industrial, cujo volume pode estar na faixa de 1,0 até 8,3 m<sup>3</sup>/animal abatido (CAIXETA et al., 2001).

Diversas configurações de reatores vêm sendo estudadas ao longo da última década, com o intuito de buscar alternativas mais eficazes ao sistema de tratamento de efluentes, incluindo os agroindustriais. Como os sistemas anaeróbios apresentam limitações, por não produzirem um efluente que atenda aos padrões de lançamento em vigor, tem-se discutido a utilização de sistemas combinados anaeróbios e aeróbios.

A combinação destes dois processos tem como objetivo aproveitar as vantagens de cada, minimizando seus aspectos negativos. Como resultado busca-se maior remoção da matéria orgânica, características dos reatores aeróbios, contudo com baixos custos de implantação e operação do sistema, além de sistemas mais compactos com menor produção de lodo, que podem ser citados como vantagens dos sistemas anaeróbios, tornando possível também a remoção de nitrogênio e, algumas vezes, fósforo (ABREU; ZAIAT, 2008).

Um dos desafios deparados no emprego de sistemas combinados anaeróbio-aeróbio é encontrar a condição ótima de funcionamento para cada sistema de forma integrada (BODIK et al., 2003). Desta forma, um estudo aprofundado sobre o mesmo torna-se fundamental, a fim de compreender as reações químicas existentes, dentre elas, a velocidade de degradação, como ocorrem tais reações, seus condicionantes e o tempo necessário para sua efetividade. Desta forma, o objetivo desse trabalho foi monitorar o desempenho de dois reatores combinados, anaeróbio-aeróbios, contendo biomassa imobilizada em diferentes meios suportes, empregado no tratamento de efluente bruto oriundo do abate bovino.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para realização da pesquisa foram utilizados dois reatores combinados anaeróbio-aeróbio de leito fixo, operados em escala de bancada por sessenta dias, em regime de escoamento ascendente e fluxo contínuo. Os reatores, denominados de R1 e R2, são constituídos de um tubo cilíndrico de *plexiglass* com 1000 mm de comprimento e 90 mm de diâmetro interno e volume útil 4 L e 4,6 L, respectivamente. Para a imobilização da biomassa do R1 foram utilizadas matrizes cúbicas de poliuretano envoltas por uma estrutura rígida de polipropileno, enquanto que no R2, o material suporte utilizado foi o biocarvão, produzido a partir da queima da casca do coco verde.

Os reatores foram alimentados com efluente bruto de abate bovino (substrato), utilizando uma bomba peristáltica Prominent® modelo Solenoide Concept Plus e a injeção de ar foi realizada utilizando um compressor Boyu® modelo S2000A, a qual distribuiu ar através de uma pedra porosa.

O monitoramento do desempenho operacional dos reatores foi realizada através de análises dos parâmetros de controle em amostras do afluente (substrato) e efluente: pH, temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (N-amon), nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de acordo Eaton et al. (2005), alcalinidade à bicarbonato (AB) conforme metodologia de Dillalo e Albertson (1961) e ácidos voláteis (AV) (RIPLEY, 1986).

Foram realizados três perfis de amostragem espacial, com coletas de amostras do efluente ao longo da altura dos reatores, denominados de P1 (localizado na base do reator, ponto de entrada do efluente bruto); P2 (localizado a 0,2 m da base do reator); P3 (0,7 m); P4 (0,9 m) e P5 (1 m da base do reator, ponto de saída do efluente tratado). As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Engenharia Ambiental (NUPEA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os reatores submetidos a uma vazão de recirculação de 200% foram obtidos resultados do monitoramento físico-químico, que estão apresentados na Tabela 1.

Os resultados do pH indicam condições favoráveis para o crescimento bacteriano e a produção de metano que, segundo Lettinga (1995) é de 7,5. Além disso, o pH do efluente de R1 e R2 atende ao padrão de lançamento que, segundo a legislação ambiental vigente, pode variar de 5 a 9.

A temperatura do substrato e do efluente manteve-se estável no período de monitoramento, com variação inferior a 1°C. Segundo Gerardi (2006), a temperatura é um fator limitante no processo de nitrificação, em que o ideal é mantê-la entre 25 e 35°C.

Observa-se o aumento da concentração de oxigênio dissolvido ao longo da altura do reator, cujos valores foram de 0,2 mg L<sup>-1</sup> e 0,4 mg L<sup>-1</sup> para R1 e R2, respectivamente, na zona anaeróbia do reator (P1) e de 2,3 mg L<sup>-1</sup> para R1 e 1,6 mg L<sup>-1</sup> para R2, no P4 correspondente ao primeiro compartimento aeróbio do reator. Nogueira (1998) e Gerardi (2006) ressaltam que para que ocorra a oxidação da amônia são necessários 4,6 g de O<sub>2</sub> para cada g de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e que os valores de oxigênio dissolvido estejam acima de 2,0 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. De acordo com essa premissa, o processo de nitrificação no R2 pode ter sido comprometido pela baixa concentração de OD no interior do reator.

Para os ST foram obtidas eficiências de remoção de 46% e 31% no R1 e R2, respectivamente. Observa-se um aumento na concentração de ST no P2 (0,2 m de altura do reator), incremento este que pode ser devido ao arraste de partículas ao introduzir o substrato. Quanto aos SST, este parâmetro apresentou melhores resultados, se comparado ao ST, com eficiências médias de remoção de 78% e 63% para R1 e R2 respectivamente.

Gujer (1984) destaca que a alcalinidade e a concentração de ácidos voláteis podem indicar estabilidade no interior do reator e dessa forma, são desejáveis valores de alcalinidade a bicarbonato que variem de 2500 a 5000 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> na etapa anaeróbia, afim de garantir boa capacidade de tamponamento do meio. Observa-se nos resultados apresentados na Tabela 1 que houve um aumento na concentração de alcalinidade a bicarbonato, do P1 para o P2, em ambos os reatores, assim como observou-se gradativa redução nas concentrações de ácidos voláteis, ao longo da altura do reator, portanto. Esta condição indica o tamponamento do sistema.

A remoção de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, apresentou eficiências médias de 42% e 47% para R1 e R2, respectivamente, e em termos de DQO de amostras filtradas de 66% e 61%, respectivamente. Observa-se que mesmo com a diminuição da matéria orgânica do afluente para o efluente, os valores obtidos de DQO não atendem ao padrão de lançamento exigido pela Resolução Nº 70/2009 – CEMA, anexo 7, no qual estabelece o limite de 200 mg L<sup>-1</sup> para lançamento de água residuária de frigoríficos, indicando portanto, a necessidade de um tratamento posterior. No entanto, o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada, em relação a bruta pode estar relacionado à utilização da recirculação, que permite maior contato do efluente com os micro-organismos em um menor tempo.

As eficiências médias de remoção de nitrogênio amoniacal foram de 24% para o R1 e 18% para R2. A baixa eficiência de conversão pode estar atribuída a alguns fatores ambientais, dentre eles a concentração de OD, temperatura e em particular para R2, cujos valores de OD ficaram inferiores a 2 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Gonçalves et al. (1994) apontam que o processo de nitrificação é sensível ao pH do meio, apresentando como faixa de pH ótima para atividade nitrificante de 7,5 a 8,0 e também afirmam que as concentrações de oxigênio dissolvido acima de 1 mg L<sup>-1</sup> são essenciais para que a reação de nitrificação ocorra, caso contrário o oxigênio torna-se um limitante e a reação torna-se lenta ou cessa.

A concentração média de nitrito no efluente final (P5) foi de 0,18 mg L<sup>-1</sup> e 0,23 mg L<sup>-1</sup> para R1 e R2, respectivamente, com eficiências médias de conversão de 46% e 28%. Estudo realizado por Teixeira (2006) usando biorreatores de nitrificação e desnitrificação, trabalhando conectados, tratando efluente de frigorífico, apresentou uma baixa eficiência na remoção de nitrato. O autor supôs que essa baixa remoção poderia ter sido comprometido através da migração de microrganismos advindos do reator aeróbio e do oxigênio dissolvido.

## CONCLUSÃO

Através do monitoramento dos reatores submetidos a uma razão de recirculação de 200% e da utilização de diferentes meios suportes para imobilização da biomassa, observou-se que R1 apresentou melhor desempenho global quando comparado ao R2, com eficiência média de remoção de matéria orgânica de 42% e 66% em termos de DQO de amostras bruta e filtrada, respectivamente. O percentual de ST removido foi de 46% e de SST de 78%. Quanto a processo de nitrificação, este foi comprometido em ambos os

reatores, possivelmente pela baixa concentração de OD, porém, R1 apresentou melhor resultado de conversão de nitrogênio amoniacal (24%) e nitrito (46%), se comparado ao R2.

Estudos mais aprofundados, especialmente em relação ao meio suporte utilizado nos reatores, são necessários a fim de verificar sua influência no desempenho do sistema, quanto a formação e aderência do biofilme.

### AGRADECIMENTOS

À UTFPR pela bolsa concedida e financiamento do projeto.

### REFERÊNCIAS

- ABREU, S. B; ZAIAT M, Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. Resonline. São Paulo, v.13,n 2, p. 181-188, abr/jun 2008.
- BODIK, I.; KRATOCHVÍL, K.; GASPARIKOVÁ, E.; HUTŇAN, M. Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter reactor with aerobic post-treatment. Bioresource Technology, [s.l.], p. 79-84, 2003.
- CAIXETA, C.E.T.; CAMMAROTA, M.C.; XAVIER, A.M.F. Slaughterhouse wastewater: evaluation of a new three-phase separation system in a UASB reactor. Bioresource Technology, [s.l.], p. 61-9. 2001.
- DILLALO, R., ALBERTSON, O. E. 1961 Volatile acids by direct titration. Journal of Water Pollution Control Federation, 33, 356-365.
- EATON, A.D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A. E. (Ed.). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005.
- GERARDI, Michael H. Wastewater Bacteria. Wastewater Microbiology Ser. Wiley & sons, Incorporated, John. p. 272, 2006.
- GONÇALVES, R.F.; LE GRAND, L.; ROGALLA, F. Biological phosphorus uptake in submerged biofilters with nitrogen removal. Water Science and Technology. v.29, p.135-143, 1994.
- GUJER, Willi. Operation experience with plastic media tertiary trickling filters for nitrifications. Water Science and Technology. V. 16, p. 201-208, 1984.
- LETTINGA, Gatze. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. Antonie von Leeuwenhoek. P. 67, 1995.
- NOGUEIRA, Regina Maria De Oliveira Barros; LAZAROVA, V.; MANEM, J.; MELO, L. F. Influence of dissolved oxygen on the nitrification kinetics in a circulating bed biofilm reactor. Bioprocess Eng. 19:441-9, 1998.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W., C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal Water Pollution Control Federation, n. 58, v. 5, 406-411, 1986.
- SCARASSATTI, Deivid; et al. Tratamento de Efluentes de Matadouros e Frigoríficos. Rio Claro, São Paulo. 2003.
- TEIXEIRA, R. M. et al. Remoção de Nitrogênio de Efluente Agroindustrial Utilizando Biorreatores. Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Acta Sci. Technol., v. 30, p. 209 – 213. Florianópolis, SC. 2008.

**Tabela 1.** Resultados médios do monitoramento físico-químico do R1 e R2.

Parâmetros	R1					R2				
	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
pH	7,5	7,4	7,5	7,6	7,4	7,2	7,3	7,3	7,3	7,4
TL (°C)	24,0	24,0	24,1	24,0	24,0	23,8	23,9	23,7	23,9	24,2
OD (mg L <sup>-1</sup> )	0,2	0,4	0,6	2,3	1,8	0,4	0,9	1,1	1,6	1,2
ST (mg L <sup>-1</sup> )	2252,4	3348,0	1368,0	1270,7	1204,7	2102,0	1622,7	1292,0	1369,3	1446,0
SST (mg L <sup>-1</sup> )	2095,6	4148,0	2329,3	5524,7	456,7	515,0	581,7	215,0	213,0	188,0
AB (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	1083,6	1401,3	1256,4	1388,1	1208,9	632,3	897,6	985,6	945,9	958,7
AV (mg Hac L <sup>-1</sup> )	259,7	137,3	96,7	109,1	111,7	460,7	311,8	285,1	305,4	261,4
DQO bruta (mg L <sup>-1</sup> )	2082,3	3550,6	1483,9	930,6	1210,6	2057,3	2207,3	1064,8	838,9	1083,9
DQO filtrada (mg L <sup>-1</sup> )	1287,3	488,1	530,6	483,1	453,1	1296,0	636,4	613,1	537,3	509,8
N-AMON (mg L <sup>-1</sup> )	239,7	174,4	218,0	139,5	183,1	270,3	161,3	209,2	261,5	222,3
NITRITO (mg L <sup>-1</sup> )	0,342	0,239	0,191	0,179	0,183	0,324	0,169	0,153	0,161	0,232

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DA PALHA DE MILHO PARA A AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM

Nascimento, C. T.<sup>1</sup>; Moreira, G. J.<sup>1</sup>; Cruz, N. B.<sup>1</sup>; Sackser, P.\*<sup>1</sup>; Borba, C.E.<sup>1</sup>; Silva, E. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia química – Unioeste, Toledo-PR, tcleuciane@yahoo.com.br

**RESUMO:** Os carvões ativados foram preparados a partir da pirólise da palha de milho utilizando ativação química com ácido fosfórico na concentração de 1 mol L<sup>-1</sup> e 1,5 mol L<sup>-1</sup>, na temperatura de 673 K. A característica porosa do carvão foi observada a partir de microscopia eletrônica de varredura. Os grupos funcionais na superfície do carvão foram estudadas por espectroscopia no infravermelho. Foi obtido elevada área superficial (747 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) para o carvão ativado com 1 mol L<sup>-1</sup> de ácido. Os carvões ativados obtidos da pirólise da palha de milho apresentaram alta capacidade de adsorção de atrazina e carbendazim em pH neutro. A adsorção máxima da atrazina foi observada para o carvão ativado com 1,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (99%). O carbendazim foi removido de modo efetivo de soluções aquosas (95%) empregando carvão ativado com 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**Palavras-chave:** palha de milho, adsorção, carvão ativado.

## PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE ACTIVATED CARBON FROM CORN STOVER TO EVALUATE THE ADSORPTION PROCESS OF ATRAZINE E CARBENDAZIM

**ABSTRACT:** Activated carbons were prepared by pyrolysis of corn stover employing chemical activation with 1 mol L<sup>-1</sup> and 1.5 mol L<sup>-1</sup> of phosphoric acid, at temperature of 673 K. The porous characteristic of the charcoal was observed by scanning electron microscopy. The functional groups on the surface of the charcoal were studied by infrared spectroscopy. High surface area (747 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was obtained for the activated carbon with 1 mol L<sup>-1</sup> of acid. The activated carbons obtained by pyrolysis of corn stover, provided high adsorption capacity of atrazine and carbendazim, in neutral pH. The maximum adsorption of atrazine was observed for activated carbon with 1.5 mol L<sup>-1</sup> of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (99%). Carbendazim was effectively removed from aqueous solutions (95%) using activated carbon with 1 mol L<sup>-1</sup> of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**Keywords:** corn stover, adsorption, activated carbon.

### INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são compostos químicos comumente utilizados na agricultura para proteção de sementes e grãos, dos danos causados principalmente por insetos, ervas daninhas e fungos. O uso indevido e excessivo de pesticidas tem causado a contaminação do solo e da água. A presença de agrotóxicos no meio ambiente representa sérios riscos tanto para a saúde humana quanto para a animal, devido ao caráter tóxico, carcinogênico e mutagênico. Dentre os pesticidas mais utilizados na agricultura estão, o herbicida atrazina, utilizado no controle de ervas daninhas em culturas de milho e soja, e o fungicida carbendazim, empregado na eliminação de fungos em lavouras de feijão, trigo, soja e algodão.

Inúmeros métodos são aplicados para remover pesticidas de soluções aquosas, como, eletroquímicos, fotoquímicos, biodegradação microbiológica, e adsorção em carvão ativado. A elevada área superficial e alta porosidade fazem do carvão ativado um material muito empregado em diversos processos, como remoção de corantes, metais pesados, e na remoção de agroquímicos de águas residuais por meio da adsorção (Mahmoud et al., 2016; Ruthiraan et al., 2015; Stavropoulos e Zabaniotou, 2005). Entretanto, a produção deste adsorvente pode ser de alto custo devido à origem e valor da matéria-prima (Baccar et al., 2009). Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado.

A utilização de carvões ativados, a partir de subprodutos da agricultura, representa uma alternativa econômica viável, devido ao baixo custo e simplicidade de produção, e ao

aproveitamento de biomassas descartas pelo setor agrícola sem perspectiva de uso. Diferentes biomassas podem ser empregadas na produção de carvão, dentre elas, a palha de milho tem se mostrado um resíduo especialmente interessante, pois contém em sua estrutura aproximadamente 98% de carbono e oxigênio, o que é particularmente importante na obtenção do biocarvão (Wang et al., 2016). A produção mundial de milho em 2016 foi de aproximadamente 1,03 bilhão de toneladas (Usda, 2016), a aplicabilidade do resíduo produzido ainda é pouco estudada.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi a produção de carvão ativado da palha de milho empregando  $H_3PO_4$  como agente ativante, e a avaliação do seu potencial para a adsorção de atrazina e carbendazim em soluções aquosas. Caracterização química e morfológica dos adsorventes foram determinadas, e estudos de capacidade de adsorção dos pesticidas foram realizados para os carvões.

## MATERIAL E MÉTODOS

A palha de milho foi coletada em região rural de Toledo (PR), moída em moinhos de facas, lavada, e submetida a secagem a 378 K para remoção da água. Após isto, a palha foi ativada quimicamente com solução de  $H_3PO_4$  na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , empregando razão 1:10 (m/v). A mistura palha/ativante permaneceu sob agitação e temperatura controladas (100 rpm; 298 K) por um período de 2 h, em seguida foi filtrada, e levada a estufa a 378 K por 24 h. Ativação da palha de milho com  $H_3PO_4$  (PM- $H_3PO_4$ ) na concentração de  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  também foi realizada empregando o mesmo procedimento experimental.

Em seguida, a palha de milho ativada foi pirolisada em forno de aquecimento com fluxo de  $N_2$  (EDG-10PS) na temperatura de 673 K, com taxa e tempo de aquecimento de  $303 \text{ K min}^{-1}$  e 6 h, respectivamente. O carvão ativado produzido da pirólise da palha ativada com  $H_3PO_4$  (CA- $H_3PO_4$ ) foi lavado exaustivamente com água destilada até pH constante, e posteriormente seco em estufa a 378 K.

Testes de adsorção de atrazina e carbendazim no carvão ativado produzido foram realizados para sistema fechado e batelada. Aproximadamente 0,1 g de adsorvente foi misturado com 75 mL de solução de cada pesticida, a mistura permaneceu sob agitação de 100 rpm, e temperatura de 378 K durante 24 h, após isto, foi filtrada e armazenada para posterior quantificação. Nos processos de adsorção foram utilizadas atrazina e carbendazim comerciais (Nortox-500  $\text{g L}^{-1}$ ).

Testes de adsorção com carvão da palha de milho sem ativação química, palha de milho, e carvão comercial (Guaramex) foram realizados.

Espectroscopia UV-VISÍVEL foi empregada para a quantificação de atrazina e carbendazim. As análises foram realizadas em espectrofotômetro de varredura (Lambda, 35-Perkinelmer), na região de 190 a 400 nm. Para a quantificação utilizou-se padrão de atrazina (Fluka®- 99%) e carbendazim (Sigma-Aldrich®- 99%).

A palha de milho e o carvão ativado com  $H_3PO_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) obtido foram caracterizados pelas técnicas de Termogravimetria (TGA), Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Fisissorção de  $N_2$ , Difratometria de Raio X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), Microscopia ótica (MO), Picnometria de gás hélio, e Mastersizer.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de TGA da palha de milho não ativada (PM-NA) apresentou três eventos térmicos mais pronunciados nos intervalos de temperatura de 363-373 K, 493-553 K, e 623-673 K, relacionadas a remoção da água, hemicelulose, celulose e lignina (Manasray e Ghaly, 1998). Análises de TGA para a palha de milho ativada com  $H_3PO_4$  revelaram alterações no perfil de degradação.

Na TGA da PM-NA foi observado uma redução de massa de 66% no intervalo de temperatura de 303-673 K, enquanto a redução observada na PM- $H_3PO_4$  foi de 84%, para este mesmo intervalo. A redução mais pronunciada observada na PM- $H_3PO_4$  pode estar relacionada a hidrólise de ligações glicosídicas em polissacarídeos (hemicelulose e celulose), e a clivagem das ligações de éter de arila da lignina. O ácido ataca primeiramente à hemicelulose e lignina, possivelmente devido a um acesso mais fácil a estes biopolímeros amorfos, do que para a celulose cristalina (Jagtoyen e Derbyshire, 1998). Análises de DRX para a PM-NA revelaram um halo amorfo em  $14^\circ$ , e fase cristalina em  $22^\circ$ , relacionados a

fração amorfa de hemicelulose e lignina, e fração cristalina de polimorfos da celulose, respectivamente.

Análises de MEV (Figura 1) para a PM-NA, PM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, revelaram modificações nítidas na morfologia do material após processo de ativação e pirólise. As micrografias da palha de milho não ativada revelaram aspecto fibroso (figura 1-a). Para a PM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi observado pequena formação de poros. Na micrografia do carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (figura 1-b) é possível observar elevada formação de poros, contudo, com estruturas irregulares. Análises de EDS revelaram teores predominantes de carbono e oxigênio para a PM-NA e CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, relacionados a presença de material lignocelulósico, e a formação de compostos aromáticos típicos em carvões ativados, respectivamente.

Análises de fisissorção de N<sub>2</sub> forneceram áreas superficiais de 0,36, 0,58, e 747 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para PM-NA, PM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com as micrografias, em que não foram observadas estruturas porosas nas palhas de milho ativada e não ativada. Contudo, aspecto poroso foi observado para o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pôde-se observar o aumento significativo da área superficial para o carvão obtido, o que é particularmente importante em processo de adsorção.

O resultado da disposição do tamanho de partículas para o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> obtido por Mastersizer mostrou ampla faixa de distribuição granulométrica compreendida entre 120 a 500 µm, com tamanho médio de partícula de aproximadamente 289 µm. O comportamento apresentado pelo carvão nesta técnica sugere a presença de partículas com formatos irregulares não perfeitamente esféricos. As análises de MEV para o carvão dispõe de maneira nítida este aspecto irregular. Análises de MO confirmaram as informações obtidas pelas técnicas de MEV e Mastersizer, revelando formatos irregulares e não esféricos, com tamanho máximo de partícula de 500 µm. A densidade real do CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> obtida pela técnica de Picnometria de gás hélio foi de 1,7 g cm<sup>-3</sup>, consistente com as densidades de carvões de biomassas.

Análises de infravermelho para o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mostraram bandas em 1564 e 1361 cm<sup>-1</sup> relacionadas a estiramento C–C de aromáticos e deformações de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> ocasionados pela pirólise. Segundo Kumar et al. (2009), bandas em 1585 e 1300 cm<sup>-1</sup>, estão relacionadas a anéis aromáticos formados no processo de remoção da lignina e remoção da banda de C–O devido a clivagem de grupos acetila, respectivamente. Foi observado no espectro do CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> banda em 1250 cm<sup>-1</sup> características do fósforo e compostos fosfocarbonáceos (hidrogênio ligados a grupos P=O; P–O–C (aromáticos), e P=OOH) presentes no carvão ativado com ácido (Puziy et al., 2005).

Os carvões foram submetidos a testes de adsorção com atrazina e carbendazim. A eficiência de remoção de atrazina para o carvão ativado com 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi de 72%, enquanto que a eficiência observada para o carvão ativado com 1,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido foi de 99%. O carvão sem ativação também foi submetido a testes de adsorção com atrazina e revelou eficiência de 53%. A PM-NA apresentou baixa eficiência de remoção deste pesticida (8%). Teste de adsorção de atrazina em carvão comercial forneceram eficiência de remoção de 99%. É possível observar a similaridade entre o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ativado com 1,5 mol L<sup>-1</sup> e o carvão comercial na remoção de atrazina.

A boa eficiência do CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ativado com 1 mol L<sup>-1</sup> de ácido na remoção de atrazina pode estar relacionado a elevada área superficial (747 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), e boa porosidade, observadas a partir de análises de fisissorção e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Análises de MEV após a adsorção com atrazina foram realizadas, e não revelaram alteração na morfologia deste carvão, revelando que este herbicida pode ter se ligado apenas na superfície do adsorvente, não provocando alteração estrutural. Análise de EDS para o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> após adsorção, revelaram a presença do elemento cloro, presente na estrutura da atrazina. A maior eficiência de remoção para o carvão ativado com 1,5 mol L<sup>-1</sup> pode estar associada com o aumento da área superficial, e volume de poros, bem como o aumento de grupos ácidos na superfície do carvão. Testes de adsorção com carbendazim foram realizados para o CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e forneceu uma eficiência de remoção de 95%.

## CONCLUSÃO

Os testes de adsorção indicaram que os carvões produzidos apresentam alta eficiência de remoção de atrazina e carbendazim. A PM-NA apresentou baixa eficiência de remoção da atrazina, revelando a necessidade de processos que melhorem esta eficiência. Testes de utilização de maior concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na produção do carvão ativado forneceram a maior eficiência de remoção da atrazina em pH neutro. Logo, a concentração



do ativante é fator primordial na efetividade do carvão. Testes com carbendazim mostraram alta adsorção quando se utilizou CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como adsorvente. Os resultados encontrados indicam que os carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se mostraram eficientes na remoção de atrazina e carbendazim, indicando ser um material com boa capacidade de remoção destes poluentes.

### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o auxílio da Fundação Araucária – PR, e da Universidade Estadual de Campinas.

### REFERÊNCIAS

- BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of hazardous materials**, v. 162, p. 1522–1529, 2009.
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Carbon**, v. 36, n. 7–8, p. 1085–1097, 1998.
- KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 17, p. 3948–3962, 2009.
- MAHMOUD, M.; NABIL, G.M.; EL-MALLAH, N.M.; BASSIOUNY, H.I.; KUMAR S.; ABDEL-FATTAH, T.M. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 a dye from water by modified switchgrass biochar adsorbent. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 37, p.156-167, 2016.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E. Thermogravimetric analysis of rice husks in na air atmosphere. **Energy sources**, v. 20 n.7, p. 653-663, 1998.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCÍA, F. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v. 43, n. 14, p. 2857–2868, 2005.
- RUTHIRAAN, M., MUBARAK, N.M., THINES, R.K., ABDULLAH, E.C., SAHU, J.N., JAYAKUMAR, N.S., GANESAN, P. Comparative kinetic study of functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar for removal of cd<sup>2+</sup> ions from wastewater. **Korean journal of chemical engineering**, v. 32, p. 446-457, 2015.
- STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous mesoporous mater**. V. 83, p. 79–85, 2005.
- USDA nota: 1 4º levantamento USDA da safra 2016/17 - agosto/16. Acesso em <[http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho/2/attachment/boletim\\_milho\\_agosto2016/](http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho/2/attachment/boletim_milho_agosto2016/)>
- WANG, F.; REN, X.; SUN, H.; MA, L.; ZHU, H.; XU, J. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. **Bioresource technology**, v. 219, p. 458-465, 2016.

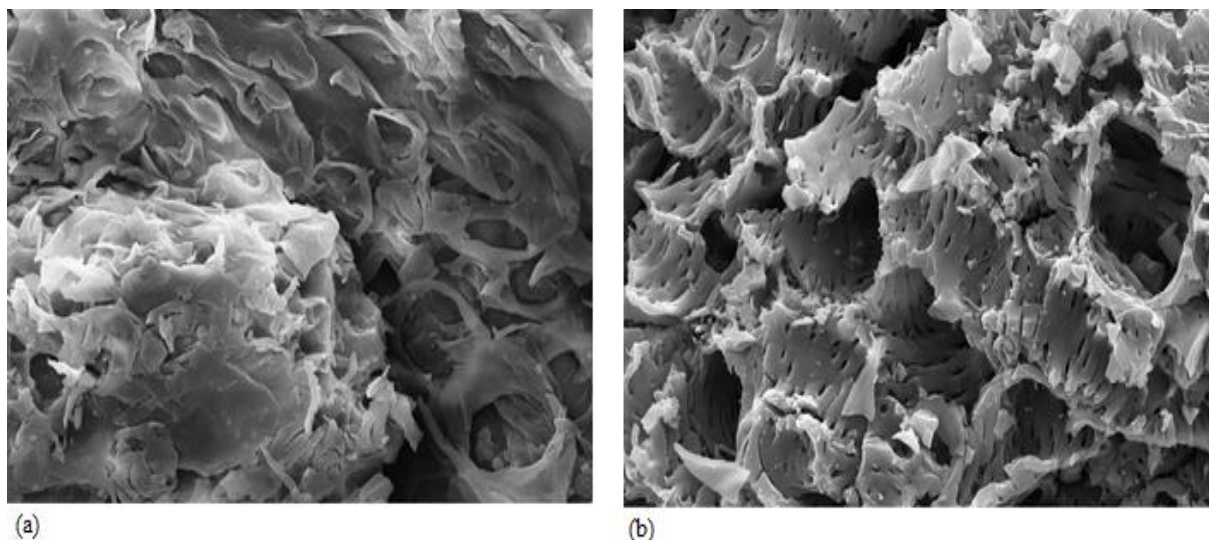


Figura 1. Micrografias da palha de milho não ativada (a), e do carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b).

## ENSAIO UTILIZANDO CASCA DE COCO QUIMICAMENTE MODIFICADA PARA REMOÇÃO DE COBRE (II): ESTUDO DE CINÉTICA E MECANISMO DE ADSORÇÃO

Rodrigues, F. I. L.<sup>2</sup>; Ferreira, A. S.<sup>2</sup>; Vieira, D. S.<sup>2</sup>; Nonato, E. C.<sup>2</sup>; De Lima, D. R.\*<sup>1</sup>;  
Santiago, L. F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE - Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Ceará, Tauá, CE – Brasil, leonardo.santiago@uece.br

**RESUMO:** Os metais pesados tornaram-se responsáveis pela poluição no ambiente, caracterizando assim um problema global. Um dos processos que tem se apresentado como alternativa viável para o tratamento de efluentes que contêm íons de metais pesados como Cu(II), Pb(II), Cr(II) e Zn(II) é a bioadsorção, por ser de baixo custo, torna-se uma alternativa ecológica por utilizar resíduos agrícolas, que normalmente seriam descartados no meio ambiente. Neste trabalho foi feito um estudo de cinética e mecanismo de difusão com soluções sintéticas de concentrações 100; 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), utilizando casca de coco modificada com ácido tartárico (CCAT). Foi empregada análise não linear com modelo de Ho e Elovich para o estudo cinético, e para estudo de difusão os modelos de Webber-Morris e Boyd.

**Palavras-chave:** cobre(II), casca de coco, bioadsorção.

## TEST USING CHEMICALLY MODIFIED COCONUT SHELL FOR COPPER REMOVAL (II): KINETICS STUDY AND ADSORPTION MECHANISM

**ABSTRACT:** Heavy metals have become responsible for pollution in the environment, thus characterizing a global problem. One of the processes that has been presented as a viable alternative for the treatment of effluents containing heavy metal ions such as Cu(II), Pb(II), Cr(II) and Zn(II) is biosorption because it is low cost, it becomes an ecological alternative by using agricultural waste, which would normally be disposed of in the environment. In this work a kinetic study and diffusion mechanism with synthetic solutions of concentrations 100; 300 and 500 mg L<sup>-1</sup> of Cu(II), using coconut shell modified with tartaric acid (CCAT). Non-linear analysis with Ho and Elovich model was used for the kinetic study, and for diffusion study the Webber-Morris and Boyd models.

**Keywords:** copper (II), coconut shell, adsorption.

### INTRODUÇÃO

A produção de resíduos contendo metais pesados tem causado uma série de graves problemas ambientais, e a presença destes íons em excesso nos corpos d'água é uma ameaça em potencial principalmente à saúde humana, à fauna e à flora, por serem tóxicos em níveis elevados (Johnson *et al*, 2002).

Muitas das atividades do setor industrial produzem metais tóxicos como resíduos, e o descarte incorreto desses materiais trazem grandes riscos à saúde humana e aos ecossistemas. Nesse aspecto a adsorção torna-se uma alternativa para reduzir a contaminação dos seres vivos e do ambiente, ela pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (Coelho, 2014).

A utilização dos resíduos industriais é limitada pela alta concentração de metais pesados como (Zinco, Níquel, Cobre, Chumbo e Crômio), há necessidade do desenvolvimento de processos que diluam a concentração destes metais e possam transformá-los em micronutrientes, não apresentando um efeito fitotóxico nas plantas (Tito *et al*, 2011).

Nesse aspecto a cinética considera os fenômenos de transferência de massa, o qual é um parâmetro importante nos estudos de adsorção, pois ela fornece o tempo de equilíbrio. Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho) e

equação de Elovich. O mecanismo de difusão do processo de adsorção é compreendido em suas etapas pelos modelos de Webber-Morris e Boyd, este último na etapa que engloba os tempos iniciais (Coelho, 2014).

A bioadsorção ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais presentes nas biomassas (celulose, polioses, proteínas e lignina). Alguns exemplos de biomassa são casca de coco, sabugo de milho, bagaço de caju, serragem, entre outros. Na bioadsorção a espécie química que se deseja remover do meio aquoso é transferida para a superfície do adsorbente devido a uma favorável condição do meio, como pH, força iônica, e o tamanho da superfície (Sousa Neto, 2012).

Cerca de 280 mil hectares são cultivados com coqueiro no Brasil, distribuídos em quase todo o território nacional. Devido a sua grande disponibilidade, e por ser um material rico em lignocelulose é um bom bioadsorbente (Martins; Jesus Júnior, 2011; Sousa Neto, 2012). A casca do coco verde pode ser utilizada na remoção de íons Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) (Monteiro, 2009).

As modificações químicas aumentam a capacidade adsorviva, e devem ser escolhidas em função da chamada compensação ambiental. Este conceito parte do princípio de que a modificação do adsorbente deve causar um impacto menor que o poluente que se deseja remover (Sousa Neto, 2012).

### MATERIAL E MÉTODOS

A casca de coco verde (*Cocos nucifera*) (CC) foi adquirida da comunidade de Mutuca no interior do município de Tauá, Ceará, Brasil, passou por secagem, foi cortada em pequenos pedaços, triturada em liquidificador doméstico e peneirada. Em seguida foi tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, depois foi tratada com solução de ácido tartárico 0,1M, foi seco em estufa a 60°C por 24h, originando a amostra CCAT.

As soluções e reagentes utilizados foram: água destilada, EDTA, murexida, tampão de amônia usando NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>Cl, tampão acetato usando CH<sub>3</sub>COOH e CH<sub>3</sub>COONa, além de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O. Foi empregado o método complexiométrico de titulação direta. Foi feito cinética de adsorção com 10 amostras nos tempos de: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos.

Em cada amostra foi utilizado uma massa de 0,05 g de CCAT e um volume de 25 ml de solução sintética de 100, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II). As amostras foram colocadas em um agitador orbital, passado o tempo foram filtradas, depois tituladas. Os dados obtidos foram aplicados a modelos cinéticos não lineares de Ho e de Elovich, a função erro utilizada foi a função qui-quadrada ( $\chi^2$ ). As condições experimentais foram: pH = 5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-120 mesh, 150 rpm e 28°C.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da capacidade de adsorção no equilíbrio, parâmetro determinado pelo modelo de Ho, variou de 17 mg g<sup>-1</sup> com solução de Cu(II) 100 mg L<sup>-1</sup> para 46 mg g<sup>-1</sup> com solução de Cu(II) 500 mg L<sup>-1</sup>, isso ocorre pela competição crescente de íons, aumentando a diferença de potencial entre a solução e a superfície do adsorbente, na tabela 1 estão todos os dados referentes aos modelos cinéticos e os mecanismos de difusão. Outro parâmetro importante do modelo de Ho é a constante de velocidade da reação K<sub>2</sub>, para a menor concentração o valor da constante foi de 2,39x10<sup>-2</sup> g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, para maior concentração o valor foi de 1,03x10<sup>-2</sup> g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, especificando que as melhores condições para uma boa adsorção se dar quando a constante de velocidade diminui, correspondendo a uma maior fixação de poluente por mesma quantidade de massa. A figura 1 mostra os modelos cinéticos, sendo empregada análise não linear.

O modelo não linear de Elovich nos dá a informação de que em todos os experimentos temos um fenômeno de adsorção química, uma vez que se ajusta aos dados experimentais. À medida que a concentração cresce o valor de  $\square$  também cresce, isso indica mais afinidade do poluente, no caso os íons de Cu(II) com a superfície da amostra CCAT.

Quanto ao mecanismo de difusão, o modelo de Webber-Morris traz que para todas as faixas de concentrações analisadas, para os instantes acima de 2 minutos temos uma difusão intrafilme, nesse momento o filme já tem se formado, recobrando o material adsorbente, influenciando a transferência de massa da solução para o material sólido, que é a amostra CCAT. O modelo de Boyd permite identificar que para os instantes iniciais, assim que iniciam os experimentos, em todas as concentrações temos uma difusão intraporo, pois a regressão tende para a origem do gráfico, observar tabela 1. Nesse momento o filme ainda não foi formado, o trânsito de partículas se dar sem interferência do mesmo.

### CONCLUSÃO

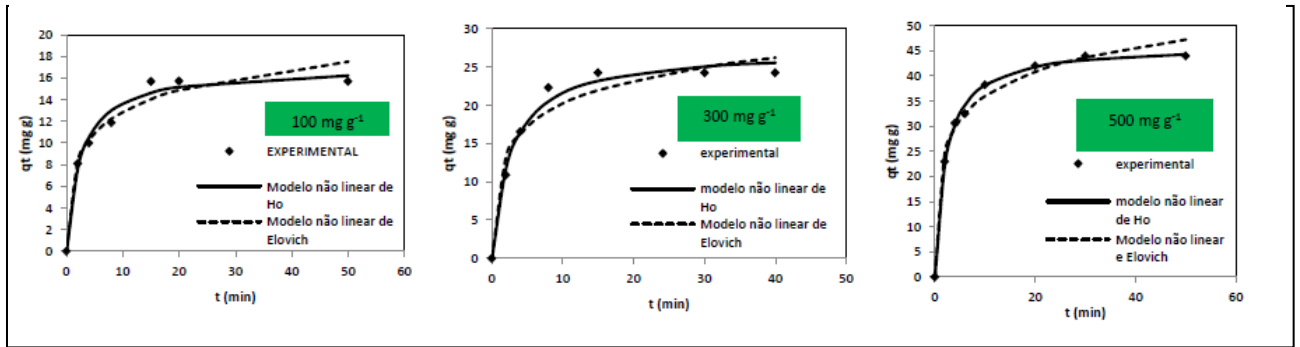
O estudo de adsorção mostrou que a amostra CCAT apresenta melhor desempenho a medida que a concentração cresce, que as melhores condições para o processo de adsorção se dão com valores cada vez menores da constante de  $H_0$ . Os parâmetros do modelo de  $H_0$  e de Elovich tiveram boa concordância com os dados experimentais sugerindo uma adsorção química e o estudo de mecanismo aplicando o modelo de Boyd sugere que o processo de adsorção envolve uma difusão intraporo. A casca do coco verde obteve boa capacidade de adsorção, e pode ser empregado como bioadsorbente alternativo, e de baixo custo, na remoção de íons poluentes de Cu(II). O que possibilita novos estudos de adsorção utilizando o mesmo bioadsorbente, junto com outras modificações para remoção de íons poluentes como Zn(II) e Pb(II).

### AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a FUNCAP, ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UECE (IC/UECE) e aos membros do Grupo de Pesquisa de Bioadsorção (GPBIO).

### REFERÊNCIAS

- COELHO, G. F.; JÚNIOR GONÇALVES, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.
- JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste management**, v.22, p. 471-480, 2002.
- MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional- Panorama**. 2010. 1º Edição, Aracaju-SE, 2011.
- MONTEIRO, R. A. **Avaliação de potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. Dissertação: Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2009.
- SOUSA NETO, V. de O. **Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. Tese: Engenharia Civil-Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.
- TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C.; SOARES, A. L.S. Uso de bentonita na remediação de solos contaminados com zinco: Efeito na produção de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.15, n.9, p.917–923, 2011.



**Figura 1.** modelos não lineares de Ho e Elovich, empregando amostra CCAT, concentrações de 100, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II).

**Tabela 1.** parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção e dos modelos de difusão, emprego da análise não linear. Erro! Vínculo não válido.

## MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE COCO PARA REMOÇÃO DE DUREZA: MODELAGEM DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Ferreira, A. S.<sup>2</sup>; Santiago, L. F.<sup>2</sup>; Da Silva, J. E.<sup>2</sup>; Rodrigues, F. I. L.; De Lima, D. R.\*<sup>1</sup>;  
Sousa Neto, V. O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE - Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Ceará, Tauá, CE – Brasil, vicente.neto@uece.br

**RESUMO:** Nos últimos anos, o consumo de água de poços e fontes vem sendo utilizada para diversos fins no Brasil, tais como no abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer. Com o aumento gradativo do seu uso, o aspecto físico-químico dureza da água é de grande importância, em vários estudos têm sido relacionada com problemas cardíacos e cálculos renais. A dureza, do ponto de vista industrial provoca incrustações em tubulações e caldeiras. Neste sentido a adsorção tem atraído bastante atenção, pois se apresenta como um método eficaz e econômico para remoção de íons como Ca(II), Mg(II), Fe(II)/(III) que estão associados a formação de carbonatos insolúveis. Uma vez que a casca de coco é um material abundante na região e fácil de ser manejado, seu uso como bioadsorbente de contaminantes tem despertado interesses no meio acadêmico. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é realizar um estudo de adsorção da dureza da água expressa como Ca<sup>+2</sup>, utilizando a casca de coco verde modificada por tratamento com ácidos dicarboxílicos. Os estudos de adsorção foram realizados com adsorbentes CCALC, CCAT e CCOX aplicando os modelos de isotérmicas de Langmuir e Temkin.

**Palavras-chave:** casca de coco, bioadsorbente, cálcio.

## CHEMICAL MODIFICATION OF THE COCONUT SHELL TO REMOVE HARDNESS: MODELING OF ADSORPTION ISOTHERMS

**ABSTRACT:** In recent years, the consumption of water from wells and sources has been used for various purposes in Brazil, such as in human supply, irrigation, industry and leisure. With the gradual increase of its use, the physical-chemical hardness of water is of great importance, in several studies have been linked to heart problems, kidney stones. Hardness of water in the industrial field causes fouling in pipes and boilers. In this sense the adsorption has attracted a lot of attention, as it is presented as an efficient and economical method to reduce this ions such Ca(II), Mg(II) and Fe(II)/Fe(III) because all them linked to hardness of water. Since the coconut shell is an abundant material in the region and easy to handle, its use as a bioadhesive of contaminants has aroused interests in the academic world. Therefore, the objective of this work is to perform an adsorption study of water hardness expressed as Ca<sup>+2</sup>, using the green coconut shell modified by dicarboxylic acid treatment. The adsorption isotherms were performed with CCALC, CCAT e CCOX adsorbents. To predict the adsorption isotherms and to determine the characteristic parameters of the process, the Langmuir and Temkin models were applied to the experimental data.

**Keywords:** coconut shell, bio-adsorbent, calcium.

## INTRODUÇÃO

A água é um recurso estratégico para a humanidade, pois ela mantém a vida em todo o planeta, sustentando a biodiversidade e possui imensuráveis importâncias ecológicas, econômicas e sociais, desde as mais antigas civilizações até as do presente e do futuro dependeram e dependerão da água para sua sobrevivência (Tundisi, 2006).

A água pode ser classificada segundo a sua dureza em: mole ou branda com concentração < 50 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>; dureza moderada entre 50 e 150 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>; dura entre 150 e 300 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, e muito dura > 300 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, sendo o limite estabelecido para dureza em água potável o teor é de 500 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> (Unicamp, 2008).

A dureza, em teores elevados, causa sabor desagradável na água e efeitos laxativos. Na indústria provoca incrustações nas tubulações e caldeiras (Silva *et al.*, 2011).

De acordo com Ahmaruzzaman (2011), a remoção de contaminantes de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante no mundo moderno. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizados para a remoção de metais em água. No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou por serem de alto custo limitando o uso na prática (Hsu, 2009; Ahmaruzzaman, 2011).

Recentes pesquisas sugerem que bioadsorbentes como os resíduos agrícolas naturais ou quimicamente modificados representam uma importante e promissora classe de materiais adsorbentes para a o tratamento de efluentes natural bem como de origem industrial (Anunciado, 2005).

As fibras de coco são materiais lignocelulósicos obtidos do mesocarpo de coco e caracterizam-se pela sua dureza e durabilidade que podem ser atribuída ao alto teor de lignina, quando comparadas com outras fibras naturais (Corradini *et al.*, 2009).

A celulose, hemicelulose e lignina são compostos que possuem estruturas com grande quantidade de grupos hidroxila. A disponibilidade desses grupos é que promove a boa capacidade de adsorção de íons metálicos como: Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) entre outros. Outro aspecto interessante dos materiais celulósicos é que é possível introduzir grupos funcionais nas chamadas hidroxilas de acesso (hidroxilas disponíveis para reagir). As reações de modificação de um bioadsorbente frequentemente empregam reações de polimerização (Noeline; Manohar; Anirudhan, 2005), funcionalização com grupos carboxílicos, funcionalização com grupos carboxílicos, aminas, amidas (Sousa Neto *et al.*, 2011). No trabalho foram aplicados os modelos não lineares de Langmuir e Temkin.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Adsorbente:** A casca de coco (CC) foi adquirida no município de Aiuaba - CE. O bagaço foi posto ao sol para secagem por 24h, cortado em pequenos pedaços e triturado em liquidificador de uso doméstico e peneirado para separação da fração 60-100 mesh. As frações foram secas a 60°C por 24h em estufa, baseado em metodologias propostas por Sousa Neto (2012).

### Modificações do Adsorbente

**Preparação do bagaço de coco /Alcalino (CCALc):** A casca de coco bruto (CC) foi tratado com solução de NaOH em quantidades pré-definidas. A mistura foi aquecida a 70°C por 1h sob agitação contínua. A casca de coco alcalinizada (CCALc) obtida foi filtrada, lavada repetidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seca em estufa a 60°C por uma noite.

**Modificação química da casca de coco com tratamentos ácidos:** Uma fração da amostra CCALc foi separada para modificações ácidas o qual foram tratadas com soluções de ácido tartárico (CCAT) e ácido oxálico (CCOX), em quantidades pré-definidas.

**Estudos de equilíbrio:** O estudo de equilíbrio por adsorção em batelada foi conduzido em agitador orbital com 50 mg do adsorbente em contato com 25 mL da solução da água do poço ( $[Ca^{2+}] = 304 \text{ mg L}^{-1}$ ) em frasco cônico de 100 mL. Para o estudo de adsorção do Ca (II), a concentração das soluções variou de 16 a 304  $\text{mg L}^{-1}$ . Todos os adsorbentes foram submetidos às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 7 e tempo de equilíbrio 2h a 28°C. Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado e a concentração residual do metal foi determinada por titulação complexiométrica empregando EDTA como agente titulante.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra CCAT possui uma capacidade de adsorção maior em relação aos adsorbentes CCALc. O aumento foi de 20  $\text{mg g}^{-1}$  para 35  $\text{mg g}^{-1}$ . A modificação com ácido oxálico teve um efeito ligeiramente melhor em relação ao CCALc. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) aumentou de 20  $\text{mg g}^{-1}$  para 24  $\text{mg g}^{-1}$ , conforme o Gráfico 1.

Aplicando-se o modelo de Langmuir observa-se que os dados experimentais e os dados teóricos são concordantes entre si (Gráfico 1). O valor da constante de Langmuir ( $k_L$ )

após a modificação com ácido tartárico aumentou de  $3,03 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$  (CCALc) para  $4,4 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$  (CCAT) Comparando a amostra CCALc com a amostra CCOX houve uma ligeira redução no valor de  $k_L$  de  $3,03 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$  para  $2,80 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ , neste caso deve-se levar em consideração que um aumento na capacidade máxima acompanhado de um menor  $k_L$ , sugere que a amostra CCOX não está operando em condições operacionais adequada embora remova mais que a amostra CCALc.

Aplicando o modelo de Temkin (Gráfico 2) é possível observar que o processo de adsorção estudado foi exotérmico com  $\Delta H$  igual -12,16, -10,79 e -12,98  $\text{kJ mol}^{-1}$  para os adsorbentes CCALc, CCOX e CCAT, respectivamente. Esses dados estão sumarizados na Tabela 1.

### CONCLUSÃO

Todas as modificações empregadas promoveram um aumento considerável na capacidade de adsorção da casca de coco sendo que a amostra CCAT apresentou maior capacidade de remoção.

O estudo de equilíbrio mostrou que os modelos de Langmuir e Temkin descreveram bem o processo de adsorção.

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco modificada pode ser empregada como bioadsorbente alternativo e de baixo custo para ser utilizada na remoção de dureza.

### AGRADECIMENTOS

Aos Integrantes do Grupo de Pesquisa em Bioadsorção (GPBIO), CNPq e FUNCAP pelo auxílio financeiro e a Universidade Estadual do Ceará (UECE).

### REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, ago. 2011.
- ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. **Estudo da Chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p.105, 2005.
- CORRADINI, E.; ROSA, M. de F; MACEDO B. P. de, PALADIN, P. D.; CAPPARELLI, L. H. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. *Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal* - SP, v. 31, n. 3, p.837-846, 2009.
- HSU, T-C. Experimental assessment of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by oyster shell powder. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1-3, p. 995-1000, 2009.
- NOELINE, B.F; MANOHAR, D.M.; ANIRUDHAN, T.S Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology*, v.45, p.131, 2005.
- SILVA, I.N.; FONTES, L.O.; TAVELLA, L.B.; OLIVEIRA, J.B. DE.; OLIVEIRA, A.C. DE. Qualidade de água na irrigação. *Agropecuária científica no Semi-árido*, Patos, v.07, n.03, p.01-15, 2011.
- SOUSA NETO, V. O.; OLIVEIRA, A. G. ; TEIXEIRA, R. N. P. ; SILVA, M. A .A ; FREIRE, P. T. C. ; KEUKELEIRE, D. ; NASCIMENTO, R. F. . Use of Cocnute Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources* n.6, p.3376, 2011.
- SOUSA NETO, V. O. **Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. *Revista USP*, São Paulo, n.70, p.24-35, 2006.
- UNICAMP. **Tratamento Biológico de efluentes líquidos e Tratamento Físico-químico de efluentes líquidos.** 2008.



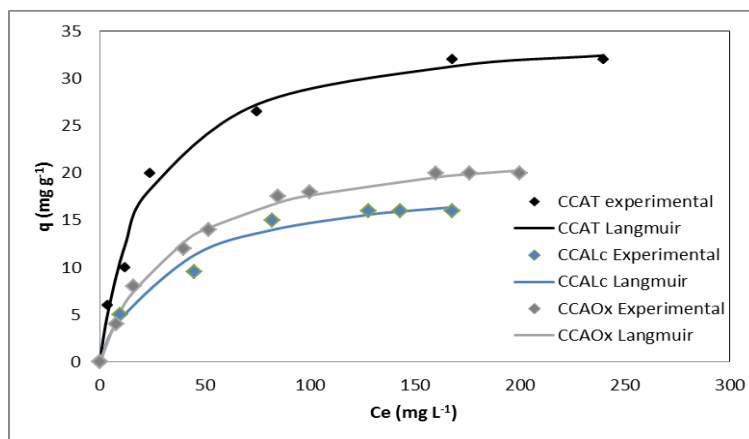


Gráfico 1. Isoterma de adsorção do  $\text{Ca}^{2+}$  empregando o modelo não linear de Langmuir.

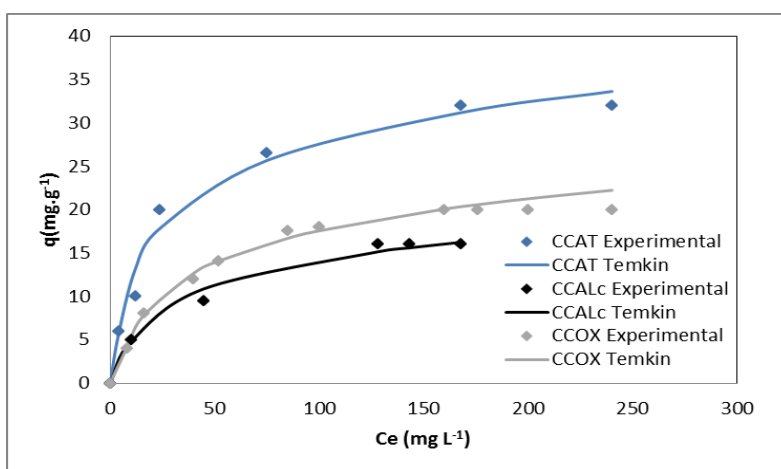


Gráfico 2. Isoterma de adsorção do  $\text{Ca}^{2+}$  empregando o modelo não linear de Temkin.

Tabela 1. Parâmetros de Langmuir e Fowler-Guggenheim.

Amostra	Langmuir		Temkin	
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	$k_1 (\text{L mg}^{-1})$	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$
CCALc	$3,03 \times 10^{-2}$	20	$3,23 \times 10^{-1}$	-12,16
CCOX	$2,80 \times 10^{-2}$	24	$2,66 \times 10^{-1}$	-10,79
CCAT	$4,4 \times 10^{-2}$	35	$5,6 \times 10^{-1}$	-12,98

## CULTIVO MICROALGAL EM EFLUENTE: UMA ALTERNATIVA PARA OBTENÇÃO DE BENZOATIAZOL

Pinheiro, P. N.<sup>1</sup>; Vieira, K. R.<sup>1</sup>; Deprá, M. C.<sup>1</sup>; Wagner, R.<sup>1</sup>; Jacob-Lopes, E.<sup>1</sup>; Zepka, L. Q.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos,  
lqz@pq.cnpq.br

**RESUMO:** Microalgas são reconhecidas como uma fonte muito diversificada de biomoléculas bioativas. O benzotiazol é um sistema de anel bicíclico, que exibe uma ampla aplicação industrial. Em face disso o objetivo do estudo foi investigar a obtenção do composto volátil benzotiazol em cultivo heterotrófico da microalga *Phormidium autumnale* utilizando água residuária como substrato. O experimento foi realizado em biorreator descontínuo com água residuária proveniente do abate de aves e suínos, as condições de incubação usadas foram 25°C, aeração de 1VVM (volume de ar por volume de meio por minuto), pH 7,6, o tempo de residência celular foi de 144 horas com amostragem a cada 24 horas. Os compostos voláteis foram isolados por microextração em fase sólida no headspace (fibra DVB/Car/PDMS), separados e analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (SPME-GC-MS). Na fração volátil microalgal o benzotiazol (44,38 µg/L) está entre os compostos voláteis majoritário do experimento. Demonstrando assim um possível potencial biotecnológico para a obtenção alternativa deste composto.

**Palavras-chave:** água residuária, benzoatiazol, microalga.

## MICROALGAE CULTIVE IN EFFLUENT: A ALTERNATIVE FOR OBTAIN BENZOTIAZOLE

**ABSTRACT:** Microalgae are recognized as a very diverse source of bioactive bimolecular. Benzothiazole is a bicycle ring system, which exhibits broad industrial application. Therefore, the objective of the study was to investigate the obtaining of the volatile compound benzothiazole in heterotrophic culture of the microalgae *Phormidium autumnale* using waste water as substrate. The experiment was carried out in a discontinuous bioreactor with wastewater from poultry and pork slaughtering, the incubation conditions used were 25 °C, aeration of 1VVM (volume of air per volume of medium per minute), pH 7.6, the cell residence was 144 hours with sampling every 24 hours. The volatile components were isolated by solid phase microextraction without head (DVB/Car/PDMS fiber), separated and analyzed by gas chromatography coupled to a mass detector (SPME-GC-MS). In the volatile microalgal fraction the benzothiazole (44.38 µg/L) is among the major volatile compounds of the experiment. Thus demonstrating a potential biotechnological potential for an alternative procurement of this compound.

**Keywords:** wastewater, benzothiazole, microalgae.

### INTRODUÇÃO

O benzotiazol apresenta, atividades biológicas de grande importância farmacêutica, amplamente utilizados em química bio-orgânica e medicinal. Possui atividades biológicas tais como as atividades antimicrobiana, anti-cancerígena, anti-helmíntica e na indústria atuam como anti-oxidantes (Hutchinson, 2001; Wang, 2006; Kini, 2007; Maharan, 2007; Gupta, 2009; Sreenivasa, 2009; Gupta & Rawat 2010; Yadav, 2011). O benzotiazol está entre os núcleos heterocíclicos que ocorrem normalmente em muitos produtos vegetais marinhos e naturais (Ali & Siddiqui, 2013).

As microalgas são uma rica fonte de produtos naturais com interessantes propriedades biológicas e farmacológicas (Schulz, 2010). Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são metabolitos secundários (Santos, 2016), com provável utilização dos voláteis na comunicação intra ou interespecíficos e/ou na defesa química contra outros microorganismos (Schulz, 2010). Alguns estudos indicaram que benzotiazol e os derivados são produtos pirolífticos de microalgas (Henatsch & Jüttner, 1983; Sugiura et al., 1998).

Um número considerável de microalgas são capazes de crescer heterotroficamente com um ou mais substratos orgânicos como fonte de energia (Wen & Chen, 2003) suas características metabólicas fazem que esse microrganismo apresente um potencial no emprego de tecnologias no tratamento de efluente baseado na bioconversão de material orgânico e nutrientes em compostos orgânicos voláteis, podendo ser cultivadas em sistemas heterotróficos sendo que as fontes de carbono são provenientes de resíduos agroindustriais reduzindo os custos de sua produção.

O objetivo deste estudo foi investigar a possibilidade do uso de água residuária como substrato no cultivo heterotrófico microalgal para a obtenção do benzotiazol.

## MATERIAL E MÉTODOS

A microalga utilizada foi a *Phormidium autumnale* que foi mantida e propagada em agar-agar solidificado (20 g.L<sup>-1</sup>) com meio sintético BG11 (Rippka et al., 1979), a condição de manutenção utilizada é de 25°C e intensidade luminosa constante de 1klux.

O experimento foi realizado em um reator de coluna de bolhas. O sistema foi construído de vidro de borossilicato com diâmetro externo de 12,5 cm e altura de 16 cm, com razão altura/diâmetro proporção igual a 1,28 e um volume nominal de 2,0L. O sistema de dispersão do reator consistiu em um difusor de ar com 2,5 centímetros de diâmetro localizado no interior do bioreator. O fluxo de ar controlado pelo medidor de fluxo (KI-Key Instruments®, Treve, PA, EUA) e a entrada de ar e a saída de gases serão filtrados com unidades filtrantes constituídas de membrana de polipropileno, com um diâmetro de poro de 0,22 µm e o diâmetro total de 50 mm (Millex FG<sup>®</sup>, Billerica, MA, EUA).

O biorreator juntamente com as unidades filtrantes, foram esterilizados em autoclave a 121°C durante 20 minutos. O experimento foi realizado em biorreator com regime de batelada, alimentado com 2,0 L de água residuária, oriundas do abate e processamento de aves e suínos. As condições experimentais foram as seguintes: concentração inicial do inóculo de 100 mg/L, a temperatura de 25°C, o pH ajustado para 7,6, aeração de 1 VVM (volume de ar por volume de meio por minuto),

ausência de luz e relação C/N (Carbono/Nitrogênio) de 30.

Os compostos voláteis formados no bioprocessamento foram isolados pela técnica de micro extração em fase sólida aplicada em headspace (HS-SPME). A amostragem realizada no tempo zero e a cada 24h durante o crescimento celular totalizando um tempo de residência celular de 144h. A fibra de SPME de revestimento misto empregada foi a DVB/Car/PDMS (50/30µm × 20 mm, Supelco Bellefonte, PA, USA), pré-condicionada conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante. A temperatura de extração de 40°C, com um tempo de equilíbrio de 5 minutos, após exposição da fibra por 45 minutos. A análise dos compostos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS Shimadzu QP-2010 Plus). As separações cromatográficas em coluna capilar de sílica fundida DB-Wax, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de película (Chrompack Wax 52-CB). O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão constante de 1,6 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial da coluna de 35°C, permanecendo por 5 minutos, após elevada até 220°C com gradiente de temperatura de 5°C/min, mantendo-se isotermicamente por 5 minutos. A interface GC/MS e da fonte de ionização foram mantidos a 250°C. O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons, com feixe de elétrons a +70 eV. O analisador de massas do tipo quadrupolos foi utilizado no modo de varredura na faixa de 35 a 350 m/z. Os compostos foram identificados primeiramente por comparação dos seus espectros de massa com os do banco de dados espectral da própria biblioteca do GC-MS (NIST MS Search 2.0). A identificação foi confirmada por comparação dos Índices de Retenção Linear calculados.

A estimativa de produção do composto benzotiazol para produções diárias foi baseada em indústrias de diferentes capacidades (100, 1000 e 10.000 m<sup>3</sup>/d). Foram utilizados os dados de concentração de biomassa e benzotiazol, para o cálculo da produtividade de biomassa [ $P_x = (x_i - x_{i-1}) (t_i - t_{i-1})^{-1}$ , g/m<sup>3</sup>/d], onde  $x_i$  é a concentração de biomassa no momento  $t_i$  (g/m<sup>3</sup>),  $x_{i-1}$  é a concentração de biomassa no tempo  $t_{i-1}$  (g/m<sup>3</sup>), e produtividade de benzotiazol, [ $P_c = P_x \cdot C$ , g/m<sup>3</sup>/d], em que C é o teor de benzotiazol (µg/L).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o balanço de massa da produção de benzotiazol em diferentes capacidades industriais. Os resultados indicaram que é possível produzir 94,416, 944,16, 9441,6 quilo/ano em uma indústria de pequeno (100 m<sup>3</sup>/d), médio (1000 m<sup>3</sup>/d) e grande porte (10.000m<sup>3</sup>/d).

Dentre os compostos que compõe o perfil volátil do experimento o benzotiazol representa 18% dos voláteis produzidos no tempo de 144 horas.

A Figura 1 mostra o impacto da transformação metabólica em função do tempo na formação do composto benzotiazol no biorreator heterotrófico. No decorrer do experimento o tempo de 144 horas apresentou a melhor concentração 44,38 µg/L, comparativamente Santos e colaboradores (2016) relatam em estudos que utilizando como substrato fontes exógenas de carbono atingiu a concentração de 0,1 µg/L com o mesmo o tempo de residência celular.

## CONCLUSÃO

A microalga apresentou a capacidade de produzir o composto benzotiazol quando cultivada heterotroficamente em efluente agroindustrial. Assim a utilização de água residuária como substrato demonstrou ser uma alternativa para a obtenção do composto em biorreator microalgal, demonstrando assim ser um possível potencial biotecnológico.

## AGRADECIMENTOS

CNPq.

## REFERÊNCIAS

- ALI, R. & SIDDIQUI, N. Biological Aspects of Emerging Benzothiazoles: A Short Review, Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 345198, 12 pag.
- GUPTA, A. & RAWAT, S. Synthesis and Cyclization of Benzothiazole: Review. Journal of Current Pharmaceutical Research 2010; 3(1): 13-23
- GUPTA, S.; AJMERA, N.; GAUTAM, N.; SHARMA, R.; GAUTAM, D. Novel synthesis and biological activity study of pyrimido [2,1-b] benzothiazoles. Ind J Chem. 2009; 48B:853-858.
- HENATSCH, J. J. & JÜTTNER, F. Volatile odorous excretion products of different strains of *Synechococcus* (cyanobacteria). Water Sci. Technol., 1983, 15: 259-266.
- HUTCHINSON, I.; CHUA, M. S.; BROWNE, H. L.; TRAPANI, V.; BRADSHAW, T. D.; WESTWELL, A. D. Synthesis and Pharmaceutical Properties of Antitumor 2-(4-Aminophenyl) benzothiazole Amino Acid Prodrugs. J Med Chem. 2001; 44:1446-1449. Kini S, Swain S, Gandhi A. Synthesis and Evaluation of novel Benzothiazole Derivates against Human Cervical Cancer cell lines. Ind J Pharm Sci. 2007; Jan-Feb: 46-50.
- MAHARAN, M.; WILLIAM, S.; RAMZY, F.; SEMBEL, A. Synthesis and in vitro Evaluation of new benzothiazole derivatives as schistosomicidal agents. Molecules 2007; 12: 622-633.
- RIPPKA, R.; DERUELES, J.; WATERBURY, J.B.; HERDMAN, M.; STANIER, R.Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. Journal of General and Microbiology, 1979, 111, 1-61.
- SANTOS, A.B.; FERNANDES, A.S.; WAGNER, R.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q. Biogenesis of volatile organic compounds produced by *Phormidium autumnale* in heterotrophic bioreactor. Journal of Applied Phycology, 60, 32-42, 2016.
- SCHULZ, S.; DICKSCHAT, J. S.; KUNZE, B.; WAGNER-DOBLER, I.; DIESTEL, R. and SASSE, F.; Biological Activity of Volatiles from Marine and Terrestrial Bacteria. Mar. Drugs 2010, 8, 2976-2987.
- SREENIVASA, M.; JAYCHAND, E.; SHIVAKUMAR, B.; JAYRAJKUMAR, K.; VIJAYKUMAR, J. Synthesis of bioactive molecule flurobenzothiazole comprising potent heterocyclic moieties for anthelmintic activity, 2009.
- SUGIURA, N.; IWAMI, N.; INAMORFI, Y.; NISHIMURA, O. AND SUDO, R. Significance of attached cyanobacteria relevant to the occurrence of musty odor in Lake Kasumigaura. Water Res., 1998, 32: 3549-3554.

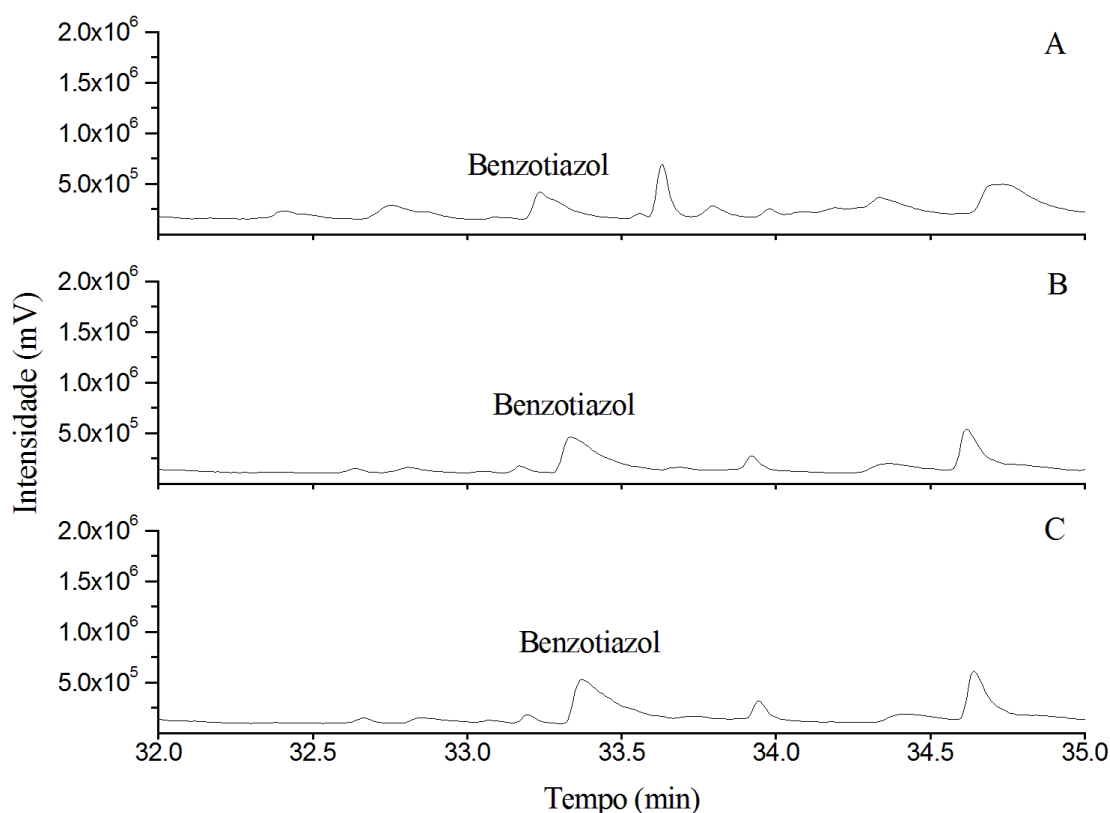
WANG M.; GAO M.; MOCK B.; MILLER K.; SLEDGE G.; Hutchins G, Zheng Q. Synthesis of C-11 labelled fluorinated 2-arylbenzothiazoles as novel potential PET cancer imaging agent. *Bioorg Med Chem.* 2006; (14):8599-8607.

WEN, Z. Y.; CHEN, F. Heterotrophic production of eicosapentaenoic acid by microalgae. *Biotech nol.*, 2003, Adv.21273294

YADAV, P. S.; DEVPRAKASH; SENTHILKUMAR, G. P. Benzothiazole: Different Methods of Synthesis and Diverse Biological Activities. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research* 2011; 3(1): 01-07

**Tabela 1.** Balanço de massa para a produção de benzotiazol em diferentes capacidades industriais.

Produção (kg/ano)	Capacidade Industrial (m <sup>3</sup> /dia)
94,416	100
944,16	1000
9441,6	10000



**Figura 1.** Cromatograma dos diferentes tempos de cultivo. A= 0 horas; B= 120 horas; C= 144 horas.

## BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTE CERVEJEIRO POR *PHORMIDIUM AUTUMNALE* EM BIORREACTORES MULTIFUNCIONAIS

Santos, A. M.<sup>1</sup>; Santos, A. M.<sup>1</sup>; Sartori, R. B.<sup>1</sup>; Reck, N.<sup>1</sup>; Zepka, L. Q.<sup>1</sup>; Jacob-Lopes, E.<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos  
jacoblopes@pq.cnpq.br

**RESUMO:** O objetivo do estudo foi avaliar o potencial de conversão simultânea de matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo total, em uma única etapa a partir do efluente cervejeiro. O trabalho teve como foco o cultivo heterotrófico de *Phormidium autumnale* em diferentes razões C/N. Os experimentos foram realizados em um reator de coluna de bolhas, operando à temperatura constante de 30°C, pH de 7,6, em diferentes razões C/N (20, 40 e 60), 100 mg L<sup>-1</sup> de inóculo, aeração constante de 1VVM (volume de ar por volume de cultura por minuto) e ausência de luz. Os resultados indicam que a razão C/N de 60 resultou no melhor desempenho do sistema, uma vez que cumpriu com os padrões de emissão para DQO (357,32 mg O<sub>2</sub>/L), nitrogênio total (6,95 mg/L) e fósforo total (0,59 mg/L) previstos na legislação.

**Palavras-chave:** cianobactéria, efluente agroindustrial, razão C/N.

### BREWERY EFFLUENT BIOREMEDIATION BY *PHORMIDIUM AUTUMNALE* IN MULTIFUNCTIONAL BIOREACTORS

**ABSTRACT:** The objective of study was to evaluate the potential of simultaneous conversion of organic matter, total nitrogen and total phosphorus, in a single step from brewery effluent. The work focused on the heterotrophic cultivation of *Phormidium autumnale* in different C/N ratios. The experiments were performed in a bubble column bioreactor, operating at 30°C, pH of 7.6, different C/N ratio (20, 40 and 60), 100 mg L<sup>-1</sup> of inoculum, continuous aeration of 1VVM (volume of air per volume of culture per minute) and absence of light. The results indicate that the C/N ratio of 60 resulted in the best performance of the system, since complied with the standards for COD (357.32 mg O<sub>2</sub>/L), total nitrogen (6.95 mg/L) and total phosphorus (0.59 mg/L) provided in legislation.

**Keywords:** cyanobacteria, agroindustrial wastewater, C/N ratio.

### INTRODUÇÃO

A intensificação da produção agroindustrial e o lançamento inadequado de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica em corpos hídricos receptores está vinculado a uma série de alterações ambientais, econômicas e sociais como resultado da eutrofização dos ecossistemas. Adicionalmente, a geração de poluição secundária decorrente dos processos de tratamento desses efluentes, é outro passivo ambiental normalmente associado a estas atividades. Por conseguinte, a necessidade de gerenciamento destes poluentes torna-se fundamental para o setor de transformação industrial (MAJED et al., 2012).

Nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, a remoção de matéria orgânica, sólidos em suspensão, nutrientes, coliformes e patógenos são os objetivos principais das estações de tratamento, e ocorrem geralmente em três etapas mediante operações de tratamento primário, secundário e terciário. Os tratamentos convencionais além de terem alto custo, apresentam outros problemas como ineficiência de remoção para alguns poluentes específicos, ocupação de grandes áreas físicas da indústria, além de poluição secundária. Por estas razões, o desenvolvimento de operações e processos não convencionais de tratamento de águas residuárias é uma temática de fundamental importância no sentido de minimizar as limitações atuais (ABDEL-RAOUF et al., 2012).

O uso de cianobactérias no tratamento de águas residuárias é uma alternativa técnico-econômica potencial em relação aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes. Esses processos são baseados nas rotas metabólicas respiratórias, que algumas espécies

de cianobactérias apresentam, no qual fontes exógenas de carbono orgânico e nutrientes inorgânicos são bioconvertidos em produtos do metabolismo heterotrófico, particularmente em uma biomassa com elevados teores de proteínas, carboidratos, lipídeos e pigmentos (ZEPKA et al., 2010; SANTOS et al., 2016).

*Phormidium autumnale* é uma cianobactéria filamentosa, não ramificada, com filamentos de 3 a 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Várias espécies vivem em ambientes limitantes, tais como solos desérticos e locais poluídos. Estudos anteriores têm mostrado o potencial deste microrganismo na aplicação em processos de biorremediação (MARONEZE et al., 2014; FRANCISCO et al., 2014; NEVES et al., 2016).

Em face disto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um bioprocesso de conversão simultânea de matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo total, em uma única etapa a partir do efluente cervejeiro, com foco no cultivo heterotrófico de *Phormidium autumnale* em diferentes razões C/N.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Microrganismo e meio de cultura:** A cianobactéria utilizada foi a *Phormidium autumnale* isolada do Deserto Cuatro Ciénegas no México (26°59'N 102°03'W). Após purificação, as culturas estoque foram mantidas em tubos de ensaio contendo meio sintético BG11 (RIPPKA et al., 1979) solidificado com agar-agar (20 g L<sup>-1</sup>). As condições de manutenção foram 25°C e intensidade luminosa constante de 15  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

**Água residuária:** O efluente utilizado como meio de cultura foi obtido de uma indústria cervejeira localizada em Santa Maria, RS, Brasil (29.6873°S, 53.8154°W). O efluente foi coletado mensalmente a partir do ponto de descarga, por um período de 12 meses, e analisado quanto ao pH, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total (N-TKN), fósforo total (P-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos voláteis (VS), seguindo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). As razões carbono/nitrogênio (C/N) foram calculadas através de DQO e N-TKN e ajustadas com NaNO<sub>3</sub> quando necessário. Para a obtenção das razões C/N de 20, 40 e 60, foram adicionadas quantidades absolutas de nitrato de sódio de 900, 450 e 300 mg/L, respectivamente, mantendo-se fixa a quantidade absoluta de carbono em 18000 mg/L.

**Obtenção de dados cinéticos em biorreator heterotrófico:** Os experimentos foram realizados em biorreator de coluna de bolhas construído em vidro borossilicato com um diâmetro externo de 12,5 cm e uma altura de 16 cm, resultando numa relação altura/diâmetro (L/D) igual a 1,28. O volume nominal de trabalho foi de 2,0 L. O sistema de dispersão de ar consistiu em um difusor de 2,5 cm de diâmetro, localizado no interior do reator. A vazão de ar foi controlada por rotâmetros. A entrada de oxigênio e a saída dos gases foram filtradas através de unidades filtrantes Millex-FG® de 0,22  $\mu\text{m}$  de diâmetro. As condições do processo foram: concentração celular inicial de 100 mgL<sup>-1</sup>, aeração constante de 1 VVM (volume de ar por volume de meio por minuto), pH ajustado a 7,6, diferentes razões C/N (20, 40 e 60), temperatura de 30°C e ausência de luminosidade.

**Análise dos dados cinéticos:** Os dados de concentração de biomassa foram utilizados na obtenção da velocidade máxima específica de crescimento ( $\ln(X/X_0) = \mu_{\text{max}} \cdot t$ ), em que X é a concentração celular final (mg L<sup>-1</sup>), X<sub>0</sub> é a concentração celular inicial (mg L<sup>-1</sup>),  $\mu_{\text{max}}$  é a velocidade máxima específica de crescimento (h<sup>-1</sup>) e t é o tempo de residência (h); no cálculo da produtividade de biomassa ( $P_x = \mu \cdot X$ ), em que  $\mu$  é a velocidade instantânea de crescimento (h<sup>-1</sup>) e X a concentração celular (mg L<sup>-1</sup>).

A concentração de carbono orgânico foi utilizada para calcular a taxa de consumo do substrato ( $r_s = dS/dt$ ), em que S é a concentração de carbono orgânico (mg L<sup>-1</sup>) e t é o tempo de residência (h); a eficiência na conversão do carbono orgânico ( $EC = S_0 - S/S_0$ ), em que S<sub>0</sub> é a concentração inicial de carbono orgânico (mg L<sup>-1</sup>) e S é a concentração final de carbono orgânico (mg L<sup>-1</sup>) e o coeficiente de conversão do substrato em células ( $Y_{X/S} = dX/dS$ ). Os experimentos foram realizados em duplicata e os dados cinéticos referem-se à média de quatro repetições.

**Amostragem e métodos analíticos:** As amostragens foram realizadas de forma asséptica a cada 24 horas durante a fase de crescimento do microrganismo. A dinâmica do pH para os cultivos em biorreator foi determinada por potenciômetro e a concentração celular através de gravimetria por meio da filtração de um volume conhecido em filtro 0,45 µm de diâmetro. A concentração de carbono orgânico, expressa em termos de demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada por método colorimétrico do refluxo fechado segundo metodologia proposta por APHA (2005).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A indústria cervejeira consome grandes quantidades de água durante o processo de produção, sendo que 70% desta água é liberada como resíduo. Estes resíduos apresentam características adequadas para suportar o cultivo heterotrófico de cianobactérias, pois contêm nutrientes biodegradáveis e orgânicos, tais como açúcares, amido solúvel, etanol, ácidos graxos voláteis e concentrações muito baixas de metais pesados (DRIESSEN & VEREIJKEN, 2003). Esses efluentes podem apresentar grande variabilidade no que se refere à composição química, devido aos diferentes tipos de processamento e matérias-primas empregadas. Neste sentido, a Tabela 1 descreve a caracterização do efluente oriundo da indústria cervejeira.

Com base nos resultados obtidos na caracterização do efluente, as concentrações de carbono orgânico expresso em DQO, nitrogênio total e fósforo total expresso em  $\text{PO}_4^{3-}$  foram de 1430,66 mg/L, 17,38 mg/L e 9,98 mg/L, respectivamente. A razão C/N, calculada a partir dos valores médios de DQO e nitrogênio total foi de 80. Observa-se que a razão C/N registrada é superior a requerida para o desenvolvimento de microrganismos em geral (C/N = 20), o que faz deste efluente uma fonte em potencial de nitrogênio para suportar cultivos de cianobactérias (QUEIROZ & KOETZ, 1997). Considerando-se que em 2015 o Brasil produziu 14,1 bilhões de litros de cerveja, e que para cada litro de cerveja produzida são consumidos 20 L de água, isso equivaleria a uma perda de aproximadamente 4,9 bilhões de toneladas de nitrogênio por ano (CERVBRASIL, 2016). Este resíduo poderia servir como bloco de construção de inúmeras substâncias de valor comercial.

O nitrogênio é o principal macronutriente requerido por cianobactérias, uma vez que apresenta grande influência no crescimento e divisão celular (CHANDRA et al., 2014). Neste sentido, a Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos de produção de biomassa e consumo de substrato obtido através da variação da razão C/N do efluente cervejeiro. Observa-se, a partir da análise dos dados, uma variabilidade pronunciada no desempenho do processo em função da condição ambiental avaliada, obtendo-se produtividades celulares entre 7 e 12 mg/L h, taxas de consumo de carbono orgânico entre 12 e 20 mg/L e eficiência de remoção de carbono orgânico entre 54 e 73%. Estes resultados indicam que a razão C/N de 60 apresentou-se como a melhor condição, uma vez que obteve maior eficiência de remoção de carbono orgânico de 73%, o que refletiu em maiores produtividades celulares de 12 mg/L.h, evidenciando a interferência da razão C/N na eficiência do processo. Esses valores são elevados se comparados ao de Pittman et al. (2011) ao avaliarem o cultivo de *Chlorella* sp. em efluente de laticínios que obtiveram produtividade celular máxima de 3,64 mg/L h.

A eficiência de remoção é considerada o principal indicador de desempenho de um biorreator de tratamento de efluentes. O Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul define padrões de emissão de DQO, nitrogênio total e fósforo total, para uma indústria com vazão de 100 m<sup>3</sup>/d, de 360 mg O<sub>2</sub>/L, 20 mg/L e 3 mg/L respectivamente (CONSEMA, 2006). Sob o ponto de vista de atendimento a legislação vigente, no atual estágio de desenvolvimento, o processo proposto em uma razão C/N de 60 cumpre com os padrões de emissão para DQO (357,32 mg O<sub>2</sub>/L), nitrogênio total (6,95 mg/L) e fósforo total (0,59 mg/L) (Figura 1).

## CONCLUSÃO

O processo de biorremediação do efluente cervejeiro a partir da *Phormidium autumnale* foi otimizado na razão C/N de 60, uma vez que apresentou elevada produtividade celular (12 mg/L h) além de cumprir com os padrões de emissão estabelecidos na legislação. O tratamento de efluente cervejeiro em biorreatores



heterotróficos por *Phormidium autumnale* demonstrou ser uma tecnologia em potencial de aplicação, visando a estabilização simultânea de matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo total, gerando simultaneamente co-produtos de interesse comercial.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A. A.; IBRAHEEM, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 3, p. 257-275, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATERWORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION - WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Baltimore, Maryland: Prot City, 2005.
- CERVBRASIL, Associação Brasileira da Indústria da Cerveja DBR INTERATIVA. Disponível em: <<http://cervbrasil.org.br/>>. Acesso em: 28 dez 2016.
- CHANDRA, R.; ROHIT, M.V.; SWAMY, Y.V.; VENKATA MOHAN, S. Regulatory function of organic carbon supplementation on biodiesel production during growth and nutrient stress phases of mixotrophic microalgae cultivation. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 279–287, 2014.
- DRIESSEN, W., VEREIJKEN, T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. In: Proc. **9th Brewing Convention**. Institute and Guild of Brew. The Netherlands, Africa, p. 165–166, 2013.
- FRANCISCO, E. C.; FRANCO, T. T.; JACOB-LOPES, E. Assessment of different carbohydrates as exogenous carbon source in cultivation of cyanobacteria. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 8, p. 1497-1505, 2014.
- MAJED, N.; LI, Y.; GU, A. Z. Advances in techniques for phosphorus analysis in biological sources. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, p. 1-8, 2012.
- MARONEZE, M. M.; MENEZES, C. R.; BARIN, J.S.; QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L.Q.; JACOB-LOPES, E. Treatment of cattle-slaughterhouse wastewater and the reuse of sludge for biodiesel production by microalgal bioreactors. **Scientia Agricola**, v. 1, p. 53, 2014.
- NEVES, C.; MARONEZE, M. M.; SANTOS, A. M.; FRANCISCO, E. C.; WAGNER, R.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Cassava processing wastewater as a platform for third generation biodiesel production. **Scientia Agricola**, v. 73(5), p. 412-416, 2016.
- PITTMAN, J. K.; DEAN, A. P.; OSUNDEKO, O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 101, p. 17-25, 2011.
- QUEIROZ, M. I., KOETZ, P. Caracterização do efluente da parboilização do arroz. **Current Agricultural Science and Technology**, 3.3, 1997.
- RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). Resolução 128 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre fixação de Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: SMA, 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br>> Acessado em: 28 dez de 2016.
- RIPPKA, R. et al. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, n. 1, p. 61, 1979.
- SANTOS, A. M.; SANTOS, A. M.; SEVERO, I. A.; QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Nutrient Cycling in Wastewater Treatment Plants by Microalgae-Based Processes. In: Industrial Waste: Management, Assessment and Environmental Issues. Nova Science Publishers, Inc., Chapter 2 pp. 41-64, 2016.
- ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; SOUSA-SOARES, L. A.; QUEIROZ, M. I. Nutritional evaluation of single-cell protein produced by *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7118-7122, 2010.

**Tabela 1.** Valores médios da caracterização do efluente cervejeiro.

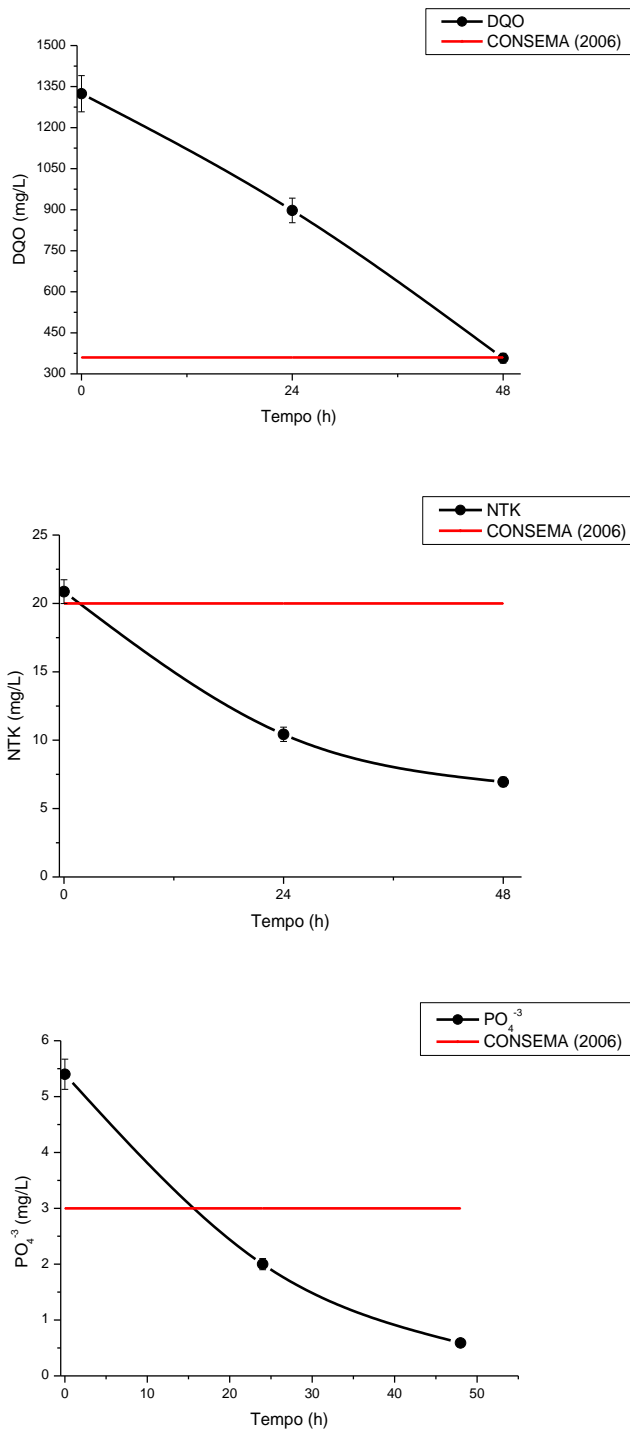
Parâmetro	Valor médio
DQO (mg/L)	1430,66 ± 4,00
N-NTK (mg/L)	17,38 ± 2,57
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	9,98 ± 1,46
SS (mg/L)	270 ± 3,64
ST (mg/L)	1,24 ± 0,39
SF (mg/L)	0,18 ± 0,05
SV (mg/L)	1,06 ± 0,03
Razão C/N	80 ± 0,78

DQO: demanda química de oxigênio, N-NTK: nitrogênio total, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>: fósforo total, SS: sólidos em suspensão, ST: sólidos totais, SF: sólidos fixos, SV: sólidos voláteis, C/N: razão carbono/nitrogênio

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos obtidos variando as proporções de carbono e nitrogênio no meio de cultivo da *Phormidium autumnale*.

C/N	$\mu_{m\acute{a}x}$ (h <sup>-1</sup> )	TRH (h)	P <sub>x</sub> (mg/L.h)	r <sub>sc</sub> (mg/L.h)	ERC (%)	ERN (%)	ERF (%)
20	0,0308 <sup>d</sup>	48 <sup>b</sup>	7,0 <sup>c</sup>	19 <sup>a</sup>	63 <sup>b</sup>	66 <sup>a</sup>	50 <sup>c</sup>
40	0,0333 <sup>c</sup>	48 <sup>b</sup>	8,3 <sup>bc</sup>	12 <sup>b</sup>	54 <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>	91 <sup>a</sup>
60	0,0398 <sup>a</sup>	48 <sup>b</sup>	12,0 <sup>b</sup>	20 <sup>a</sup>	73 <sup>a</sup>	66 <sup>b</sup>	89 <sup>a</sup>

C/N: razão carbono/nitrogênio,  $\mu_{m\acute{a}x}$ : velocidade de crescimento específico, TRH: tempo de residência hidráulica, P<sub>x</sub>: produtividade celular, r<sub>sc</sub>: taxa de consumo de carbono orgânico, ERC: eficiência de remoção de carbono orgânico, ERN: eficiência de remoção de nitrogênio, ERF: eficiência de remoção de fósforo.



**Figura 1.** Dinâmicas de remoção de DQO, N-NTK e P-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> versus tempo e limites de emissão estabelecidos pela legislação, em uma razão C/N de 60.

## DESODORIZAÇÃO DE INDOL E ESCATOL EM EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS

Santos, A. M.<sup>1</sup>; Vieira, K. R.<sup>1</sup>; Santos, A. B.<sup>1</sup>; Pinheiro, P. N.<sup>1</sup>; Wagner, R.<sup>1</sup>; Jacob-Lopes, E.<sup>1</sup>;  
Zepka, L. Q.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências e Tecnologia dos Alimentos – Universidade Federal de Santa Maria, Centro  
de Ciências Rurais – CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil, telefone: (55) 3220.8353  
lqz@pq.cnpq.br

**RESUMO:** Objetivo do trabalho foi avaliar a aplicação de biorreatores heterotróficos microalgais na desodorização de indol e escatol em efluentes agroindustriais. Os experimentos foram realizados em biorreator descontínuo com aeração contínua e ausência de luminosidade. Um biorreator inoculado com *Phormidium autumnale* e outro sem inocular. Os compostos orgânicos voláteis foram isolados por microextração em fase sólida no headspace (FIBRA DVB/CAR/PDMS) e analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (SPME-GCMS). A amostragem foi realizada a cada 24 horas no período de 144 horas de tempo de residência celular. Indol e escatol desapareceram após 96 horas no experimento somente com a aeração. E no biorreator inoculado com a microalga, estes compostos desapareceram em 48 horas. Demonstrando assim a capacidade da microalga em desodorizar águas residuárias.

**Palavras chaves:** cultivo heterotrófico, água residuária, odor.

### DESODORIZATION OF INDOLE AND SKATOLE IN AGROINDUSTRIAL WASTEWATER

**ABSTRACT:** The objective of this work was to evaluate the application of microalgal heterotrophic bioreactors in the deodorization of indole and skatole in agroindustrial wastewater. The experiments were carried out in a discontinuous bioreactor with continuous aeration and absence of light. One bioreactor inoculated with *Phormidium autumnale* and one without inoculating. The volatile organic compounds were isolated by solid phase microextraction in the headspace (DVB/CAR/PDMS FIBER) and analyzed by gas chromatography coupled to a mass detector (SPME-GCMS). Sampling was performed every 24 hours over a period of 144 hours of cell residence time. Indol and escatol disappeared after 96 hours in the experiment only with aeration. And in the bioreactor inoculated with the microalga, these compounds disappeared within 48 hours. This demonstrates the microalgas ability to desodorize wastewater.

**Keywords:** Heterotrophic cultivation, wastewater, odour.

### INTRODUÇÃO

O controle de emissões odoríferas tornou-se um grande desafio na indústria de tratamento de águas residuárias. Indol e escatol são compostos fecais típicos que causam odores desagradáveis (Lebrero et al., 2011). Estes compostos voláteis são formados bioquimicamente por degradação anaeróbica do aminoácido triptofano (Zhou, et al., 2016). Métodos biológicos são utilizados para eliminar estes compostos de mau odor, pois muitos microrganismos tem a capacidade de absorver e decompor estes compostos (Talaiekhosani, et al., 2016).

As microalgas apresentam potencial no emprego de tecnologias de tratamento águas residuárias, devido as suas características metabólicas. A utilização de microalgas baseada na bioconversão de material orgânico e nutrientes em compostos de interesse industrial tem sido amplamente explorada. No entanto, entre a diversidade de aplicações biotecnológicas destes microrganismos, existe uma questão ainda pouco explorada que consiste no emprego de microalgas na desodorização de compostos provenientes das estações de tratamento de efluentes.

A remoção substancial de nutrientes é uma característica do metabolismo heterotrófico microalgal que converte simultaneamente estes poluentes no biorreator. Porém este fato não pode ser atribuído exclusivamente à bioconversão. Há outros mecanismos físico-químicos que contribuem para a eliminação destes compostos, em sistemas biológicos aerados (Queiroz et al., 2007; Maroneze et al., 2014) e o efeito da temperatura aplicado, que remove alguns compostos odoríferos (Burgess, 2001).

Diante do exposto, o trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação de biorreatores heterotróficos microalgais na desodorização de indol e escatol em efluentes agroindustriais.

### MATERIAL E MÉTODOS

As culturas reservas da cianobactéria utilizada foi a *Phormidium autumnale* foram mantidas e propagadas em agar-agar solidificado ( $20 \text{ g.L}^{-1}$ ) com meio sintético BG11 (Rippka et al., 1979). As condições de manutenção usadas foram  $25^\circ\text{C}$  e intensidade luminosa constante de 1klux.

Os experimentos foram realizados em reator de coluna de bolhas. O sistema foi construído de vidro de borossilicato com diâmetro externo de 12,5 cm e altura de 16 cm, com razão altura/diâmetro proporção igual a 1,28 e um volume nominal de 2,0L. O sistema de dispersão do reator consistiu em um difusor de ar com 2.5 centímetros de diâmetro localizado no interior do biorreator. O fluxo de ar controlado pelo medidor de fluxo (KI-Key Instruments®, Treve, PA, EUA) e a entrada de ar e a saída de gases foram filtrados com unidades filtrantes constituídas de membrana de polipropileno, com um diâmetro de poro de  $0,22 \mu\text{m}$  e o diâmetro total de 50 mm (Millex FG<sup>®</sup>, Billerica, MA, EUA).

Os biorreatores, incluindo unidades filtrantes foram esterilizados em autoclave a  $121^\circ\text{C}$  durante 20 minutos. Os experimentos foram realizados em biorreatores em regime de batelada, alimentado com 2,0 L de água residuária, oriundas do abate e processamento de aves e suínos. As condições experimentais foram as seguintes: temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , o pH ajustado para 7,6, aeração de 1 VVM (volume de ar por volume de meio por minuto), ausência de luz e relação C/N (Carbono/Nitrogênio) de 30. Em paralelo, no segundo biorreator com as mesmas condições experimentais, foi adicionado uma concentração inicial de 100 mg/L de inóculo.

Os compostos voláteis formados no bioprocessamento foram isolados pela técnica de micro extração em fase sólida aplicada em headspace (HS-SPME). A amostragem realizada no tempo zero e a cada 24h durante o período de 144 horas. A fibra de SPME de revestimento misto empregada foi a DVB/Car/PDMS ( $50/30\mu\text{m} \times 20 \text{ mm}$ , Supelco Bellefonte, PA, USA), pré-condicionada conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante. A temperatura de extração de  $40^\circ\text{C}$ , com um tempo de equilíbrio de 5 minutos, após exposição da fibra por 45 minutos. A análise dos compostos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS Shimadzu QP-2010 Plus). As separações cromatográficas em coluna capilar de sílica fundida DB-Wax, com 60 m de comprimento,  $0,25 \text{ mm}$  de diâmetro e  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura de película (Chrompack Wax 52-CB). O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão constante de  $1,6 \text{ mL.min}^{-1}$ . A temperatura inicial da coluna de  $35^\circ\text{C}$ , permanecendo por 5 minutos, após elevada até  $220^\circ\text{C}$  com gradiente de temperatura de  $5^\circ\text{C/min}$ , mantendo-se isotermicamente por 5 minutos. A interface GC/MS e da fonte de ionização foram mantidos a  $250^\circ\text{C}$ . O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons, com feixe de elétrons a  $+70 \text{ eV}$ . O analisador de massas do tipo quadrupolos foi utilizado no modo de varredura na faixa de 35 a 350 m/z. Os compostos foram identificados primeiramente por comparação dos seus espectros de massa com os do banco de dados espectral da própria biblioteca do GC-MS (NIST MS Search 2.0). A identificação foi confirmada por comparação dos Índices de Retenção Linear calculados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Altas taxas de aeração por unidade de volume associadas a temperaturas na região mesófila atuam significativamente na dessorção de compostos voláteis. A Tabela 1, apresenta os compostos indol e escatol no experimento somente com aeração de 1VVM (volume de ar por volume de meio por minuto). Os resultados demonstram a total remoção de indol em 48 horas de processo. O escatol desapareceu após 96 horas de processo. A lenta taxa de eliminação destes compostos pode estar ligada ao fato do indol ser subsequentemente convertido em escatol (Rappert e Müller, 2005).

Os resultados no biorreator inoculado com a microalga (Tabela 2), apresentaram uma remoção mais rápida destes compostos voláteis. O indol teve sua remoção em 24 horas e o escatol em 48 horas de processo, isto pode estar ligado ao fato da microalga metabolizar compostos que possuem nitrogênio em sua estrutura.

Finalmente, a Figura 1 demonstra o cromatograma dos compostos indol e escatol. Corroborando com os dados da Tabela 2, o biorreator heterotrófico microalgal eliminou completamente os compostos fecais em 48 horas de tempo de residência celular. Comparativamente Rabbani e colaboradores (2016) ao utilizar biofiltros no tratamento de odor, obtiveram uma remoção de 100% de compostos nitrogenados em 7 semanas (1176 horas).

## CONCLUSÃO

Ambos biorreatores heterotróficos eliminaram indol e escatol, no entanto, percebe-se que somente o método físico utilizado, amplia o tempo de remoção destes compostos. Ao utilizar a microalga *Phormidium autumnale* verificou-se a sua capacidade em desodorizar estes compostos voláteis em efluentes agroindustriais em menor tempo de cultivo, demonstrando assim possuir potencial biotecnológico para o tratamento de compostos voláteis em águas residuárias.

## AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES.

## REFERÊNCIAS

- BURGESS J. E.; PARSONS, S.A; STUETZ, R. M.; Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advances*. V.19, 2001.
- LEBRERO, R., BOUCHY, L., STUETZ, R., MUNOZ, R. Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review. *Crit. Rev. Environmental Science Technology*. V.41, P. 915-950, 2011.
- MARONEZE, M. M.; BARIN, J. S.; MENEZES, C. R.; QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Treatment of cattle-slaughterhouse wastewater and the reuse of sludge for biodiesel production by microalgal heterotrophic bioreactors. *Scientia Agricola*. V.71, N.6, P.521-524., 2014.
- QUEIROZ, M.I.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; BASTOS, R.; GOLDBECK, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. *Bioresource Technology*. V. 98, P. 2163-2169, 2007.
- RABBANI, K. A.; CHARLESA, W.; KAYAALPB, A.; , CORD-RUWISCHA, R.; HOA, G. Pilot-scale biofilter for the simultaneous removal of hydrogen sulphide and ammonia at a wastewater treatment plant. *Biochemical Engineering Journal*, v.107, p.1–10, 2016.
- RAPPERT, S.; MULLER, R. Microbial degradation of selected odorous substances. *Waste Manage*, V.25, p. 940–954, 2005.
- RIPPKA, R.; DERUELES, J.; WATERBURY, J.B.; HERDMAN, M.; STANIER, R.Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. *Journal of General and Microbiology*, P.111, 1-61, 1979.
- TALAEKHOOZANI, A.; BAGHERI, M.; GOLI, A.; KHOOZANI, M. R. T. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management*, V.170, P.186-206, 2016.
- ZHOU, Y.; HALLIS, S. A.; VITKO, T.; SUFFET, I. H. Identification, quantification and treatment of fecal odors released into the air at two wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*. V.180, P.257-263, 2016.

**Tabela 1.** Concentração dos Compostos Voláteis ( $\mu\text{g/L}$ ) no biorreator com aeração de 1VVM.

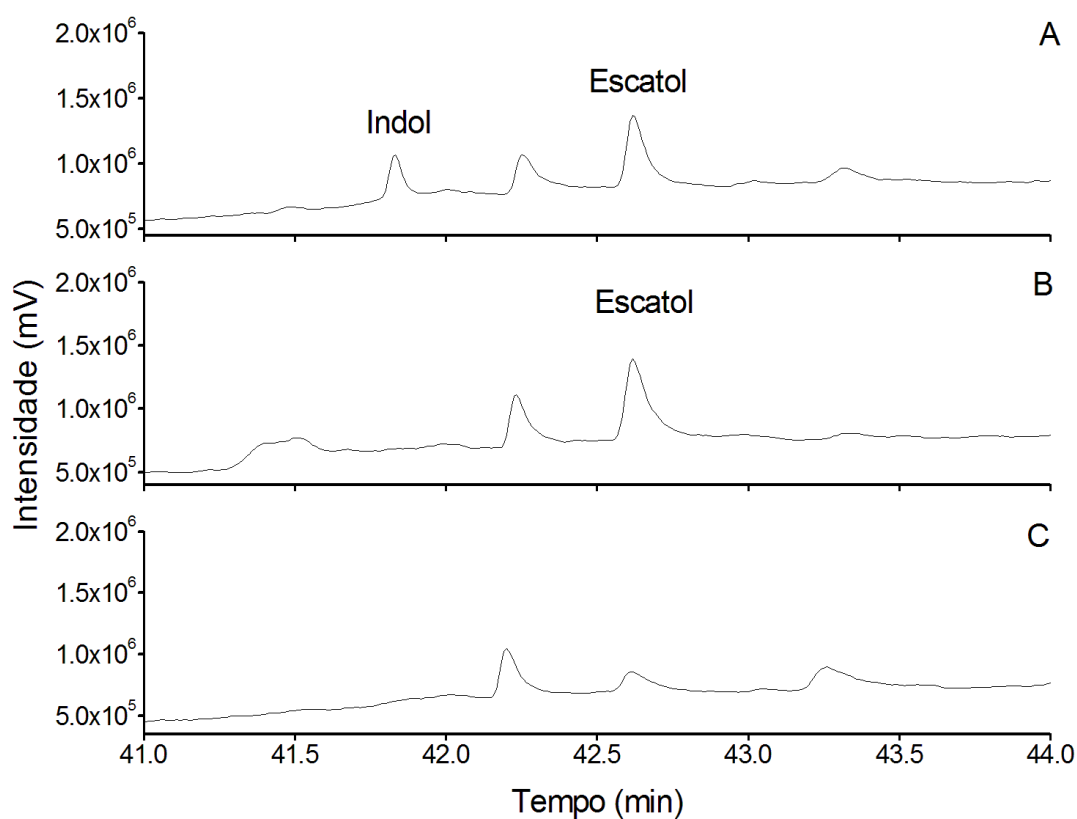
LRI DB-Wax	Compostos	Descritor de odor	0h	24h	48h	72h	96h
2390	Indol	Odor fecal/elástico	4,97	1,30	nd*	nd*	nd*
2437	Escatol	Odor fecal/esterco	2,22	3,81	5,59	3,53	nd*

\*nd: não detectado.

**Tabela 2.** Concentração dos Compostos Voláteis ( $\mu\text{g/L}$ ) no biorreator heterotrófico microalgal.

LRI DB-Wax	Compostos	Descritor de odor	0h	24h	48h	96h
2390	Indol	Odor fecal/elástico	3,56	nd*	nd*	nd*
2437	Escatol	Odor fecal/esterco	7,09	7,33	nd*	nd*

\*nd: não detectado.



**Figura 1.** Cromatograma dos compostos indol e escatol no biorreator heterotrófico microalgal (A= zero hora; B= 24 horas; C= 48 horas).

## ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE Cr(VI) EM ÁGUA UTILIZANDO BIOCHAR

Covalski, C. de A.<sup>1</sup>; Pereira Neto, S.<sup>2</sup>; Devens, K. U.<sup>1</sup>; Consolin Filho, N.<sup>1</sup>; Gonçalves, M. S.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR - Brasil

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR – Brasil, morgana@utfpr.edu.br

**RESUMO:** Este trabalho teve por objetivo realizar o estudo cinético da remoção de cromo hexavalente [Cr(VI)] em água, utilizando biochar proveniente de cascas de coco verde (BCC) e cascas de laranja (BCL) no processo de adsorção. Para tanto, foi realizado teste cinético, em regime batelada, a 25°C e 200 rpm, para a determinação da porcentagem de remoção do metal e das constantes cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A remoção máxima alcançada foi de 24%, nos primeiros três minutos de experimento, para os dois biochars testados, entretanto houve baixa adsorção nas condições de equilíbrio (7,4 e 3,9% para BCC e BCL, respectivamente). O processo de adsorção foi adequadamente descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren, que apresentou resultados mais aproximados entre os valores de quantidade adsorvida experimental e calculada para o metal em estudo.

**Palavras-chave:** adsorção, cascas de coco verde, cascas de laranja, cromo hexavalente, pirólise.

### KINETIC STUDY OF Cr(VI) REMOVAL IN WATER USING BIOCHAR

**ABSTRACT:** The aim of this work was to carry out the kinetic study of the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] in water using biochar from green coconut peel (BCC) and orange peel (BCL) in the adsorption process. For that, kinetic test was carried out in batch mode at 25°C and 200 rpm, for the determination of the percentage of metal removal and of the pseudo-first and pseudo-second order kinetic constants. The maximum removal achieved was 24%, in the first three minutes of the experiment, for the two biochars tested, however, there was low adsorption at equilibrium conditions (7.4 and 3.9% for BCC and BCL, respectively). The adsorption process was adequately described by Lagergren's pseudo second order kinetic model, which presented more approximate results between the adsorbed and calculated quantity values for the metal under study.

**Keywords:** adsorption, green coconut peel, orange peel, hexavalent chromium, pyrolysis.

### INTRODUÇÃO

Atualmente um dos maiores problemas ambientais associados à qualidade da água é a contaminação por metais pesados. Entre os metais pesados, o cromo é um dos principais poluentes inorgânicos em águas, e possui diferentes estados de valência, sendo o cromo trivalente [Cr(III)] e o cromo hexavalente [Cr(VI)] as espécies mais comumente encontradas.

O Cr(VI) é significativamente mais solúvel e com maior mobilidade que o Cr(III), é extremamente tóxico, cancerígeno e alergênico, causando especialmente danos ao fígado, pulmão e rins (Saha et al., 2011).

No Brasil, a Portaria Nº2914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de potabilidade para a água de consumo humano, estabelece o valor máximo de 0,05 mg L<sup>-1</sup> para o cromo total em água potável. Dessa forma, águas naturais com valores mais elevados deste metal devem passar por tratamento específico para sua remoção.

Métodos convencionais de tratamento de água para a remoção de cromo incluem coagulação, precipitação química, troca iônica, separação por membranas, eletrólise e adsorção. A adsorção é um processo com simplicidade operacional e eficiência econômica, principalmente quando utilizados adsorventes alternativos provenientes de resíduos agroindustriais.

Dentre os adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de águas, vem destacando-se o biochar, um produto rico em carbono, obtido quando uma biomassa ou material orgânico sofre decomposição térmica sob oferta limitada de oxigênio, em processo conhecido como pirólise (Lehmann e Joseph, 2009).

Além das aplicações do biochar no condicionamento de solos, tratamento de águas e efluentes, recuperação de áreas degradadas, biorremediação, compostagem e mitigação de gases de efeito estufa, sua importância também é vista devido à possibilidade de aproveitamento de resíduos na sua produção, como os resíduos de cascas de coco verde e de cascas de laranja.

Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo realizar o estudo cinético da remoção de cromo hexavalente em água, utilizando biochar proveniente de cascas de coco verde e cascas de laranja no processo de adsorção.

## MATERIAL E MÉTODOS

As cascas de laranja e coco verde foram coletadas no comércio local do município de Campo Mourão – PR e passaram por secagem a 110°C por um período de 48 horas. Posteriormente, as matérias-primas foram pirolisadas em um reator pirolítico, em forno mufla, a uma temperatura de 350°C, por um período de uma hora. Após a pirólise, o biochar produzido foi triturado em moinho de facas e peneirado em peneira de nove mesh.

Para caracterização dos biochars (Tabela 1) foram realizadas análises de pH, condutividade elétrica, teor de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo, conforme metodologias sugeridas por *International Biochar Initiative* (IBI, 2014).

Os testes cinéticos foram realizados em batelada, utilizando-se um béquer de dois litros contendo 1,5 L de solução contendo cromo, preparada com  $K_2Cr_2O_7$ , e três gramas de cada biochar, em pH natural da solução de 4,3. Os ensaios foram realizados em duplicata, na temperatura de 25°C, agitação de 200 rpm e período de tempo total de 240 minutos. Amostras de 15 mL foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, sendo filtradas em membrana de 0,45  $\mu m$  e acondicionadas sob refrigeração.

Posteriormente, realizou-se a determinação do teor de cromo nas amostras coletadas em espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade de cromo adsorvido ( $q$ ), em  $mg\ g^{-1}$ , foi calculada conforme a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

em que,  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração de cromo inicial e no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a quantidade de biochar usado (g).

A eficiência de remoção do cromo da solução foi calculada pela Equação 2:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Os resultados dos testes cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda-ordem de Lagergren, de acordo com suas equações linearizadas (Equações 3 e 4):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação (3)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação (4)}$$

em que,  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de cromo adsorvidas ( $mg\ g^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem ( $min^{-1}$ ) e  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção máxima de cromo hexavalente alcançada foi de 24,2 e 24,5% para os biochars de cascas de coco (BCC) e cascas de laranja (BCL), respectivamente. A curva cinética (Figura 1) mostrou um pico de adsorção nos primeiros três minutos de experimento para os dois biochars testados, a partir de então, ocorre dessorção do metal e equilíbrio do



sistema, com baixa remoção de cromo ao final dos ensaios (7,4 e 3,9 % para BCC e BCL, respectivamente).

A rápida adsorção inicial é interessante do ponto de vista prático, entretanto, a dessorção pode tornar-se um problema devido à baixa capacidade do adsorvente em manter retido o contaminante. Dessa forma, a modificação química do biochar com utilização de ácidos ou bases poderia melhorar sua capacidade de adsorção e retenção do cromo.

A baixa capacidade de remoção do Cr(VI) por diferentes biochars tem sido relatada por outros autores: 5,50 mg g<sup>-1</sup> para biochar de madeira de carvalho (Mohan et al., 2011); 3,53 mg g<sup>-1</sup> para biochar de sementes de *Pistacia terebinthus* L. (Deveci e Kar, 2013); 0,00 mg g<sup>-1</sup> para biochar de cascas de arroz, resíduos sólidos orgânicos e lodo de esgoto (Agrafioti et al., 2014); menos que 7,00 mg g<sup>-1</sup> para biochar de lodo de esgoto (Tan et al., 2015). Neste trabalho os valores máximos de adsorção foram de 2,42 mg g<sup>-1</sup> e 2,40 mg g<sup>-1</sup> para biochar de cascas de coco verde e cascas de laranja, respectivamente. As quantidades adsorvidas na condição de equilíbrio foram de 1,40 mg g<sup>-1</sup> e 0,40 mg g<sup>-1</sup> para BCC e BCL.

De acordo com Tan et al. (2015), a capacidade de remoção de Cr(VI) é muito mais baixa que a de Cr(III) em biochars, sendo necessária a redução inicial do cromo hexavalente para melhorar a eficiência de remoção.

Não foi possível o ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, entretanto, o modelo de pseudo-segunda-ordem de Lagergren apresentou resultados aproximados entre os valores de q<sub>e</sub> experimentais e os calculados (Tabela 2), com coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,976 e 0,977 para BCC e BCL, respectivamente. De acordo com Feng et al. (2011), o modelo de pseudo-segunda-ordem pressupõe que o fator limitante da velocidade pode ser a sorção química envolvendo forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre íons de metais pesados e do adsorvente. É um modelo que descreve bem os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e trocas iônicas (Ho e Mckay, 2000; Ho, 2006). Neste estudo a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (k<sub>2</sub>) para o cromo em BCC e BCL foi de 0,34 e 0,19 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

## CONCLUSÃO

Houve adsorção do Cr(VI) utilizando-se os biochars de cascas de coco verde (BCC) e de cascas de laranja (BCL), com remoção máxima de 24% para os dois biochars testados, mas com baixa adsorção no equilíbrio (7,4 e 3,9% para BCC e BCL). O processo de adsorção foi adequadamente descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná e à UTFPR pela concessão de auxílio financeiro e bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v.133, p.309-314, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n.º 2.914**, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, 2011.
- DEVECI, H.; KAR, Y. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by biochars obtained during biomass pyrolysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, n.1, p. 190–196, 2013.
- FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p.49-54, 2011.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, n.3, p.681-689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Resources**, v.34, n.3, p.735-742, 2000.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. Disponível em: <[http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2%200\\_final\\_2014.pdf](http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V2%200_final_2014.pdf)>. Acesso em: 10 out 2015.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan. 2009. p.1-9.

MOHAN, D.; RAJPUT, S.; SINGH, V.K.; STEELE, P.H.; PITTMAN Jr, C.U. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.188, n.(1-3), p.319-333, 2011.

SAHA, R.; NANDI, R.; SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, v.64, n.10, p.1782-1806, 2011.

TAN, C.; ZEYU, Z.; SAI, X.; HONGTAO, W.; WENJING, L. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. **Bioresource Technology**, v.190, p.388-394, 2015.

**Tabela 1.** Caracterização dos biochars utilizados.

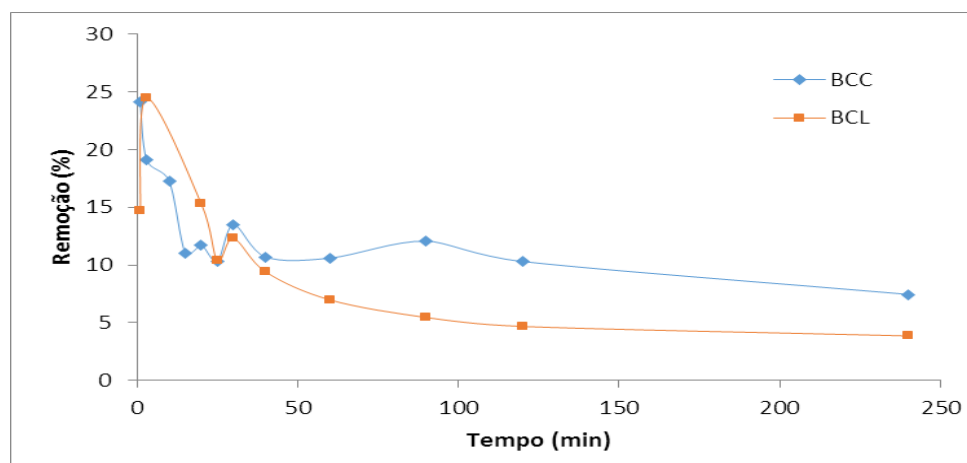
Parâmetro	BCC	BCL
pH	8,41	8,78
Condutividade elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )	2,88	1,42
Umidade (%)	2,5	1,48
Material volátil (%)	29,53	30,00
Cinzas (%)	33,56	9,26
Carbono fixo (%)	34,41	59,26

BCC: biochar de cascas de coco verde; BCL: biochar de cascas de laranja.

**Tabela 2.** Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cr(VI) em BCC e BCL.

Biochar	q <sub>e</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BCC	1,40	1,30	0,34	0,976
BCL	0,40	0,39	0,19	0,977

BCC: biochar de cascas de coco verde; BCL: biochar de cascas de laranja.



**Figura 1.** Curva cinética da remoção de Cr(VI) com biochar de cascas de coco verde (BCC) e biochar de cascas de laranja (BCL).

## COMPOSTAGEM NO TRATAMENTO DE LODO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE CARNE AVÍCOLA

Cassol, P. C.<sup>\*1</sup>; Costa, F. M. S.<sup>2</sup>; Lourenço, L. S.<sup>2</sup>; Heinz, C. F.<sup>3</sup>; Lima, A. L. da S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Professor da UDESC-CAV, Lages, SC - Brasil.

<sup>2</sup>Mestrando em Ciência do Solo da UDESC-CAV

<sup>3</sup>Graduanda UDESC-CAV, <sup>4</sup>Professora do IFSC, São Lourenço do Oeste, SC, paulo.cassol@udesc.br

**RESUMO:** A conversão do lodo derivado de efluente (ETE) do processamento de carnes em composto orgânico pode resultar em maior economia e menor impacto ambiental na destinação final desse resíduo. Com o objetivo de avaliar a produção de composto orgânico como alternativa para a neutralização e aproveitamento do lodo de ETE de indústria de carne avícola foi conduzido um ensaio de compostagem em escala piloto. Os tratamentos avaliados foram as cinco seguintes combinações de lodo (L), serragem (S) cama de aviário (CA) e cinza de biomassa (CZ): 40% L + 60% S, 35% L + 65% S, 30% L + 70% S, 30% L + 65% S + 5% C, e 30% L + 60% S + 10% CZ. A compostagem foi realizada em caixas de 1,0 m<sup>3</sup> mantidas em ambiente coberto, com revolvimento e monitoramento periódicos dos atributos temperatura (T) e umidade das pilhas. Após a estabilização do composto foram determinados os teores de macronutrientes. A compostagem possibilitou a estabilização do lodo em todas as combinações avaliadas. Na fase de maior atividade do processo, as pilhas apresentaram umidade entre 40 e 65% e temperaturas na faixa de 60 a 75 °C, com diferenças entre os tratamentos associadas do teor de umidade e presença de CA e CZ. O composto gerado apresentou potencial fertilizante, com teores totais médios de N, P, K, Ca e Mg de 6,6, 1,11, 1,42, 1,1 e 6,6 g kg<sup>-1</sup> (base seca), respectivamente.

**Palavras-chave:** composto orgânico, resíduo, frigorífico.

## COMPOSTING TO TREATMENT OF SLUDGE FROM POULTRY MEAT PROCESSING INDUSTRY

**ABSTRACT:** The sludge from the wastewater treatment plant of a meat processing industry can be converted into organic compost and thereby make its final destination less costly and less impactful to the environment. In order to evaluate the production of organic compost as an alternative to the neutralization and use of a sludge from poultry meat industry, a composting trial was conducted on a pilot scale. The treatments evaluated were the following five combinations of sludge (L), sawdust (S) poultry litter (CA) and biomass ash (CZ): 40% L + 60% S, 35% L + 65% S, 30% L + 70% S, 30% L + 65% S + 5% CA, and 30% L + 60% S + 10% CZ. The composting was carried out in boxes of 1.0 m<sup>3</sup> kept in a covered environment, with periodic revolving and monitoring the attributes temperature (T) and moisture of the piles. After the composting stabilization, the contents of N, P, K, Ca and Mg of the organic compost were determined. The composting allowed the sludge stabilization in all the evaluated combinations. In the intense composting activity phase, the piles presented humidity between 40 to 65% and temperatures in the range of 60 to 75 °C, with differences between treatments related to moisture content and the presence of CA and CZ. The organic compost has value as fertilizer with total N, P, K, Ca and Mg contents of 6.6, 1.11, 1.42, 1.1 and 6.6 g kg<sup>-1</sup> (dry mass), respectively.

**Keywords:** organic compost, waste, meat agroindustry.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento acelerado do setor avícola brasileiro foi acompanhado do aumento na produção de efluentes do processamento da carne de frangos. Esses efluentes são altamente poluentes, pois apresentam elevado conteúdo de matéria orgânica e carga microbiana que causam impactos ambientais negativos caso não sejam tratados e destinados de forma segura (Pedroza et al, 2010). A produção de composto orgânico, através da compostagem do lodo das estações de tratamento (ETE), em misturas com

substrato condicionador e outros aditivos pode ser uma técnica de baixo custo e sanitariamente eficiente para a neutralização desse resíduo (Graepin et al., 2014). O composto orgânico gerado no processo possui efeito condicionador favorável no solo, devido aos efeitos da matéria orgânica e contém nutrientes minerais que conferem valor como fertilizante de cultivos agrícolas (Kiehl, 2010).

Entretanto, para que o processo de compostagem se desenvolva de maneira satisfatória, é necessário garantir que os microrganismos responsáveis pelo processo encontrem condições favoráveis a sua multiplicação e atividade metabólica (Valente et al., 2009). A compostagem é um processo aeróbico e a umidade deve situar-se em faixa entre 40 a 60%, para não comprometer o fluxo de oxigênio para o interior da pilha (Bombilio, 2005).

Esse trabalho foi realizado como o objetivo de avaliar a produção de composto orgânico como alternativa para o tratamento e reciclagem do lodo de ETE de indústria de processamento de carne avícola.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho compreendeu a avaliação da compostagem em escala piloto, em experimento conduzido em área coberta, junto a uma indústria alimentícia de carnes de frango em Lages, SC, durante o período de novembro de 2014 a janeiro de 2015. Avaliou-se o desempenho de cinco diferentes tratamentos constituídos de combinações (misturas) do lodo da ETE (L), com serragem (S), cama de aviário (CA) e cinzas de biomassa (CZ), conforme segue: 40% L + 60% S, 35% L + 65% S, 30% L + 70% S, 30% L + 65% S + 5% CA, e 30% L + 60% S + 10% CZ. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento blocos completos com três repetições. Utilizou-se lodo coletado na saída do decantador da ETE, com umidade em torno de 90%, serragem proveniente de pinus, CA de criatório de galinhas de postura e CZ de usina termoelétrica de biomassa.

A compostagem foi realizada em compartimentos de 1,0 m<sup>3</sup>, confeccionadas com painéis de isolamento térmico com parede em policloreto de vinila (PVC), onde as pilhas de compostagem foram montadas com disposição dos materiais em camadas sobrepostas alternadas. O revolvimento foi realizado periodicamente, com uma perfuratriz motorizada de operação manual, em todas as unidades experimentais, inicialmente a cada 2 dias e após o decaimento da temperatura, a cada 4 dias. Nas mesmas datas de revolvimento, previamente à essa operação foram realizadas as medições de temperatura, com um termômetro eletrônico digital, inserindo-se a haste do sensor, de aproximadamente 50 cm de comprimento, na parte central da pilha. A umidade foi monitorada semanalmente mediante coleta de amostras de cada pilha e determinação através da secagem em estufa a 105-110 °C até massa constante.

As amostras para a caracterização do composto foram coletadas no final do experimento, aos 108 dias após a instalação, coletando-se aproximadamente 100g do composto, de cada unidade experimental, mediante quarteações sucessivas. Após secagem e moagem até partículas com diâmetro menor que 2 mm, no composto foram determinados o pH em água e os teores C orgânico, N, P, K, Ca e Mg totais. O pH foi determinado em potenciômetro, numa suspensão de composto e água destilada em relação 1:5, respectivamente. O carbono orgânico foi determinado pelo método Walkey-Black. Os elementos N, P, K, Ca e Mg foram determinados após digestão úmida, com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em bloco digestor, à temperatura de aproximadamente 350° C. O N foi determinado por destilação de amônia em vapor pelo método micro-Kjeldahl, o P por colorimetria, o K por fotometria de chama e Ca e Mg, por espectrofotometria de absorção atômica.

Os resultados foram submetidos a análise de variância pelo teste de Fischer e de comparação de médias pelo teste de Tukey, com nível de significância a 5%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura (T) das pilhas em geral aumentou nas primeiras horas após a instalação do experimento (Figura 1), indicando que as combinações de materiais testadas possibilitaram a ocorrência do processo de compostagem. Entretanto, a combinação contendo a maior proporção de lodo (40%) retardou a elevação da temperatura em relação

aos demais tratamentos e somente ultrapassou os 40°C a partir do sétimo dia após a instalação, o que pode ser explicado pelo fato do lodo de ETE ser um material pastoso com alto teor de umidade, o que inicialmente não possibilitou condições de aeração favoráveis à microbiota decompositora. A água em excesso ocupa a maior parte da porosidade no interior das pilhas de material orgânico e também propicia a aglutinação de partículas, o que baixa a resistência estrutural da leira, restringindo sobremaneira a difusão de oxigênio (Poincelot, 1975), dificultando a elevação da T da leira que se manteve por mais tempo na faixa mesófila de 20 a 40°C. Tanto a CA, quanto a CZ favoreceram o processo de compostagem, o que se traduziu na elevação mais rápida da temperatura das pilhas de compostagem, o que se atribui ao fornecimento de nutriente minerais e à melhor aeração que propiciaram no interior das pilhas.

O pH do composto ao final dos 108 dias de duração do experimento (Tabela 1) teve valor de 7,4 nas misturas compostas apenas de lodo e serragem, e não houve efeito das proporções desses componentes no pH do composto final. Esses resultados são consoantes ao descrito por Bombilio (2005) e por Kiehl (2010) sobre o efeito das reações de decomposição que levam o material compostado a ter no final um pH próximo a 7,0. Já nos tratamentos de misturas com os aditivos cama de aves e cinza de biomassa, o pH foi 7,6, concordando com o observado por Silva (2007) em experimento semelhante, onde os tratamentos com aditivos apresentam valores finais mais elevados de pH.

Constatou-se pequena variação no teor de C orgânico entre os tratamentos (Tabela 1), com valores que variaram de 350 a 359 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 1). Tal variação pode ser explicada pela pequena diferença no percentual de lodo nas misturas dos tratamentos, já que esse componente apresentou teor de C menor que a serragem. Assim, onde a proporção de serragem foi maior, o composto final também apresentou maior teor desse elemento.

O teor de N total no composto teve valores situados entre 5,9 e 6,8 g kg<sup>-1</sup>, sem diferenças entre os tratamentos, valor maior do que o limite mínimo exigido para a caracterização do composto como fertilizante orgânico. Porém, esse teor é menor em relação ao observado em outros trabalhos, como no de Graepin et al. (2014), no qual os teores de N foram 14,6 e 8,7 g kg<sup>-1</sup> em composto obtido pela combinação de lodo de abatedouro avícola e serragem, adicionados de composto bacteriano e calcário, respectivamente. O baixo teor de N encontrado no atual trabalho se explica pela alta volatilização de amônia, favorecida pelo aumento da temperatura na compostagem (Pagans et al., 2006) e também pela alta proporção de serragem que possui teor extremamente baixo de N.

Os teores de P, K, Ca e Mg no composto final também foram semelhantes entre os tratamentos. O teor de P situou-se entre 11 a 13 g kg<sup>-1</sup>, sendo superior ao observado por Silva (2007), o que pode ser explicado pelo fato do lodo utilizado na atual compostagem ser de indústria avícola e conseqüentemente é mais rico neste nutriente. O teor de K situou-se entre 13 e 15 g kg<sup>-1</sup>, valores que podem ser considerados baixos, comparando-os com teores de 28,7 g kg<sup>-1</sup>, encontrados por Silva (2007). O que pode ter sido acarretado por perdas junto ao chorume que se perdeu, visto que o potássio prevalece em forma solúvel.

Os teores de Ca e Mg situaram entre 9 e 11 g kg<sup>-1</sup> e 6,3 e 7,1 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores observados neste trabalho também foram inferiores aos teores de citados por Silva (2007). A perda de chorume que ocorreu durante o experimento, certamente, promoveu remoção de elementos minerais dissolvidos ou em suspensão, o que explica os baixos valores encontrados neste trabalho.

## CONCLUSÃO

A compostagem possibilita a estabilização do lodo de ETE de indústria de processamento de carne de aves, em combinações com 60 a 70 % de serragem de madeira de pinus, em pilhas que mantém a umidade entre 40 e 65% e atingem temperaturas na faixa de 60 a 75 °C na fase de maior atividade do processo. Entretanto, o aumento na proporção de lodo aumenta o teor de umidade e retarda a elevação da temperatura das pilhas de compostagem, enquanto a adição de cama de aviário ou cinza de biomassa acelera o processo e aumenta o pH do composto final.

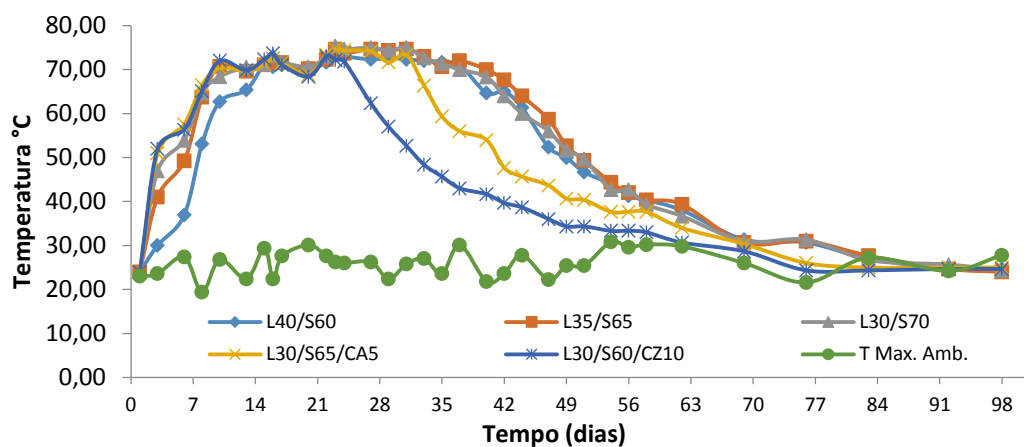
Os teores totais médios de N, P, K, Ca e Mg do composto final são 6,6; 1,11; 1,42; 1,1 e 6,6 g kg<sup>-1</sup> (base seca), respectivamente, sem diferenças entre as misturas testadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelos recursos destinados ao projeto de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- BOMBILIO, D.C. **Compostagem de esterco suíno em cinco teores de umidade e três sistemas de aeração**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Udesc, Lages, SC, 2005, 45p.
- GRAEPIN, C. et al. Compostagem como alternativa de destinação para o lodo flotado de abatedouro de frango, **Revista Monografias Ambientais**, v.13, n.5, p.4011-4018, 2014.
- KIEHL, E.J. **Novo fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Degaspari, 2010. 248 p. (ISBN: 857904013-2).
- PAGANS, E. et al. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes - dependency on process temperature. **Chemosphere**, v.62, p.1534-1542, 2006.
- PEDROZA, M.M. et al. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n 16, p 140-160.
- PEREIRA NETO, J.T. **Manual de compostagem, processo de baixo custo**. Viçosa: UFV, 2007. 81 p.
- POINCELOT, R.P. The Biochemistry and Methodology of Composting. **Com. Agr. Exp. Sta. Bull.** vol. 754, 38 p. 1975.
- SILVA, L.N. **Processo de compostagem com diferentes porcentagens de resíduos sólidos agroindustriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – UEOP, Cascavel, PR, 2007. 70p.
- VALENTE, B.S. et al. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Arch. Zootec.** 58 (R), p 59-85. 2009.



**Figura 1.** Temperatura ambiente e de pilhas de compostagem de lodo (L) de ETE da industrialização de carne avícola em cinco diferentes combinações com serragem (S), na presença e ausência de cama de aviário (CA) e cinza de biomassa (CZ) em função do tempo. Médias de três repetições.

**Tabela 1.** Valores de pH e teores de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio totais em composto orgânico obtido após aos 108 dias do início da compostagem de lodo (L) de ETE da industrialização de carne avícola em cinco diferentes combinações com serragem (S), na presença e ausência de cama de aviário (CA) e cinza de biomassa (CZ). Médias de três repetições.

Tratamento	pH	C	N <sub>total</sub>	P	K	Ca	Mg
					g kg <sup>-1</sup>		
L40/S60	7,4 b	352 b	5,92 a	11,1 a	13,0 a	11,0 a	7,1 a
L35/S65	7,4 b	350 b	6,77 a	13,0 a	14,0 a	9,0 a	6,3 a
L30/S70	7,4 b	359 a	6,70 a	11,0 a	15,0 a	11,0 a	6,4 a
L30/S65/CA5	7,6 a	355 ab	6,20 a	11,0 a	14,0 a	11,0 a	6,8 a
L30/S60/CZ10	7,6 a	354ab	6,66 a	11,0 a	15,0 a	11,0 a	6,6 a

Obs.: médias seguidas de letras diferentes na vertical, diferem pelo teste de Tukey a 5%.

## SISTEMA REATOR UASB – FILTRO ANAERÓBIO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E SÓLIDOS EM UNIDADE BENEFICIADORA DE PESCADO

Viana, R. L.<sup>\*1</sup>; Barçante, B.<sup>1</sup>; Motta, A. F. R.<sup>1</sup>; Napoli, M. Y. R.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>2</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduando (a) em Aquacultura da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG-Brasil.

<sup>2</sup>Professores da escola de veterinária da universidade federal de minas gerais, belo horizonte-mg-brasil,  
ramomviana@yahoo.com.br

**RESUMO:** Atualmente, a produção aquícola mundial encontra-se em expansão. Concomitantemente a este desenvolvimento, a crescente implantação de indústrias processadoras de pescado vem causando problemas ambientais devido ao seu grande potencial poluidor. Tendo em vista o aumento das exigências ambientais, é necessária a busca de alternativas para a redução dos poluentes gerados nessas atividades, que sejam eficientes e de baixo custo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de um sistema reator anaeróbio UASB seguido de filtro anaeróbio em escala real, tratando efluentes de frigorífico de pescado. O trabalho foi desenvolvido em uma unidade beneficiadora de pescado localizada no município de Alfenas, no estado de Minas Gerais, que possui uma estação de tratamentos de efluentes composta por peneira estática, reator UASB e filtro anaeróbio. O programa de monitoramento consistiu de análises físico-químicas dos afluentes e efluentes de todos os pontos da estação, os quais foram coletados com frequência quinzenal durante um ano e analisados no laboratório de saneamento da EV-UFMG. Os parâmetros avaliados foram pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV). Os resultados médios de remoção de DQO, DBO e SSV do sistema reator UASB-filtro anaeróbio foram de 81, 84, e 73%. Desta forma, o sistema reator UASB-filtro anaeróbio apresentou alta eficiência na remoção de DQO, DBO e SSV das águas residuárias de unidade processadora de pescado.

**Palavras-chave:** agroindústria, impacto ambiental, digestão anaeróbia

### UASB REACTOR SYSTEM - ANAEROBIC FILTER IN THE REMOVAL OF ORGANIC AND SOLID MATTERS IN A FISH BENEFIT UNIT

**ABSTRACT:** Currently, world aquaculture production is expanding. Concomitantly with this development, the growing deployment of fish processing industries has been causing environmental problems because of its large potential for pollution. In order to increase environmental requirements, it is necessary to search for alternatives to reduce pollutants generated in these activities, which are efficient and low cost. Thus, the objective of this work was to evaluate the performance of an anaerobic UASB reactor system followed by a real-scale anaerobic filter, treating effluent from fish processing unit. The work was developed in the fish processing unit located in the municipality of Alfenas, in the state of Minas Gerais, which has an effluent treatment station composed of a static sieve, UASB reactor and anaerobic filter. The monitoring program consisted of physical-chemical analyzes of the affluents and effluents from all points of the station, which were collected biweekly in a year and analyzed in the EV-UFMG sanitation laboratory. The parameters evaluated were: pH, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total solids (ST), total volatile solids (STV), total suspended solids (TSS) and volatile suspended solids (SSV). The average removal of COD, BOD and SSV from the UASB-anaerobic filter system was 81, 84, and 73%. Thus, the UASB-anaerobic filter system presented high efficiency in the removal of COD, BOD and SSV from the wastewater of the fish processing unit.

**Keywords:** agroindustry, environmental impact, anaerobic digestion.

## INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se aumento no consumo de pescado em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento, por se tratar de uma fonte proteica de alta qualidade, pelo cultivo relativamente rápido e pela fácil obtenção (FAO, 2016).

Concomitantemente ao desenvolvimento da produção pesqueira, houve a implantação de novas indústrias processadoras, causando problemas ambientais advindos da grande variedade de resíduos da indústria de pescado, com grande potencial poluidor. Seu efluente é considerado 10 vezes mais concentrado orgânicamente que o esgoto doméstico, o que faz com que sejam tomadas medidas especiais em relação à destinação final desses resíduos (Maudin; Azabo, 1974; Chowdhury; Viraraghavan; Srinivasan, 2010).

Tendo em vista o aumento das exigências ambientais, é necessária a busca de alternativas para a redução dos poluentes gerados nas atividades agropecuárias.

O interesse pelo tratamento anaeróbio, de resíduos líquidos e sólidos provenientes da agropecuária e da agroindústria, tem aumentado nos últimos anos, por apresentar vantagens significativas quando comparado aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, ou aos processos convencionais de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos sólidos (Moraes e Paula Júnior, 2004).

Águas residuárias dispostas de forma inadequada geram sérios problemas ambientais ligados à depleção do oxigênio dissolvido, eutrofização, quantidades excessivas de nitrato em águas superficiais e subterrâneas, toxicidade por amônia a peixes e problemas de saúde em virtude da presença de microrganismos patogênicos (Fernandes e Oliveira, 2006).

Dessa forma, o alto volume de resíduo líquido gerado, aliado à baixa eficácia dos tratamentos convencionais de efluentes, tem como consequência à poluição dos corpos hídricos. Dessa maneira, a tendência atual no tratamento de efluentes é o desenvolvimento de tecnologias que resultem em um efluente que atenda a legislação vigente.

O interesse pelo tratamento anaeróbio, de resíduos líquidos e sólidos provenientes da agropecuária e da agroindústria, tem aumentado nos últimos anos, por apresentar vantagens significativas quando comparado aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, ou aos processos convencionais de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos sólidos (Moraes e Paula Júnior, 2004).

Tendo em vista o grande impacto causado pelos efluentes do processamento de pescado, a remoção efetiva de seus constituintes é de vital importância no controle da poluição crescente dos corpos receptores, pois o excesso de nutrientes contidos, principalmente nitrogênio e fósforo, podem causar a eutrofização e desequilíbrio ecológico no ecossistema.

Este trabalho objetivou avaliar o desempenho e aplicabilidade do sistema reator UASB seguido de filtro anaeróbio no tratamento de águas residuárias de frigorífico de pescado.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em uma Unidade Beneficiadora de Pescado – UBP localizado no município de Alfenas, no estado de Minas Gerais.

A estação de tratamentos de efluentes foi composta por peneira estática, seguida de reator anaeróbio UASB de volume de 15 m<sup>3</sup> e filtro anaeróbio de volume de 10 m<sup>3</sup>.

A ETE foi projetada para o beneficiamento de três toneladas de pescado/dia, e vazão de 24 m<sup>3</sup>/dia. A partida do sistema foi realizada pelo processo de autoinoculação e levou 20 dias.

O programa de monitoramento foi realizado quinzenalmente por meio de análises físico-químicas. Os parâmetros avaliados foram: temperatura, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos voláteis (SSV). As amostras foram coletadas na entrada e saída da peneira estática, caixa de gordura, reator ABR e filtro anaeróbio (FA). As análises foram realizadas no laboratório de saneamento ambiental da escola de veterinária da UFMG.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os parâmetros analisados durante o período experimental.

Os valores médios encontrados (Tabela 1) para DQO foram: 3850; 1100 e 534 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente para afluente e efluente do reator UASB e filtro anaeróbio. Para DBO: 780; 150 e 86 mg L<sup>-1</sup>. Para SST: 150; 140 e 90 mg L<sup>-1</sup> e Para SSV: 150; 140 e 40 mg L<sup>-1</sup>. Estes valores são semelhantes ao do esgoto sanitário, resultado da grande diluição que os efluentes sofrem no processamento do pescado.

Os resultados médios de remoção de DQO, DBO, SST e SSV (Tabela 2) do reator anaeróbio UASB foram de 67, 72, 7 e 7% e do filtro anaeróbio foram de 52, 44, 36 e 71%, respectivamente. A carga orgânica volumétrica (COV) em termos de DQO e o tempo de detenção hidráulica do reator foram de 4,6 kg (m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) e 20 h e do filtro foi de 2,6 kg (m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) e 10 h, respectivamente.

Os valores de eficiência global do sistema foram 81% para DQO, 84% para DBO, 40% para SST e 73% para SSV, valores estes superiores ao exigido pela legislação ambiental do estado de Minas Gerais (DN COPAM/CERH 01/2008).

O pH do sistema se manteve próximo à neutralidade, demonstrando um equilíbrio do sistema de tratamento e favorecendo a eficiência do sistema, tendo em vista que o pH ótimo para o crescimento das arqueias metanogênicas está dentro da faixa observada (6,5 a 7,5)

Bruno e oliveira (2008), tratando águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios, com valores médios de DQO total de 15.439 a 23.041 mg L<sup>-1</sup>, submetidos a diferentes TDH (96, 148 e 124 h) e COV de 3,1 a 5,76 kg DQO total (m<sup>3</sup> d)<sup>-1</sup> obtiveram eficiência de remoção de DQO total 72 a 90% para o conjunto de reatores UASB em dois estágios.

Em relação a amônia (NH<sub>4</sub>) observou-se processo de amonificação sem remoção deste parâmetro pelo sistema, criando a necessidade de sistema de pós-tratamento.

## CONCLUSÃO

O sistema reator UASB seguido de filtro anaeróbio demonstrou ser um promissor sistema para o tratamento de águas residuárias provenientes da indústria processadora de pescado.

O sistema apresentou alta eficiência na remoção de matéria orgânica, atendendo os parâmetros da legislação ambiental de Minas Gerais quanto à eficiência de remoção do sistema de tratamento.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo À Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Pelo Apoio Financeiro.

## REFERÊNCIAS

- CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – a review. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, p. 239-449, 2010.
- FERNANDES, G.F.R.; OLIVEIRA, R.A. DE. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator uasb) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.26, n.1, p.243-256, 2006.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Yearbooks of fishery statistics: summary tables. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org>acessoem: 02 mar.2016.
- MAUDIN, A.; SZABO, A.J. **Shrimp Canning Waste Treatment Study**. WASHINGTON: EPA, 1974. Project Officer For EPA.
- MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.2, p.445-454, 2004.

**Tabela 1.** Valores médios ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de pH, DBO, DQO, SST, SSV e amônia ( $\text{NH}_4$ ) no afluente e efluentes do reator UASB e filtro anaeróbio.

	<b>Afluente</b>	<b>Reator UASB</b>	<b>Filtro Anaeróbio</b>
pH	6,06	6,40	6,05
DBO	780	150	86
DQO	3850	1100	534
SST	150	140	90
SSV	150	140	40
$\text{NH}_4$	56	73	95

**Tabela 2.** Valores médios de eficiência (%) de pH, DBO, DQO, SST, SSV e amônia ( $\text{NH}_4$ ) do reator UASB, filtro anaeróbio e global.

	<b>Reator UASB</b>	<b>Filtro Anaeróbio</b>	<b>Global</b>
DBO	72	44	84
DQO	67	52	81
SST	7	36	40
SSV	7	71	73

## AVALIAÇÃO DE CULTIVOS DE MICRORGANISMOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Haselroth, K. J.<sup>1\*</sup>; Kulkamp, G. A.<sup>1</sup>; Stremel, D. P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, Palotina, PR - Brasil, kaarenjaqueline@gmail.com

**RESUMO:** O tratamento de efluentes de alta eficiência é possível empregando agentes biológicos específicos com otimização de formulações, as quais resultarão em produtos comerciais que possibilitarão de forma econômica maximizar a decomposição da matéria orgânica do efluente. O presente trabalho objetivou-se desenvolver e otimizar o processo de fermentação, visando aumentar a concentração de microrganismos em valores adequados para aplicação. Gerou-se um planejamento fatorial fracionário com dois níveis, quatro fatores e dois pontos centrais, fornecendo 10 experimentos. Os experimentos foram preparados em frascos erlenmeyer com os fatores, caldo de cana, farinha de peixe, pó de rocha e carbonato de cálcio. Em seguida, os mesmos foram esterilizados em autoclave, levados à fluxo laminar e inoculados com 1mL de inóculo comercial EM-1 a uma concentração de  $10^{(+5)}$  UFC mL<sup>-1</sup> em cada um dos experimentos. A fermentação foi conduzida em duplicata em banho metabólico, tipo doubnoff, controlado, e com agitação contínua por 40h00 horas a 30°C. Posteriormente, realizou-se o plaqueamento das amostras fermentadas utilizando o método de contagem em placas, obtendo o número de unidades formadoras de colônias (UFC). Os resultados obtidos foram analisados por meio do *software* Statística® versão 10, mostrando que o experimento com os fatores no nível (+1) foi o que forneceu a maior concentração celular, com  $7,15 \cdot 10^{(+12)}$  UFC mL<sup>-1</sup>. Quanto aos fatores, somente a variável farelo de peixe influenciou significativamente. Desta forma foi possível concluir que o emprego de um resíduo agroindustrial de alto grau proteico é essencial para a formulação e otimização de produtos biológicos.

**Palavras-chave:** biorremediação, otimização, matéria orgânica.

## EVALUATION OF MICROORGANISM CROPS FOR EFFLUENT TREATMENT

**ABSTRACT:** The treatment of high efficiency effluents is possible using specific biological agents with optimization of formulations, which will result in commercial products that will economically make it possible to maximize the decomposition of the organic matter of the effluent. In the present work, the objective was to develop and optimize the fermentation process, aiming to increase the concentration of microorganisms in values suitable for application. A fractional factorial design with two levels, four factors and two central points was generated, providing 10 experiments. The experiments were prepared in erlenmeyer flasks with the factors, cane juice, fish meal, rock powder and calcium carbonate. Then, they were autoclaved, taken to laminar flow and inoculated with 1 ml of commercial EM-1 inoculum at a concentration of  $10^{(+5)}$  UFC mL<sup>-1</sup> in each of the experiments. The fermentation was carried out in duplicate in a doubloon bath, controlled, and with continuous agitation for 40h00 hours at 30°C. Subsequently, the plating of the fermented samples was performed using the plate count method, obtaining the number of colony forming units (UFC). The results were analyzed using *software* Statística® version 10, showing that the experiment with the factors at the (+1) level was the one that provided the highest cellular concentration, with  $7,15 \cdot 10^{(+12)}$  UFC mL<sup>-1</sup>. Regarding the factors, only the variable fish meal had a significant influence. In this way it was possible to conclude that the use of agroindustrial residue of high protein grade is essential for the formulation and optimization of biological products.

**Keywords:** Bioremediation, optimization, organic matter.

## INTRODUÇÃO

O Brasil hoje demonstra uma maior preocupação quanto ao meio ambiente, existindo inúmeros mecanismos legais que visam assegurar a proteção ambiental. Infelizmente, esses mecanismos por si só não são capazes de acabar com a degradação desenfreada dos recursos naturais (ABBAS, 2003).

Para proteger o meio ambiente é necessário que o desenvolvimento seja de forma sustentável, e que o manejo dos recursos naturais seja feito com responsabilidade e consciência, preservando-o assim para as futuras gerações. Além do correto manejo, os resíduos gerados pelas atividades antropogênicas devem ser tratados e dispostos adequadamente (CARNEIRO, 2010).

Quando isso não acontece, é necessário então reparar os danos ambientais com rapidez de modo adequado e integral, com a prerrogativa de compatibilizar técnicas eficientes e economicamente viáveis. Esta é uma questão difícil de conciliar, pois os processos de reparação ambiental estão associados a longos períodos e a altos custos (ABBAS, 2003; SILVEIRA e SPAREMBERGER, 2004).

Por isso a biorremediação tem sido um processo de crescente pesquisa, pois tem como vantagem oferecer maior segurança e uma menor perturbação ao meio ambiente, além de ser uma ferramenta eficiente e de baixo custo (ABBAS, 2003; SANTOS et al., 2007).

Segundo Yakubu (2007), o termo biorremediação pode ser definido como um processo biotecnológico no qual se utiliza o metabolismo de microrganismos para a eliminação rápida de poluentes, com o objetivo de reduzir sua concentração a níveis aceitáveis, transformando-os em compostos de baixa toxicidade. Este processo teve início em 1988, quando cientistas começaram a utilizar microrganismos para limpar poluentes e lixos tóxicos (TORTORA et al., 2005). A partir de então, vários estudos têm sido conduzidos na tentativa de decompor os diversos tipos de poluentes.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar o processo de fermentação, visando aumentar a concentração de microrganismos para acelerar a decomposição da matéria orgânica e promover o equilíbrio da flora microbiana no meio ambiente.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Cinética e Biorreatores da Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina. Primeiramente, gerou-se um planejamento fatorial fracionário com dois níveis (-1 e +1), quatro fatores e dois pontos centrais, fornecendo dez condições experimentais; obtidas pelo *software* Statistica® versão 10 (Tabela 1). As variáveis foram concentração de caldo de cana, concentração de carbonato de cálcio, concentração de farinha de peixe e concentração de pó de rocha como variáveis independentes e unidades formadoras de colônias (UFC) como variável resposta.

Após obtido o planejamento experimental, os experimentos foram preparados em erlenmeyers com os determinados compostos. Em seguida, os mesmos foram esterilizados em autoclave, levados à fluxo laminar e inoculados com 1 mL de inóculo comercial EM-1 a uma concentração de  $10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$  em cada um dos experimentos. Posteriormente, foram encaminhados ao processo de fermentação, conduzida em duplicata em banho metabólico, tipo doubnoff, com agitação contínua e controlada em  $30^\circ\text{C}$  durante 40h00 horas, definido como tempo ótimo de fermentação em trabalhos anteriores em um meio composto apenas de caldo de cana.

Para obter o número de UFC com base na fermentação dos meios, foi utilizado o método de contagem em placas. Coletou-se 1 mL de amostra de cada reator após decorrido o tempo de fermentação. As amostras foram diluídas em 9,0 mL de solução salina 9,0%, visando a obtenção de diferentes diluições ( $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ ). Pipetou-se 20  $\mu\text{L}$  de cada diluição, espalhando o inóculo com o auxílio de uma alça do tipo Drigalsky em placas de Petri contendo o meio de cultura ágar contagem. Incubou-se por 48h00 a  $30^\circ\text{C}$ . Após este período realizou-se a contagem das colônias formadas. Os resultados obtidos foram analisados por meio do *software* Statistica® versão 10.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se observar que o maior número de UFC foi de  $7,15 \cdot 10^{+12}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  sendo obtido no experimento oito, que continha a seguinte composição: 100 mL de caldo de cana, 1 g de pó de rocha, 1 g de farinha de peixe e 1 g de carbonato de cálcio, e o pior desempenho foi obtido no experimento um. Nota-se que os pontos centrais tiveram valores próximos à média geral do experimento.

O gráfico de Pareto indicado na Figura 1 mostra a influência dos parâmetros avaliados sobre a concentração celular. Nesse gráfico podemos observar que além da farinha de peixe ser a variável que influencia na concentração celular, ela age de modo positivo para que isso ocorra.

Isso permite constatar que a concentração de farinha de peixe é significativa no processo, e que ao passar do nível menor para o maior obtém-se um acréscimo na concentração celular. Ao passo que as variáveis caldo de cana, carbonato de cálcio, pó de rocha, bem como a interação entre as variáveis não foram significativas na faixa avaliada dos parâmetros.

A superfície de resposta mostrada na Figura 2 representa o modelo obtido para a concentração celular avaliada em função da concentração de farinha de peixe e do caldo de cana. Por meio da superfície apresentada, nota-se que para valores elevados da farinha de peixe e do caldo de cana obtém-se maior concentração celular.

## CONCLUSÃO

Foi possível concluir que o emprego de um resíduo agroindustrial de alto grau proteico como a farinha de peixe é essencial para a formulação e otimização de produtos biológicos com formulação complexa.

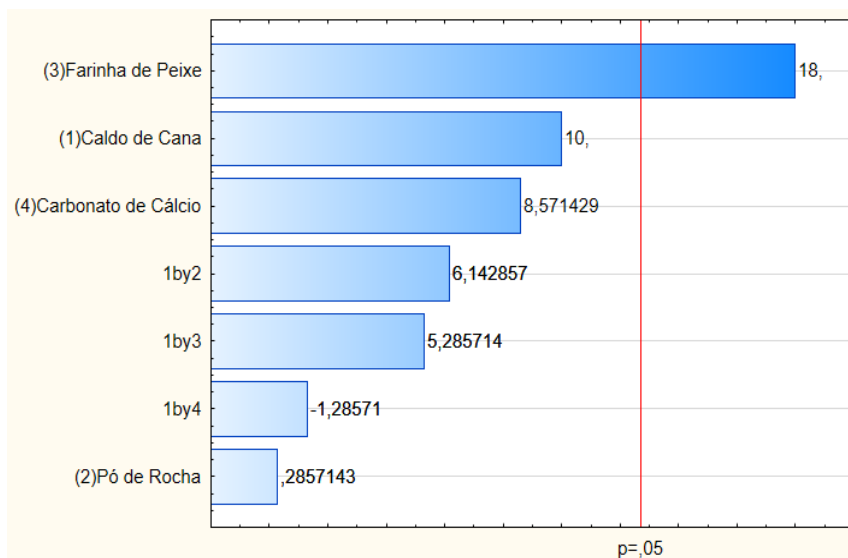
A produção de microrganismo com fins comerciais é uma área pouco explorada, e que promete bons retornos financeiros. Entretanto, o meio de cultivo merece grande atenção, pois deve ser de baixo custo e de fácil obtenção de modo a maximizar o retorno de capital.

## REFERÊNCIAS

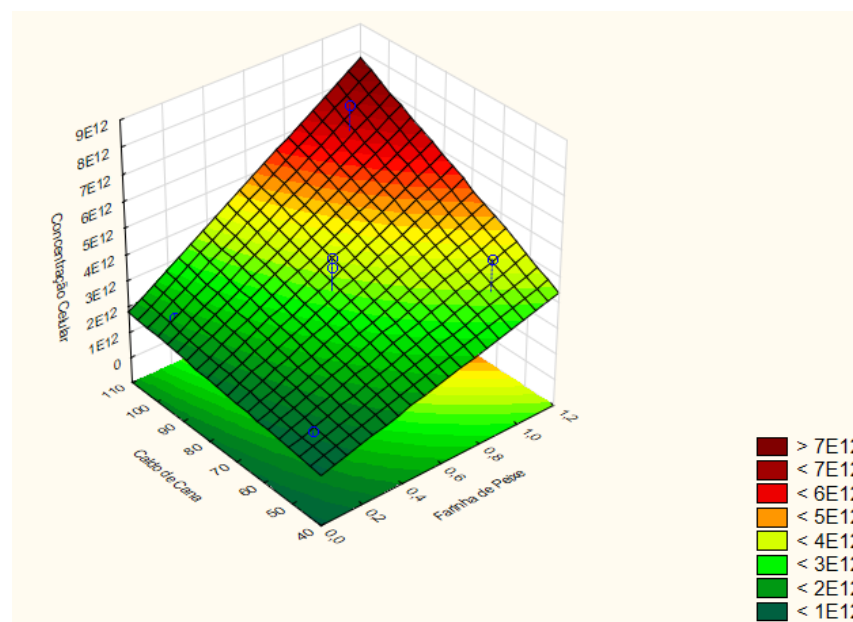
- ABBAS, M. Z. M. A biorremediação como ferramenta para a minimização de problemas ambientais. Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2003.
- CARNEIRO, D. A.; GARIGLIO, L. P. A biorremediação como ferramenta para a descontaminação de ambientes terrestres e aquáticos. Revista tecer. Belo horizonte. v. 3, n. 4, 2010.
- SANTOS, R. M.; RIZZO, A. C. L.; SOBRAL, L. G. S. Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – escala piloto. Campinas: Centro de Tecnologia Mineral, cetem, 2007.
- SILVEIRA, A. C.; SPAREMBERGER, R. F. L. A relação homem e meio ambiente e a reparação do dano ambiental: reflexões sobre a crise ambiental e a teoria do risco na sociedade. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2004.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. 8ª.ed. Porto alegre: Editora Artmed, 2005.
- YAKUBU, M. B. Biological approach to oil spills remediation in the soil. African journal of biotechnology, nigeria, v. 6, n. 24, p. 2735-2739, dec. 2007.

**Tabela 1.** Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) e variável resposta.

Experimentos	Valores Reais				Valores Codificados				Resposta
	Caldo de Cana (mL)	Pó de Rocha (g)	Farinha de Peixe (g)	Carbonato de Cálcio (g)	Caldo de Cana (mL)	Pó de Rocha (g)	Farinha de Peixe (g)	Carbonato de Cálcio (g)	Unidades formadoras de colônias (N mL)
1	50	0,1	0,1	0,1	-1	-1	-1	-1	7,00E+11
2	100	0,1	0,1	1,0	1	-1	-1	1	1,95E+12
3	50	1,0	0,1	1,0	-1	1	-1	1	1,40E+12
4	100	1,0	0,1	0,1	1	1	-1	-1	1,80E+12
5	50	0,1	1,0	1,0	-1	-1	1	1	4,65E+12
6	100	0,1	1,0	0,1	1	-1	1	-1	4,75E+12
7	50	1,0	1,0	0,1	-1	1	1	-1	1,90E+12
8	100	1,0	1,0	1,0	1	1	1	1	7,15E+12
9 (C)	75	0,6	0,6	0,6	0	0	0	0	4,10E+12
10 (C)	75	0,6	0,6	0,6	0	0	0	0	4,45E+12



**Figura 1.** Gráfico de Pareto cuja variável dependente é a concentração celular.



**Figura 2.** Superfície de resposta da concentração celular em função da concentração de farinha de peixe e do caldo de cana.

## EMPREGO DE REATORES ANAERÓBIOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES PROVENIENTES DE FRIGORÍFICO DE PESCADO

Motta, A. F. R.<sup>1</sup>; Barçante, B.<sup>1</sup>; Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Matos, C. L.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>2</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Aquicultura da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>2</sup>Professores da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil  
anaflaviarmotta@gmail.com

**RESUMO:** Atualmente, a produção aquícola mundial encontra-se em expansão. Concomitantemente a este desenvolvimento, a crescente implantação de indústrias processadoras de pescado vem causando problemas ambientais devido ao seu grande potencial poluidor. Tendo em vista o aumento das exigências ambientais, é necessária a busca de alternativas para a redução dos poluentes gerados nessas atividades, que sejam eficientes e de baixo custo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado (ABR) seguido por filtro anaeróbio, tratando efluentes de frigorífico de pescado. O trabalho foi desenvolvido em um frigorífico de pescado localizado no Sul do estado de Minas Gerais, que possui uma estação de tratamentos de efluentes composta por peneira estática, caixa de gordura, reator ABR e filtro anaeróbio. O programa de monitoramento consistiu de análises físico-químicas dos afluentes e efluentes de todos os pontos da estação, os quais foram coletados com frequência quinzenal durante dez meses e analisados no laboratório de saneamento da EV-UFMG. Os parâmetros avaliados foram pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos sedimentáveis. Os resultados médios de remoção de DQO, DBO e SST do sistema reator ABR-filtro anaeróbio foram de 74,22, 73,26 e 47,56%. Desta forma, o sistema reator ABR-filtro anaeróbio apresentou alta eficiência na remoção de DQO, DBO e SST das águas residuárias de frigorífico de pescado, se apresentando como uma alternativa promissora no tratamento deste tipo de efluente.

**Palavras-chave:** agroindústria, impacto ambiental, digestão anaeróbia

## EMPLOYMENT OF ANAEROBIC REACTORS IN THE REMOVAL OF POLLUTANTS FROM FISH SLAUGHTERHOUSE

**ABSTRACT:** Currently, world aquaculture production is expanding. Concomitantly with this development, the growing deployment of fish processing industries has been causing environmental problems due to its high potential for pollution. In order to increase environmental requirements, it is necessary to search for alternatives to reduce the pollutants generated in these activities that are efficient and low cost. Thus, the objective of this work was to evaluate the performance of a compartmentalized anaerobic reactor (ABR) followed by anaerobic filter, treating fish slaughterhouse effluent. The work was developed in a fish slaughterhouse located in the south of the State of Minas Gerais, which has an effluent treatment station composed of a static sieve, a grease box, an ABR reactor and anaerobic filter. The monitoring program consisted of physical-chemical analyzes of the affluent and effluents from all points of the station, which were collected biweekly for ten months and analyzed in the EV-UFMG sanitation laboratory. The parameters evaluated were: pH, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total solids (ST), total suspended solids (STS), suspended solids volatile (VSS). The average results of removal of COD, BOD and STS from the ABR-anaerobic filter system were 74.22, 73.26 and 47.56%. Thus, the ABR-anaerobic filter system presented high efficiency in the removal of COD, BOD and STS from wastewater from fish slaughterhouse, presenting itself as a promising alternative in the treatment of this type of effluent.

**Keywords:** agroindustry, environmental impact, anaerobic digestion.

## INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se aumento no consumo de pescado em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento, por se tratar de uma fonte proteica de alta qualidade, pelo cultivo relativamente rápido e pela fácil obtenção (FAO, 2009).

Os resíduos gerados na indústria processadora de pescado são constituídos principalmente de água, escamas, gordura, sangue, fluidos viscerais e pequenos descartes do peixe. Causando problemas ambientais advindos da grande variedade de resíduos da indústria de pescado, com grande potencial poluidor. Seu efluente é considerado dez vezes mais concentrado organicamente que o esgoto doméstico, o que faz com que sejam tomadas medidas especiais em relação à destinação final desses resíduos (Maudin; Azabo, 1974; Chowdhury; Viraraghavan; Srinivasan, 2010).

Águas residuárias dispostas de forma inadequada geram sérios problemas ambientais ligados à depleção do oxigênio dissolvido, eutrofização, quantidades excessivas de nitrato em águas superficiais e subterrâneas, toxicidade por amônia a peixes e problemas de saúde em virtude da presença de microrganismos patogênicos (Fernandes e Oliveira, 2006).

Dessa forma, o alto volume de resíduo líquido gerado, aliado à baixa eficácia dos tratamentos convencionais de efluentes, tem como consequência à poluição dos corpos hídricos. Dessa maneira, a tendência atual no tratamento de efluentes é o desenvolvimento de tecnologias que resultem em um efluente que atenda a legislação vigente.

O interesse pelo tratamento anaeróbio, de resíduos líquidos e sólidos provenientes da agropecuária e da agroindústria, tem aumentado nos últimos anos, por apresentar vantagens significativas quando comparado aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, ou aos processos convencionais de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos sólidos (Moraes e Paula júnior, 2004).

Tendo em vista o grande impacto causado pelos efluentes do processamento de pescado, a remoção efetiva de seus constituintes é de vital importância no controle da poluição crescente dos corpos receptores, pois o excesso de nutrientes contidos, principalmente nitrogênio e fósforo, podem causar a eutrofização e desequilíbrio ecológico no ecossistema.

Este trabalho objetivou avaliar o desempenho e aplicabilidade do sistema reator abr no tratamento de águas residuárias de frigorífico de pescado.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em um frigorífico de pescado localizado no sul do estado de Minas Gerais.

A estação de tratamentos de efluentes foi composta por peneira estática, seguida de caixa de gordura, reator anaeróbio compartimentado (ABR) e filtro anaeróbio.

A ETE foi projetada para o processamento de seis toneladas de pescado/dia, e vazão esperada de 150 m<sup>3</sup>/dia. A partida do sistema foi realizada transferindo-se 40 m<sup>3</sup> de inóculo, utilizando lodo de reator UASB que anteriormente tratava os efluentes do referido frigorífico.

O programa de monitoramento foi realizado quinzenalmente por meio de análises físico-químicas. Os parâmetros avaliados foram: temperatura, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos voláteis (SSV). As amostras foram coletadas na entrada e saída da peneira estática, caixa de gordura, reator ABR e filtro anaeróbio (FA). As análises foram realizadas no laboratório de saneamento ambiental da escola de veterinária da UFMG.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os parâmetros analisados durante o período experimental.

Diferentes fatores podem influenciar a eficiência na remoção da matéria orgânica em sistemas de tratamento biológico, para não ocorrer tal influencia o efluente deve atender a alguns parâmetros para atingir um bom desempenho por parte dos microrganismos, como temperatura, relação ideal entre acidez e alcalinidade, pH e amonificação (Chernicharo, 1997).



Durante o período experimental observou-se uma tendência de neutralidade do pH que ficou em média 6,36 no efluente do filtro demonstrando assim que as fases de acidogênese e metanogênese estiveram em equilíbrio em todas as unidades da ETE, evidenciando estabilidade do processo.

Os valores afluentes a ETE de DBO, DQO e SST foram de 658, 1.715 e 388 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores são semelhantes ao do esgoto sanitário, resultado da grande diluição que os efluentes sofrem no processamento do pescado.

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos.

Observou-se na tabela 2 que os valores encontrados nos constituintes dbo e dqo demonstraram que o reator abr é o grande responsável pela remoção da matéria orgânica presente no efluente. O reator demonstrou também uma boa remoção em reação aos sólidos suspensos.

Os valores médios de eficiências de remoção de DQOt no sistema variaram de 11,31 a 53,77%, com a maior parte da remoção observada no reator ABR. Em algumas fases do tratamento como na caixa de gordura não ocorreram remoções, em virtude, principalmente, de arrastes de sólidos suspensos da manta de lodo.

Os valores de eficiência de remoção da DQOt, DQOf e DQOp. A eficiência de remoção da DQOt foi satisfatória, 74,22% , evidenciando que mesmo com os problemas operacionais encontrados na peneira e caixa de gordura o sistema atendeu a legislação ambiental vigente. Já a eficiência de remoção da DQOf foi alta e da DQOp foi baixa, evidenciando a conversão da DQOp em DQOf no processo de hidrólise.

Neto et al., (2009), realizaram um trabalho experimental afim de avaliar o efeito das águas residuárias de suinocultura, com concentrações médias de sólidos suspensos totais variando de 4.591 a 13.001 mg L<sup>-1</sup>, no desempenho de processo anaeróbio, em dois estágios, compostos por reator compartimentado (ABR) e reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), instalados em série, em escala- -piloto. Os autores relataram que o sistema de tratamento anaeróbio, em dois estágios, com reatores ABR e UASB, foi eficiente nas remoções de DQO, sólidos suspensos e coliformes. A maior parte da remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos, macro e micronutrientes e coliformes ocorreu no reator ABR, por meio de remoção física. Os autores demonstraram que o sistema ainda pode suportar maior COV (carga orgânica volumétrica) e/ou menor TDH (tempo de detenção hidráulica) indicando economia significativa na implantação de estações de tratamento de águas residuárias de suinocultura.

Junior, (2013), avaliou a produção de biometano em reatores UASB termofílicos, em dois estágios, com vinhaça e melaço. A unidade foi constituída por dois reatores UASB, instalados em série construídos com tubo rígido de policloreto de vinila para manter a temperatura desejada. O autor conclui que a utilização de reator UASB termofílico apresentou uma boa remoção de DQO, após a adaptação do lodo houve um aumento na produção volumétrica e de porcentagem de metano no biogás.

Quanto aos parâmetros de eficiência o reator ABR apresentou eficiência de remoção de DBO, DQO e SST de 62,5%, 78,8% e 72,8%, respectivamente.

## CONCLUSÃO

O sistema reator ABR\filtro demonstrou ser um promissor sistema para o tratamento de águas residuárias provenientes da indústria processadora de pescado.

Apesar de não ter apresentado bons valores de eficiência, o sistema conseguiu atender os parâmetros da legislação ambiental de Minas Gerais quanto à eficiência de remoção do sistema de tratamento. Entretanto, estão no limite máximo permitido.

As condições operacionais impostas foram responsáveis pela baixa eficiência de remoção. A peneira e a caixa de gordura apresentaram falhas operacionais impactando o funcionamento do sistema. A velocidade com que o efluente foi direcionado para o sistema de tratamento estava muita alta, ocasionando desta forma, a perda de lodo biológico no sistema, o que interferiu nos resultados de DQO, DBO e sólidos.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao O Conselho Nacional De Desenvolvimento Científico E Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. Belo horizonte: DESA/UFMG, 2007. 359 p.
- CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – a review. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, p. 239-449, 2010.
- FERNANDES, G.F.R.; OLIVEIRA, R.A. DE. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator uasb) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.26, n.1, p.243-256, 2006.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Yearbooks of fishery statistics: summary tables. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org>acessoem: 02 mar.2016.
- JUNIOR, A, E, S. Produção de biometano em reatores uasb termofílicos, em dois estágios, com vinhaça e melaço. 2013. 66F. (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal. 2013.
- MAUDIN, A.; SZABO, A.J. **Shrimp Canning Waste Treatment Study**. WASHINGTON: EPA, 1974. Project Officer For EPA.
- MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.2, p.445-454, 2004.
- NETO, M. S. A.; OLIVEIRA, R. A. Remoção de matéria orgânica, de nutrientes e de coliformes no processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v.29, n.1, p.148-161, jan./mar. 2009.

**Tabela 1.** Valores médios (mg L<sup>-1</sup>) e desvio padrão de DBO, DQOt, DQOf, DQOp, SST e SSV no afluente e efluentes da peneira, caixa de gordura, reator ABR e filtro anaeróbio.

	Afluente	Peneira	Caixa de gordura	Reator ABR	Filtro anaeróbio
pH	5,96±0,39	6,02±0,64	6,02±0,35	6,08±0,42	6,36±0,42
DBO	658±182	386±231	683±668	248±118	169±104
DQO	1715±1250	1327±790	1320±925	543±281	371±242
DQOf	324±281	313±263	253±190	369±300	193±134
DQOp	1515±1013	1014±819	1194±874	353±253	234±202
SST	388±269	194±187	431±222	190±110	102±78
SSV	382±277	189±187	420±177	157±101	100±82

**Tabela 2.** Valores médios (mg L<sup>-1</sup>) da eficiência de remoção de DBO, DQOt, DQOf, DQOp, SST e SSV das diversas unidades compostas da ETE.

Parâmetros	Peneira	Cx. Gordura	Reator ABR	Filtro	Global
DBO	43,78	-71,55	52,51	45,39	73,26
DQOt	11,31	-1,83	53,77	30,03	74,22
DQOf	1,17	32,59	-52,53	37,47	21,79
DQOp	33,31	16,12	68,44	3,53	78,44
SST	40,20	-33,43	31,25	42,50	47,56
SSV	34,22	-77,04	40,01	38,02	50,68

## EMPREGO DE QUITOSANA NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM EFLUENTES DE PROCESSAMENTO DE PESCADO

Melo, D. S.<sup>\*1</sup>; Carneiro, A. C. G. B.<sup>1</sup>; Barçante, B.<sup>1</sup>; Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>2</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduandas em Aquacultura, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>2</sup>Professores da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil  
danielesalgueiro08@hotmail.com\*

**RESUMO:** A Aquacultura é uma atividade que tem crescido nas últimas décadas. Além da destinação adequada dos resíduos gerados por este setor, existe uma preocupação com o tratamento do efluente a ser gerado no processamento do produto final, devido ao seu aporte orgânico. O trabalho foi realizado no Laboratório de Saneamento da UFMG e o efluente bruto foi coletado em um frigorífico processador de pescado da região Central de Minas Gerais. Para simular a coagulação em escala de bancada foram realizados ensaios utilizando o equipamento jar test microcontrolado, da marca Labor, de seis provas. As variações de pH foram consideradas os tratamentos do estudo, onde a simulação de coagulação no pH 5,5; 6,0 e 6,5 correspondem aos tratamentos T1, T2 e T3, respectivamente. Para cada tratamento foram realizadas duas repetições. Foram realizadas análises físico-químicas do efluente bruto e das amostras após o processo de coagulação, onde os parâmetros avaliados foram: DQO, ST, STF, STV e turbidez. O pH 5,5 seguido do pH 6, apresentaram melhores resultados para seu uso. A quitosana não atua sobre o parâmetro STV, utilizando dosagens entre 0,25 g L<sup>-1</sup> e 1,5 g L<sup>-1</sup>. Mas atua sobre DQO, ST, STF e turbidez, portanto, para análise da melhor dosagem foi considerado apenas estes parâmetros. Assim, a melhor dosagem de quitosana é 0,25 g L<sup>-1</sup> com atividade otimizada no pH de 5,5.

**Palavras-chave:** coagulação, impacto ambiental, agroindústria.

## APPLICATION OF QUITOSANE ON THE REMOVAL OF POLLUTANTS IN FISH PROCESSING EFFLUENTS

**ABSTRACT:** Aquaculture is an activity that has grown in the last decades. In addition to the proper disposal of the waste generated by this sector, there is a concern with the treatment of the effluent to be generated in the processing of the final product, due to its organic contribution. The work was carried out at the UFMG sanitation laboratory and the raw effluent was collected in a fish processing refrigerator from the central region of Minas Gerais. To simulate bench-scale coagulation, tests were performed using the six-proof labor micro-controlled jar test equipment. The pH variations were considered the treatments of the study, where the coagulation simulation at pH 5.5; 6.0 and 6.5 correspond to treatments T1, T2 and T3, respectively. Two replicates were performed for each treatment. Physical and chemical analyzes of the raw effluent and the samples were performed after the coagulation process, where the parameters evaluated were: COD, ST, STF, STV and turbidity. pH 5.5 followed by pH 6 presented better results for its use. Chitosan does not act on the STV parameter, using dosages between 0.25 g L<sup>-1</sup> and 1.5 g L<sup>-1</sup>. But it acts on COD, ST, STF and turbidity, therefore, for analysis of the best dosage, only these parameters were considered. Thus, the best dosage of chitosan is 0.25 g L<sup>-1</sup> with optimized activity at pH 5.5.

**Keywords:** coagulation, environmental impact, agroindustry.

## INTRODUÇÃO

O crescimento expressivo do setor industrial nas últimas décadas acarretou no aumento do volume de resíduos, que se não forem destinados adequadamente, poderão causar sérios problemas ambientais (Silva *et al.*, 2004). Com relação à aquacultura, sabe-se que a atividade vem aumentando no decorrer dos anos (Crepaldi *et al.*, 2006) e segundo o relatório Globefish Highlights de 2016, da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – FAO, no ano de 2014 a produção de pescado no mercado mundial por

atividade aquícola foi aproximadamente 73,8 milhões de toneladas. Já no ano de 2015, essa produção aumentou para 77,5 milhões de toneladas, e continuou crescendo no ano de 2016 no qual a produção atingiu 81,4 milhões de toneladas. Sendo assim, visto o crescimento da atividade, existe uma preocupação com a destinação/tratamento dos resíduos gerados pelo setor.

Além da geração do resíduo do processamento, outro problema da cadeia de produção de pescado é a água utilizada para processar o produto final, pois o aporte orgânico neste efluente será alto, considerando que além de água poderá ter escamas, gordura, exoesqueleto, sangue, fluidos viscerais e pequenos descartes do próprio organismo, dependendo do animal que está sendo processado. Efluentes líquidos com um alto teor orgânico são gerados em grandes quantidades nas indústrias de processamento de pescado, e se seu descarte for realizado de maneira inadequada, são acarretados sérios prejuízos ao ambiente (Schoenhals *et al.*, 2006) assim, o resíduo do processamento deve ser separado e o efluente líquido deve passar por um tratamento adequado.

Assim, um tipo de processo que pode ser utilizada como tratamento primário para este tipo de efluente é a coagulação. Nesta etapa é geralmente utilizado sais de alumínio, mas devido ao acúmulo do resíduo, coagulantes orgânicos estão sendo desenvolvidos/testados para substituir estes. Assim, a quitosana...

O presente trabalho tem como objetivo determinar valores ótimos de pH e de concentração de quitosana utilizados como um tratamento primário para efluente de processamento de pescado, tendo como variáveis de resposta parâmetros de qualidade de água.

## MATERIAL E MÉTODOS

A água residuária obtida do processamento de pescado de um frigorífico localizado na região Central de Minas Gerais foi coletada semanalmente, nos meses de setembro e outubro de 2016, totalizando seis coletas. Para simular a coagulação em escala de bancada foram realizados ensaios utilizando o equipamento jar test microcontrolado, da marca Labor, de seis provas, com regulador de rotação das hastes misturadoras. As variações de pH foram consideradas os tratamentos do estudo, onde a simulação de coagulação no pH 5,5; 6,0 e 6,5 correspondem aos tratamentos T1, T2 e T3, respectivamente. Para cada tratamento foram realizadas duas repetições.

Em cada cuba do aparelho foi adicionado: 2L do efluente no pH pré estabelecido e a quantidade de quitosana (pó), pesada em balança modelo AY 220 da marca Shimadzu, correspondente a 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 e 1,5 g L<sup>-1</sup>; P2, P3, P4, P5, P6 e P7, respectivamente. As velocidades de mistura rápida e lenta empregadas foram 100 rpm e 40 rpm, respectivamente. Os tempos de mistura rápida e lenta foram 00h02 e 00h30, respectivamente. Após o tempo de sedimentação de 01h00, foram coletados aproximadamente 500 mL do líquido sobrenadante, e foram analisados alguns parâmetros

Foram realizadas análises físico-químicas do efluente bruto e das amostras após o processo de coagulação, no Laboratório de Saneamento da Escola de Veterinária da UFMG. Os parâmetros avaliados foram: demanda química de oxigênio (DQO) pelo método titulométrico; sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), pelo método gravimétrico e turbidez por nefelometria, conforme metodologia descrita por Apha, Awwa, Wef (1992).

O experimento foi instalado no esquema fatorial (3x6), avaliando a variação de pH e vários níveis de doses de quitosana. Para análise foi construída uma anova utilizando teste de médias para os dados com o programa estatístico SISVAR versão 5.6

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros avaliados em cada repetição são apresentados nas Tabela 1, resultados dos tratamentos, e Tabela 2, resultados para as diferentes dosagens de quitosana. Os tratamentos não apresentaram diferença significativa para o parâmetro DQO. As dosagens de 0,5 a 1,5 g L<sup>-1</sup> de quitosana não apresentaram diferença estatística entre si, mas apresentaram diferença entre P2 e P1, o que reforça o uso do coagulante para redução dos valores deste parâmetro. O valor de DQO para lançamento de efluentes permitidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01/08 é de 180 mg L<sup>-1</sup>. Os resulta-

dos do efluente bruto e do efluente após o uso do coagulante estão fora dos limites permitidos. Entretanto, utilizando 0,5 a 1,5 g L<sup>-1</sup> de quitosana a remoção de DQO foi em torno de 68%, o que mostra uma potencial eficiência no uso do coagulante. Mesmo não atingindo o padrão de lançamento, o produto poderia ser utilizado como tratamento primário, seguido de um outro tratamento que adequasse os padrões de DQO.

Com relação a eficiência já registrada do uso desse coagulante natural, Vive (2011) utilizando dosagem de 0,4 g L<sup>-1</sup> em pH 4, tratando chorume gerado em aterro controlado, obteve uma eficiência de remoção de DQO de 41%. Souza (1995) testando 0,17 g L<sup>-1</sup> de quitosana em manipueira em pH entre 4 e 4,5, conseguiu uma remoção de 23,5%. No presente estudo, usando 0,5 g L<sup>-1</sup> para pH 5,5, foi obtido 78% de remoção de DQO, resultado superior ao encontrado pelos autores.

Para o parâmetro ST tanto o uso das diferentes dosagens de quitosana quanto os tratamentos apresentaram resultados significativamente distintos, onde T2 e T3 foram estatisticamente iguais, diferindo do T1, que obteve melhores resultados. As dosagens de quitosana não apresentaram diferenças estatísticas entre si, mas apresentaram diferença com relação ao P1, o que afirma o possível uso da quitosana para remoção de ST. Usando a menor dosagem de quitosana testada (0,25 g L<sup>-1</sup>) os resultados foram estatisticamente iguais, e a eficiência de remoção de ST encontrado foi de 46%, resultado superior ao encontrado por Pacheco-Aguilar *et al.* (2009) que usando 1 g L<sup>-1</sup> de quitosana para tratar água de cola da indústria de sardinha, obtiveram 25% de remoção de ST em pH 4. Prado e Pawlowsky (2000) tratando água de refinação do amido de mandioca usando 3720,2 mg L<sup>-1</sup> de quitosana, obtiveram 66% de remoção deste parâmetro.

Para o parâmetro STV os tratamentos foram significativos, onde o T1 apresentou resultados melhores do que T2 e T3, que são estatisticamente iguais. As dosagens de quitosana não apresentaram diferença significativa, inclusive com relação ao P1, mostrando que não interfere na remoção de STV. Apesar de no presente estudo não ter sido encontrado eficiência de uso da quitosana para remoção de STV, Prado e Pawlowsky (2000) tratando água de refinação do amido de mandioca usando 2688,8 mg L<sup>-1</sup> de quitosana obtiveram uma eficiência de remoção de 66%.

Para o parâmetro STF o uso das diferentes dosagens de quitosana assim como os tratamentos apresentaram resultados significativamente distintos, onde T1 e T2 foram estatisticamente iguais, apresentando resultados melhores do que T3. Os pontos P2, P3, P4 e P6 foram estatisticamente iguais, diferindo de P1 que apresentou valores estatisticamente iguais ao P5 e P7. Prado e Pawlowsky (2000) tratando água de refinação do amido de mandioca usando 1031,4 mg L<sup>-1</sup> de quitosana, obtiveram uma eficiência de remoção de STF de 65%. Para dosagem similar de coagulante (1,25g L<sup>-1</sup>), no presente estudo foi obtido 62% de remoção.

Para o parâmetro turbidez os tratamentos foram significativos, onde T1 e T2 são significativamente distintos, mas cada um sendo igual a T3. As dosagens de quitosana apresentaram diferença significativa, onde de P4, P5, P6 e P7 foram estatisticamente iguais, diferindo de P1, que é estatisticamente igual a P2 e P3. Como era esperado, o uso da quitosana apresentou resultados satisfatórios para remoção de turbidez, com uma dosagem de 0,75 g L<sup>-1</sup> foi obtido uma remoção de 68% indicando assim uma boa eficiência. Com relação a eficiência já registrada do uso desse coagulante natural, Spinelli (2001) testou o uso de 1,5 mg L<sup>-1</sup> para tratar água de rio, que apresentou 51% de remoção de turbidez. Souza (1995) testando 0,17 g L<sup>-1</sup> de quitosana em pH entre 4 e 4,5 para trata manipueira, obteve 72% de remoção. Nascimento (2013) testando 480 mg L<sup>-1</sup> em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em pH 8,5, obteve 94% de remoção de turbidez.

Todos estes autores só corroboram a ideia de que o uso da quitosana para remoção dos parâmetros testados é realmente efetivo para os efluentes mencionados e para o efluente de indústria processadora de pescado.

## CONCLUSÃO

Para efluente de indústria processadora de pescado o processo de coagulação usando quitosana como coagulante pode ser utilizado como um tratamento primário. O pH 5,5 seguido do pH 6, apresentaram melhores resultados para seu uso. A quitosana não atua sobre os parâmetros STV, utilizando dosagens entre 0,25 g L<sup>-1</sup> e 1,5 g L<sup>-1</sup>. Mas atua sobre

DQO, ST, STF e turbidez, portanto, para análise da melhor dosagem foi considerado apenas estes parâmetros. Assim, a melhor dosagem de quitosana é 0,25 g L<sup>-1</sup> com atividade otimizada no pH de 5,5.

### AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18TH. Washington, DC: APHA, 1992.
- MINAS GERAIS. COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental - Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 01, de 05 de maio de 2008.
- NASCIMENTO, I. O. C. Avaliação do processo de coagulação-floculação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. 2013. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento) - Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- PACHECO-AGUILAR, R.; LEYVA-SOTO, P.; CARVALLO-RUIZ, G.; GARCÍA-CARREÑO, L. F.; MÁRQUEZ-RÍOS, E. Efecto de la concentración de quitosano y pH sobre la remoción de sólidos en agua de cola de la industria sardinera. *Interciencia*. Caracas. V. 24, N. 4. 2009.
- PRADO, M. R.; PAWLOWSKY, U. Estudo de alternativas para o reaproveitamento de resíduos líquidos em feculárias. IN: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 27. Porto Alegre, 2000.
- SILVA, M. R. A. DA; OLIVEIRA, M. C. DE; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclética Química*. São Paulo. v. 29, n. 2, p. 19-26. 2004.
- SOUZA, A. B. DE; PAWLOWSKY, U. Recuperação de sub-produtos da manipueira por coagulação e floculação com quitosana. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná.
- SPINELLI, V. A. Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/82191>> acesso em: 09/11/2016.
- VIVE, V. A.; YAMAGUCHI, T. E. S. Aplicação do coagulante quitosana no tratamento de chorume. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*. v. 7, n. 12. 2011.

**Tabela 1.** Médias dos parâmetros avaliados em cada tratamento.

Tratamentos	pH	DQO (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	ST (mg L <sup>-1</sup> )	STV (mg L <sup>-1</sup> )	STF (mg L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
T1	5,5	4125 a	468,57 a	306,86 a	161,71 a	64,14 a
T2	6	3825 a	851,43 b	611,86 b	239,57 a	218,77 b
T3	6,5	4773,21 a	996,57 b	495,57 b	627 b	137,3 ab

Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa entre elas  $p \leq 0.05$ .

**Tabela 2.** Médias dos parâmetros avaliados em cada dosagem de quitosana.

Pontos	Dosagem de quitosana	DQO (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	ST (mg L <sup>-1</sup> )	STV (mg L <sup>-1</sup> )	STF (mg L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
P1	Efluente Bruto	9687,5 b	1317 b	681 a	717 b	323,75 b
P2	0,25 g L <sup>-1</sup>	4025 ab	710 a	441 a	265 a	131 ab
P3	0,5 g L <sup>-1</sup>	2475 a	705 a	453 a	241 a	149 ab
P4	0,75 g L <sup>-1</sup>	3325 a	749 a	514 a	283 a	105 a
P5	1,0 g L <sup>-1</sup>	3712,5 a	657 a	412 a	294 ab	93 a
P6	1,25 g L <sup>-1</sup>	3512,5 a	620 a	411 a	275 a	89 a
P7	1,5 g L <sup>-1</sup>	2950 a	647 a	388 a	324 ab	90 a

Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa entre elas  $p \leq 0.05$ .

## EFICIÊNCIA DE REATORES ABR SEGUIDO DE UASB NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSAMENTO DE FRANGOS

Napoli, M. Y. R.<sup>1</sup>; Borges, T. M. R.<sup>2</sup>; Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Motta, A. F. R.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>3</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduando (a) em Aquicultura da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>2</sup>Mestranda em Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>3</sup>Professores da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil  
marco\_yurinapoli@hotmail.com

**RESUMO:** O presente trabalho teve como objetivo avaliar um sistema composto por dois reatores anaeróbios compartimentados (ABR), seguido de um reator UASB em “y” alimentado por efluente proveniente do abatedouro de frango. Foi construído sistema piloto composto por dois reatores ABR seguido de reator UASB em Y. Foram realizadas análises físico-químicas do afluente, e dos efluentes do ABR1, ABR2 e reator UASB. Os parâmetros avaliados foram: pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), e sólidos suspensos voláteis (SSV). Os valores médios encontrados para DQO foram: 1214; 751 e 371 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente para o efluente do reator ABR1, ABR2 e UASB no ensaio 1, e de 1698, 1038 e 597 mg L<sup>-1</sup> respectivamente para o efluente do reator ABR1, ABR2 e UASB no ensaio 2. A eficiência global do sistema nos ensaios 1 e 2 foram de 87,8% e 81,4%, respectivamente. Para SST e SSV o sistema apresentou eficiência de remoção superior a 70% no ensaio 1 e de 90% no ensaio 2. Conclui-se que o emprego do sistema reator ABR seguido de reator UASB apresentou alto desempenho na remoção de sólidos e carga orgânica. Dessa forma, o emprego desse sistema mostra-se uma alternativa viável para o tratamento de efluentes de frigoríficos.

**Palavras-chave:** agroindústria, impacto ambiental, digestão anaeróbia

## EFFICIENCY REACTOR ABR FOLLOWED BY UASB IN WASTEWATER TREATMENT PROCESSING OF CHICKENS

**ABSTRACT:** The present work had as objective to evaluate a system composed of two compartmentalized anaerobic reactors (ABR), followed by a UASB reactor in "y" fed by effluent from chicken slaughterhouse. It was built a pilot system composed of two ABR reactors followed by UASB reactor in y. Physicochemical analyzes of the effluent of the ABR1, ABR2 and UASB reactor. The parameters evaluated were: pH, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), and volatile suspended solids (SSV). The average values for cod were: 1214; 751 and 371 mg L<sup>-1</sup> respectively for the reactor effluent ABR1, ABR2 and UASB in test 1 and 1698, 1038 and 597 mg L<sup>-1</sup> respectively for the reactor effluent ABR1, ABR2 and UASB in test 2. The overall efficiency of the system in trials 1 and 2 were 87.8% and 81.4%, respectively. For SST and SSV the system showed removal efficiency greater than 70% in test 1 and 90% in test 2. It is concluded that the use of the ABR reactor system followed by UASB reactor presented high performance in the removal of solids and organic load. Thus, the use of this system is a viable alternative for the treatment of slaughterhouse effluents.

**Keywords:** agroindustry, environmental impact, anaerobic digestion.

## INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais tornaram-se um grande problema, devido à sua inevitabilidade, à sua crescente multiplicação e às condições cada vez mais limitantes para seu descarte final. Os processos industriais são um dos principais responsáveis pela contaminação das águas, quando lançam efluentes sem os devidos tratamentos aos cursos naturais, produzindo uma série de danos ao homem e ao meio ambiente. Dentre estes processos,

incluem-se as agroindústrias, destacando-se os abatedouros e frigoríficos avícolas (Salminen et al., 2002).

O processamento de frangos consomem de 10-12 L de água tanto no processo em si como na lavagem de equipamentos e instalações, no qual 60% é convertida em efluentes com altas concentrações de sólidos suspensos, matéria orgânica, óleos e graxas e nutrientes (Chavez et al.).

O interesse pelo tratamento anaeróbio, de resíduos líquidos e sólidos provenientes da agropecuária e da agroindústria, tem aumentado nos últimos anos, por apresentar vantagens significativas quando comparado aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, ou aos processos convencionais de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos sólidos. Entre as vantagens do tratamento anaeróbio tem-se: ausência de equipamentos sofisticados, menor consumo de energia, baixa produção de lodo a ser disposto e produção de metano, utilizável energeticamente (Moraes et al., 2004)

Embora a experiência prática com o tratamento anaeróbio de efluentes líquidos seja ainda recente, o potencial de aplicabilidade do processo pode ser avaliado a partir do conhecimento de poucas características do despejo a ser tratado. Uma avaliação preliminar dessas características auxiliará na escolha do processo de tratamento mais adequado, permitindo, dessa forma, estimativas de produção de sólidos biológicos, de requisitos de nutrientes, de produção de metano, etc (Moraes et al., 2004).

O desenvolvimento do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) combinou vantagens, as quais possibilitaram a sua utilização para uma grande variedade de águas residuárias e, conseqüentemente, adoção em larga escala. Contudo, como outras configurações de reatores anaeróbios, o reator UASB também está sujeito a limitações relacionadas à concentração de sólidos suspensos totais (SST) do afluente, o que tem prejudicado a sua indicação para tratamento de águas residuárias agropecuárias (Oliveira et al., 2004).

Dessa forma, é necessário o estudo de alternativas de projeto de forma a melhorar a eficiência e a aplicabilidade dos reatores anaeróbios no tratamento de efluentes agroindustriais como o do abate de frangos.

## MATERIAL E MÉTODOS

O sistema piloto de tratamento constituiu-se de dois reatores ABR em série (reator ABR1 e reator ABR2) seguido de um reator UASB em formato de “y”. O afluente foi coletado em um abatedouro de frangos no município de Sete Lagoas e colocado em um galão de 20 Litros. A alimentação foi realizada por meio de bomba peristáltica, acionada por meio de timer.

O experimento foi dividido em dois ensaios, variando-se a vazão e o tempo de detenção hidráulica (TDH). Os dois ensaios do experimento tiveram duração de 55 e 70 dias, respectivamente, totalizando 125 dias de operação.

Foram realizadas análises físico-químicas do afluente, e dos efluentes dos dois ABRs e do reator UASB. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Escola de Veterinária da UFMG. Os parâmetros avaliados foram: pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), e sólidos suspensos voláteis (SSV).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são mostrados as médias dos parâmetros físico-químicos nos ensaios 1 e 2. Observa-se que há uma tendência no aumento do pH ao longo da passagem pela sistema de tratamento ETE, nos dois ensaios. O mesmo aconteceu para a relação Al/AP e AVT, evidenciando que o reatores ABR1, ABR2 e UASB operaram de forma estável em todo o experimento tanto no ensaio 1 como no ensaio 2.

Com base nos dados foi possível observar que ocorreu uma redução nos ácidos voláteis totais, o que exemplifica o aumento do valor do pH, evidenciando o consumo dos ácidos nas fases anaeróbias anteriores a metanogênese. Fato que complementa a ação das arqueias metanogênicas é o aumento da alcalinidade observada ao longo do processo nos dois ensaios.



O sistema apresentou uma relação AI/AP de 0,18 e 0,26 na saída do sistema nos ensaios 1 e 2. A literatura infere que para esgotos domésticos, um sistema em bom funcionamento deve apresentar a relação em abaixo de 0,30, porém o sistema proposto apresentou uma relação abaixo do de referencia e com uma eficiência satisfatória indicando estabilidade do sistema.

A remoção de DQO no reator ABR1 foi de 59,6% no ensaio 1 e 51,2% no ensaio 2, 38,2% e 18,7% no reator ABR2, e 47,6% e 46,1% no reator UASB nos ensaios 1 e 2 respectivamente. A eficiência global do sistema no ensaio 1 foi de 87,8% e no ensaio 2 de 81,4%.

Observou-se maior eficiência de remoção de DQO no ABR1 e no reator UASB, com maior eficiência no ensaio 1. O TDH no ABR1 e ABR2 foi de 4,8 dias e no UASB de 6 dias no ensaio 1, e de 2,0 dias no ABR1 e ABR2, e 2,4 dias no UASB no ensaio 2.

É importante ressaltar que após a passagem do efluente na ETE o mesmo enquadrado nos padrões de legislação vigente no estado de Minas Gerais, tanto no ensaio 1 como no ensaio 2.

Na passagem do efluente pela ETE, de acordo com a Tabela 2 é possível observar que para SST e SSV uma redução nos valores de forma significativa, removendo em média 70% no ensaio 1 e 90% no ensaio 2.

### CONCLUSÃO

O sistema reator ABR seguido de reator UASB apresentou alta eficiência de remoção de DQO e sólidos tanto no ensaio 1 como no ensaio 2.

As condições operacionais impostas com variação do TDH nos dois ensaios não interferiram no desempenho do sistema.

### AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao O Conselho Nacional De Desenvolvimento Científico E Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- CHAVEZ, C.P; CASTILLO, R. L; DENDOOVEN, L.; ESCAMILLA-SILVA, E. M. Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **BIORESOURCES TECHNOLOGY**. n. 96, p. 1730 – 1736, 2005.
- MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **ENGENHARIA AGRÍCOLA**, v.24, n.2, p.445-454, 2004.
- OLIVEIRA, R.A. DE. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. 1997. 359 F. TESE (DOUTORADO EM HIDRÁULICA E SANEAMENTO) - Escola De Engenharia De São Carlos, Universidade De São Paulo, São Carlos, 1997.
- PONTES, A. F. V. **Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves**. 2009. 161F. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO) - Escola De Engenharia De São Carlos, São Carlos.
- SALMINEN, E.A.; RINTALA, J.A. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. **WATER RESEARCH**, Londres, v.36, p.3.175-3.182, 2002.

**Tabela 1.** Valores médios ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de pH, ácidos voláteis totais (AVT), relação Al/AP, DQO, SST e SSV no afluente e efluentes do reator ABR1, reator ABR2 e reator UASB, nos ensaios 1 e 2.

Parâmetro	Afluente		ABR1		ABR2		UASB	
	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	E2
pH	6,49	7,20	7,24	7,53	7,49	7,73	7,90	7,96
AVT	2,92	2,92	2,36	2,36	2,12	2,12	1,96	1,96
Relação Al/AP	2,14	0,60	0,25	0,36	0,20	0,38	0,18	0,26
DQO	3274	3645	1214	1698	751	1038	371	597
SST	476	304	114	228	50	109	64	32
SSV	466	298	97	221	50	109	64	32

**Tabela 2.** Valores médios da eficiência de remoção (%) de DQO, SST e SSV do reator ABR1, reator ABR2 e reator UASB, nos ensaios 1 e 2.

Parâmetro	ABR1		ABR2		UASB		Global	
	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	E2
DQO	59,6	51,2	38,2	18,7	47,6	46,1	87,8	81,4
SST	71,3	3,0	58,8	47,4	59,4	79,6	70,3	91,0
SSV	72,9	3,3	58,8	46,4	59,4	79,6	70,3	90,7

## USO DA GLICERINA BRUTA COMO UM ADITIVO NA ENSILAGEM DO CAPIM PIATÃ: PERDAS FERMENTATIVAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SILAGEM

Orrico Junior, M. A. P.<sup>1\*</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>; Lucas Junior, J.<sup>3</sup>; Orrico, A. C. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados, MS - Brasil

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, SP - Brasil

<sup>3</sup>Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Jaboticabal, SP - Brasil, marcojunior@ufgd.edu.br

**RESUMO:** Com o aumento da produção brasileira do biodiesel cresce também a preocupação com o destino da glicerina bruta produzida durante o processo. Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de verificar se a inclusão de glicerina bruta possibilita melhorias no processo de ensilagem de *Urochloa brizantha* cv BRS Piatã. O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado, onde foram testadas quatro doses de glicerina bruta, tendo como base o teor de glicerol (0, 2, 4 e 6 % de glicerol na matéria seca ensilada). Os parâmetros avaliados foram: as perdas de matéria seca (PMS), perdas de gases (PG) e perdas de efluente (PE), além do pH e a composição químico-bromatológica das silagens. Foram observadas diferenças nos valores de pH, sendo observados os menores valores para os tratamentos com a inclusão de glicerol. A PMS e PG sofreram reduções de 34 e 36%, respectivamente, entre o tratamento com 0 e com 6% de glicerol. Foi observada redução de 32% no teor de FDN quando comparada a maior dose de glicerol com o tratamento testemunha. Os teores de glicerol e gorduras residuais presentes na glicerina bruta contribuíram para aumentar os teores de extrato etéreo (EE), carboidratos totais (CHOT) e carboidratos não fibrosos (CNF), o que proporcionou melhorias na concentração energética das silagens. Portanto, a utilização da glicerina bruta na ensilagem do capim Piatã é indicada para promover a melhoria tanto do processo fermentativo como no valor nutritivo da silagem, sendo a dose de 6% de glicerol a que apresentou os melhores resultados para a maioria dos parâmetros avaliados.

**Palavras-chave:** biodiesel, glicerol, conservação de forragem.

### USE OF CRUDE GLYCERIN AS AN ADDITIVE IN PIATÃ GRASS SILAGE: FERMENTATIVE LOSSES AND CHEMICAL COMPOSITION OF SILAGE

**ABSTRACT:** As the Brazilian biodiesel production increases, so does the concern with the destination of the crude glycerin produced during the process. This research was carried out aiming to verify whether adding crude glycerin improves the silage process of *Urochloa brizantha* cv. BRS Piatã. The study used a completely randomized design that tested four doses of crude glycerin, on the basis of the glycerol content (0, 2, 4, and 6% silage dry matter). The parameters assessed were: losses of dry matter (LDM), losses of gasses (LG), and losses of effluent (LE), besides pH and chemical-bromatological composition of the silages. Differences were observed in pH values, with lower values observed for the treatments with addition of glycerol. LDM and LG dropped by 34.42 and 36.01%, respectively, between the treatment with 0 and 6% glycerol. A reduction by 32.24% was observed in NDF content comparing the highest dose of glycerol and the witness treatment. The glycerol and residual fat contents present in the crude glycerin contributed to increasing of ethereal extract (EE), total carbohydrates (TCHO) and non-fibrous carbohydrates (NFC), which led to improvements in the energy concentration of the silages. Thus, using crude glycerin in Piatã grass silage is indicated to improve both the fermentation process and the nutritional value of the silage, while the dose of 6% glycerol yielded the best results for most parameters assessed.

**Keywords:** biodiesel, glycerol, forage conservation.

### INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel no Brasil gera como subproduto do processo a glicerina bruta, que teve no ano de 2015 uma produção de aproximadamente 460 mil toneladas (ANP, 2016). A produção de glicerina bruta no Brasil esta muito acima da demanda interna (40 mil

toneladas), o que obriga as indústrias a exportar o produto por valores muitas vezes irrisórios, apenas para evitar o acúmulo deste resíduo. Por isso, a busca por novas alternativas de utilização deste resíduo industrial são fundamentais tanto para garantir a estabilidade econômica como ambiental das empresas produtoras de biodiesel.

A glicerina bruta pode ser utilizada como aditivo estimulador de fermentação de silagens, pois apresenta em sua composição o glicerol, que é uma fonte rica em energia para os micro-organismos anaeróbios, favorecendo o crescimento microbiano e melhorando a qualidade do processo fermentativo (Santos et al., 2014; Carvalho et al. 2016). Os capins tropicais (exemplo da *Urochloa brizantha* cv. Piatã, uma das espécies mais utilizada no Centro-Oeste brasileiro), não apresentam teores adequados de MS, carboidratos solúveis e poder tampão que proporcionem um eficiente processo fermentativo, sendo necessária a utilização de alguns aditivos estimuladores de fermentação (Mendieta-Araica et al., 2010). Assim, adições de fontes ricas em carboidratos solúveis melhoram o processo fermentativo, favorecendo o crescimento de bactérias produtoras de ácido lático e proporcionando rápida queda no pH da silagem (Chen et al., 2016).

Na busca de uma forma de aproveitar o excesso de glicerina bruta produzida no Brasil e também melhorar a qualidade das silagens de capins tropicais, este trabalho teve como objetivo comprovar a se há melhorias no processo fermentativo e no valor nutritivo da silagem da *Urochloa brizantha* cv. Piatã com a adição de glicerol, em caso afirmativo, descobrir qual a melhor dose deste resíduo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biomassa do Departamento de Engenharia Rural da FCAV-UNESP campus de Jaboticabal. A glicerina bruta utilizada foi adquirida de uma indústria de biodiesel localizada na região e apresentou a seguinte composição: 4% de umidade, 60% de glicerol, 3% de metanol, 12% de extrato etéreo e 6% de cinzas.

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com 4 doses de glicerol (0, 2, 4, 6% da MS ensilada), com três repetições por tratamento (mini silos). As doses de glicerol foram calculadas de acordo com o teor de glicerol (60%) presente na glicerina bruta utilizada. A forrageira utilizada foi o *Urochloa brizantha* cv. Piatã cultivado em uma área de 0,2 ha. O corte foi feito manualmente a uma altura de 10 cm do solo após a planta atingir os 60 dias de idade e, posteriormente triturada para obter um tamanho de partícula mais uniforme (média de 19 mm). O capim mais a dose de glicerol de cada tratamento foram misturados sobre uma lona plástica e posteriormente colocada nos silos experimentais

A compactação do material a ser ensilado foi realizada manualmente com auxílio de bastões de madeira. Após o enchimento os silos foram vedados com lona plástica e fita adesiva, pesados e armazenados no laboratório. Todos os componentes do silo, assim como a forragem acondicionada, foram pesados para determinação das perdas fermentativas. Após 80 dias de fermentação, foram novamente pesados para determinação das perdas por gases, perdas de matéria seca e perdas de efluentes (Jobim et al., 2007).

Uma amostra de aproximadamente 300 gramas de forragem de cada tratamento, no momento da ensilagem, e após a ensilagem foram submetidas à secagem a 55°C por 72 horas para determinação da primeira matéria seca. Depois da pré-secagem as amostras foram moídas em moinho tipo Willey com peneira de 1 mm e então foram submetidas as análises de matéria seca definitiva (MS), proteína bruta (PB), cinzas, fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose e extrato etéreo (EE) seguindo metodologia descrita por Silva e Queiroz (2006).

Os carboidratos não fibrosos (CNF) e carboidratos totais (CHOT) foram obtidos pelas equações:  $CNF = 100 - (FDN + PB + EE + CINZAS)$  e  $CHOT = 100 - (PB + EE + CINZAS)$ . A obtenção do extrato aquoso e a mensuração do pH do material antes e depois da ensilagem foi realizada segundo metodologia proposta por Kung Junior et al. (1984). Os resultados foram submetidos à análise de variância, considerando como fontes de variação a dose de glicerol. Contrastes ortogonais foram utilizados para avaliar os efeitos de ordem linear, quadrático e cúbico. As análises foram feitas utilizando o software "R" 2014.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observada redução significativa dos valores de pH das silagens em função da inclusão de glicerol (Tabela 1). Esse resultado indica que nos tratamentos com glicerol houve maior produção de ácidos graxos de cadeia curta, que são fundamentais para que o processo de ensilagem ocorra de maneira satisfatória.

O uso das doses de glicerol também reduziram as perdas de MS, efluentes e gases. As perdas de matéria seca e de gases foram de 18, e 6% para o tratamento com 0% de glicerol e 12 e 4% para o tratamento com 6 % de glicerol, respectivamente, o que equivale a uma redução de 34 e 36% destas perdas. O mesmo comportamento foi observado por Dias et al. (2014) para as perdas gasosas (% da MS), conforme foi adicionado glicerina bruta na ensilagem da cana-de-açúcar, as perdas por gases foram diminuídas, caracterizando a resposta do aditivo em reduzir perdas durante o processo de fermentação. Esse dado mostra que a glicerina bruta favorece o processo de fermentação reduzindo as perdas e consequentemente melhorando a qualidade do produto final.

A glicerina bruta não apresenta em sua composição FDN, FDA e hemicelulose o que acaba colaborando para redução destes constituintes conforme foi adicionada a glicerina bruta a silagem. Foi observada redução de 32% no teor de FDN das silagens com a maior dose de glicerol em relação ao tratamento testemunha. O teor de FDN de uma forrageira possui correlação negativa com capacidade que o animal tem de ingerir a forragem, ou seja, quanto maior for o teor de FDN menor será o consumo voluntário de forragem. Para Van Soest (1994) teores de FDN superiores a 60% da MS reduzem a capacidade de consumo voluntário da forragem pelos animais e consequentemente, reduzem o desempenho animal. Neste trabalho foi possível observar que doses de glicerol acima de 3% foram fundamentais para manter os teores de FDN abaixo de 60%, colaborando para o aumento do consumo de forragem. Martins et al. (2014), observaram reduções de 25% FDN quando adicionaram 45% de glicerina nas silagens de milho e girassol.

O teor de PB da silagem obteve comportamento quadrático em função das doses de glicerina (Tabela 1). Os teores de proteína bruta observados neste trabalho são considerados muito baixos de acordo com a literatura. Segundo Van Soest (1994) é necessário que o alimento tenha no mínimo 7% de PB para que ocorra uma razoável atividade microbiana no rúmen. Independente do tratamento os valores de proteína ficaram abaixo de 7% o que é característico de uma forragem com idade mais avançada (60 dias de idade).

Os teores de glicerol e gorduras residuais (extrato etéreo) presentes na glicerina bruta contribuíram para aumentar os teores de EE, CHOT e CNF, o que proporcionou melhorias na concentração energética das silagens de capim Piatã. França et al. (2012) utilizaram as doses de 0, 5, 10 e 15 % de glicerina bruta (base MS) na ensilagem do milho e, também obtiveram aumento linear do teor de CNF, nutrientes digestíveis totais e da digestibilidade “*in vitro*” da matéria seca.

Estes resultados demonstram que a glicerina bruta possui um grande potencial para ser utilizada como um aditivo estimulador da fermentação nos processos de ensilagem, principalmente quando se utiliza capins com idade mais avançada e com baixos teores de carboidratos solúveis.

## CONCLUSÃO

Recomenda-se a utilização da glicerina bruta na ensilagem do capim Piatã para promover a melhoria tanto do processo fermentativo como no valor nutritivo da silagem, sendo a dose de 6% de glicerol a que apresentou os melhores resultados para a maioria dos parâmetros avaliados. Novos estudos devem ser conduzidos com o intuito de testar o consumo e o desempenho de animais alimentados com silagens de capins tropicais e glicerina bruta.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundect, Capes e CNPq por financiarem execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acessado: 03 de agosto de 2016.
- CARVALHO, B. C. et al. Methylophilic yeast, lactic acid bacteria and glycerine as additives for sugarcane silage. **Grass and Forage Science**. 2016
- CHEN, L. et al. Effects of applying molasses, lactic acid bacteria and propionic acid on fermentation quality, aerobic stability and in vitro gas production of totalmixed ration silage prepared with oat–common vetch intercrop on the Tibetan Plateau. **Sci Food Agric.**, v. 96 p.1678-1685, 2016.
- DIAS, A. M. et al. Ureia e glicerina bruta como aditivos na ensilagem de cana-de-açúcar. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 66, p. 1874-1882, 2014.
- FRANÇA, A. B. et al. **Parâmetros fermentativos de silagem de milho com adição de glicerina bruta**. 2012. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, 49. Brasília. Anais... Brasília, 2012.
- JOBIM, C. et al. Avanços metodológicos na avaliação da qualidade da forragem conservada. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 36, p. 101-119, 2007.
- KUNG JR., L. et al. Added ammonia or microbial inocula for fermentation and nitrogenous compounds of alfalfa ensiled at various percents of dry matter. **Journal of Dairy Science**, v. 67, n. 2, p. 299-306, 1984.
- MARTINS, A. S. et al. Glycerol inclusion levels in corn and sunflower silages. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 38, p. 497-505, set./out., 2014.
- MENDIETA-ARAICA, B. et al. Silage quality when *Moringa oleifera* is ensiled in mixtures with Elephant grass, sugar cane and molasses. **Grass and Forage Science**, v. 64, p. 364-373, 2009.
- SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2006. 166p.
- VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminat**. 2. ed. Ithaca: Cornell University Press, 1994. 476p.

**Tabela 1.** Perdas fermentativas, pH e composição químico-bromatológica das silagens de *Urochloa brizantha* cv. Piatã em função das diferentes doses de glicerol.

Parâmetros	Dose de glicerol (% da MS)				Desvio Padrão	p-valor		
	0	2	4	6		Linear	Quadrática	Cúbica
pH	4.78	4.41	4.31	4.30	0.25	< 0.001	0.003	0.460
Perdas de MS	18.34	15.23	13.14	12.19	2.77	< 0.001	0.054	0.389
Perdas por gases	5.72	4.39	3.62	3.66	1.10	< 0.001	0.008	0.806
Perdas por efluente	6.32	3.81	4.53	5.16	1.49	0.136	0.001	0.077
MS (%)	28.37	31.26	30.86	30.17	1.43	0.007	< 0.001	0.09
Cinzas (% da MS)	7.97	8.42	8.42	8.11	0.47	0.134	0.13	0.13
PB (% da MS)	3.91	4.77	4.35	3.97	0.59	0.701	< 0.001	0.023
EE (% da MS)	1.75	3.17	4.53	7.63	3.02	< 0.001	0.253	0.583
FDN (% da MS)	70.91	61.38	55.00	48.05	9.64	0.003	0.415	0.599
FDA (% da MS)	41.15	34.49	30.49	26.23	6.33	< 0.001	0.218	0.502
HEMI (% da MS)	29.76	26.89	24.51	22.21	3.38	< 0.001	0.547	0.848
CNF (% da MS)	15.45	22.26	27.70	32.23	7.50	< 0.001	0.362	0.937
CHOT (% da MS)	86.36	83.64	82.70	80.28	3.04	< 0.001	0.831	0.322

pH: potencial hidrogeniônico, MS: matéria seca, PB: proteína bruta, EE: extrato etéreo, FDN: fibra em detergente neutro, FDA: fibra em detergente ácido, HEMI: hemicelulose, CNF: carboidratos não fibrosos, CHOT: carboidratos totais.

## **PARTIDA DE REATOR ANAERÓBIO COMPARTIMENTADO (ABR) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FRIGORÍFICO DE PESCADO**

**Barçante, B.<sup>1</sup>; Motta, A. F. R.<sup>1</sup>; Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Napoli, M. Y. R.<sup>1</sup>; Silva, I. J.<sup>2</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Graduando (a) em Aquicultura da Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>2</sup>Professores da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG – Brasil,  
brunabarcante@vet.grad.ufmg.br

**RESUMO:** A aquicultura vem se desenvolvendo muito nos últimos anos, o que possibilitou o surgimento de novas indústrias processadoras. As agroindústrias possuem um grande potencial poluidor, gerando uma grande preocupação ambiental e a necessidade do desenvolvimento de sistemas de tratamento que diminuam as cargas poluidoras dos efluentes dessas indústrias. A digestão anaeróbia apresenta inúmeras vantagens quando comparada aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, sendo que o reator ABR tem se apresentado como uma importante opção no tratamento de efluentes líquidos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade do reator ABR durante o procedimento de partida do reator e a sua eficiência na redução de DQO, SS e SSV de efluente de frigorífico de pescado. Para a partida do reator ABR utilizou-se um inóculo proveniente de um reator UASB utilizado no tratamento de efluente de pescado. As análises físico-químicas realizadas foram pH, temperatura, demanda química de oxigênio (DQO), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade. Os resultados alcançados para eficiência de remoção de DQO, SS e SSV foram de 78%, 36% e 22%, respectivamente. Durante a partida, não se observou aumento de AVT no sistema. Os valores de pH se mantiveram em faixas próximas a da neutralidade, demonstrando estabilidade do sistema. Verificaram-se valores inferiores a 0,3 na relação AI/AP em todo processo de partida, o que reforça a estabilidade do reator durante a partida. O reator ABR apresentou boa estabilidade operacional durante a partida e alta eficiência na remoção de DQO.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia, impacto ambiental, aquicultura.

## **START UP OF ANAEROBIC COMPARTMENTALIZED REACTOR (ABR) EFFLUENT TREATMENT FROM FISH SLAUGHTERHOUSE**

**ABSTRACT:** Aquaculture has been developing a lot in recent years, which has allowed the emergence of new processing industries. Agro-industries have great potential for pollution, generating a great environmental concern and the need to develop treatment systems that reduce pollutant loads from the effluents of these industries. Anaerobic digestion presents numerous advantages when compared to the commonly used processes of aerobic treatment of wastewater, being that the ABR reactor has been presented as an important option in the treatment of liquid effluents. The objective of this study was to evaluate the reactor ABR during the reactor start-up procedure and its efficiency in reducing of COD, SS and SSV of effluent from fish slaughterhouse. For the start up of the ABR used an inoculum derived from of a UASB reactor used in the treatment of fish effluent. The physical-chemical analysis carried out were pH, temperature, besides the chemical oxygen demand (COD), total volatile acids (TVA) and alkalinity. The results achieved for efficient removal of COD, SS and SSV were respectively 78%, 36% and 22%. During the start up there was no increase in TVA in the system. Values below 0.3 should be checked for AI / PA relationship in any start up process, which reinforces the stability of the reactor during start up. The ABR reactor presented good operational stability during the start up and high efficiency in the removal of COD.

**Keywords:** Anaerobic digestion, environmental impact, aquaculture.

## INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se um aumento crescente no consumo de pescado em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento, por se tratar de uma fonte protéica de alta qualidade, pelo cultivo relativamente rápido e pela fácil obtenção (FAO, 2009).

Hoje a produção aquícola mundial encontra-se em expansão, com aumento de 44,13 % no período entre 1998 e 2007, tendo a China como principal produtor: o país é responsável por 62,42% da produção mundial. O Brasil está em 16º lugar, com produção correspondente a 0,57% do total mundial. Porém, apesar da baixa produção, o país apresenta potencial para o desenvolvimento do setor, possuindo cerca de 13,8% de toda a água doce disponível no planeta e mais de cinco milhões de hectares de águas represadas passíveis de utilização para a aquicultura (FAO, 2009).

Concomitantemente ao desenvolvimento da produção pesqueira, houve a implantação de novas indústrias processadoras, causando problemas ambientais advindos da grande variedade de resíduos da indústria de pescado, com grande potencial poluidor. Seu efluente é considerado 10 vezes mais concentrado organicamente que o esgoto doméstico, o que faz com que sejam tomadas medidas especiais em relação à destinação final desses resíduos (MAUDIN; AZABO, 1974; CHOWDHURY; VIRARAGHAVAN; SRINIVASAN, 2010).

Tendo em vista o aumento das exigências ambientais, é necessária a busca de alternativas para a redução dos poluentes gerados nas atividades agropecuárias.

O interesse pelo tratamento anaeróbio, de resíduos líquidos e sólidos provenientes da agropecuária e da agroindústria, tem aumentado nos últimos anos, por apresentar vantagens significativas quando comparado aos processos comumente utilizados de tratamento aeróbio de águas residuárias, ou aos processos convencionais de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos sólidos (MORAES & PAULA JÚNIOR, 2004).

O reator anaeróbio compartimentado (ABR) aparece como uma importante opção no tratamento de efluentes líquidos. Este reator é constituído de diversas câmaras (compartimentos) onde o esgoto atravessa diversas vezes regiões de densa população microbiana (manta de lodo), sempre no sentido ascendente, possibilitando uma maior atuação dos microrganismos que degradam a matéria orgânica presente. O ABR apresenta como uma vantagem importante quanto ao aspecto construtivo, à ausência de coletores de gases e anteparos que promovem a separação de fases (gás, líquido e grânulos/flocos), além da simplicidade do reator quanto a sua construção e operação, sem a necessidade da presença de partes móveis para o funcionamento do sistema (BACHMANN *et al.*, 1982). BACHMANN *et al.* (1982 e 1985) definiram o ABR como sendo uma sucessão de reatores de manta de lodo (UASB), onde cada câmara apresenta mistura completa.

A partida dos reatores anaeróbios pode ser definida como o período inicial, marcado por instabilidades operacionais. O volume do inóculo para a partida do sistema é determinado em função da carga biológica ( $\text{kg DQO kg}^{-1} \text{STV.d}$ ) inicial aplicada ao sistema de tratamento. Os valores de carga biológica aplicados durante a partida devem ser definidos pelo inóculo empregado e pela aclimatização deste ao esgoto a ser tratado. Quando possível, a carga biológica para a partida é determinada por testes de atividade metanogênica específica do lodo. Mas quando este teste não pode ser realizado, são utilizadas cargas biológicas na faixa de 0,10 a 0,50  $\text{kg DQO kg}^{-1} \text{STV.d}$ , que deverão ser aumentadas gradativamente, em função da eficiência do sistema e da melhoria da atividade da biomassa (CHERNICHARO, 2007).

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em um frigorífico de pescado localizado no sul do estado de Minas Gerais.

A estação de tratamentos de efluentes (ETE) do frigorífico é composta por peneira estática, seguida de caixa de gordura, reator anaeróbio compartimentado (ABR) e filtro anaeróbio.

A ETE foi projetada para o processamento de seis toneladas de pescado/dia, e vazão esperada de  $150 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ .

A partida do sistema foi realizada em novembro de 2012, no qual foram transferidos 40  $\text{m}^3$  de inóculo, utilizando lodo de um reator UASB que anteriormente tratava os efluentes do



referido frigorífico. O lodo foi deixado em repouso por um período de aproximadamente 48 horas, possibilitando a sua adaptação gradual a temperatura ambiente. Após o término do repouso, iniciou-se a alimentação com, aproximadamente, 15 m<sup>3</sup> do efluente do frigorífico. Esta alimentação parcial foi realizada durante 15 dias, com frequência de três vezes por semana, e posteriormente houve aumento gradativo até completar 120 dias, no qual o sistema iniciou operação em escala plena.

O programa de monitoramento foi realizado quinzenalmente por meio de análises físico-químicas. Os parâmetros avaliados foram: temperatura, pH, alcalinidade total, parcial e intermediária, ácidos voláteis e demanda química de oxigênio (DQO). As amostras foram coletadas na entrada e na saída do reator ABR. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Escola de Veterinária da UFMG.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os parâmetros analisados durante o período experimental. Quando as populações de bactérias acetogênicas e de arqueas metanogênicas se encontram presentes em quantidades suficientes, as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis. Assim, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade estar presente no meio. Entretanto, se estas bactérias não estiverem presentes em quantidades suficientes, ou expostas a condições ambientais desfavoráveis, elas não serão capazes de utilizar os ácidos intermediários do sistema resultando em uma acumulação destes, causando a queda do pH. Durante a partida, não se observou aumento dos ácidos voláteis totais (AVT) no sistema. Os valores de pH se mantiveram em faixas próximas a da neutralidade, mostrando que o sistema operou estável, já que a queda do pH afetaria principalmente o crescimento de microrganismos metanogênicos e sintróficos, gerando acumulação de ácidos orgânicos, e podendo levar a falha no processo.

Pequenas reduções de pH implicam num elevado consumo de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio. A alcalinidade gerada pelo bicarbonato é conhecida como alcalinidade parcial (AP), enquanto que a gerada pelos ácidos voláteis é conhecida como alcalinidade intermediária (AI). Segundo Ripley *et al.*, quando as relações AI/AP estão superiores a 0,3, indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. A alcalinidade parcial diminuindo mostra que a capacidade de tamponamento do reator pela presença de bicarbonato está diminuindo. Enquanto que a alcalinidade intermediária, AI, que é causada pela presença de ácidos voláteis, está aumentando. Este resultado reforça a ideia de alguma falha no crescimento adequado da microbiota do reator, que pode ser causada pela pequena população de bactérias metanogênicas ou por compostos tóxicos. Neste sentido notaram-se valores inferiores a 0,3 em todo processo de partida reforçando a estabilidade do reator durante a partida.

Quanto aos parâmetros de eficiência o reator ABR apresentou eficiência de remoção de DQO, SS e SSV de 78%, 36% e 22%, respectivamente.

## CONCLUSÃO

O reator ABR apresentou boa estabilidade operacional na partida, com alta eficiência na remoção de DQO.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo À Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Pelo Apoio Financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACHMANN, A.; BEARD, V.L. e McCARTY, P.L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor, **Water Research**, v 19, n 1, 99 - 106. 1985.  
CAMPOS, C. M. M.; CARMO, F. R.; BOTELHO, C. G.; COSTA, C. C. Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da suinocultura em escala laboratorial. **Ciência e Agrotecnologia**, v.30, n.1, p.140-147, 2006.

CHERNICHARO, C.A.L.; Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios, 2ed. Belo Horizonte: **DESA-UFMG**, 2007, v.5, 379p.

CHOWDHURY, P; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, p. 239-449, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Yearbooks of Fishery Statistics: Summary tables**. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org> Acesso em: 02 mar.2013.

MAUDIN, A.; SZABO, A.J. **Shrimp canning waste treatment study**. Washington: EPA, 1974. Project Officer for EPA.

MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.2, p.445-454, 2004.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C; . Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high- strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation Research**. Vol. 58, no. 5, pp. 406-411. 1986.

**Tabela 1.** Valores médios dos parâmetros físico-químicos do afluente e efluente do reator ABR durante a partida.

	<b>Temperatura</b>	<b>pH</b>	<b>Relação AI/AP</b>	<b>AVT</b>	<b>DQO</b>	<b>SS</b>	<b>SSV</b>
Afluente ABR	21	6,32	0,5	15	575	110	90
Efluente ABR	20	6,69	0,1	5	125	70	70

## GESTÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS E PROPOSTA DE NOVO SISTEMA DE TRATAMENTO EM ABATEDOURO AVÍCOLA DA REGIÃO OESTE DO PARANÁ

Krug, T. C.<sup>1</sup>; Zenatti, D. C.<sup>1</sup>; Hermes, E.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharias e Exatas, Palotina, PR - Brasil,  
elianehermes@yahoo.com.br

**RESUMO:** Este estudo teve por objetivo descrever a gestão de efluentes líquidos e propor um novo sistema de tratamento em um abatedouro avícola da região Oeste do Paraná. A descrição do processo de tratamento atual foi realizada após visitas ao sistema e dados coletados na indústria. A partir de revisão bibliográfica se propôs a implantação de um reator UASB seguido de uma lagoa aerada facultativa como tratamento biológico, visando aumentar a eficiência do tratamento em um tempo de detenção hidráulica (TDH) menor. Com base nos parâmetros analisados da indústria pode-se estimar a obtenção de um efluente final com DQO de aproximadamente 77,70 mg L<sup>-1</sup> e DBO de 38,61 mg L<sup>-1</sup>, que se apresenta dentro dos parâmetros estabelecidos para lançamento em corpo d'água. A lagoa aerada facultativa poderá ser construída a partir da união de duas lagoas já existentes, totalizando 46.080 m<sup>3</sup>. O novo sistema proposto é uma alternativa viável para o tratamento de efluente da indústria frigorífica, alcançando uma alta eficiência na remoção de matéria orgânica, TDH e área reduzidos em comparação com o sistema atualmente aplicado.

**Palavras-chave:** carga orgânica, lagoa aerada facultativa, reator UASB.

## MANAGEMENT OF LIQUID EFFLUENTS AND PROPOSAL OF A NEW TREATMENT SYSTEM IN POULTRY SLAUGHTERHOUSE OF THE WEST REGION OF PARANÁ

**ABSTRACT:** This study aimed to describe the management of liquid effluents and propose a new treatment system in a poultry slaughtering industry in the western region of Paraná. The description of the current treatment process was performed after a visit to the system and data collected in the industry. Based on a literature review, it was proposed the implantation of a UASB reactor followed by a facultative aerated pond as a biological treatment, aiming to increase treatment efficiency in a reduced hydraulic detention time (HDT). Based on the analyzed parameters of the industry, it is possible to estimate the final effluent with COD of 77.70 mg L<sup>-1</sup> and BOD of 38.61 mg L<sup>-1</sup>, which are within the parameters established for the release into water body. The facultative aerated pond can be constructed from the union of two existing ponds, totaling 46,080 m<sup>3</sup>. The proposed new system is a viable alternative for the treatment of effluent from the slaughterhouse industry, achieving a high efficiency in the removal of organic matter, HDT and reduced area in comparison with the system currently applied.

**Keywords:** organic load, facultative aerated pond, UASB reactor.

### INTRODUÇÃO

As indústrias frigoríficas de aves consomem grandes quantidades de água, que posteriormente viram resíduos (Pozzi et al., 2016). Estes efluentes líquidos possuem elevada concentração de poluentes, pois apresentam em sua composição grandes quantidades de gordura, penas, restos de pele, carne e sangue, necessitando de um tratamento para a redução dos impactos ao meio ambiente (Alvarez e Lidén, 2008).

A instalação de um sistema de tratamento de efluentes acarreta no aumento do custo de produção, havendo a necessidade de buscar opções que sejam eficientes na remoção dos poluentes e que apresentem baixo custo de implantação e principalmente de manutenção e se possível ainda gerar subprodutos que possam ser utilizados (Rodrigues, 2008).

O reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) para o tratamento de efluentes vem sendo muito aplicado no Brasil (Pozzi et al., 2016; Rodrigues et al., 2016), pois o clima quente, que é comum na maioria das regiões brasileiras, permite que este apresente inúmeras vantagens em relação a outros sistemas, como no caso dos processos aeróbios convencionais (Giordano, 2004).

O reator UASB consiste em uma coluna de escoamento ascendente, com uma zona de digestão, uma de sedimentação e um dispositivo separador de fases. O afluente que entra no reator é distribuído no fundo e segue uma trajetória ascendente até encontrar a manta de lodo. Após a mistura, ocorre a digestão anaeróbia do conteúdo orgânico, gerando como subproduto o biogás (Hamerski, 2012).

O efluente do reator UASB necessita de um pós-tratamento, pois este não é eficaz na remoção de nitrogênio amoniacal e alguns patógenos presentes nas águas residuárias. Assim, o uso de uma lagoa aerada facultativa tem se mostrado eficiente, pois reduz a carga orgânica e nitrogênio amoniacal, possibilitando que o efluente atinja os padrões estabelecidos para lançamento (Pozzi, et al., 2016).

Diante disso, o objetivo deste estudo foi descrever a gestão de efluentes líquidos e propor um novo sistema de tratamento em um abatedouro avícola da região Oeste do Paraná.

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada em um Frigorífico de Aves, localizado na região Oeste do Paraná que abate 155.000 aves por dia. A unidade industrial de aves consome uma grande quantidade de água, o que é característico deste tipo de indústria, gerando uma quantidade significativa de efluentes com altas concentrações de material orgânico. A água utilizada pela indústria é proveniente de cinco poços artesianos e os efluentes gerados são encaminhados ao sistema de tratamento, totalizando aproximadamente 2.560 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>.

A descrição do processo de tratamento foi realizada após visitas ao sistema e dados coletados na indústria. As análises dos parâmetros de monitoramento do sistema de tratamento existente são realizadas por um laboratório terceirizado, uma vez ao mês, ou quando solicitado pela indústria.

Pretendendo diminuir a área ocupada pelo tratamento já existente e possibilitar o incremento da vazão de efluente líquido, caso a indústria aumente sua produção, propõe-se a implantação de um reator UASB seguido de uma lagoa aerada facultativa como tratamento biológico, com o objetivo de aumentar a eficiência do tratamento em um menor TDH, suportando altas variações de carga e vazão.

Por meio de pesquisas realizadas em diversas bibliografias consultadas, foi possível constatar a utilização e a eficiência desta configuração de tratamento para efluentes provenientes de indústrias de abate de aves. O novo sistema proposto, que compreende a instalação de um reator UASB e a adaptação de uma lagoa já existente para uma lagoa aerada facultativa foi baseado na literatura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coleta de efluentes na Unidade Industrial de Aves é realizada através de três linhas que os destinam para o sistema de tratamento e a separação das linhas é feita levando-se em consideração as características de cada efluente gerado.

Linha 01: efluentes gerados na recepção das aves, na descarga das gaiolas e nas lavagens dos caminhões, destinados para o gradeamento, decantação e, por fim, para as lagoas de estabilização.

Linha 02: três tipos de efluentes gerados no processo industrial, com a seguinte composição:

Geral: composto por efluentes provenientes da higienização de pisos, equipamentos, paredes, utensílios, calhas, da separação mecânica da carne do dorso (CMS).

Escaldagem e Depenagem: é composta unicamente por penas, as quais são enviadas para a indústria de farinha. As penas são removidas através de peneiras estáticas exclusivas e não se misturam aos demais sólidos e a fração líquida deste resíduo segue para o tratamento de efluentes.

Sangria: o sangue é coletado através de calhas e destinado até o setor de subproduto. Os efluentes do processo industrial e da casa de máquinas passam pelas peneiras e o resíduo que fica retido é destinado para a fábrica de farinha. O líquido se junta ao efluente das caldeiras passando pelo peneiramento, tanque de equalização, flotador e destinado para as lagoas de estabilização.

Linha 03: efluente gerado no refeitório, banheiros e lavanderia, passa por tratamentos como gradeamento, fossa séptica e segue para as lagoas de estabilização.

O tratamento de efluentes na indústria é realizado por meio do tratamento preliminar, primário e secundário. O preliminar é composto por tanque de decantação, gradeamento, peneiramento e tanque de equalização. No primário utiliza-se um flotador que possui capacidade de  $240 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  e o processo ocorre através da adição de produtos químicos e injeção de microbolhas. No nível secundário utiliza-se o sistema australiano, composto por 3 lagoas anaeróbias seguidas por 9 lagoas facultativas.

O efluente das linhas 1 e 3 entra na lagoa 1, que é chamada de Lagoa de sacrifício, e na lagoa 2 entra o efluente da linha 2, ocorrendo o processo anaeróbio. Após segue para a lagoa 3, 4 e 6, enquanto que o efluente da lagoa 1 é direcionado para a lagoa 5, após segue para a lagoa 7 e é na lagoa 8 que ocorre a mistura dos efluentes, provenientes das lagoas 6 e 7, que seguem para a lagoa 9, 10, 11 e 12. O volume total das lagoas de tratamento da indústria é de aproximadamente  $182.775 \text{ m}^3$ .

O efluente após passar por todo o processo de tratamento é disposto no solo, na irrigação de eucaliptos que se situa abaixo do nível das últimas lagoas, ou encaminhado para o corpo d'água. A parte do efluente que não é utilizada na fertirrigação é lançada em um corpo receptor localizado nas proximidades da unidade. A indústria possui autorização de lançamento em  $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de efluente.

Os dados de entrada e saída e eficiência do tratamento primário (flotador) e secundário (lagoas de estabilização) atualmente aplicado na indústria podem ser observados na Tabela 1.

A eficiência global do sistema de tratamento existente na indústria considerado a DBO que entra no flotador e que sai da lagoa 11 é de 98% e para a DQO a remoção fica em 97%. O sistema apresenta alta eficiência, porém, possui uma grande quantidade de área ocupada, gerando TDH maior, e possuindo um grande volume de água retida, o que dificulta reparos nas lagoas ou no sistema quando necessário, caso ocorra alguma falha durante o tratamento.

É possível verificar que a DQO e DBO estão acima dos padrões de lançamento exigidos (IPA, 2008), porém a indústria nesse período não realizou o lançamento do efluente em corpo d'água, sendo este disposto para irrigação de eucaliptos. Quando a água é destinada para o corpo receptor ela passa pela última lagoa, a 12, para que se enquadre nos parâmetros estabelecidos.

Visando melhorar o tratamento existente na indústria, minimizar tempo, custos e área e também permitir o aumento da vazão do efluente a ser tratado, sugere-se a substituição do tratamento biológico existente por um reator anaeróbio, sendo utilizado o reator UASB seguido de lagoa aerada facultativa para o tratamento das águas residuais provenientes do abatedouro de aves estudado (Figura 1).

Jordão e Pessoa (2011) descrevem o reator UASB com eficiência na remoção de DQO de até 65% e DBO de até 70%. Levando-se em consideração estes valores tem-se na Tabela 2 as concentrações de DQO e DBO a serem obtidas após este tratamento para o efluente desta indústria.

É possível verificar que o Reator UASB pode reduzir a DQO e DBO presente no efluente, porém os parâmetros ainda não atingiriam os limites de lançamento estabelecidos de  $150$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para DQO e DBO, respectivamente (IAP, 2008), sendo necessário o uso de um tratamento complementar.

Conforme Von Sperling (2002) a lagoa aerada facultativa possui eficiência de remoção de DQO de 65 a 80% e de DBO entre 75 a 85%. A partir destes valores pode-se estimar as concentrações a serem obtidas após este tratamento para o efluente da indústria (Tabela 2).

Para a aplicação deste pós-tratamento poderá ser utilizada uma das lagoas já existentes na indústria, sendo apenas necessário adequar sua largura e profundidade, diminuindo assim o custo da construção de uma nova lagoa. Com base na vazão de

efluentes da indústria ( $2.560 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ ) e o TDH ( $17,4 \pm 1,8$  dias) (Pozzi, et al., 2016), tem-se um volume de aproximadamente  $46.080 \text{ m}^3$ .

As lagoas que poderão ser utilizadas são as 4 e 5, sendo necessário a união das duas lagoas e o ajuste para a profundidade. O volume total da união das duas lagoas será de aproximadamente  $46.200 \text{ m}^3$ , considerando 110 m de comprimento por 105 m de largura com profundidade de 4 m.

## CONCLUSÃO

A indústria estudada possui um sistema de tratamento muito utilizado por diversas indústrias do ramo, onde se aplica um tratamento preliminar com peneiras e grades, tratamento primário com o uso de um flotor e o tratamento secundário composto por lagoas anaeróbias e facultativas.

O novo sistema proposto composto pelo reator UASB seguido de uma lagoa aerada facultativa é uma alternativa viável, pois apresenta elevada eficiência na remoção de carga orgânica, capacidade de tolerar altas cargas e TDH menor, proporcionando redução do tamanho total do tratamento.

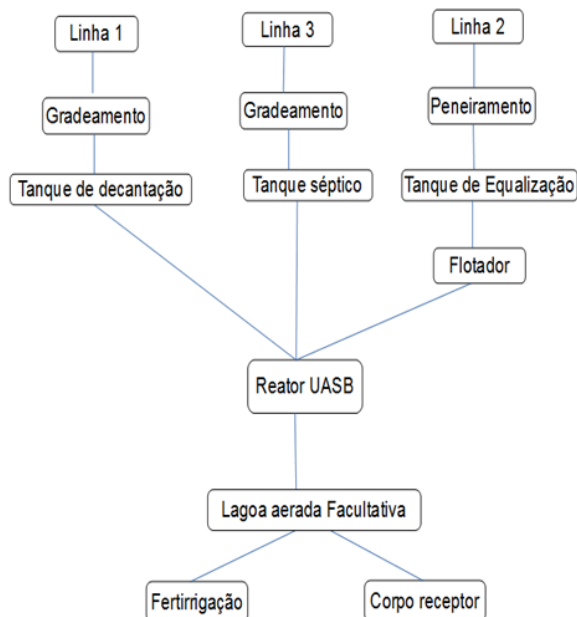
## REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 33, n. 2, p.726-734, 2008.
- GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Mato Grosso: Apostila da ABES, 2004. 81 p.
- HAMERSKI, F. **Partida de um Reator anaeróbio de Fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) no tratamento de efluentes provenientes de uma indústria de laticínios**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). Universidade Federal de Santa Maria, 2012.
- INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ (IAP). **Parâmetros de lançamentos de efluentes líquidos de empreendimentos de avicultura em Corpos Hídricos**. Disponível em <<http://www.iap.pr.gov.br/pagina-49.html>> Acesso em: 02 set 2016.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA C. A. **Tratamento de esgoto doméstico**. 6 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.
- POZZI, E.; DEL NERY, V.; SAKAMOTO, I. K.; DAMIANOC. M. H. R. Z.; PIRES. E. C. **Remoção de nitrogênio de efluente de reator UASB e perfil microbiano de lagoa de estabilização aerada facultativa tratando água residuária de abate de aves**. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2016.
- RODRIGUES, L. S. **Concepção e avaliação de sistema de tratamento com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) e lagoa de polimento para águas residuárias de suinocultura**. 151 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal), Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- RODRIGUES, L. S.; LOPES, B. C.; LIMA, C. A.; RIBEIRO, M. C.; SANTOS R. P.; SILVA I. J. Tratamento de efluentes de abatedouro de frangos por meio de reator UASB seguido de filtro anaeróbio. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.** v. 68, n. 1, p.97-103, 2016.
- VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**. 2 ed. Belo Horizonte: DESA. Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

**Tabela 1.** Dados de entrada e saída e eficiência do tratamento primário (flotor) e secundário (lagoas de estabilização) atualmente aplicado na indústria.

Parâmetro	Entrada Flotador	Saída Flotador	Eficiência Flotador (%)	Entrada Lagoa 1	Saída Lagoa 11	Eficiência Lagoas (%)
Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )	295	7	84	-	-	-
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6.510	1.110	83	1.120	168	85
DBO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.410	858	98	755	60,90	92

\* Análises realizadas no dia 19/09/2016.



**Figura 1.** Novo sistema de tratamento proposto para o abatedouro avícola estudado.

**Tabela 2.** Eficiência estimada para o reator UASB e lagoa aerada facultativa no abatedouro estudado.

<b>Saída Flotador*</b>		<b>Eficiência do Reator UASB (JORDÃO e PESSOA, 2011)</b>	
DQO	1110 mg L <sup>-1</sup>	65%	388,5 mg L <sup>-1</sup>
DBO	858 mg L <sup>-1</sup>	70%	257,4 mg L <sup>-1</sup>
<b>Saída do Reator UASB</b>		<b>Eficiência da lagoa aerada facultativa (VON SPERLING, 2002)</b>	
DQO	388,50 mg L <sup>-1</sup>	65%	135,98 mg L <sup>-1</sup>
	388,50 mg L <sup>-1</sup>	80%	77,70 mg L <sup>-1</sup>
DBO	257,40 mg L <sup>-1</sup>	75%	64,35 mg L <sup>-1</sup>
	257,40 mg L <sup>-1</sup>	85%	38,61 mg L <sup>-1</sup>

\* Análise realizada no dia 19/09/2016.

## ANÁLISE TÉRMICA DE POLIBENZOXAZINAS SINTETIZADAS A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU PARA USO COMO REVESTIMENTO

De Lima, D. R.<sup>\*1</sup>; Araújo, W. S.<sup>1</sup>; Ribeiro, F. W. M.<sup>2</sup>; Lomonaco, D.<sup>2</sup>; Franca, M. G. A.<sup>1</sup>; De Lima Neto, P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, dany\_rodri@hotmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará

<sup>3</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará

**RESUMO:** A corrosão causa a deterioração dos materiais, sendo responsável por inúmeros prejuízos nas indústrias por ocasionar falhas e inutilização de equipamentos, sendo também o motivo de acidentes e desastres por conta de rompimento de estruturas. O uso de revestimentos é um dos meios de proteger os materiais e prevenir a corrosão destes, pois atua como barreira entre o substrato e o meio corrosivo. As polibenzoxazinas representam uma nova geração de materiais de engenharia que podem ser usadas para diversos fins comerciais por apresentarem características consideradas únicas, como baixa absorção de umidade e resistência química, tornando-se superior sobre as resinas epóxis e fenólicas tradicionais, sugerindo uma possível aplicação como revestimentos. Há poucos estudos de benzoxazinas provenientes de fontes renováveis, surgindo assim o interesse por tais substâncias como o cardanol, principal constituinte do Líquido da Castanha de Caju (LCC), considerado subproduto da agroindústria do caju. Diante do exposto este trabalho teve por objetivo analisar termicamente polibenzoxazinas sintetizadas a partir do líquido da castanha de caju para uso como revestimento. As características do filme polimérico foram analisadas por meio das técnicas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e intumescimento.

**Palavras-chave:** líquido da castanha de caju, polibenzoxazinas, revestimento.

## THERMAL ANALYSIS OF POLIBENZOXAZINES SYNTHESIZED FROM CASHEW NUT LIQUID FOR USE AS A COATING

**ABSTRACT:** Corrosion causes deterioration of the materials, being responsible for numerous damages in the industries for causing failures and destruction of equipments, being also the reason for accidents and disasters due to the rupture of structures. The use of coatings is an alternative for protecting and preventing corrosion of materials, as it acts as a barrier between the substrate and the corrosive medium. The polybenzoxazines represent a new generation of engineering materials that can be used for various commercial purposes because of their unique characteristics, such as low moisture absorption and chemical resistance, becoming superior over traditional epoxy and phenolic resins, suggesting a possible application as coatings. There are few studies of benzoxazines substances from renewable sources, therefore the interest for substances like cardanol, the main constituent of Cashew Nutshell Liquid (CNSL), which is considered as a by-product of the cashew agroindustry. In view of the above, this work aimed to evaluate the thermal properties of polybenzoxazines synthesized from cashew nut liquid for use as a coating. The characteristics of the polymeric film were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and swelling.

**Keywords:** Cashew Nutshell Liquid, Polibenzoxazines, Coating.

### INTRODUÇÃO

A corrosão atinge diversos materiais e, em especial os metálicos, o que gera bastante preocupação já que estes estão envolvidos nas diversas atividades industriais. Para prevenir perdas e diminuir gastos com reposição de materiais como o aço, são utilizadas técnicas anticorrosivas que incluem os revestimentos (Frauches-Santos *et al.*, 2014). Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica, que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da



mesma pela ação do meio. O principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira, mas, dependendo da sua natureza, poderá também proteger por inibição anódica ou por proteção catódica (Nunes e Lobo, 2014).

Algumas atividades agroindustriais geram grandes quantidades de resíduos que são potencialmente disponíveis como, por exemplo, a indústria do caju que produz grandes quantidades de resíduos não explorados que são as castanhas, bem como o líquido da castanha do caju (Melzer *et al.*, 2013).

A pesquisa para o desenvolvimento mais sustentável, ou metodologias “verdes”, baseadas em matérias primas renováveis, tem sido de grande importância, sendo um desafio em síntese orgânica. O líquido da casca da castanha do caju (LCC), é o óleo derivado do mesocarpo esponjoso do Caju (*Anacardium occidentale* L), e é um subproduto gerado no processamento da castanha. Os dois principais constituintes do LCC comercial são o Cardanol e o Cardol (Da Silva *et al.*, 2013).

O Líquido da Castanha de Caju produzido no Brasil é considerado um subproduto do agronegócio do caju, com baixo valor agregado e com necessidade de ser utilizado. Considerando a busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis, bem como a grande quantidade de LCC técnico produzida no país e o alto percentual de cardanol resultante dos processos industriais do LCC se faz necessário usar de maneira sustentável, o cardanol e seus derivados a fim de agregar valor a esse subproduto (Mazzetto *et al.*, 2009).

Resinas benzoxazinas representam uma nova geração de materiais de engenharia que podem ser usadas em uma ampla gama de aplicações. Estes materiais apresentam baixa contração volumétrica na cura, baixa absorção de umidade, resistência química excelente, retardante de chama, propriedades elétrica, estabilidade térmica e propriedades mecânicas. Estas características fazem da benzoxazina uma promissora candidata para várias aplicações industriais, incluindo os revestimentos (Tasdelen *et al.*, 2011).

Polibenzoxazina é uma classe de materiais que tem propriedades únicas, tais como baixa absorção de água, quase zero retração, e boas propriedades dielétricas, que fazem dessas substâncias um candidato melhor sobre as resinas epóxis e fenólicas tradicionais na eletrônica, aeroespacial e outras indústrias, porém há poucos relatos com o uso de polibenzoxazinas associado com o revestimento de inibição da corrosão (Zhou *et al.*, 2013.a).

Revestimentos com polibenzoxazinas já são relatados na literatura (Zhou *et al.* 2013.a,b), porém não são de fontes renováveis, diante desta realidade da necessidade de se obter revestimentos a partir de fontes renováveis e com baixo custo de produção, bem como a ausência de trabalhos que relatem o uso de benzoxazinas a partir do cardanol, este trabalho tem como proposta analisar termicamente polibenzoxazinas sintetizadas a partir do Líquido da Castanha de Caju (LCC) para uso como revestimento para superfícies de aço carbono 1010.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Síntese da benzoxazina à partir do cardanol oriundo do LCC:** Baseado em metodologia proposta por Attanasi *et al.* (2012) com adaptações, em um balão de fundo redondo (500 mL) acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados o cardanol (65,68 mmol - 20 g) e anilina (77,3 mmol - 7,2 mL - 7,344 g), o sistema foi proposto por agitação magnética a uma temperatura de 100 °C. Em seguida foi adicionado o paraformaldeído (160,6 mmol - 4,8 g), a reação foi mantida sob refluxo por 3 horas. A reação (Figura 1) foi acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD). Ao fim da reação, foram adicionados 200 mL de acetato de etila a essa mistura e foram realizadas 3 lavagens com 100 mL de NaOH (2 mol/L), totalizando um volume de 300 mL. Ao final do processo o solvente orgânico foi removido por evaporação rotativa, dando origem à resina benzoxazínica.

**Métodos de caracterização:** A caracterização do filme polimérico foi realizada por meio das técnicas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e intumescimento.

**Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** Foram preparados filmes com a benzoxazina que passaram 1h, 2h e 3h na estufa com temperatura de 200°C. Estes foram avaliados quanto a eficiência do processo de cura pela análise térmica diferencial (DSC).

As análises de DSC foram obtidas em um equipamento METTLER-TOLEDO, DSC823e, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura entre 30 e 400 °C. Foi utilizado cadinho de platina contendo aproximadamente 5,0 mg de amostra.

**Determinação do tempo de cura e do grau de reticulação:** Após verificar a temperatura mais adequada para a cura da resina, o grau de reticulação da polibenzoxazina baseado na norma ASTM D2765-11, com adaptações, foi determinado. O clorofórmio foi escolhido como solvente mais adequado para promover o intumescimento do material, tendo em vista a solubilidade completa do material não reticulado nesse solvente. As amostras das polibenzoxazinas que permaneceram 1h, 2h e 3h na estufa foram seccionadas de modo que a proporção de polímero: solvente foi de 500 mg de polibenzoxazinas para 100 mL de clorofórmio. Os testes foram realizados em triplicata. Essas amostras foram mantidas por 24 horas no solvente, em seguida as amostras foram secadas a temperatura ambiente e em estufa a 105 °C por 1 hora.

O grau de reticulação foi calculado utilizando a EQUAÇÃO 1.

$$G_R = m_f/m_i \times 100 \quad (1)$$

G<sub>R</sub>= grau de reticulação e porcentagem;

m<sub>f</sub>= massa da polibenzoxazina seco depois de intumescido;

m<sub>i</sub>= massa da polibenzoxazina antes de ser adicionado no solvente.

**Análise termogravimétrica (TGA):** Os termogramas de TGA foram obtidos em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851e, realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Foi utilizado cadinho de alumina com aproximadamente 5,0 mg de amostra.

**Aplicação em superfície metálica e espessura dos filmes:** Os corpos de prova de aço carbono 1010 foram jateados com granalhas de aço para remoção da camada de óxidos antes de cada aplicação das resinas. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 5,0 x 10,0 x 0,3 cm. A aplicação das resinas nos corpos de prova foi feita com auxílio de um pincel.

As espessuras dos filmes foram determinadas utilizando-se um micrômetro digital resolução 0,001mm), MITUTOYO. A espessura foi fixada como sendo a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** Com o intuito de avaliar o comportamento de polimerização e reticulação foi utilizado a calorimetria exploratória diferencial (Gráfico 1). O evento exotérmico que indica a temperatura em que ocorre a abertura do anel oxazínico e conseqüentemente início do processo de polimerização, que pode ser observado a uma temperatura de início de polimerização 200°C não foi aparente nas polibenzoxazinas em estudo, indicando que todos os filmes poliméricos de 1h, 2h e 3h estão completamente polimerizados. O pico exotérmico presente em torno de 341°C, possivelmente é decorrente do processo de reticulação das duplas ligações da cadeia alifática.

**Grau de reticulação:** A fim de determinar o grau de reticulação (*crosslinking*) foi realizado um estudo de intumescimento das amostras de polibenzoxazina (pbz) que foram polimerizadas a 1h, 2h e 3h. Para a pbz-1h obteve-se um grau de reticulação de 60 (±2,6)%, enquanto pbz-2h e pbz-3 foram respectivamente 97 (±1,8)% e 98 (±1,6)%. A parcela de material que não se dissolve no solvente corresponde ao material reticulado (G<sub>R</sub>), pois quando o solvente entra em contato direto com o polímero reticulado este o absorve e intumesce aumentando de volume. Enquanto a parcela não reticulada se dissolve no solvente. Não se verificou uma diferença significativa entre os filmes pbz-2h e pbz-3, sendo necessário fazer uma análise termogravimétrica para analisar se há estabilidades térmicas diferentes entre eles.

**Análise termogravimétrica (TGA):** A análise termogravimétrica permite acompanhar o processo de perda de massa com o aumento da temperatura, os termogramas (Gráfico 2) confirmaram o resultado obtido no intumescimento, pois não houve diferença significativa entre os filmes pbz -2h e pbz-3h, esta análise mostrou três eventos distintos de perda de massa. A Tabela 1 mostra as temperaturas de decomposição dos filmes pbz a 50% de perda de massa. Como visto, as amostras de pbz-2h e 3h mostraram maior estabilidade térmica (resistindo a temperaturas mais elevadas), sendo considerado com maior estabilidade o filme polimérico pbz-2h, pois apresentou maior teor de cinzas ao final da análise.

**Aplicação em superfície metálica e espessura dos filmes:** A benzoxazina foi aplicada nos corpos de prova aço carbono 1010 com auxílio de pincel e levada a estufa a 200°C. A espessura média dos filmes foi de 50 µm.

### CONCLUSÃO

O filme pbz-2h se destacou apresentando características aplicáveis ao uso como revestimento, pois além de apresentar 98% de reticulação, também mostrou excelente estabilidade térmica e espessura adequada. Este estudo preliminar apresentou resultados satisfatórios, porém ainda são necessários ensaios eletroquímicos de corrosão a fim de monitorar a degradação do revestimento. Ressalta-se a relevância desse estudo, já que não há relatos na literatura sobre o uso de benzoxazinas de fonte renovável para o uso na indústria dos revestimentos.

### AGRADECIMENTOS

Aos Integrantes do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) e do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR). Prof. Diego Lomonaco agradece ao CNPq pelo suporte financeiro (409060/2014-4). A CAPES, CNPq, FUNCAP e Petrobrás pelo auxílio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- DA SILVA, F. L.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E.; Síntese Ecologicamente Correta de Novas Benzoxazinas Derivadas do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC). *In: XXXII ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Anais...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2013.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A.; Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, 6 (2): 293-309, 2014.
- MAZZETTO S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G.; Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. **Química Nova**, 32:732–41, 2009;
- MELZER, M.; BLIN, J.; BENSACKHRIA A.; VALETTE, J.; BROUST, F.; Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 104: 448–460, 2013.
- NUNES, L.P.; LOBO, A. C. O.; Pintura industrial na proteção anticorrosiva. 5. Ed. Rio de Janeiro: **Editora Interciência Ltda**, 2014.
- TASDELEN, M. A.; KISKAN, B.; GACAL, B.; KASAPOGLU, F.; CIANGA, L.; YAGCI, Y.; Light-Induced Reactions of Benzoxazines and Derivatives. *In: Ishida, H.; Agag, T. (editores). Handbook of Benzoxazine Resins*. Editora Elsevier, pag. 183-191, 2011.
- ZHOU, C.; LU, X.; XIN, Z.; LIU, J.; Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel. **Corrosion Science** 70:145–151, 2013.a.
- ZHOU, C.; LU, X.; XIN, Z.; LIU, J.; ZHANG, Y.; Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings** 76: 1178– 1183, 2013b.

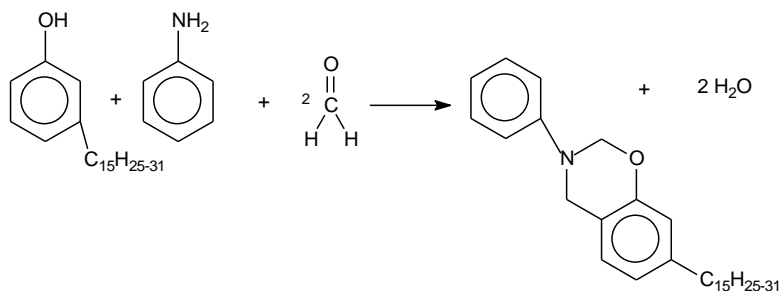


Figura 1. Síntese da benzoxazina a partir do cardanol.

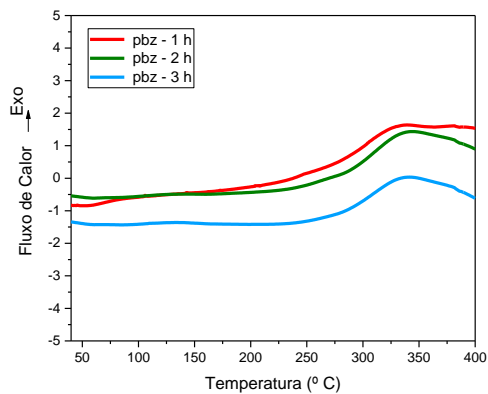


Gráfico 1. Termograma de DSC da polibenzoxazina.

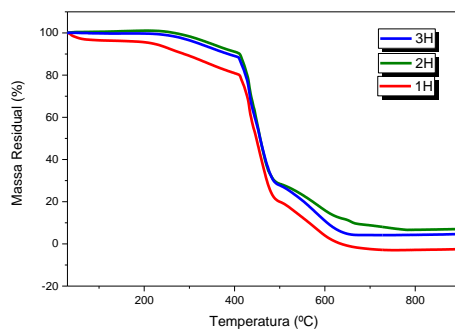


Gráfico 2. Análise termogravimétrica TGA da polibenzoxazina.

Tabela 1. Perdas de massa da polibenzoxazina.

Amostra	Massa Residual (%)	T50% (°C)	Teor de Cinzas (%)
1 h	50,3	447,7	0
2 h	50,4	456,4	7
3 h	50,2	456,3	5

T<sub>50%</sub> - Temperatura à qual a perda de massa é de 50%

## TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE INCUBATÓRIO COM ÁCIDO NÍTRICO

Damaceno, F. M.<sup>1\*</sup>; Bugatti, E. P.<sup>1</sup>; Costa, M. S. S. de M.<sup>2</sup>; Costa, L. A. de M.<sup>3</sup>; Chiarelotto, M.<sup>1</sup>;  
Bofinger, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduandos em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR - Brasil

<sup>2</sup>Professora associada dos cursos de graduação e PG em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR – Brasil

<sup>3</sup>Engº Agrônomo, Doutor em Energia na Agricultura, Pós Doutorado Empresarial (CNPq/Compostec),  
felippemartins.utfpr@gmail.com

**RESUMO:** Os resíduos de incubatório são um problema para o setor avícola, pois seu manejo é complexo em função de riscos biológicos e seu tratamento é dificultado pela natureza química da casca de ovo. O tratamento destes resíduos com ácidos fortes pode ser uma alternativa interessante do ponto de vista sanitário e ambiental, pois elimina os patógenos e permite o aproveitamento dos nutrientes neles contidos, sobretudo do cálcio. Ácidos fortes podem reagir com o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), promovendo a formação de sais de cálcio e solução ácida, ambos passíveis de aplicações secundárias e dotados de valor econômico. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de diferentes concentrações de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) na recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório. Foram verificados o pH, a condutividade elétrica e o rendimento de todos os tratamentos. Os melhores tratamentos foram reproduzidos e o produto da reação liofilizado para determinar o rendimento do sal formado, possivelmente, o nitrato de cálcio, produto comercial de valor agrônômico. Os maiores rendimentos foram obtidos nas concentrações de 100, 90 e 80%, com resultados médios de 72,2, 71,6 e 68,5% respectivamente. O rendimento do sal proveniente da reação com o  $\text{HNO}_3$ , nas respectivas concentrações supracitadas, foi de 2,0, 1,8 e 1,7 toneladas de nitrato de cálcio por tonelada de resíduo de incubatório (massa seca). Concluiu-se que o  $\text{HNO}_3$  além de promover a quebra do  $\text{CaCO}_3$ , ainda degrada outros componentes do resíduo de incubatório o que gera uma fração líquida com elevada condutividade elétrica.

**Palavras-chave:** carbonato de cálcio, tratamento químico, nitrato de cálcio.

## TREATMENT OF HATCHERY WASTE WITH NITRIC ACID

**ABSTRACT:** The hatchery waste is a problem for the poultry sector, since its handling is complex due to biological risks and its treatment is hampered by the chemical nature of the eggshell. The treatment of this waste with strong acids can be an interesting alternative from the sanitary and environmental point of view, since it eliminates pathogens and allows to take advantage of the nutrients contained in them, especially the calcium. Strong acids can react with calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) promoting the formation of calcium salts and acidic solutions, both of which are capable of secondary applications and added value. The objective of this work was to evaluate the efficiency of different concentrations of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) in the recovery of the calcium contained in the hatchery wastes. The pH, electrical conductivity and yield of all treatments were verified. The best treatments were reproduced and its product lyophilized to determine the yield of the salt formed, possibly the calcium nitrate, commercial product with added agronomic value. The highest yields were obtained at concentrations of 100, 90 and 80%, with average results of 72.2, 71.6 and 68.5% respectively. The yield of the salt from the reaction with  $\text{HNO}_3$  in the respective concentrations mentioned above was 2.0, 1.8 and 1.7 tons of calcium nitrate per ton of hatchery waste (dry mass). It was concluded that  $\text{HNO}_3$  besides promoting the breakdown of  $\text{CaCO}_3$ , also degrades other components of the hatchery wastes which generates a liquid fraction with high electrical conductivity.

**Keywords:** Calcium carbonate, chemical treatment, calcium nitrate.

## INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas da indústria avícola é a dificuldade de armazenar e processar o resíduo incubatório (RI). Durante o processo de incubação dos ovos destinados à criação de pintainhos, ocorrem perdas que podem variar de 8 a 12%, produzindo uma quantidade significativa destes resíduos (NUNES; POZZA; NUNES, 2005). Além disso, o RI é um excelente substrato para o desenvolvimento de microrganismos patogênicos.

Atualmente, esses resíduos saem dos incubatórios e são destinados a pátios de compostagem, onde juntamente com os demais resíduos da cadeia produtiva do frango de corte e fontes de carbono, são utilizados na confecção de leiras com relação C/N adequada para garantir que a temperatura se eleve de modo a eliminar patógenos. Contudo, as temperaturas altas impactam adversamente a qualidade final do composto devido à volatilização de nitrogênio na forma de amônia. Além disso, alguns nutrientes contidos nos RI, principalmente o cálcio, não ficam disponíveis no composto final em função da forte ligação química do  $\text{CaCO}_3$ .

Assim, o tratamento ácido aplicado aos RI pode ser interessante, visto que ácidos como o nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), por exemplo, além de eliminarem patógenos, ainda são capazes de quebrar a ligação tripla do  $\text{CaCO}_3$ , tonando o cálcio mais solúvel em água e formar um sal, o nitrato de cálcio neste caso, dotado de valor agronômico.

O nitrato de cálcio é utilizado na adubação de culturas olerícolas e frutícolas como fonte de nitrogênio, principalmente. Cardoso e Hiraki (2001) avaliaram doses (100, 200 e 300  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) e épocas de aplicação (9 e 20 dias após a semeadura) de nitrato de cálcio em cobertura na cultura do rabanete. Os autores não observaram interação entre as doses e as épocas estudadas e concluíram que a adubação nitrogenada em cobertura foi importante para aumentar a produção de raízes em rabanete e que se esta não for parcelada, deve ser realizada preferencialmente no início do ciclo da cultura e não próximo ao final.

Souza et al. (2009) realizaram avaliação física e química de frutos de mamoeiro Tainung n°1', sob aplicação de duas fontes nitrogenadas (sulfato de amônio e nitrato de cálcio) durante o ciclo da cultura. Os autores concluíram que as duas fontes nitrogenadas e suas combinações, influenciaram significativamente na firmeza da polpa, na acidez titulável e na relação de sólidos solúveis/acidez titulável. Quanto aos parâmetros físicos, o uso de sulfato de amônio em 100% do ciclo é a melhor alternativa, entretanto, frutos de melhor qualidade química são obtidos com aplicação de nitrato de cálcio em até 50% do ciclo da cultura.

Caso o tratamento químico dos RI ocorra nas próprias usinas de compostagem, a fração líquida resultante da reação com o  $\text{HNO}_3$ , em função de sua acidez, teria uma aplicação direta nas próprias leiras após diluição. Zhang e Sun (2016) utilizaram vinagre de bambu durante a fase termofílica das leiras de compostagem, pois este pode neutralizar a amônia e reduzir a volatilização de N, aumentando, portanto, a retenção de N no composto final, e a fração sólida, comercializada como adubo ou adicionada ao composto para enriquecê-lo nutricionalmente.

A aplicação de tratamento ácido aos RI é pouco explorada e, portanto, estudos neste âmbito possuem certo pioneirismo. Frente ao apresentado, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do uso de  $\text{HNO}_3$  para recuperar o cálcio contido nos RI em diferentes concentrações de ácido e quantificar o produto obtido, bem como seu valor agregado.

## MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo de incubatório (RI) foi cedido pela usina de compostagem Agregare (Cascavel – PR). Cascas de ovos, invólucro do embrião, ovos não eclodidos e pintainhos mortos caracterizavam a composição do resíduo. Todas as análises do experimento foram realizadas nas dependências do Laboratório de Análises de Resíduos Agroindustriais (LARA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Cascavel – PR).

Após a chegada do RI ao LARA, foram coletadas cinco amostras para determinar a umidade do material por gravimetria, em estufa de circulação forçada a 105°C, até atingir peso constante. Também foram preparadas, em béqueres, cinco soluções aquosas na proporção de 10 g de RI e 50 mL de água destilada, as quais foram agitadas a 160 rpm durante 30 minutos, ficando em repouso por mais 30 minutos para então, aferir o pH e a condutividade elétrica (CE). As leituras foram realizadas em um pHmêtro (TECNAL®),

modelo TEC-3MP) e um condutivímetro (MS Tecnopon®, modelo mCA 150). A umidade, pH e CE do RI foram  $54,47 \pm 2,14\%$ ,  $7,31 \pm 0,10$  e  $0,2 \pm 0,02 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os tratamentos foram definidos em função da concentração de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), conforme descrito na Tabela 1. As reações químicas ocorreram em erlenmeyers de 500mL, no interior de uma capela para impedir a inalação dos gases liberados pelas reações. Os erlenmeyers foram agitados manualmente por aproximadamente 2 min para evitar o extravasamento. As misturas ficaram em reação por 21 horas. Posteriormente, todos os erlenmeyers receberam 50mL de água destilada e foram agitados em mesa shaker, a 160 rpm durante 20 min, para facilitar o desprendimento da mistura.

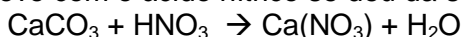
Na sequência, as misturas foram peneiradas (121 mesh), a fim de separar a fração sólida com granulometria superior à malha da peneira. Os sólidos grosseiros retidos pela peneira foram lavados com 150mL de água destilada para extrair todo o produto remanescente e, na sequência, acondicionados em latinhas identificadas e com peso conhecido para determinação da matéria seca e calcular o rendimento.

As frações que atravessaram a peneira foram armazenadas em béqueres de 250mL, sendo posteriormente homogeneizadas para aferir o pH e a CE. O experimento foi conduzido sob as premissas do delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos e quatro repetições. Os resultados foram submetidos à ANOVA e analisados mediante o teste de comparação múltipla de médias de Tukey, a 5% de significância. Por fim, foi aplicada correlação linear de Pearson entre pH, CE e rendimento, bem como a regressão linear nos tratamentos.

Os tratamentos que apresentaram os melhores resultados estatísticos de rendimento foram reproduzidos com três repetições para mensurar o rendimento dos produtos formados pelo tratamento ácido. As soluções aquosas foram armazenadas em béqueres e encaminhadas à estufa, a  $45^\circ\text{C}$  durante 72 horas, com objetivo de evaporar o excesso de água. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas (Terroni®, Enterprise II) e pesadas em balança de alta precisão, para efetuar o cálculo de rendimento do nitrato de cálcio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação da casca do ovo com o ácido nítrico se deu da seguinte forma:



Os resultados referentes ao tratamento químico dos RI utilizando diferentes concentrações de ácido nítrico são apresentados na Tabela 2. Ao submeter os resultados da Tabela 2 à análise de correlação, observou-se que quanto maior a concentração de  $\text{HNO}_3$  utilizado para a recuperação do cálcio contido no RI, menores os valores de pH ( $r=-0,92$ ), maiores os valores de CE na mistura ( $r=0,98$ ) e maior o rendimento da reação, ou seja, mais cálcio é recuperado dos RI ( $r=0,98$ ).

Os valores de pH da fração líquida resultante da reação entre os RI e o  $\text{HNO}_3$  foram menores nas três primeiras concentrações do ácido (100, 90 e 80%) e maiores nas duas últimas (70 e 60%). Este resultado pode permitir maior rendimento do reaproveitamento da fração líquida resultante da reação dos RI com o  $\text{HNO}_3$  nas três maiores concentrações utilizadas.

Os valores médios da CE observados na fração líquida resultante da reação dos RI com o  $\text{HNO}_3$  foram também superiores nas três maiores concentrações. Pode-se inferir que a maior CE observada na reação dos RI com o  $\text{HNO}_3$  provavelmente foi proveniente de uma maior degradação da membrana da casca de ovo. Esta afirmação advém da observação de que a membrana encontrava-se mais tenra e se deformava com mais facilidade com a força da ação de peneiramento. Também é provável que a reação com ácido nítrico tenha sido mais eficiente na degradação de outros componentes do RI além da membrana.

Os rendimentos estatisticamente maiores, considerando a solubilização e consequente recuperação do cálcio contido nos RI, ocorreram nas concentrações de 100, 90 e 80% do  $\text{HNO}_3$ . Em função disso, a análise de regressão aplicada resulta em uma equação de primeiro grau crescente, pois quanto maior a concentração do ácido, maior o rendimento (Figura 1).

Considerando apenas os tratamentos (concentrações) que proporcionaram os maiores rendimentos na solubilização do cálcio contido nos RI (100, 90 e 80%), procedeu-se à nova reação com  $\text{HNO}_3$  para determinação da produção do sal, provavelmente o nitrato de cálcio.

Para T<sub>1</sub>, ou seja, o ácido nítrico na concentração de 100% obteve-se uma produção de 27,69 g ± 3,38; para T<sub>2</sub>, no qual a concentração do HNO<sub>3</sub> foi de 90%, obteve-se produção de 24,61 g ± 4,95; e para T<sub>3</sub>, no qual a concentração do HNO<sub>3</sub> foi de 80%, obteve-se produção de 24,10 g ± 2,07. Em termos reais, pode-se, em função dos resultados encontrados, estimar que cada tonelada de RI (matéria seca) gerará em média 2,0, 1,8 e 1,7 toneladas do sal, nitrato de cálcio, quando em reação com o HNO<sub>3</sub> em concentração de 100, 90 e 80%, respectivamente. Considerando um valor de R\$ 4.530,00 pela tonelada do nitrato de cálcio (obtida em 08/09/2016 na empresa NUTRIPLANT), cada tonelada de RI (MS) ou aproximadamente 1,83 toneladas de RI (matéria natural) renderão em média, R\$ 9.060,00, R\$ 8.154,00 e R\$ 7.701,00 nas concentrações de 100, 90 e 80% respectivamente. Obviamente há de se enfatizar que há necessidade de realização de análise específica para constatação da pureza do sal obtido.

Há possibilidade de aumentar o rendimento da solubilização do cálcio contido nos RI caso sejam implementados alguns parâmetros como agitação e temperatura (GOMES et al., 2012). Tal afirmação pressupõe que novos estudos devem ser conduzidos em condições controladas e variando-se estes parâmetros visando aumentar o rendimento da reação.

## CONCLUSÃO

Os maiores rendimentos na solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório ocorrem nas concentrações de 100, 90 e 80% de ácido nítrico. O ácido nítrico promove maior degradação de outros componentes do resíduo de incubatório o que gera uma fração líquida com maior condutividade elétrica.

## REFERÊNCIAS

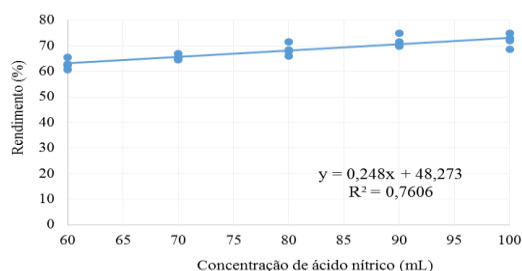
- CARDOSO, A.I.I.; HIRAKI, H. Avaliação de doses e épocas de aplicação de nitrato de cálcio em cobertura na cultura do rabanete. **Horticultura Brasileira**, Brasília. v. 19, n. 3, p. 328-331, 2001.
- GOMES, L.,C.; LELLO. B.,C.; CAMPOS. J., B. SAMPAIO, M. Síntese e caracterização de fosfato de cálcio a partir da casca do ovo de galinha. **Cerâmica**. 58 p. 448-452, 2012.
- NUNES, R.V.; POZZA, P.C., NUNES, C.G.V. Energy values of animal by-products for poultry. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 34, n. 4, p.1217-1224, 2005.
- SOUZA, T.; COELHO, E. F.; PAZ, V. P. DA S.; LEDO, C. A. DA S. Avaliação física e química de frutos de mamoeiro 'Tainung n°1', fertirrigado com diferentes combinações de fontes nitrogenadas. **Brazilian Journal of Agricultural Sciences**, v. 4, n. 2, p.179-184, 2009.
- ZHANG, L.; SUN, X. Influence of bulking agents on physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage composting of green waste. **Waste Management**, n. 48, p.115–126, 2016.

**Tabela 1.** Descrição dos tratamentos no ensaio com HNO<sub>3</sub>.

Tratamentos	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
Resíduo de incubatório (g)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Volume de HNO <sub>3</sub> (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0
Água destilada (mL)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Concentração de ácido (%)	100	90	80	70	60

**Tabela 2.** Valores médios do pH, CE e rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de HNO<sub>3</sub> utilizado na reação.

Concentração HNO <sub>3</sub> (%)	pH	CE (µS.cm <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
100	0,50 c	12,3 a	72,2 a
90	0,56 bc	11,1 ab	71,6 a
80	0,99 b	8,8 bc	68,5 ab
70	3,40 a	6,5 cd	65,5 bc
60	3,51 a	6,1 d	62,8 c



**Figura 1.** Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do HNO<sub>3</sub>.



## RECUPERAÇÃO DO CÁLCIO CONTIDO EM RESÍDUOS DE INCUBATÓRIO UTILIZANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

Bugatti, E. P.<sup>1</sup>; Costa, M. S. S. de M.<sup>2</sup>; Costa, L. A. de M.<sup>3</sup>; Damaceno, F. M.<sup>1\*</sup>; Chiarelotto, M.<sup>1</sup>;  
Bofinger, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduandos em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR - Brasil

<sup>2</sup>Professora associada dos cursos de graduação e PG em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR – Brasil

<sup>3</sup>Eng° Agrônomo, Doutor em Energia na Agricultura, Pós Doutorado Empresarial (CNPq/Compostec),  
felippemartins.utfpr@gmail.com

**RESUMO:** A geração de resíduos de incubatório acompanha o expressivo aumento da atividade avícola do Brasil. Em função de ser um resíduo agressivo ao manejo e da difícil recuperação dos nutrientes nele contidos, principalmente o cálcio, tratamentos químicos podem ser a solução. Objetivou-se avaliar a viabilidade da recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório por meio da reação com o ácido fosfórico em diferentes concentrações. Além do rendimento na solubilização do cálcio, determinou-se o pH e a condutividade elétrica da fração líquida proveniente das reações e o rendimento do produto final derivado da liofilização desta fração, provavelmente o fosfato bicálcico, produto comercial com valor agrônômico e zootécnico. Os maiores rendimentos da solubilização do cálcio foram obtidos nas maiores concentrações, ou seja, 100 e 90%. O rendimento do sal proveniente da reação com o ácido foi de 2,5 e 2,4 toneladas de fosfato bicálcio por tonelada de resíduo de incubatório (massa seca). Concluiu-se que o ácido fosfórico na concentração de 100% foi mais eficiente na recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório.

**Palavras-chave:** frangos de corte, estabilização química, fosfato bicálcio.

## RECOVERY OF CALCIUM CONTAINED IN HATCHERY WASTE USING PHOSPHORIC ACID

**ABSTRACT:** The hatchery waste generation follows the significant increase in poultry activity in Brazil. Due to be an aggressive waste to handle and the difficult of recovering the nutrients it contains, mainly calcium, chemical treatments may be the solution. This study aimed to assess the feasibility of calcium recovery contained in hatchery wastes by the reaction with phosphoric acid in different concentrations. In addition to the performance in solubilization of calcium, it was determined the pH and electrical conductivity of the liquid fraction from the reaction and the yield of final product derived from its lyophilization, probably dicalcium phosphate, commercial product with agronomic and nutritional value. The highest yields of calcium solubility were obtained at higher concentrations, i.e. 100 and 90%. The yield of the salt from the reaction with the acid was 2.5 and 2.4 tons of dicalcium phosphate per ton of hatchery waste (dry mass). It was concluded that phosphoric acid at 100% was more efficient in the recovery of calcium contained in the hatchery wastes.

**Keywords:** broiler chicken, chemical stabilization, dicalcium phosphate.

### INTRODUÇÃO

O crescimento da avicultura de corte brasileira aumentou a demanda por pintainhos de um dia, conseqüentemente, houve uma ampla difusão de incubatórios pelo país. O incubatório é a unidade produtiva responsável pelo desenvolvimento embrionário de ovos férteis. Tal setor agroindustrial produz grandes quantidades de resíduos constituídos de refugos da eclosão de ovos, ovos inférteis, ovos não eclodidos, natimortos e animais com má formação embrionária. Estima-se que a cada 68.000 ovos destinados a produção de pintainhos, gera-se uma tonelada de resíduos (ARAÚJO; ALBINO, 2011).

A casca de ovo é rica em  $\text{CaCO}_3$  e, por isso, é de difícil decomposição em condições naturais, mesmo após ser submetida aos processos de biodigestão anaeróbia e

compostagem. Porém, o  $\text{CaCO}_3$  é capaz de reagir com ácidos fortes formando sais solúveis em água (ERNANI, 2008).

Sabe-se que as reações do  $\text{CaCO}_3$  com ácidos apresentam cinética de reações diferentes, sendo a reação com o  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  uma das mais rápidas, obtendo-se como produto de reação o acetato de cálcio. Outros ácidos reagem com o  $\text{CaCO}_3$ , porém mais lentamente. Dentre os ácidos que podem reagir com o  $\text{CaCO}_3$ , o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresenta-se como de interesse, visto que quando o produto for utilizado na agricultura, tem-se a disponibilização de dois nutrientes importantes, o cálcio e o fósforo. Desta forma, a utilização do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pode ser considerada como uma alternativa para o tratamento de resíduos de incubatório, de modo que os sais formados da reação, fosfato mono e bicálcico, possam ser aproveitados agrônomicamente e/ou zootecnicamente.

Teixeira et al. (2005) citaram que a utilização de fosfato monobicálcico no Brasil é recente e o número de pesquisas utilizando esta fonte é incipiente. O fosfato monobicálcico tradicional é resultante da reação do ácido fosfórico com o concentrado apatítico, em condições que favorecem a evaporação do flúor. É um produto que se caracteriza pela maior presença de fosfato monocálcico, cuja característica é a alta solubilidade em água. Possui no mínimo, 20% de fósforo, relação mínima fósforo/flúor de 60/1 e máxima de cálcio/fósforo de 1,15/1. Portanto, pode-se tornar uma fonte viável para alimentação de monogástricos com a finalidade de balancear os níveis de cálcio e de fósforo das rações.

Caso as características do sal obtido não sejam compatíveis com a possibilidade de utilização como aditivo em ração para animais, certamente haverá possibilidade de utilização no solo como fonte de fósforo e cálcio. Viégas, Miranda e Freire (1970) realizaram quatro ensaios de adubação do milho com diversos fosfatos na presença de NK entre 1961-62, em diferentes localidades do Estado de São Paulo. No conjunto dos quatro ensaios e dos seis fosfatos estudados, as doses de 60 e 120  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total proporcionaram aumentos de, respectivamente, 24 e 35%. Os autores relatam que na média das duas doses, o aumento devido ao superfosfato simples correspondeu a 1030  $\text{kg}/\text{ha}$  de grãos e concluem que atribuindo-se valor 100 a esse aumento, os índices referentes aos outros fosfatos seriam: superfosfato triplo, 98; fosfato bicálcico, 71; fosfato Alvorada, 51; fosforita de Olinda, 50; apatita de Araxá, 40.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência do uso de ácido fosfórico para recuperar o cálcio contido nos resíduos de incubatório em diferentes concentrações de ácido e obter produtos com valor agregado.

## MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo de incubatório (RI) foi cedido pela usina de compostagem Agregare (Cascavel – PR). Cascas de ovos, invólucro do embrião, ovos não eclodidos e pintainhos mortos caracterizavam a composição do resíduo. Todas as análises do experimento foram realizadas nas dependências do Laboratório de Análises de Resíduos Agroindustriais (LARA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Cascavel – PR).

Após a chegada do RI ao LARA, foram coletadas cinco amostras para determinar a umidade do material por gravimetria, em estufa de circulação forçada a 105°C, até atingir peso constante. Também foram preparadas, em béqueres, cinco soluções aquosas na proporção de 10 g de RI e 50 mL de água destilada, as quais foram agitadas a 160 rpm durante 30 minutos, ficando em repouso por mais 30 minutos para então, aferir o pH e a condutividade elétrica (CE). As leituras foram realizadas em um pHmetro (TECNAL®, modelo TEC-3MP) e um condutímetro (MS Tecnopon®, modelo mCA 150). A umidade, pH e CE do RI foram  $63,37 \pm 2,11\%$ ,  $8,25 \pm 0,30$  e  $0,29 \pm 0,02 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os tratamentos foram definidos em função da concentração de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), conforme descrito na Tabela 1. As reações químicas ocorreram em erlenmeyers de 500mL, no interior de uma capela para impedir a inalação dos gases liberados pelas reações. Os erlenmeyers foram agitados manualmente por aproximadamente 2 min para evitar o extravasamento. As misturas ficaram em reação por 21 horas. Posteriormente, todos os erlenmeyers receberam 50mL de água destilada e foram agitados em mesa shaker, a 160 rpm durante 20 min, para facilitar o desprendimento da mistura.

Na sequência, as misturas foram peneiradas (121 mesh), a fim de separar a fração sólida com granulometria superior à malha da peneira. Os sólidos grosseiros retidos pela peneira foram lavados com 150mL de água destilada para extrair todo o produto

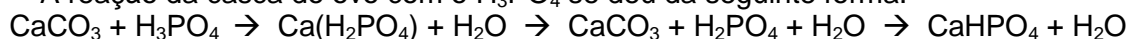
remanescente e, na sequência, acondicionados em latinhas identificadas de peso conhecido para determinação da matéria seca e calcular os rendimentos.

As frações que atravessaram a peneira foram armazenadas em béqueres de 250mL, sendo posteriormente homogeneizadas para aferir o pH e a CE. O experimento foi conduzido sob as premissas do delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos e quatro repetições. Os resultados foram submetidos à ANOVA e analisados mediante o teste de comparação múltipla de médias de Tukey, a 5% de significância. Por fim, foi aplicada correlação linear de Pearson entre pH, CE e rendimento, bem como a regressão linear para os tratamentos.

Os tratamentos que apresentaram os melhores resultados estatísticos de rendimento foram reproduzidos com três repetições para mensurar o rendimento dos produtos formados pelo tratamento ácido. As soluções aquosas foram armazenadas em béqueres e encaminhadas à estufa, a 45° C durante 72 horas, com objetivo de evaporar o excesso de água. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas (Terroni®, Enterprise II) e pesadas em balança de alta precisão, para efetuar o cálculo de rendimento do sal formado, provavelmente o fosfato de cálcio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação da casca do ovo com o  $H_3PO_4$  se deu da seguinte forma:



Os resultados referentes ao tratamento químico dos resíduos de incubatório utilizando diferentes concentrações de  $H_3PO_4$  são apresentados na Tabela 2. Considerando os resultados obtidos, observou-se com a análise de correlação que quanto maior a concentração de  $H_3PO_4$  utilizado para a recuperação do cálcio contido no RI, menores os valores de pH ( $r=-0,93$ ), maiores os valores de CE na mistura ( $r=0,99$ ) e maior o rendimento da reação, ou seja, mais cálcio é recuperado dos RI ( $r=0,99$ ).

Com relação ao pH do produto da reação entre o  $H_3PO_4$  e o resíduo de incubatório, principalmente nas concentrações de 100% e 90%, pode-se inferir sobre a possibilidade da reutilização da fração líquida resultante da reação, submetendo nova quantidade de resíduo de incubatório à fração líquida resultante da primeira reação. Esta possibilidade diminuiria os custos do tratamento, fator importante na adoção da tecnologia. Embora a cada reutilização, a quantidade de água presente no RI diminuiria a eficiência da recuperação do cálcio, como pode ser observado nos valores da % de rendimento, ou seja, quanto menor a concentração do ácido, menor o rendimento da recuperação do cálcio contido no RI.

Os valores da CE apresentados na Tabela 2 confirmam a maior solubilização dos componentes do RI, principalmente o  $CaCO_3$ , que ao reagir com o  $H_3PO_4$  forma sais (GOMES et al., 2012) o que consequentemente aumenta a CE.

Caso o tratamento químico dos RI ocorresse nas próprias Usinas de Compostagem, onde atualmente ocorre a estabilização deste material, a fração líquida resultante da reação com o ácido fosfórico, em função de sua acidez, teria uma aplicação direta nas próprias leiras para neutralizar amônia. Considerando o cenário das unidades de compostagem, a maior CE indica que maior quantidade de nutrientes seria acrescentada às leiras de compostagem, no caso da aplicação da fração líquida resultante da reação, o que aumentaria o valor agronômico do composto final.

O maior rendimento considerando a solubilização e consequente recuperação do cálcio contido nos RI ocorreu nas maiores concentrações do  $H_3PO_4$ , ou seja, 100 e 90%. Em função disso, a análise de regressão aplicada resulta em uma equação de primeiro grau, pois quanto maior a concentração do ácido, maior o rendimento (Figura 1).

Ainda considerando os rendimentos obtidos, deve-se mencionar que a membrana da casca de ovo não foi degradada com a presença do ácido, em nenhuma das concentrações avaliadas. O que se observou foi a maior degradação, praticamente de 100%, da casca do ovo nas concentrações de 100% e 90%. O material retido na peneira (fração sólida) no caso dos tratamentos 100 e 90% é praticamente constituído pela membrana da casca de ovo. Este material é rico em proteínas e tem sido amplamente estudado em função de suas propriedades.

Como os maiores rendimentos, estatisticamente significativos, ocorreram apenas entre as concentrações de 100 e 90%, foram considerados apenas estes tratamentos para proceder à determinação do rendimento da produção do sal (provavelmente fosfato mono

e/ou bicálcico) resultante da reação entre o RI e o  $H_3PO_4$ . O tratamento com concentração de 100% apresentou produção de  $40,36 \text{ g} \pm 0,63$  e o tratamento com a concentração de 90%,  $38,77 \text{ g} \pm 0,31$ .

Os rendimentos obtidos são interessantes. Em termos reais, pode-se, em função dos resultados encontrados, estimar que cada tonelada de resíduo de incubatório (matéria seca) gerará em média 2,5 toneladas do sal, fosfato mono ou bicálcico, quando em reação com concentração de 100%. Para a reação com 90% de concentração, esse rendimento foi de 2,4 toneladas. Considerando um valor de R\$ 1.300,00 pela tonelada do fosfato bicálcico (obtida em 09/09/2016 na empresa NUTRIPLANT), cada tonelada de RI (matéria seca) ou aproximadamente 1,58 toneladas de RI (matéria natural) renderão em média, R\$ 3.250,00 e R\$ 3.120,00 nas concentrações de 100 e 90% respectivamente.

Obviamente há de se enfatizar que há necessidade de realização de análise específica para constatação da composição e pureza do sal obtido, uma vez que além da casca de ovo, estavam presentes outros componentes no RI. Mesmo assim, o rendimento é expressivo e pode-se considerar ao menos um potencial de utilização do sal gerado como fonte alternativa do fosfato mono ou bicálcico.

## CONCLUSÃO

Conclui-se que é possível recuperar o cálcio contido nos resíduos de incubatório por meio de tratamento com  $H_3PO_4$ . As maiores eficiências de rendimentos na solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório ocorrem nas concentrações de 100 e 90% de  $H_3PO_4$ .

## REFERÊNCIAS

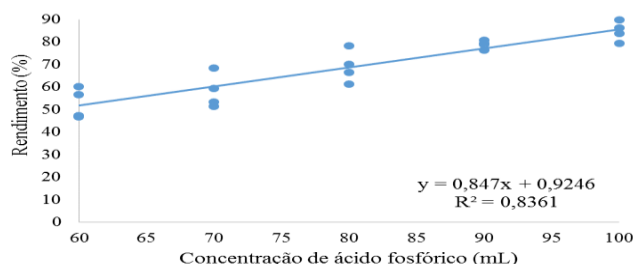
- ARAÚJO, W.A.G.; ALBINO, L.F.T. **Incubadoras de único e múltiplo**. In: ARAÚJO, W.A.G.; ALBINO, L.F.T. Commercial incubation. Viçosa. Transworld Research Network, 2011. Cap. 4, p.698.
- ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor, 2008. 230p.
- GOMES, L. C.; LELLO, B. C.; CAMPOS, J. B.; SAMPAIO, M. Síntese e caracterização de fosfato de cálcio a partir da casca do ovo de galinha. **Cerâmica**, 58, p. 448-452, 2012.
- TEIXEIRA, A. de O.; LOPES, D. C.; GOMES, P. C.; LOPES, J. B.; COSTA, L. F.; FERREIRA, V. P. de A.; PENA, S. de M.; MOREIRA, J. A.; BÜSEN, S. Níveis de substituição do fosfato bicálcico pelo monobicálcico em dietas para suínos nas fases de crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 1, p. 142-150, 2005.
- VIÉGAS, G.P.; MIRANDA, L.T.de; FREIRE, E.S. Adubação do milho XXVI - Ensaio com diversos fosfatos (9.ª série). **Bragantina**, Campinas v.29, n. único, p.191-198, 1970.

**Tabela 1.** Descrição dos tratamentos no ensaio com  $H_3PO_4$ .

Tratamentos	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
Resíduo de incubatório (g)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Volume de $H_3PO_4$ (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0
Água destilada (mL)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Concentração de ácido (%)	100	90	80	70	60

**Tabela 2.** Valores médios do pH, CE e rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de  $H_3PO_4$  utilizado na reação.

Concentração de $H_3PO_4$ (%)	100	90	80	70	60
pH	1,54 c	1,57 c	2,07 b	1,97 b	2,33 a
CE ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	4,27 a	4,09 a	3,38 b	3,09 b	2,45 c
Rendimento (%)	84,8 a	78,8 ab	69,0 bc	58,2 cd	52,7 d



**Figura 1.** Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do  $H_3PO_4$ .

## EFEITO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE SORO DE QUEIJO NA PRODUÇÃO DE PIGMENTOS POR *Monascus ruber* EM CULTIVO SÓLIDO

Costa, J. P. V.<sup>1</sup>; Oliveira, C. F. D.<sup>1</sup>; Araújo, W. D. B.<sup>1</sup>; Vendruscolo, F.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pesquisadores da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Goiás – Brasil, franciolo160679@ufg.br

**RESUMO:** É de amplo conhecimento que o soro de queijo é o mais importante subproduto da indústria de laticínios. Assim, este estudo buscou evidenciar o soro de queijo como substrato sob diferentes condições de pH para a produção de pigmentos naturais, a partir da determinação da velocidade de crescimento radial pelo fungo filamentosso *Monascus ruber* CCT 3802 em cultivo sólido. Em diferentes valores de pH e a uma concentração de 20 g L<sup>-1</sup> de soro de queijo (o que corresponde a 6,4 g L<sup>-1</sup> de lactose como fonte de carbono), as colônias de *Monascus* apresentaram crescimento e colorações diferentes. A maior velocidade de crescimento foi verificada em pH 6,0, o que correspondeu a um crescimento médio de 0,1340±0,0075 mm h<sup>-1</sup> e colocaração vermelha intensa. Em valores de pH extremos, como pH 2,0 e 8,0, o crescimento do fungo apresentou inibição e o aspecto visual diferiu-se, apresentando coloração amarela e vermelha, respectivamente. A velocidade de crescimento em pH 3,0, 4,0 e 5,0 não diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ), porém, observou-se que em diferentes valores de pH, houve produção de pigmentos laranja e vermelho, o que demonstra a clara influência do pH na produção de pigmentos produzidos por *Monascus ruber*. Evidencia-se, portanto, o soro de queijo como alternativa viável, barata e rentável à produção de biopigmentos produzidos por *Monascus ruber*, haja vista o alto teor de nutrientes deste subproduto e o elevado crescimento do fungo nesse meio quando em condições adequadas de pH e concentração.

**Palavras-chave:** soro de queijo, fermentação sólida, pigmentos microbianos, *Monascus ruber*.

## EFFECT OF PH AND CONCENTRATION OF CHEESING SERUM IN THE PRODUCTION OF PIGMENTS BY *Monascus ruber* IN SOLID CULTURE

**ABSTRACT:** It is well known that cheese whey is the most important by-product of the dairy industry. Thus, this study aimed to prove cheese whey as substrate under different pH conditions for the production of natural pigments, from the determination of the radial growth rate by the filamentous fungus *Monascus ruber* CCT 3802 in solid culture. At different pH values and at a concentration of 20 g L<sup>-1</sup> of whey (corresponding to 6.4 g L<sup>-1</sup> of lactose as carbon source), the *Monascus* colonies presented different growth and coloration. The highest radial growth velocity was verified at pH 6.0, which corresponded to a mean growth of de 0.1340±0.0075 mm h<sup>-1</sup> and intense red placement. At extreme pH values, such as pH 2.0 and 8.0, the growth of the fungus presented inhibition and the visual aspect differed, showing yellow and red coloration, respectively. The growth velocity at pH 3.0, 4.0 and 5.0 did not differ significantly ( $p \leq 0.05$ ), however, it was observed that in different pH values, orange and red pigments were produced, which shows the clear influence of pH on the production of pigments produced by *Monascus ruber*. Cheese whey is therefore a viable, cheap and profitable alternative to the production of biopigments produced by *Monascus ruber*, because the high nutrient content of this by-product and the high growth of the fungus in this medium when under adequate conditions of pH and concentration.

**Keywords:** cheese whey, solid-state fermentation, microbial pigments, *Monascus ruber*.

## INTRODUÇÃO

As cores são adicionadas aos alimentos, principalmente, para restituir a aparência original, tornar o alimento visualmente mais atraente, conferir coloração aos desprovidos de cor e reforçar as cores presentes nos alimentos (Wibowo et al., 2015). Os pigmentos sintéticos são tradicionalmente usados no processamento alimentício. Porém, estudos

demonstram a relação do consumo excessivo de corantes sintéticos com reações alérgicas, hiperatividade em crianças e problemas respiratórios (Netto, 2009; Aberoumand, 2011).

Pouco ainda se sabe sobre a utilização de pigmentos produzidos por micro-organismos, por isso, a produção biotecnológica para obtenção dos biopigmentos naturais em grande escala têm sido alvo de estudos no mundo científico. Dentre os micro-organismos produtores de pigmentos destaca-se o *Monascus*, que possui a capacidade de produzir pigmentos amarelo, laranja e vermelho (Mapari et al., 2005; Vendruscolo et al., 2016b).

A produção de biopigmentos, muitas vezes, requer meios complexos, onerando o sistema de produção e obtenção. A utilização de subprodutos da indústria de alimentos pode ser a grande oportunidade para que os custos de tais pigmentos sejam diminuídos (Dragone et al., 2011). Assim, o soro de leite ou soro de queijo, por ser o mais importante subproduto da indústria de laticínios, devido principalmente aos grandes volumes produzidos, será reaproveitado neste presente estudo.

Deste modo, este artigo busca evidenciar o soro de queijo como substrato sob diferentes condições de pH para a produção de pigmentos naturais, determinando a velocidade de crescimento radial pelo fungo filamentoso *Monascus ruber* CCT 3802 em cultivo sólido.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Micro-organismo:** O micro-organismo utilizado foi o fungo filamentoso *Monascus ruber* CCT 3802, obtido da Coleção de Culturas Tropicais da Fundação André Tosello (Campinas, SP), mantido em ágar dextrose de batata (PDA). A manutenção da linhagem foi realizada em tubos de ensaio contendo o meio inclinado, esterilizados a 121°C durante 15 minutos. Logo depois de resfriados, os tubos foram inoculados e incubados a 30°C por sete dias, de acordo com Vendruscolo et al. (2010).

**Determinação de açúcares redutores em lactose:** O soro de queijo em pó foi submetido à análise de glicídios redutores em lactose, em duplicata, pelo método de Lane-Eynon, com a utilização do Reagente de Fehling (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

**Determinação da velocidade de crescimento radial:** A determinação da velocidade do crescimento radial foi baseada na metodologia proposta por Gabiatti et al. (2006), seguindo algumas modificações de acordo com as condições experimentais. O procedimento foi realizado em meio de cultivo MEA adicionado de 20 g L<sup>-1</sup> de soro de queijo em pó e variações de pH de 2,0 a 8,0. A metodologia consistiu no preparo de uma suspensão de esporos, onde três alças do micro-organismo, cultivados em tubos de ensaio com ágar inclinado, foram transferidos para o cultivo em tubos de Duran contendo 1 mL de ágar bacteriológico 0,2% (p/v) previamente autoclavados a 121°C por 15 minutos. Os meios de cultivo contendo soro de queijo também o foram autoclavados a 121°C por 15 minutos. O pH inicial foi então ajustado para as variações anteriormente mencionadas, utilizando-se soluções de HCl ou NaOH. O meio foi então vertido em placas de Petri de 100 mm, cuidadosamente, a fim de se evitar a transferência de grumos. Depois de solidificados, com auxílio de uma ponteira estéril de micropipeta com diâmetro de 2,8 mm, os meios de cultivo foram inoculados pela imersão da ponteira na suspensão de esporos e posteriormente toque no centro de cada placa em ambiente asséptico. Logo, foram traçados três raios no fundo de cada placa de Petri, passando pelo ponto de inoculação e incubadas em estufa com temperatura de 30°C. Assim, a cada 24 horas, foram medidos os diâmetros. Para cada cultivo foram feitas 5 repetições.

A velocidade de crescimento radial das colônias cultivadas nos meios utilizados foi determinada pela declividade da regressão linear, conforme a Equação 1.

$$r(t) = a + V_{CR} \cdot t \quad (1)$$

Em que  $r(t)$  é o raio da colônia (mm),  $a$  é o coeficiente linear, dado pelo raio do objeto inoculador,  $V_{CR}$  é a velocidade de crescimento radial (mm h<sup>-1</sup>) e  $t$  é o tempo de cultivo (h).

Para as diferentes velocidades obtidas para os diferentes meios analisados, foram comparadas as declividades das retas em gráficos, utilizando-se o software Microsoft Excel® 2010. Para verificar se houve diferença significativa entre as velocidades obtidas das curvas de regressão, foi utilizado o teste-t pelo software STATISTICA 7.1.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O soro de queijo em pó apresentou 32% de açúcares redutores em lactose. Assim, uma concentração de 20 g L<sup>-1</sup> de soro em cada meio de cultivo, sugere uma concentração 6,4 g L<sup>-1</sup> de lactose. Este resultado é importante para que seja conhecida a concentração inicial de substrato (fonte de carbono) oferecido ao micro-organismo.

A determinação do crescimento radial das colônias de *M. ruber* cultivadas em meio sólido contendo 20 g L<sup>-1</sup> de soro de queijo sob diferentes valores de pH foi realizada pela medição do diâmetro dessas a cada 24 horas de incubação a 30°C. A Figura 1 apresenta a evolução de crescimento das colônias nas condições mencionadas. As equações de regressão e coeficiente de correlação a partir das declividades das retas evidenciam que o crescimento das colônias apresentou comportamento linear.

Observa-se na Tabela 1, que a maior velocidade de crescimento foi obtida em pH 6,0 (0,1340±0,0075 mm h<sup>-1</sup>), e a menor, em pH 8,0 (0,0194±0,0103 mm h<sup>-1</sup>). O aspecto visual de ambos os meios apresentou coloração vermelha, no entanto, é notória que a quantidade de pigmentos vermelhos produzidos em pH 6,0 supera a produção em pH 8,0, dado a diferença perceptível de crescimento das colônias no mesmo período de tempo de incubação a 30°C. Isso demonstra que a simples correção do pH do meio é capaz de aumentar em aproximadamente 7 vezes a produção de biopigmentos.

Costa et al. (2016) analisou velocidades de crescimento radial do *Monascus ruber* CCT 3802 em meio sólido (MEA) contendo 10 g L<sup>-1</sup> de lactose sob diferentes condições de pH (2,0 a 5,0) e obteve a maior velocidade de crescimento em pH 4,0, o que correspondeu, segundo o autor, a um crescimento de 0,0726 mm h<sup>-1</sup>. No presente estudo, o crescimento radial da colônia em pH 4,0 foi de 0,1132±0,0054 mm h<sup>-1</sup>. O uso de soro de queijo em pó nas mesmas condições avaliadas por Costa et al. (2016) – pH 4,0 e temperatura de incubação de 30°C – aumentou em 156% a velocidade de crescimento radial quando comparada com a lactose.

Segundo Prazeres et al. (2012), a composição média do soro de queijo, em g 100g<sup>-1</sup> é de: 93 a 94 de água; 0,6 a 1,1 de proteínas; 0,06 a 0,5 de gordura; 4,5 a 6,0 de lactose e 0,8 a 1,0 de cinzas. A composição de lactose descrita pelo autor confere com a composição do soro utilizado neste estudo. O elevado crescimento do fungo em meio contendo soro de queijo, em pH 4,0, em relação ao meio contendo apenas lactose, pode ser explicado pela composição do soro de queijo, o qual é rico nutrientes, como, além da lactose, proteínas e gorduras, os quais fornecem a energia necessária à síntese dos biopigmentos por um período maior de tempo, visto que ao cessar a fonte de carbono, o micro-organismo pode realizar sua via metabólica a partir de proteínas e gorduras disponíveis no meio.

*Monascus* pode produzir, pelo menos, seis importantes pigmentos relacionados, que podem ser divididos em três grupos: dois são de cor laranja (rubropunctatina e monascorubrina), dois são amarelos (monascina e ancaflavina) e dois são vermelhos (rubropunctamina e monascorubramina) (Lee et al., 2001). O pigmento laranja é o precursor dos outros dois pigmentos. A oxidação do pigmento laranja dá origem ao pigmento amarelo e a reação daquele com compostos nitrogenados produzem pigmentos vermelhos. Portanto, um meio de cultivo rico em fontes de nitrogênio e oxigênio é determinante na produção de pigmentos vermelhos, os quais são considerados os mais importantes pigmentos produzidos por *Monascus* já que podem ser utilizados como ingredientes em alimentos (Ahn et al., 2006; Babitha e Carvalho, 2008; Carvalho et al., 2003).

Embora não haja diferença significativa (p≤0,05) entre as velocidades de crescimento das colônias cultivadas em pH 3,0, 4,0 e 5,0, o aspecto visual das colônias se difere, visto que para os dois primeiros, a cor predominante na análise visual é a laranja, enquanto que em pH 5,0, é a cor vermelha (Figura 2). Observa-se também que em pH 2,0, a colônia apresentou coloração amarela e em pH 8,0, a cor vermelha é intensa. Vendruscolo et al. (2016a) avaliou o crescimento radial das colônias e o os pigmentos produzidos por *Monascus ruber* CCT 3802 em PDA sob diferentes valores de pH e concluiu que o pH influencia diretamente na produção dos biopigmentos. Em baixos valores de pH (2,0 a 3,0) foram obtidos pigmentos amarelos, enquanto que a produção de pigmento laranja foi mais evidente nas variações de pH entre 3,0 e 4,0. Pigmentos vermelhos foram obtidos quando o fungo foi submetido a condições de pH acima de 5,0, o que também ocorreu no presente estudo.

Resíduos agroindustriais têm se mostrado como alternativa viável à produção de pigmentos. Panesar et al. (2015) informa, em seu artigo de revisão, que, para a produção de pigmentos utilizando-se o fungo *M. ruber*, já foram estudados meios de cultivo a partir de farinha de milho, resíduo de coco, amendoim, farelo de soja, arroz, jaca em pó e glicerol. Evidencia-se, portanto, o soro de queijo como alternativa viável, barata e rentável à produção de biopigmentos produzidos por *Monascus ruber*, haja vista o alto teor de nutrientes deste subproduto e o elevado crescimento do fungo nesse meio quando em condições adequadas de pH e concentração. Estudos ainda são necessários para averiguar as condições de cultivo mínimas, quantidade de soro de queijo e pH, para a máxima produção de pigmentos por este micro-organismo.

### CONCLUSÃO

A velocidade de crescimento do fungo *Monascus ruber* CCT 3802 foi maior em pH 6,0 em meio de cultivo contendo 20 g L<sup>-1</sup> de soro de queijo em pó, o que corresponde a uma concentração de 6,4g L<sup>-1</sup> de lactose como fonte de carbono. Em valores de pH extremos, como pH 2,0 e 8,0, o crescimento do fungo apresentou inibição e o aspecto visual diferiu-se, apresentando coloração amarela e vermelha intensa, respectivamente. A velocidade de crescimento em pH 3,0, 4,0 e 5,0 não diferiu significativamente ao nível de confiança de 95%, no entanto, observou-se que em diferentes valores de pH, houve produção de pigmentos laranja e vermelho, o que demonstra a clara influência do pH na produção de pigmentos produzidos por *Monascus ruber*. Estudos futuros deverão ser realizados a fim de evidenciar a maximização da produção de pigmentos a partir do soro de queijo como substrato, o qual mostrou-se como solução barata e rentável à esse tipo de biotecnologia.

### REFERÊNCIAS

- ABEROUAMAND, A. A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Food stuff and Food Industry. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, v. 6, p. 71-78, 2011.
- AHN, J.; JUNG, J.; HYUNG, W.; HAAM, S.; SHIN, C. Enhancement of *Monascus* pigment production by the culture of *Monascus* sp. J101 at low temperature. *Biotechnology Progress*, v. 22, p. 338-340, 2006.
- BABITHA, S.; CARVALHO, J. C. Effect of light on growth, pigment production and culture morphology of *Monascus purpureus* in solid-state fermentation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 24, p. 2671–2675, 2008.
- CARVALHO, J. C.; PANDEY, A.; BABITHA, S.; SOCOOL, C. R. Production of *Monascus* biopigments: An overview. *Biotechnology Agro FOOD industry Hi Tech*, p. 37-42, 2003.
- COSTA, J. P. V. da ; OLIVEIRA, C. F. D. de; ARAÚJO, W. D. B. de; VENDRUSCOLO, F. Influência do pH na produção de pigmentos produzidos por *Monascus ruber* mediante utilização de lactose como substrato. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, 9., 2016, Goiânia, Goiás. *Resumos expandidos*. Rio de Janeiro: ABQ – Associação Brasileira de Química, 2016. Disponível em: <[http://www.abq.org.br/entequi/trabalhos\\_detalhes,9914.html](http://www.abq.org.br/entequi/trabalhos_detalhes,9914.html)>. Acesso em: 07 dez. 2016.
- DRAGONE, G.; TEIXEIRA, J. A.; SILVA, J. B. A. Bebidas fermentadas e destiladas a partir do soro de leite. In: FILHO, W. G. V. (Coord.). *Indústria de Bebidas – Inovação, Gestão e Produção*. São Paulo: Blucher, 2011. p. 513-522.
- GABIATTI, JR. C.; VENDRUSCOLO, F.; PIAIA, J. C. Z.; RODRIGUES, R. C.; DURRANT, L. R.; COSTA, J. A. V. Radial growth rate as a tool for the selection of filamentous fungi for use in bioremediations. *Brazilian Archives of Biology and Biotechnology*, v.49, p.29-34, 2006.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. Coordenadores: Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1020p, 2008.
- LEE, B-K.; PARK, N-H.; PIAO, H. Y.; CHUNG, W-J. Production of Red Pigments by *Monascus purpureus* in Submerged Culture. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 6, p. 341-346, 2001.
- MAPARI, S. A. S.; NIELSEN, K. F.; LARSSSEN, T. O.; FRISVAD, J. C.; MEYER, A. S.; THRANE, U. Exploring fungal biodiversity for the production of water-soluble pigments as potencial natural food colorants. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 16, p. 231-238, 2005.
- NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. *FOOD INGREDIENTS BRASIL*, n. 9, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>>. Acesso em: 06 julho 2015.
- PANESAR, R.; KAUR, S.; PANESAR, P. S. Production of microbial pigments utilizing agro-industrial waste: a review. *Current Opinion in Food Science*, v.1, p. 70-76, 2015.
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 110, p. 48-68, 2012.
- VENDRUSCOLO, F.; PITOL, L. O.; CARCIOFI, B. A.; MORITZ, D. E.; LAURINDO, J. B.; SCHMIDELL, W.; NINOW, J. L.; BARBI, I. Construction and application a vane system in a rotational rheometer for determination of the rheological properties of *Monascus ruber* CCT 3802. *Journal of Biomolecular*, v. 24, p. 29-35, 2010.
- VENDRUSCOLO, F.; SCHMIDELL, W.; MORITZ, D. E.; BÜHLER, R. M. M.; OLIVEIRA, D. de; NINOW, J. L. Isoelectric point of aminoacid: Importance for *Monascus* pigment production. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 5, p. 179–185, 2016a.

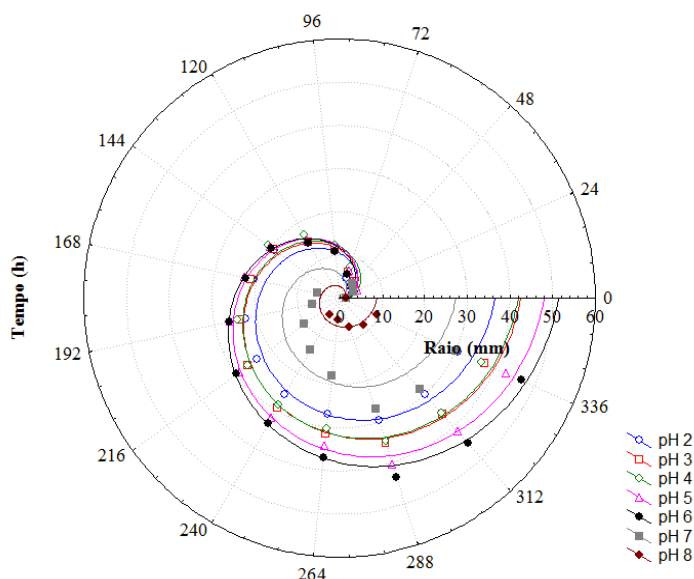


VENDRUSCOLO, F.; BÜHLER, R. M. M.; CARVALHO, J. C. de; OLIVEIRA, D. de; MORITZ, D. E.; SCHMIDELL, W.; NINOW, J. L. Monascus: a Reality on the Production and Application of Microbial Pigments. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 178, p. 211–223, 2016b.  
 WIBOWO, S.; VERVOORT, L.; TOMIC, J.; SANTIAGO, J. S.; LEMMENS, L.; PANOZZO, A.; GRAUWET, T.; HENDRICKX, M.; LOEY, A. V. Colour and carotenoid changes of pasteurised orange juice during storage. *Food Chemistry*, v. 171, p. 330–340, 2015.

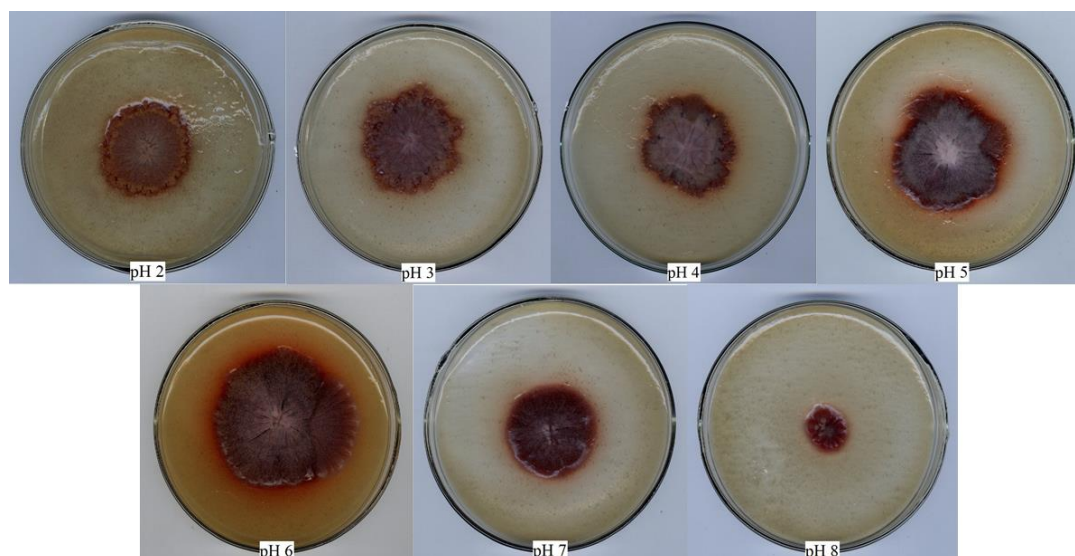
**Tabela 1.** Equação de regressão linear, coeficiente de regressão ( $R^2$ ), velocidade de crescimento radial ( $V_{CR}$ ) e aspecto visual das colônias do fungo *Monascus ruber* CCT 3802 em meio de cultivo contendo soro de queijo sob diferentes valores de pH a 30°C.

pH	Equação de regressão	$R^2$	$V_{CR}$ (mm h <sup>-1</sup> )	Aspecto Visual
2,0	$r(t) = 0,0978 t + 1,4$	0,9564	0,0978±0,0072 a	Amarelo
3,0	$r(t) = 0,1132 t + 1,4$	0,9881	0,1132±0,0092 b	Laranja
4,0	$r(t) = 0,1132 t + 1,4$	0,9806	0,1132±0,0054 b	Laranja
5,0	$r(t) = 0,1270 t + 1,4$	0,9872	0,1270±0,0038 bc	Vermelho
6,0	$r(t) = 0,1340 t + 1,4$	0,9772	0,1340±0,0075 c	Vermelho
7,0	$r(t) = 0,0671 t + 1,4$	0,7678	0,0671±0,0045 d	Vermelho
8,0	$r(t) = 0,0194 t + 1,4$	0,8216	0,0194±0,0103 e	Vermelho

a-e Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.



**Figura 1.** Curvas de crescimento radial das colônias de *M. ruber* cultivadas a 30°C em meio sólido contendo soro de queijo (20 g L<sup>-1</sup>) sob diferentes valores de pH.



**Figura 2.** Colônias de *Monascus ruber* CCT 3802 cultivadas em meio sólido contendo soro de queijo sob diferentes valores de pH, após 14 dias de incubação a 30°C.

## USO DAS PINHAS DE REFLORESTAMENTO MADEIREIRO: AVALIAÇÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO CONTÍNUO

Rocha, R. D. C.\*<sup>1</sup>; Mandelli, M. K. L. M.<sup>1</sup>; Santos, W. S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR – Brasil,  
raqueldcr@utfpr.edu.br

**RESUMO:** A pinha de *Pinus taeda* é considerada um resíduo agroindustrial e de baixo custo pelo fato de ser facilmente encontrada na natureza, se mostra eficiente no processo de adsorção removendo os mais variados contaminantes possíveis. O presente trabalho avaliou a eficiência de uma coluna de leito fixo, variando a altura do adsorvente na coluna, concentração do corante na solução, a vazão e pH inicial da solução na remoção do efluente Azul Reativo. Os resultados da cinética apresentaram variações nas curvas de ruptura e dos pontos de saturação. Foi observado que no experimento C, em que a concentração foi 1,0 mg L<sup>-1</sup>, altura do recheio de 10 cm, pH 8,0 e vazão de 0,6 L h<sup>-1</sup> foi obtido o menor valor de comprimento da zona de transferência de massa e uma maior quantidade total de corante removido, assim como uma quantidade removida até o ponto de ruptura, sendo assim a melhor condição para o processo de adsorção do corante. Os resíduos agroindustriais têm se mostrado de grande eficiência no processo de tratamentos de efluentes por meio de adsorção.

**Palavras-chave:** resíduo agroindustrial, adsorção, corante têxtil.

## USE OF THE PINES OF WOOD REFORESTATION: EVALUATION IN THE CONTINUOUS ADSORPTION PROCESS

**ABSTRACT:** *Pinus taeda* pine is considered an agro-industrial residue and low cost because is easily found in nature, efficient in the adsorption process by removing as many contaminants as possible. The present work evaluated the efficiency of a fixed-bed column, varying height of adsorbent in column, concentration of dye in solution, flow and initial pH of solution in removal of Reactive Blue effluent. The results of the kinetics presented variations in the rupture curves and saturation points. It was observed that in experiment C, where concentration was 1.0 mg L<sup>-1</sup>, height 10 cm, pH 8.0 and flow rate of 0.6 L h<sup>-1</sup>, the lowest length value was obtained to Zone Mass transfer and a greater total amount of dye removed, as well as an amount removed to the point of rupture, thus being the best condition for the dye adsorption process. The agro-industrial residues have been shown to be very efficient in the process of effluent treatment through adsorption.

**Keywords:** agro-industrial residue, adsorption, textile dye.

### INTRODUÇÃO

Dentre os setores mais importantes da indústria brasileira está a indústria têxtil sendo essa responsável por uma parcela significativa na economia nacional (CNI, 2011). Essa grande demanda faz com que a indústria seja uma das que mais geram efluentes industriais, efluentes estes, que podem ser detectáveis até mesmo em pequenas quantidades devida a sua alta solubilidade em água, isso faz com que a vida aquática se comprometa, pois, os corantes podem impedir a penetração da luz solar nos corpos, reduzindo assim a sua atividade fotossintética, causando uma diminuição no oxigênio dissolvido na água, acarretando assim um comprometimento na fauna e flora aquática (ASGHER et al., 2009).

Estudos indicam que resíduos agroindustriais têm mostrado grande eficiência no processo de tratamentos de efluentes por meio de adsorção. A adsorção é um fenômeno do qual o adsorvato, no caso o corante reativo, adere a superfície do adsorvente, pinha de *Pinus taeda*, essa adsorção pode ser considerada uma adsorção física, quando não há

transformação da matéria, ou uma adsorção química, na qual reações são observadas entre o adsorvato e o adsorvente (KOUYOUUMDJIEV, 1992).

A utilização de uma coluna de leito fixo para o tratamento de efluentes têxteis se mostra vantajosa pelo fato da utilização de um pequeno espaço e pelo recebimento de fluxos contínuos de efluentes que podem ter as mais diversas concentrações possíveis (COSTA, 1998), facilitando assim a adaptação da indústria no processo de adequação para o tratamento de tais efluentes.

Desta forma, o estudo da pinha de *Pinus taeda*, proveniente do reflorestamento de indústrias madeireiras, é proposto como fonte alternativa no processo de adsorção do corante Azul Reativo em coluna de leito fixo.

## MATERIAL E MÉTODOS

As pinhas de *Pinus taeda* foram coletadas na região sudoeste do Paraná em um reflorestamento de uma indústria madeireira, estas foram secadas em estufa a 105 °C, moídas em moinho de facas para e selecionadas a partir da granulometria (0,125 mm). O corante utilizado foi o reativo Azul BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*), fornecido pela indústria Texpal Química.

Os experimentos foram realizados em coluna (20 cm) conectada em bomba peristáltica. Foram avaliados os parâmetros (Tabela 1): vazão (V), altura do recheio na coluna (AC), concentração inicial do corante na solução ( $C_0$ ), pH e suas interações.

Para ajuste do pH da solução foi utilizado hidróxido de sódio 0,1 M e ácido clorídrico 0,1 M. Para os cálculos foi utilizada a metodologia simplificada de Geankoplis (1993).

A quantidade de corante adsorvido foi determinada pela diferença entre concentração inicial e em equilíbrio na solução por leituras espectroscópicas UV visível (Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer) a 603 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os adsorventes alternativos possuem características desejáveis como baixo custo, de fácil disponibilidade e que não tenham toxicidade, e principalmente que sejam capazes de remover os poluentes da água contaminada. Os resíduos industriais e agrícolas, como as pinhas de *Pinus taeda* que foram coletadas no reflorestamento de uma indústria madeireira representam potencialmente como adsorventes alternativos econômicos.

Com base nas curvas de ruptura (Figura 1) pode-se observar que apresentaram comportamento sigmoide, rápida adsorção nos primeiros 50 min, e após este tempo houve estabilização nas curvas. Observou-se ainda que os pontos de saturação e o alcance do ponto de ruptura tiveram variações entre as interações dos parâmetros.

Quando variado o pH (Experimentos A e B) observou-se que em solução ácida (pH 3,0) houve um aumento no tempo de ruptura e de saturação, se comparado ao pH 5,0, demonstrando um melhor desempenho de operação no processo de adsorção do corante reativo BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*), considerando os demais parâmetros constantes.

Nota-se a partir das curvas de ruptura para variação da concentração (Experimentos C e D), que o sistema possui melhor desempenho para soluções com baixas concentrações de corante, pois o tempo de saturação e de ruptura foi maior do que para uma concentração maior, em que tempo de saturação (1 hora) e de ruptura (0,16 hora) foram menores.

Observou-se ainda que os pontos de saturação e o alcance do ponto de ruptura tiveram uma diminuição, mesmo que pequena, conforme foi aumentando a vazão do sistema (Experimentos E e F), comprovando que o aumento da vazão altera as interações nas partículas, além de diminuir o tempo de contato do corante com o adsorvente (WATSON, 1999). Nos experimentos E, F, G e H, o parâmetro altura da coluna apresentou variação pequena no estudo cinético da adsorção.

Em relação às quantidades totais de corante (q<sub>tt</sub>) na coluna, capacidade de adsorção do corante até a ruptura do leito (q<sub>tu</sub>), e zona de transferência de massa (ZTM) foram calculadas (Tabela 2) a partir das áreas das curvas de ruptura.

Segundo Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM) refere-se ao comportamento do leito fixo o qual se considera a porção do leito em que ocorre a transferência do componente da solução na fase sólida. Quanto menor a ZTM mais próximo do ideal o sistema se encontra, dessa forma, observa-se que o melhor desempenho foi para

a concentração de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Outro parâmetro importante é a dispersão da distribuição ( $\sigma^2$ ) que indica a aproximação à uma curva de ruptura ideal (BARROS et al., 2004), quanto mais próximo de zero mais ideal se encontra o sistema. Os resultados para todos os estudos relacionados neste trabalho, apresentou-se com valores de  $\sigma^2$  próximo de zero (-0,84 a 0,76).

Uma boa curva de ruptura deve apresentar rapidez do ponto de ruptura para o ponto de saturação do leito, indicando baixa resistência à transferência de massa é o que pode ser observado para a concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em que foi obtido o menor valor de comprimento da zona de transferência de massa e uma maior quantidade total de corante removido (q<sub>tt</sub>), assim como uma quantidade removida até o ponto de ruptura (q<sub>tu</sub>).

### CONCLUSÃO

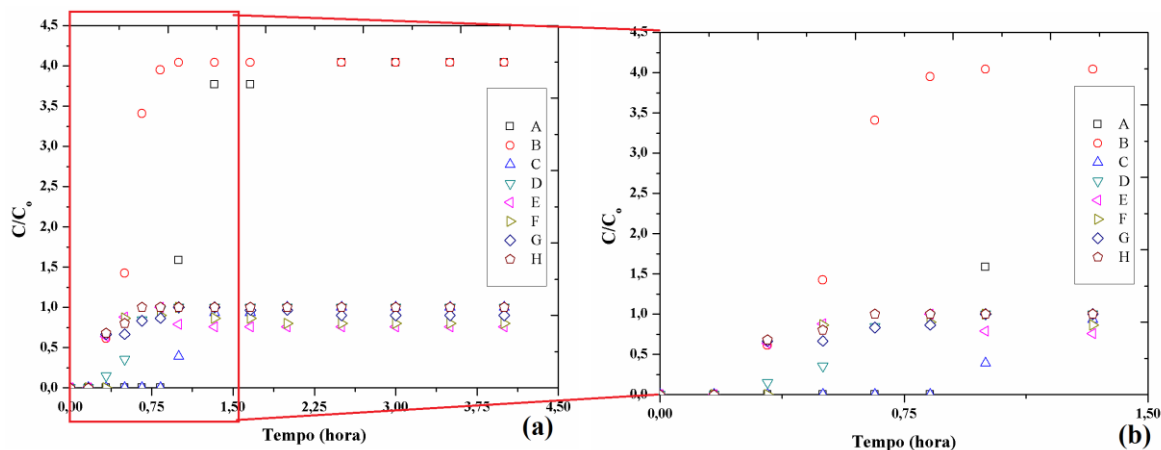
A pinha de *Pinus taeda* se apresentou com uma boa alternativa para remoção de corante em sistemas contínuos, sendo o melhor desempenho, dentre os sistemas estudados, para concentrações baixas de corante reativo BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*), pH 3,0, sob baixa vazão e com altura de coluna acima de 10 cm. A pinha, como resíduo do reflorestamento da indústria madeireira possui um potencial tecnológico no processo de adsorção, o qual pode ser utilizado como processo sequencial e contínuo de polimento no sistema de tratamento da indústria têxtil.

### REFERÊNCIAS

- ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H. N. Decolorization of Pratical Textile Industry Effluents by White Rot Fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. *Biochemical Engineering Journal*, v. 47, p. 61-65, 2009.
- BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; SCHNEIDER, R. M.; SUSZEK, M.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and bach reactors using as adsorben zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 5959-5966, 2004.
- CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Indicadores Industriais. *Informativo*, v. 22, n. 5, 2011.
- COSTA, C. A., *Sorção de íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos*. 1998. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- GEANKOPLIS, C. J., *Transport processes and Unit Operations*, New Jersey: PTR Prentice Hall, 1993, 921 p.
- KOUYOUMDJIEV, M. S. *Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated Carbon*. 1992. 224 f. Thesis (Doctor of Chemical Engineering), Department of Chemical Engineering, Eindhoven University of technology, Eindhoven, 1992.
- WATSON, J. S. *Separation Methods for waste and Environmental Applications*, New York: Marcel Dekker Inc., 1999, 600 p.

**Tabela 1.** Interações entre os parâmetros avaliados no processo de adsorção contínua do corante azul Reativo.

Experimento	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	AC (cm)	V (L h <sup>-1</sup> )	pH
A	0,5	10	0,6	3,0
B	0,5	10	0,6	5,0
C	1,0	10	0,6	8,0
D	2,5	10	0,6	8,0
E	1,5	10	0,5	3,0
F	1,5	10	0,7	3,0
G	1,5	7	0,5	3,0
H	1,5	7	0,7	3,0



**Figura 1.** Curvas de ruptura nos diferentes experimentos realizados – (a) cinética até 4 horas e (b) cinética até 1,5 horas (visualização dos pontos de ruptura).

**Tabela 2.** Resultados das interações entre os parâmetros avaliados no processo de adsorção contínua do corante azul Reativo.

Experimento	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	AC (cm)	V ( $\text{L h}^{-1}$ )	pH	ZTM (cm)	$\sigma^2$	qtu ( $\text{mg g}^{-1}$ )	qtt ( $\text{mg g}^{-1}$ )
A	0,5	10	0,6	3,0	2,34	-0,84	4,51	5,88
B	0,5	10	0,6	5,0	3,01	0,00	2,71	3,86
C	1,0	10	0,6	8,0	1,22	-0,23	6,90	7,86
D	2,5	10	0,6	8,0	5,28	0,10	4,28	9,07
E	1,5	10	0,5	3,0	7,92	0,47	0,03	9,30
F	1,5	10	0,7	3,0	5,59	0,20	0,04	13,69
G	1,5	7	0,5	3,0	5,33	0,76	0,02	10,44
H	1,5	7	0,7	3,0	0,82	0,74	0,05	3,35

## POTENCIAL DO RESÍDUO MADEIREIRO COMO BIORSORVENTE NATURAL

Rocha, R. D. C.<sup>\*1</sup>; Vicentin, B. M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR – Brasil,  
raqeldcr@utfpr.edu.br

**RESUMO:** Indústria têxtil apresenta grande impacto no meio ambiente devido ao uso de produtos químicos orgânicos como os corantes. Existem diferentes tratamentos para esse efluente, um deles é a adsorção. A utilização de resíduos agroindustriais como adsorvente é uma alternativa de baixo custo para a descontaminação de efluentes têxteis. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o resíduo da indústria madeireira, proveniente da produção de tábuas de *Pinus taeda*, como adsorvente alternativo na remoção de corante têxtil Laranja Reativo (BF-GR). Para isso, um planejamento fatorial  $2^2$ , com pontos axiais e repetições no ponto central foi realizado, em que foram avaliadas as variáveis: pH da solução (2,00 a 6,00) e granulometria do adsorvente (0,125 a 1,18 mm). A variável resposta remoção do corante para os ensaios apresentou valores entre 2,74 a 63,04%. Pelos resultados avaliados pela análise de variância (intervalo de confiança de 95%) pode-se observar que houve influência significativa das variáveis. O intervalo ótimo para o sistema estudado é pH até 2,8 para toda a faixa de granulometria do biossorvente estudada. Com isso, observa-se a possibilidade do uso do resíduo de madeira no processo de adsorção, uma vez que o mesmo demonstrou-se favorável ao processo podendo ser trabalhado *in natura* e sem pré-seleção granular.

**Palavras-chave:** resíduo agroindustrial, adsorção, corante têxtil.

## POTENTIAL OF WOOD WASTE AS A NATURAL BIOSORBENTS

**ABSTRACT:** Textile industry has great impact on the environment to use of organic chemicals such as dyes. There are different treatments for this effluent, one of them is the adsorption. Use of agro-industrial wastes as adsorbent is a low cost alternative for the decontamination of textile effluents. The objective of this work was to evaluate the residues wood industry from the production of boards of *Pinus taeda*, as an alternative adsorbent in the removal of a reactive orange dye (BF-GR). For this, a factorial design  $2^2$  with axial points and repetitions at the central point was performed, in which the following variables were evaluated: solution pH (2.00 to 6.00) and adsorbent granulometry (0.125 to 1.18 mm). The variable response dye removal for the assays presented values between 2.74 to 63.04%. From the results evaluated by the analysis of variance (95% confidence interval) can be observed that there was a significant influence of the variables. The optimal range for studied system is pH up to 2.8 for the total range of biosorbent granulometry studied. Therefore, it is possible to use the wood residue in adsorption process, since it was favorable to process and can be worked *in natura* and without granular pre-selection.

**Keywords:** agro-industrial residue, adsorption, textile dye.

## INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuais geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa. Esses efluentes, em sua maioria, apresentam complexidade em relação a tratamentos (AKAR et al., 2009).

Observando a importância do contexto, busca-se amenizar o impacto ambiental e minimizar os contaminantes da água por meio de processos nos quais tivessem boa eficiência e baixos custos, como é o caso da adsorção. Sendo esta, muito empregada no tratamento de efluentes contendo corantes, uma vez que o corante é removido da fase aquosa e transferido para uma fase sólida (adsorvente) (CARDOSO, 2010).

Os resíduos gerados a partir dos processos de transformação de produtos agrícolas, como o madeireiro, são resíduos agroindustriais. Nos últimos anos, tem-se avaliado o aproveitamento destes resíduos em diferentes processos. Uma possibilidade para a reutilização destes resíduos é sua aplicação como adsorventes, pois agrega valor econômico, são materiais de baixo custo e por fim, bons suportes para a adsorção (CHEN et al., 2010).

Os resíduos industriais e agrícolas representam potencialmente adsorventes alternativos econômicos para processos de adsorção (YAGUB et al., 2014). Um dos fatores é que esses resíduos são compostos principalmente de lignina e celulose. Outros componentes também estão presentes em sua constituição, tais como: hemicelulose, extratos de lipídeos, proteínas, amido, água, açúcares simples, e hidrocarbonetos. Todos estes compostos possuem uma variedade de grupos funcionais e classes de compostos orgânicos, tais como: os grupos cetamido, carbonila, amido, amino, grupos sulfidril, fenólicos, polissacarídeos estruturais, carboxila de ésteres e álcoois (RAO et al., 2010).

Com isso, esse trabalho objetivou-se em avaliar o potencial tecnológico de adsorção do resíduo da indústria madeireira na remoção do corante têxtil.

### MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo foi coletado na região sudoeste do Paraná em uma indústria madeireira de produção de tábuas (*Pinus taeda*). O corante utilizado foi Laranja Reativo (BF-GR) fornecido pela indústria Texpal Química.

Para a avaliação, foi feito o planejamento fatorial  $2^2$  com pontos axiais e repetições no ponto central, a fim de verificar a influência dos parâmetros pH da solução (2,00 a 6,00) e granulometria do adsorvente (0,125 a 1,18 mm) no processo. Os ensaios foram realizados em frascos de Erlenmeyer (50 mL de solução com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de corante e 0,5 g de biossorvente) em Incubadora Shaker de Bancada, com temperatura e agitação constante (28 °C e 150 rpm) por um período de 24 horas. Ajustou-se o pH pela adição de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH).

A quantidade de corante adsorvido foi determinada pela diferença entre concentração inicial e em equilíbrio na solução por leituras espectroscópicas UV visível (Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer) a 296 nm.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adsorção utilizando adsorvente de baixo custo é uma área promissora, pois possui benefícios duplos para o tratamento de efluente como também a gestão e reaproveitamento destes resíduos.

O planejamento fatorial fez com que os experimentos fossem conduzidos de forma organizada com o menor número de ensaios possíveis, podendo ser visualizada a remoção do corante.

A matriz do delineamento experimental (Tabela 1) apresenta todos os ensaios utilizados para o estudo do processo de adsorção do corante mostrando as variáveis codificadas, reais e a resposta porcentagem de remoção do corante. Conforme as condições utilizadas no processo, a porcentagem de remoção do corante variou entre 2,74% e 63,04%. Estes valores apresentam as menores e maiores porcentagens de remoção nos ensaios 6 e 5, respectivamente.

Os ensaios que apresentaram os melhores resultados na remoção de corante pelo resíduo madeireiro foram: 5, 2, 1, 8 (63,04%; 53,26%; 46,70%; 22,22%). Evidencia-se que as porcentagens de remoção são significativas quando comparadas com a concentração utilizada ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Observa-se também que os pontos centrais, apresentam uma pequena variação da porcentagem de remoção o que indica uma boa reprodutibilidade do processo.

O diagrama de Pareto (Figura 1a) para a resposta remoção de corante por resíduo madeireiro mostra a significância dos efeitos sobre a resposta analisada. A remoção de corante pelo resíduo foi fortemente influenciada pelo fator pH, além da granulometria. Pode-se observar que os fatores estatisticamente significativos com  $p < 0,05$  foram: efeito linear (L) e quadrático (Q) pH e (L) granulometria. Por tanto, pode-se dizer que esses efeitos foram capazes de produzir variações apreciáveis na resposta. A Figura 21b apresenta os valores

observados e preditos pelo modelo de regressão com o intervalo de confiança (95%), o qual se observa uma linearidade significativa para o estudo.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa a porcentagem de remoção de corante por resíduo da indústria madeireira é dado pela equação 1 ( $R^2=99,40\%$ ).

$$\text{Remoção (\%)} = 4,290 - 20,790x + 11,995x^2 + 1,652y + 1,030y^2 - 13,786xy \quad (1)$$

Em que, x é igual a pH e y é igual a granulometria. A Figura 2 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção de corante Laranja Reativo BF-GR, em função dos parâmetros pH e granulometria. Observa-se que a porcentagem de remoção do corante é significativa com valor de pH baixo e quaisquer valores de tamanho de partícula a qual foi estudada.

A quantidade máxima de adsorção do corante pelo resíduo madeireiro observada nos ensaios é de  $6,30 \text{ mg g}^{-1}$  (ensaio 5), valores abaixo do encontrado por Lucena et al. (2013), utilizando quitosana modificada com tioacetamida ( $11,60 \text{ mg g}^{-1}$ ) para o corante Laranja Reativo BF-GR e acima, se comparado com estudos de Santos e Rocha (2014) com pinha de *Pinus taeda* ( $4,95 \text{ mg g}^{-1}$ ) para o mesmo corante.

A eficiência no processo é dependente do pH da solução, uma vez que a alteração do pH no meio leva à variação do grau de ionização da molécula por adsorção e as propriedades de superfície de adsorvente (YAGUB et al., 2014), sendo que a molécula do corante reativo possui na sua estrutura o grupo sulfonato que é responsável pela solubilidade e caráter aniônico (ASPLAND, 1992; ZOLLINGER, 1991) interferindo assim no processo de adsorção devido ao pH do meio.

O efeito do tamanho de partícula do adsorvente também é importante no processo físico-químico, pois altera a capacidade de adsorção do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

Resíduos agroindustriais, em especial ricos em celulose como é o caso do resíduo estudado, possui uma grande afinidade com corantes reativos, uma vez que estes corantes contém grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas.

## CONCLUSÃO

Pelos parâmetros estudados, o pH é o que mais influencia no processo, tendo esta, o valor mais significativa no pH de 2,0. Mesmo com a significância a 95% da granulometria, observa-se que em toda a faixa estudada e aliada com baixo pH, obtém-se uma remoção acima de 50% do corante. Assim sendo, o resíduo da indústria madeireira possui um potencial tecnológico na remoção do corante Laranja Reativo BF-GR pelo processo de adsorção, o qual pode ser utilizado como processo sequencial de polimento no sistema de tratamento da indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS

- AKAR, S. T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 2, p. 399–405, 2009.
- ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. *Textile chemist and colorist*, v. 24, n. 5, p. 31-36, 1992.
- CARDOSO, N. F. *Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente*, 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.
- CHEN, S. et al. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites Australis*. *Desalination*, v. 252, n. 1-3, p. 149–156, 2010.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- LUCENA, G. L. et al. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. *Ambi-Agua*, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013.
- RAO, K S et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, v. 2, n. 7, p. 81–103, 2010.



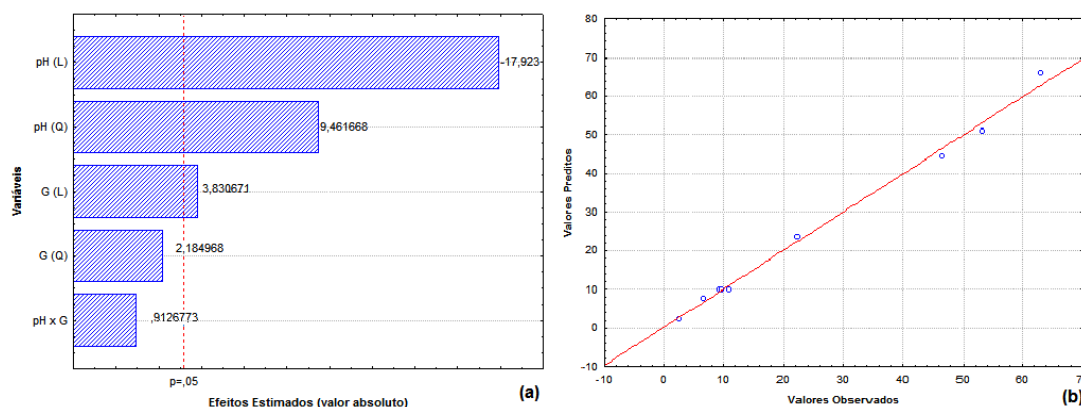
SANTOS, W. S.; ROCHA, R. D. C. Utilização de adsorventes naturais (pinha de *Pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 19, 2014, Medianeira. *Resumos...Medianeira*: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014. p. 1.

YAGUB, M. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 209, p. 172–84, 2014.

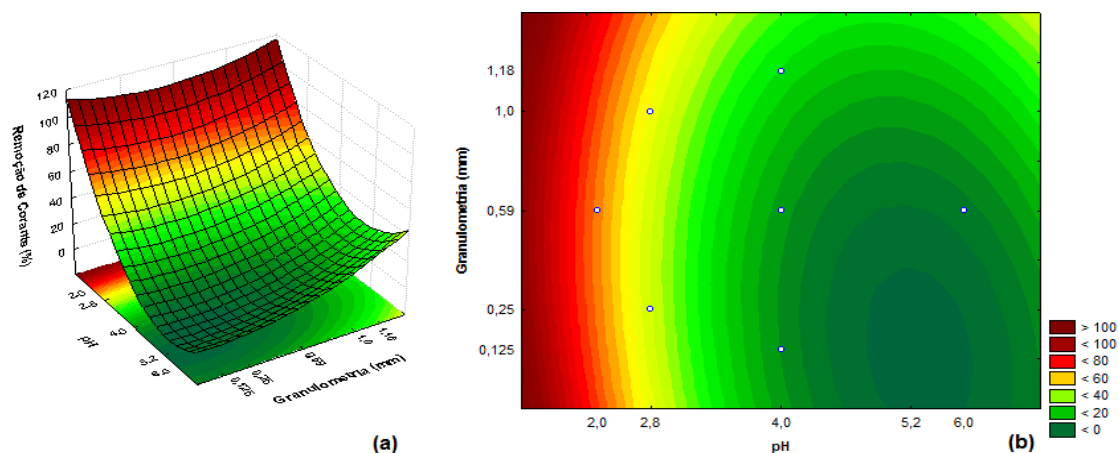
ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, New York: VCH Publishers, 1991, 496 p.

**Tabela 1.** Matriz do delineamento experimental para o estudo do potencial do resíduo de madeira no processo de adsorção do corante Laranja Reativo RF-GR.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Remoção de corante (%)
	pH	Granulometria (mm)	pH	Granulometria (mm)	
1	-1,00	-1,00	2,8	0,250	46,70
2	-1,00	1,00	2,8	1,000	53,26
3	1,00	-1,00	5,2	0,250	4,05
4	1,00	1,00	5,2	1,000	3,64
5	-1,41	0,00	2,0	0,590	63,04
6	1,41	0,00	6,0	0,590	2,74
7	0,00	-1,41	4,0	0,125	6,48
8	0,00	1,41	4,0	1,180	22,22
9	0,00	0,00	4,0	0,590	9,39
10	0,00	0,00	4,0	0,590	9,65



**Figura 1.** Avaliação estatística da remoção do Laranja Reativo RF-GR pelo resíduo de madeira: (a) Diagrama de Pareto e (b) Valores Preditos x Observados.



**Figura 2.** Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a variável resposta porcentagem de remoção do corante Laranja Reativo RF-GR em função da granulometria e do pH.

## ENERGETIC POTENTIAL AND NEW MATERIALS PRODUCTION FROM LEMON BAGASSE (*Citrus limonia* Osbeck)

Figueiredo, M. T. D.<sup>2</sup>; Gomes, C. H. J.<sup>2</sup>; Rosa, Y. G.<sup>2</sup>; Leite, S. A.<sup>1</sup>; Isola, A. T. P. D.<sup>1</sup>; Leite, B. S.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Professor(a) Universidade Federal de Viçosa Campus Florestal, Florestal, MG, Brasil

<sup>2</sup>Aluno de Iniciação Científica Universidade Federal de Viçosa Campus Florestal, Florestal, MG, Brasil,

\*brennoleite@ufv.br

**ABSTRACT:** Brazil is one of the largest producers of citrus with production of about 19 million tons in 2013. The juice industry makes use of only 40 to 50% of the fruit and its remainder is considered industrial residue. In this work, lemon bagasse properties from *Citrus limonia* Osbeck have been studied in order to investigate its application in combustion and its potential to biosilica extraction and the generation of bio-based polyol. The residue was characterized by physico-chemical analyses determining the following parameters: proximate analysis, higher heating value and biosilica content. Then it was submitted to solvolysis liquefaction for polyol synthesis. The values of higher heating value, carbon and ash content of lemon bagasse are compatible with the ones of charcoal, which are especially important parameters for combustion application. Acid/thermic treatment was not sufficient to obtain pure biosilica. Liquefaction yield using crude glycerol was 75,7%, which is a satisfactory result.

**Keywords:** Biosilica, bio-based polyol, combustion, valorization.

### INTRODUCTION

The fruit of the citrus genus, especially oranges, limes, lemons and tangerines are the most produced and consumed in the world (Oliveira et al., 2008). Brazil is one of the largest producers of citrus with production of about 19 million tons in 2013 and lemon and lime correspond to about 1 million tons year (FAO, 2013). The juice industry makes use of only 40 to 50% of the fruit and its remainder is considered industrial residue (Mendonça et al., 2006). Lemon bagasse is a lignocellulosic residue combining cellulose, hemicelluloses and lignin. Due to its characteristics lemon bagasse may be investigated for energy or value-added chemicals productions. In this work, lemon bagasse properties have been studied in order to investigate its energy application (combustion) and its potential to biosilica extraction and the generation of bio-based polyol.

Biomass combustion processes, which is a dominant thermochemical conversion, consists of a series of chemical reactions in which the biomass is burned under specific conditions (high temperature, strong turbulence and sufficient residence time) generating mostly carbon dioxide (eventually, some carbon monoxide) and water vapor. Physico-chemical and thermal properties of the biomass are important parameters to evaluate its suitability to be used as a fuel (García et al., 2014, 2012).

Traditionally, silica is prepared from the reaction of sodium carbonate with quartz sand at high temperature to form sodium silicate and then this silicate reacts with sulfuric acid to precipitate silica. Among the environmental damages caused by this method, emissions of carbon dioxide might be highlighted. Therefore, biomass arises as an alternative source to get silica powder. Biosilica can be extracted by a chemical process and it can also be produced from biomass combustion in order to generate energy and ash that is rich in silica (Soltani et al., 2015).

Polyols can be characterized as highly reactive black liquor rich in hydroxyl groups, which can be used as precursors in biomaterial as natural polymeric substrates such as polyurethane foams. Polyols may be produced by the liquefaction of the lignocellulosic residue using glycerol, which is a co-product of biodiesel production (Briones et al., 2011; Carriço et al., 2016).

Studies on biotechnology to enhance the use of the agroindustry lignocellulosic waste is becoming important and it appears as a source of clean technology. The reuse of lignocellulosic waste from the agroindustry production will add value to the processes, at the same time it reduces problems with improper disposal. One can say Brazil has the potential

for the deployment of biorefineries and waste recovery (Forster-Carneiro et al., 2013). Hence, this study aims to investigate the liquefaction capacity of the residue of *Citrus limonia* Osbeck (Rangpur lime) to polyol synthesis and its potential to biosilica extraction and combustion. The residue was characterized by physico-chemical analyses determining the following parameters: proximate analysis (volatile solids, ash and fixed carbon); higher heating value (HHV) and biosilica content. Then it was submitted to solvolysis liquefaction for polyol synthesis.

## MATERIAL E METHOD

**Sampling:** The lemon sample was collected between May and October of 2016 in the southeast region of the Universidade Federal de Viçosa Campus Florestal, state of Minas Gerais. The bagasse lemon sample was dried at 105 °C using an oven-dry until a constant weight was achieved. Then biomass cut in a knife mill to get fibers of 0.5 mm length for future chemical and physical analyses, which were performed in duplicate.

**Proximate analysis:** Ash content was determined as the residue after combustion in a muffle furnace at 710 °C for 1 h. Volatile matter was the mass fraction released when 1.0 g of sample was heated in a muffle furnace at 850 °C for 7 min. The percentage of fixed carbon (FC) was the fraction that remains after subtracting the ash and the volatile matter content (Rendeiro and Nogueira, 2008).

**Calorific values:** Combustion was carried out in a calorimeter (IKA C200) to obtain the HHV, according to ASTM E 711 (Rambo et al., 2015). Samples were weighted ( $200 \pm 0.2$  mg) directly into the crucible and inserted into the vessel. A cotton thread was attached to the platinum ignition wire and placed in contact with the sample. The vessel was filled with oxygen (99.95%) at 30 bar.

**Biosilica content:** The biomass was mashed into small pieces ( $< 0.1$ mm) and then leached with a solution of chloridric and nitric acid followed by a treatment with a solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide. The remaining solution was then filtered and the solid phase collected was dried at 100 °C, for 2 hours and then calcined in a muffle furnace at 600 °C, holding for 4 hours. (Chakraverty et al., 1988). The powder obtained was analyzed by FT-IR spectra.

**Characterization by FT-IR (fourier transform infrared) spectroscopy:** Functional groups in the samples were identified by FT-IR spectra, obtained from a Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier, with Universal ATR Sampling Accessory. The measurements were carried out within the mid-infrared area ( $4000$  to  $500$   $\text{cm}^{-1}$ ). Samples were directly spread on the surface of the ATR crystal (germanium) and analysed in transmission mode. The resolution was set to  $4$   $\text{cm}^{-1}$ , 16 scans were recorded and then corrected against the spectrum with ambient air as background. The spectra were treated by software Perkin Elmer Spectrum V 10.03.06.0100.

**Polyol synthesis:** The polyol was synthesized based on the liquefaction process (Lee et al., 2016). In the liquefaction process, the biomass was pulverized (about  $1$   $\text{mm}^2$ ) and diluted in various proportions in an organic solvent. In this study the solvent was used Glycerol and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was the catalytic agent. Crude glycerol, obtained as a co-product of biodiesel production, was kindly supplied by Petrobrás (Usina Darcy Ribeiro-Montes Claros, Minas Gerais - Brazil). The system was heated ( $105$  °C) about stirring continues for 1 hour and at the end the polyol was separated by filtration. The liquefaction yield was calculated using the ratio of the liquefied biomass and the initial dry sample. The liquefied biomass was calculated as the mass of initial dry sample minus the mass of the residue insoluble in ethanol (Briones et al., 2011).

## RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the experimental results for the physico-chemical properties of the selected samples. It was observed high content of volatile matter, which represents organic compounds of low chain that volatilize rapidly when exposed to heat. Volatile matter (VM) can be considered as the fuel fraction (except moisture) released when it is heated at high temperature in the absence of air. It can come from the organic or inorganic yield of the

biomass and is formed by a combustible part (gaseous  $C_xH_y$ , CO or  $H_2$ ) and a non-combustible fraction ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $H_2O$  and  $SO_3$ ) (García et al., 2014).

The ashes represent the inorganic compounds. It was observed that the lemon bagasse has 7 %wt of ash content, which is expected to lignocellulosic residues. Fixed or non-combined carbon (FC) is the fraction remaining after volatile matter is completely released, excluding ash and moisture, that burns forming char. High VM/FC ratio increases the degree of reactivity of the biomass. The higher this factor, the easier the ignition, and the lower the residence stage until combustion is completed (García et al., 2014).

Lemon bagasse presented attractive HHV, from 16,5 MJ/kg (Vegetal coal 29,7 MJ/kg). These results are in accordance to the proximate analysis that indicates high levels of organic matter (high carbon content) and low moisture and ash content. Carbon is expected to contribute positively higher heating value (García et al., 2014).

The first evidence of the existence of the biosilica in the lemon bagasse was the ash content obtained from the proximate analysis (7 wt%). After acid/thermic treatment, it presented 5,0 wt%, of a white powder, which may be comparable to biosilica from rice husk (Shen et al., 2014). Functional groups in the samples were identified by FT-IR spectra (Figure 1). The band around  $1047\text{ cm}^{-1}$  confirmed the Si-O-Si and the sharp band in  $870\text{ cm}^{-1}$  represents the amorphous silica of O-Si-O. The spectra also show an important peak around  $1400\text{ cm}^{-1}$ , which may be attributed to carbonate groups (Amutha and Sivakumar, 2013; Smidt et al., 2002). From FT-IR characterization it was possible to see that lemon bagasse acid/thermic treatment was not sufficient to obtain pure biosilica.

Due to the high carbon content (expressed by VM and FC) of the lemon bagasse, it was possible to liquefy it to produce the polyol. The liquefaction yield was 75,7 wt%, which is in accordance with other studies of liquefaction (Briones et al., 2011; Lee et al., 2016).

## CONCLUSION

The values of higher heating value, carbon and ash content of lemon bagasse are compatible with the ones of charcoal, which are especially important parameters for combustion application. This waste may also be used for the production of compounds such as biosilica and bio-based polyol, although the acid/thermic treatment was not sufficient to obtain pure biosilica. Liquefaction yield using crude glycerol was 75,7%, which is a satisfactory result. In conclusion, this study shows possibilities of these agricultural residues as renewable feedstock in biorefineries for the production of energy and bio-products.

## AGRADECIMENTOS

Authors thanks financial support from: Universidade Federal de Viçosa (UFV), Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

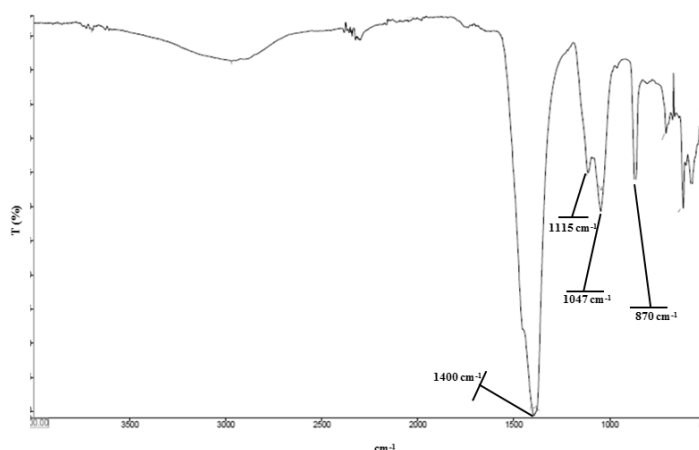
## REFERÊNCIAS

- AMUTHA, K.; SIVAKUMAR, G. Analytical analysis of synthesized biosilica from bioresidues. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 112, p. 219–222, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.038>>.
- BRIONES, R. et al. Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, n. 1, p. 169–175, 2011.
- CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal*, v. 85, p. 53–61, 2016.
- CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *Journal of Materials Science*, v. 23, n. 1, p. 21–24, 1988.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. 2016. *Faostat – Fao Statistics Division/Production: About (Country by Commodities)*. Roma: FAO, 2013. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/q/qc/s>. Acesso em: 24 set 2016.
- FORSTER-CARNEIRO, T. et al. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 77, p. 78–88, 2013.

- GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.
- GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. *Fuel*, v. 117, n. PARTB, p. 1139–1147, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>>.
- LEE, J.-H. et al. Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 34, p. 157–164, 2016.
- MENDONÇA, L. M. V. L. et al. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 4, p. 870–874, 2006.
- OLIVEIRA, R. P.; EPIFÂNIO, N. B.; SCIVITTARO, W. B. A Nova Citricultura na Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul. in: *Ciclo de Palestras sobre Citricultura do Rio Grande do Sul*, 2008, Alpestre. Anais. Alpestre: Emater-RS, p. 60-66.
- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>>.
- RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. *Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia*. Brasília: [s.n.], 2008.
- SHEN, Y.; ZHAO, P.; SHAO, Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 188, p. 46–76, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.005>>.
- SMIDT, E. et al. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: Application in waste science. *Applied Spectroscopy*, v. 56, n. 9, p. 1170–1175, 2002.
- SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 899–935, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>>.

**Table 1.** Experimental values of the physical chemical properties in biomass samples (dry base) with their respective standard deviations.

Samples	Volatile Matter Content (wt%)	Ash Content (wt%)	Fixed Carbon Content (wt%)	HHV (kJ/g)	Biosilica Content (wt%)
Lemon (Bagasse)	28,57 ± 8,28	7,17 ± 2,72	68,71 ± 9,79	16,53 ± 1,57	5,0 ± 2,0



**Figure 1.** FT-IR spectral analysis of the biosilica and impurity lemon bagasse sample.



# ***Uso dos Resíduos Como Fertilizante***

## ALGAL ANTIOXIDANT PRODUCTIVITY THROUGH NUTRIENT ASSIMILATION IN MEDIA AUGMENTED WITH HYDROTHERMAL LIQUEFACTION WASTEWATER

Stablein, M. J.<sup>1,2</sup>; Zhang, Y.<sup>1</sup>; Tommaso, G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Illinois Urbana-Champaign, Department of Agricultural and Biological Engineering- Urbana, IL-USA

<sup>2</sup>Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP, Pirassununga, SP - Brasil

stablei1@illinois.edu; tommaso@usp.br

**RESUMO:** Algas têm demonstrado o potencial para resolver o nexo de energia-água-alimento através de tratamento de águas residuais, a produção de combustíveis renováveis, e gerando compostos de alto valor. Faltam estudos sobre remediação de águas residuárias por *Hamaetococcus Pluvialis*, uma espécie especializada conhecida pela sua capacidade de produzir astaxantina, sendo um fármaco de elevado valor e também um pigmento com potencial aplicação na indústria de alimentos. Este estudo demonstra a capacidade desta alga de crescer em efluentes tóxicos, como a fração do processo de liquefação hidrotérmica (HTL), uma tecnologia de pirólise que pode converter matérias-primas agrícolas a petróleo cru, como parte da iniciativa do Environment Enhancing Energy (E<sup>2</sup> Energy). O crescimento foi medido diariamente com um hemocitômetro para avaliar a quantidade e morfologia das células. Durante oito dias, a cultura de algas vai assimilar os nutrientes concentrados de nitrogênio e fosfato dos resíduos substituindo 5-10% dos nutrientes no meio convencional, enquanto produz antioxidantes. Se utiliza metodologias de espectrofotometria para testar a concentração de nutrientes: nitrato, amônia, e fosfato, assim como a composição da biomassa. O objetivo deste estudo é avaliar a capacidade da espécie de *H. Pluvialis* para remover e crescer parcialmente utilizando nutrientes recicláveis, otimamente realizando o tratamento de águas residuais. O cultivo de algas valorosas na E<sup>2</sup> Energy Paradigm pode atender duas coisas: avaliação de uma alga nova de alto valor para seu crescimento por tratamento de águas residuais concentradas, que são produzidos por processos agrícolas; a produção de biomassa e carotenoides usando meios de cultura alternativos.

**Palavras-chave:** alga *Hamaetococcus Pluvialis*, nutrientes residuais de HTL, cartorenoides.

**ABSTRACT:** Algae biotechnologies show increasing potential to solve the food water energy nexus through treating wastewater, producing renewable fuels, and generating high value compounds. Studies are lacking waste stream remediation by *Hamaetococcus Pluvialis*, a specialized strain known for its potent production of astaxanthin a widely used valuable pharmaceutical and food coloration biocompound. This study demonstrates its capacity to grow in toxic, aqueous effluent from Hydrothermal Liquefaction (HTL), a developing pyrolytic technology that can convert waste agricultural feedstocks into biocrude, as part of the Environment-Enhancing Energy (E<sup>2</sup> Energy) initiative. The growth was measured daily with a hemocytometer to evaluate the quantity and morphology of the cells. Over 8 days of growth, the algae culture will assimilate concentrated waste nitrogen and phosphorous replacing 5-10% of conventional media nutrients while producing carotenogenic anti-oxidants. Spectrophotometric methods were used to measure the concentration of nitrate, ammonia, and phosphate nutrients, as well as biomass composition. The objective of this study is to evaluate the capacity of *H. Pluvialis* to remove and partially utilize recyclable nutrients, optimally treating wastewater. Cultivating high value species of algae in the E<sup>2</sup> Paradigm can evaluate new high value algae for its growth via treatment of agriculturally produced concentrated wastewater and comparative production of carotenogenic compounds against traditional algal media.

**Keywords:** algae *Hamaetococcus Pluvialis*, HTL waste nutrients, carotenoids.

## INTRODUCTION

Since 1980, the algal biomass market has amounted to as much as 5000 tonnes of dry matter annually and approximately over a \$1B USD industry, not including processed products (Spolaore et al. 2006). According to Lundquist, algal derived biofuels from newly purchased inputs could cost more \$400/barrel; however, using wastewater nutrients and equipment as a substitute could bring production costs to lower than \$30/barrel. The synergy of wastewater treatment with algal biomass production could bring further growth to the algae industry by replacing the existent supply chain for biomass and petroleum derived chemicals.

The most potent natural producer of astaxanthin is the freshwater algae species *Hamaetococcus Pluvialis*, having up to 5% percent of its dry cell weight when in its encysted form. Various studies have sought to optimize biomass production using different media and environmental conditions (Borowitzka et al. 1991, Gong et al. 1997, Goskan et al. 2011). Typically, conditions vary in nitrate compound concentrations between .25 and 1.0 g/L, vitamin concentrations for thiamine, biotin, and B12 of .3, 4, and .75 mg/L, respectively, and light irradiance between 10-150  $\mu\text{mol}\cdot\text{photons}/\text{m}^2/\text{s}$ , resulting in the highest growth rates and cell densities between 1-10 x 10<sup>5</sup> cells/mL. Industrial systems have also used multiple strategies such as salt concentration, pH change, increased light intensity, and nutrient deprivation, amongst others, to induce encystment for enhanced accumulation of astaxanthin within akinete cells (Oleizola et al. 2003).

Sipauba-Tavares et al. (2015) used NPK fertilizer proved to give a relatively high cell productivity of 5.4 x 10<sup>5</sup> cells/mL, while reducing the cost of media by 65%. It should be noted that the cells were able use ammonia in lieu of the preferred nitrate as a nitrogen source; however, utilization of phosphorus seemed to be poor. Only one published study has reviewed the growth of *H. Pluvialis* using wastewater media, which typically contains ammonia. Kang et al. (2006) diluted primary treated swine wastewater to different concentrations to evaluate the assimilation of nutrients and production of astaxanthin using alternative nutrient sources. The limited studies using alternative nutrients in the production of high value specie biomass and their derivative compounds suggests that further work should be conducted in using low-cost waste nutrients for algae growth.

Thus, the objective of this study was to grow *H Pluvialis* in an alternative nutrient source HTLWW, which has been little studied amongst wastewaters, and also evaluate the biomass composition and production of astaxanthin. Successful results can propose new treatment systems for wastewater remediation while also lowering the costs of algal biomass production. Given the ever-increasing volume and range of wastewaters produced worldwide, new studies with alternative algae nutrient recovery systems must be proposed both to treat waste and produce renewable resources.

## MATERIALS AND METHODS

**Algae growth:** As a screening test, *H Pluvialis* was inoculated into a range of HTLWW concentrations to determine its tolerance for phenols, heterocyclic nitrogen compounds, and other toxic compounds in this industrial wastewater. The tolerance for the HTLWW found from this screen was in accordance with the findings of Biller et al. (2012), who evaluated the growth of robust algae species. Using these results, an axenic culture was inoculated into 3 conditions: pure BBM media (control), 125% HTLWW/BBM, and 25% HTLWW/BBM, replacing a portion of the media nutrients with wastewater. Cultures were grown in a previously sterilized BOD at 22°C under 10 $\mu\text{mol}$  photons light in a 16:8 hour light:dark cycle with 50mL/min of aeration enriched with 5% CO<sub>2</sub>. 10mL samples were taken from each of the 3 replicates for each growth condition to monitor the cells microscopically using a Neubauer Hemacytometer (Figure 1) as well as saved biomass for performing dry weight and biomass quality measurements, amongst others. While counting cells, different morphologies (macrozoid, palmelloid, and akinete) in the algae life cycle were noted to analyze nutrient availability or toxin influence on development of biomass during the growth period.

**Wastewater nutrients:** HTLWW was recovered from the pyrolysis of 20% solids swine manure at 300°C for 30 minutes. The wastewater was filtered for quantification of nitrogen and phosphate, resulting in 4750mg/L of ammonia, 100mg/L nitrate, and 3300mg/L of phosphate. Ammonia, nitrate, and phosphate were measured using the Hach Nessler's method 8038, Cataldo et al. (1975), and Chen et al. (1956), respectively. Using the predeter-



mined quantities of algae tolerance, the BBM/HTLWW media mixtures were prepared, for which approximately 5 and 10%, respectively, of the nitrate nutrients were replaced with ammonia from the concentrated wastewater. Samples were centrifuged at 3000 rpm at 5°C to spin down biomass and leave supernatant for testing. Daily measurements of all three were made in duplicate from the 10 mL samples to quantify algae assimilation of nutrients.

**Biomass composition and carotenoids:** Another measurement for quality of biomass, especially in the case of anti-oxidant producing algae, is the concentration chlorophyll and carotenoids. Biomass remaining after dry weight and nutrient quantification was lyophilized to destroy cell membrane and release cell components. For quantification of chlorophyll and carotenoids, cells were soaked in dimethylformamide (DMF) for 24 hours before measurement of supernatant absorbance at 662, 645, and 470nm using a Hach 2800 spectrophotometer to calculate concentrations according to Jalal *et al.* (2013), based off of Litchenhaler 1987. Astaxanthin, specifically, was measured only during the maturation phase of algae growth under high light and nutrient deprivation conditions. Samples were treated with HCl under high temperatures to lyse cells and then pigments were extracted with acetone. Extracted samples were run through a C18 column using HPLC and quantified against a purified astaxanthin standard purchased from sigma Aldrich (SML0982). Lastly, part of the original inoculum and final biomass harvest were measure for proteins, carbohydrates, and lipids, according to Peterson *et al.* (1977), Blundi and Gadelha (2001), Postma and Stroes (1968), respectively, to determine composition of biomass and any differences across wastewater concentration conditions.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the growth curves in terms of cell counts for the 3 different conditions. The .125% HTLWW condition had the concentration of cells after the 8 days of growth. As the replacement of nitrate with ammonia showed no adverse effects on the growth of the algae, the wastewater nutrient consortium supplemented the media with additional nutrients without limitation by toxins at the given concentration. However, 25% resulted in less growth, suggesting that another constituent in the wastewater inhibited the maximal growth of the algae. The proportion of macrozoid to palmelloid cells suggests that greater proliferation occurred in the .125% concentration without causing encystment in the cells, presented as increased numbers of palmelloid or akinete cells.

Figures 3-5 present the reduction of the nutrient species across the media concentrations. All nitrate species were assimilated by the within 6 days of growth in all replicates of all conditions. Phosphorous was also reduced across all conditions, but it was not treated completely, suggesting that it was not a limiting species in the growth. Ammonia, on the other hand, was present in increased quantities in all flasks, including the control replicates which had no ammonia present at the beginning of the experiment. This suggests that remaining nitrogen and phosphorus could be the result of incomplete nutrient assimilation or that lysed cells release some species during the growth period. For wastewater treatment, this suggests that algae, or specifically *H. Pluvialis*, could be used as a pretreatment to assimilate nutrients but in not ideal for water purification without further modification of algal growth conditions within a treatment system.

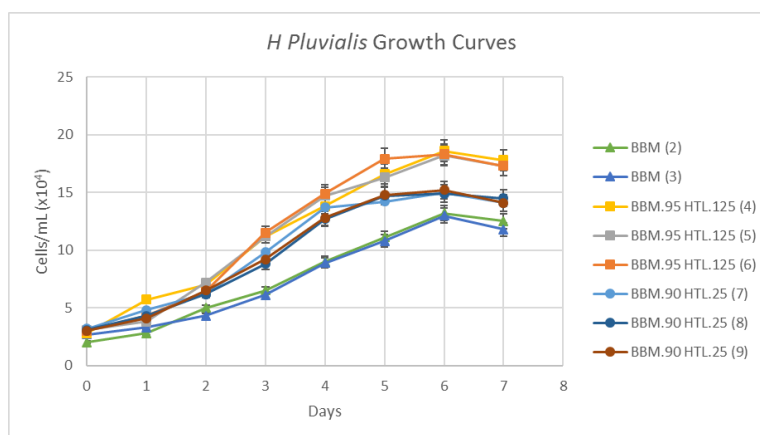
Under the given growth conditions, few akinete cells were present during the nutrient assimilation and cultivation phase. Given the high chlorophyll and low carotenoid measurements from the DMF extraction, the cells were under relatively low stress and not yet producing astaxanthin. However, cells engorged and had red apelonospores form when observed under the microscope while also have higher carotenoid concentrations, suggesting that cells were sufficiently stressed during the secondary high light and nutrient deprivation stage. Higher light intensities during both phases could result in further nutrient removal and greater intermittent production of carotenoids within the biomass. Protein, carbohydrate, and lipid concentrations in the biomass were relatively constant across the different media compositions, suggesting the alternative nutrients did not alter the resultant biomass or cartonoid production in any way.

## CONCLUSION

The wastewater nutrient consortium provided by the HTL aqueous phase enhanced the growth of *H Pluvialis* as much as 43% at .125% concentration compared to the control, but then after was affected by toxic species limiting the growth at higher doses. Nitrate was fully utilized (>95%) by the algae during the growth phase; however, this nutrient deprivation did not induce carotenoid production in the given conditions during the growth phase. Moreover, lysed cells released ammonia during cultivation making the proposed nutrient assimilation scenario unideal for water purification. Lastly, pigments extracted during the maturation phase suggest that these stress conditions are required for astaxanthin production. Proteins, carbohydrates, and lipids, and astaxanthin all varied little across the different conditions. The alternative source of nutrients would help to lower costs for algae producers while improving growth without any observed negative impacts on biomass quality.

## REFERENCES

- Billar, P., Ross, A.B., Skill, S.C., Lea-Langton, A., Balasundaram, B., Hall, C., Riley, R., Llewellyn, C.A. Nutrient Recycling of Aqueous Phase for Microalgae Cultivation from the Hydrothermal Liquefaction Process. *Algal Research*. 2012; 1:70-76
- Blundi, C.E., Gadelha, R.F. Metodologia para Determinação de Material Orgânica Específica em Águas Residuárias. PROSAB. Belo Horizonte, 2001: 9-17
- Borowitzka MA, Huisman JM, Osborn A (1991) Culture of the astaxanthin-producing green alga *Haematococcus pluvialis*, I. Effects of nutrients on growth and cell type. *Journal of Applied Phycology*. 3: 295–304.
- Cataldo, D.A., Haroon, M., Schrader, L.E., Youngs, V.L. Rapid Colorimetric Determination of Nitrate in Plant Tissue by Nitration of Salicylic Acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1975; 6:71-80
- Chen, P.S., Toribara, T.Y., Warner, H. Microdetermination of Phosphorus. *Analytical Chemistry*. 1956; 28 (11): 1756-1758
- Gong, X., Chen, F. Optimization of Culture Medium for Growth of *Haematococcus Pluvialis*. *Journal of Applied Phycology*. 1997; (9): 437
- Goskan, T., Ak, I., Kihc, C. Growth Characteristics of the Alga *Haematococcus Pluvialis* Flowtaw as Affected by Nitrogen Source, Vitamin, Light, and Aeration. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 2011; 11:377-383
- Hach Methodology Ammonia Nessler Methodology. DR2400 Spectrophotometer Procedure Manual
- Kang, C. D., An, J. Y., Park, T. H., & Sim, S. J. (2006). Astaxanthin biosynthesis from simultaneous N and P uptake by the green alga *Haematococcus pluvialis* in primary-treated wastewater. *Biochemical Engineering Journal* (Vol. 31)
- Lichtenthaler, H.K. Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes. *Methods in Enzymology*. 1987; 148:350-382.
- Lundquist, T.J., Woertz, I.C., Quinn, N. W. T., and Benemann, J. R., Energy Biosciences. Institute, 2010, 1.
- Oleizola, M., Franquierra D., Cid, A., Abalde J. Analysis and Enhancement of Astaxanthin Accumulation in *Haematococcus Pluvialis*. *Bioresource Technology* 2005; 96: 373-378
- Peterson, G.L. Review of the Folin Phenol Protein Quantification Method of Lowry, Rosebrough, Farr, and Randall. *Analytical Biochemistry*. 1979; 100: 201-219
- Postma, T., Stroes, J.A.P. Lipid Screening in Clinical Chemistry. *Clinica Chimica Acta*. 1968; 28: 214-219
- Sipaúba-Tavares, L.H., Berchielli-Morais, F.A., Scardoeli-Truzzi, B., Growth of *Haematococcus Pluvialis* Flowtaw in Alternative Media. *Brazilian Journal of Biology*. 2015; 75 (4): 796-803
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A. Commercial Applications of Microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2006; 101(2):87-96



**Figure 1.** Growth of *H Pluvialis* at different concentrations of HTLWW mixed with Bolds Basal Media (BBM) as counted using a Neubauer Hemacytometer.

**Further Tables and Figures Shared in Presentation/Poster (space constraint)**

## VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E CONDICIONADORES DE SOLO

Almeida, S.\*<sup>1</sup>; Teixeira, L. S. M.\*<sup>2</sup>; Moraes, A. P.\*<sup>2</sup>; Fonseca-Zang, W. A.\*<sup>1</sup>; Mozena, W. L.\*<sup>3</sup>; Zang, J. W.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Pesquisadores do Instituto Federal de Goiás, Goiânia, GO – Brasil, suzelalmeida@gmail.com

<sup>2</sup> Fiscais Federais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Goiânia, GO - Brasil

<sup>3</sup> Pesquisador da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO – Brasil

**RESUMO:** O arsênio é um contaminante que pode estar presente em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo e deve ser controlado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através de metodologias específicas validadas. Esta pesquisa foi aplicada à validação de metodologia analítica para o contaminante arsênio, quantificado em teor total em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo, visando à utilização de forma segura deste tipo de insumo na agricultura. Para análise do arsênio neste tipo de matriz, faz-se necessária a extração do constituinte da amostra que, neste trabalho, ocorre em sistema fechado, em altas pressão e temperatura, utilizando forno micro-ondas laboratorial além de serem submetidas a um meio oxidante com a adição de reagentes químicos. Após a extração é necessário uma pré-redução com iodeto de potássio e ácido ascórbico, garantindo que todo arsênio presente no extrato seja quantificado. Na etapa de determinação, foram realizadas as leituras da concentração de arsênio nos extratos através da técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. Realizaram-se os testes de validação conforme normas do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) seguindo os parâmetros analíticos utilizados para validação de métodos: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez. A metodologia mostrou-se reprodutível e linear na faixa de 2,0 a 16,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo adequada para a avaliação da qualidade de amostras que contêm arsênio, determinando se a amostra está ou não dentro do limite permitido pela instrução normativa vigente.

**Palavras-chave:** Fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo, contaminante arsênio, absorção atômica com geração de hidretos.

## VALIDATION OF ANALYTICAL METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF ARSENE IN ORGANIC FERTILIZERS AND SOIL CONDITIONERS

**ABSTRACT:** Arsenic is a contaminant that may be present in organic fertilizers and soil conditioners and should be controlled by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA), through specific validated methodologies. This research was applied to the validation of the analytical methodology for the contaminant arsenic, quantified in total content in organic fertilizers and soil conditioners, aiming at the safe use of this type of input in agriculture. For the analysis of arsenic in this type of matrix, it is necessary to extract the constituent of the sample which, in this work, occurs in a closed system, at high pressure and temperature, using a laboratory microwave oven, besides being submitted to an oxidizing medium with the addition of chemical reagents. After extraction, it is necessary a pre-reduction with potassium iodide and ascorbic acid, ensuring that all arsenic present in the extract is quantified. In the determination step, the arsenic concentration readings in the extracts were performed through the atomic absorption spectrometry technique with hydride generation. Validation tests were carried out in accordance with the INMETRO (National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality) standards, following the analytical parameters used for validation of methods: selectivity, linearity and application range, precision, accuracy, detection limit, limit of Quantification and robustness. The methodology was reproducible and linear in the range of 2.0 to 16.0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , being suitable for the evaluation of the quality of samples containing arsenic, determining whether or not the sample is within the limits allowed by normative instruction in force.

**Keywords:** Organic fertilizers and soil conditioners. Contaminant arsenic. Atomic absorption with hydride generation.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é um país onde o agronegócio é promissor pela posse de grande área agricultável e clima favorável e está diretamente ligado ao uso crescente de insumos agrícolas. Os insumos agrícolas são de grande importância, pois dão condições ao solo para o plantio, otimizam o crescimento das plantas, minimizando as perdas de nutrientes para o ambiente, ou ainda, protegem cultivo de pragas e doenças (ANDA, 2016).

O aproveitamento de resíduos industriais, urbanos e agrícolas, acondicionados, para uso na agricultura como fertilizante orgânico é uma saída para o fechamento do ciclo de utilização de insumos do meio. Este material residual é de composição complexa e origens diversas, e por isso, para que possa ser utilizado com segurança, deve ser controlado quimicamente quanto a contaminantes como o arsênio.

A contaminação por arsênio ao meio ambiente pode ocorrer de forma natural ou antropológica. De modo natural ocorre através de atividades vulcânicas, erosão das rochas e minerais, além de incêndios florestais. Através da ação do homem, o arsênio é utilizado na conservação da madeira, tintas, sabões, metais e semicondutores, além das aplicações agrícolas, fundição e mineração (SISINNO, 2013).

Assim, é de suma importância desenvolver, validar e apresentar os métodos oficiais nacionais aplicados às matrizes de fertilizantes, corretivos e condicionadores de solos, considerando a complexidade das matrizes e forma de aplicação. Entre as demandas está a de validar a metodologia para determinação e quantificação do contaminante arsênio em sua totalidade, para utilização no controle de qualidade da produção e pelos laboratórios oficiais e privados.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os reagentes: ácido clorídrico (HCl) concentrado P.A. VETEC; ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado P.A. NEON; peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% P.A. NEON; ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) P.A. NEON; hidróxido de sódio (NaOH) P.A. NEON; iodeto de potássio (KI) P.A. VETEC; borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) P.A. Proquímios; solução de HCl 3% (v/v); solução padrão estoque 1000 µg L<sup>-1</sup> de arsênio; solução padrão estoque 100 µg L<sup>-1</sup> de arsênio; solução de borohidreto de sódio 1% (m/v) em NaOH 0,5% (m/v); solução pré-redutora com 5% de KI e ácido ascórbico (m/v). Foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho: moinho de hélice Bosh-SM, forno especial de micro-ondas de laboratório analítico marca CEM, modelo MARS 6; balança analítica marca Gilbertini E42S-B, d=0,1 mg; espectrômetro de absorção atômica com gerador de hidretos HS 55, equipado com lâmpada para arsênio, marca Analytik Jena, modelo Zeenit 700, Alemanha. Materiais de referência certificado Fluka CRM 029 - lodo de esgoto industrial, NIST 2782 – lodo industrial e NIST SRM 695 – material de referência para fertilizante mineral, nos quais o teor de arsênio é conhecido e que passaram pelo mesmo processo de digestão testado nas amostras.

Para a validação da metodologia, foi utilizada uma amostra fiscal de fertilizante orgânico cedida pelo LANAGRO, tendo a turfa como principal constituinte. Todas as amostras testadas foram previamente secas, trituradas e peneiradas em malha de granulometria 0,42 mm. A amostra de trabalho foi caracterizada seguindo Instrução de Trabalho vigente para validação intralaboratorial de métodos de ensaio do Laboratório Nacional Agropecuário e exigências do INMETRO.

Para o processo de extração no micro-ondas foi pesado 0,2500 ± 0,0005 g da amostra e transferido para o vaso de digestão, adicionou-se 4,0 mL de HNO<sub>3</sub>, mais 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O, aguardou-se cerca de 20 minutos para a pré-digestão e somente após esta fase os tubos foram fechados e colocados no micro-ondas. O equipamento tem sua pressão e temperatura controlados de acordo com a rampa previamente otimizada e programada para cada tipo de amostra. Após digestão, os extratos finais das amostras foram transferidos quantitativamente para tubo falcon e avolumado para 50,0 mL com água ultra pura.

A pré-redução foi feita com iodeto de potássio e ácido ascórbico em uma solução de 5% (m/v). Adicionou-se 10,0 mL da solução pré-redutora à alíquota de 5,0 mL do extrato em um balão de 50,0 mL, seguida da adição de 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado, adicio-

nados em capela com exaustão para proteção quanto à liberação do iodo formado. Este procedimento requer um tempo de reação de 1 hora. Após este período avolumam-se as amostras e padrões e aguarda-se 20 minutos para realizar as leituras.

Após o processo de extração da matriz e pré-redução do extrato, há a etapa de detecção ou leitura do analito que está solubilizado na amostra processada. Na detecção, apenas os compostos de arsênio (III) são volatilizados ao reagir com o  $\text{NaBH}_4$ , completando-se a redução da amostra, com a transformação de todo o arsênio (V) a arsênio (III). A seguir, a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) formada é transferida por arraste com argônio até o sistema de detecção (cela de aquecimento) e o arsênio atomizado a partir dos compostos contendo o hidreto volátil. A geração do hidreto facilita o carreamento do arsênio até a cela de quartzo aquecida ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) por onde passa o feixe luminoso e otimiza a seletividade e sensibilidade do método.

A validação da metodologia de determinação de arsênio em fertilizantes orgânicos foi desenvolvida no setor de fertilizantes e corretivos do Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás (LANAGRO-GO) com apoio do Instituto Federal de Goiás (IFG) campus Goiânia. Os parâmetros avaliados neste trabalho foram: linearidade, efeito matriz, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação.

Para o parâmetro de linearidade é realizada a determinação do analito em seis pontos além do zero em uma curva de solvente para a linearidade, e em uma curva matrizada nos mesmos pontos para o efeito de matriz. De acordo com o guia de validação intralaboratorial, foi feito o ajuste da função de calibração através de planilhas específicas com vários testes feitos, relacionados com os resíduos como: normalidade, homocedasticidade, independência e desvio de linearidade e significância da regressão para o modelo utilizado (LANAGRO-GO, 2010).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises da curva solvente e da curva matrizada estão apresentadas na Figura 1, determinando que não há efeito matriz para a amostra testada.

Os resultados para determinar a linearidade foram satisfatórios apresentando  $R^2$  igual a 0,9988 para curva solvente na faixa de 2,0 a  $16,0\ \mu\text{g L}^{-1}$ . Para determinar se há efeito de matriz o  $R^2$  foi de 0,9998 para curva matrizada na faixa de 2,0 a  $16,0\ \mu\text{g L}^{-1}$  indicando que a matriz escolhida para o estudo não interfere nas leituras do analito em questão, o arsênio.

Os valores do intercepto “a” e da inclinação “b” das curvas de calibração foram comparados através de teste estatístico ANOVA para estimar a influência dos componentes da matriz na resposta dos analitos.

Na Tabela 1 é apresentado o estudo estatístico de recuperação de arsênio. A exatidão do método foi determinada pela porcentagem de recuperação média em 3 níveis de concentração e em triplicata. O grau de recuperação variou de 100,219% a 106,842%, valores que estão dentro das especificações esperadas para matrizes complexas (de 80 a 110%) e com análise de alta sensibilidade (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O estudo estatístico mostra que houve um baixo coeficiente de variação, determinando a homogeneidade dos resultados.

Os dados obtidos no teste de recuperação para a amostra com Turfa sem adição de padrão no processo de extração foram analisados e encontrou-se pela avaliação da curva de calibração LD e LQ para o método igual a  $2,0000\ \mu\text{g L}^{-1}$ . Para amostras de baixa concentração de analito constatou-se um LD teórico de  $0,459\ \mu\text{g L}^{-1}$  e LQ teórico de  $1,529\ \mu\text{g L}^{-1}$ .

O desempenho do método ainda foi avaliado pelo uso dos materiais de referência certificados Fluka CRM 029 - lodo de esgoto industrial, NIST 2782 – lodo industrial e NIST SRM 695 – material de referência para fertilizante mineral, nos quais o teor de arsênio é conhecido e que passaram pelo mesmo processo de digestão testado nas amostras estando os resultados apresentados na Tabela 2.

## CONCLUSÃO

A metodologia analítica proposta para determinação e quantificação de arsênio total em amostras de fertilizantes orgânicos utilizando a técnica de extração e solubilização do analito em equipamento de micro-ondas e leitura em espectrômetro de absorção atômica com geração de hidretos pode ser considerada como um método seletivo, exato, preciso,

rápido e econômico quando comparado a metodologias em sistemas abertos que não geram resultados em quantificação total do arsênio por sua possível volatilização.

A metodologia desenvolvida mostrou-se reprodutível e linear na faixa de 2,0 a 16,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo adequada para a avaliação da qualidade de amostras que contêm arsênio como contaminante, sendo possível determinar se a amostra está ou não dentro do limite permitido pela Instrução Normativa vigente.

Os resultados deste estudo permitirão que o órgão competente, o MAPA, fiscalize as amostras de fertilizantes orgânicos e mesmo condicionadores de solo quanto à quantificação do arsênio, atestando se tais amostras estão ou não dentro do limite máximo permitido. A metodologia estará igualmente acessível às empresas na realização do controle de qualidade de seus produtos e aos Laboratórios privados, de Instituições de Pesquisa e prestadores de serviços.

## AGRADECIMENTOS

Ao IFG e ao LANAGRO-GO pela parceria.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR ISO/IEC 17025. 2007. *Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração*. Rio de Janeiro, 2007.
- ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Principais indicadores do setor de fertilizantes*. Disponível em: < <http://www.anda.org.br/home.aspx> >. Acesso em 04 ago 2016.
- INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Documento de caráter orientativo, DOC-CGCRE-008, revisão 03, fevereiro de 2010. Disponível para consulta em: < <http://www.inmetro.gov.br/> >. Acesso em: 08 nov 2016.
- LANAGRO-GO Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás. IT UGQ-005 - *Validação Intralaboratorial de Métodos de Ensaio*. Goiânia, 2010.
- SISINNO, C. L. S.; oliveira-filho, e. C. *Princípios de toxicologia ambiental. Fundamentos da toxicologia ambiental: arsênio*. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2013.

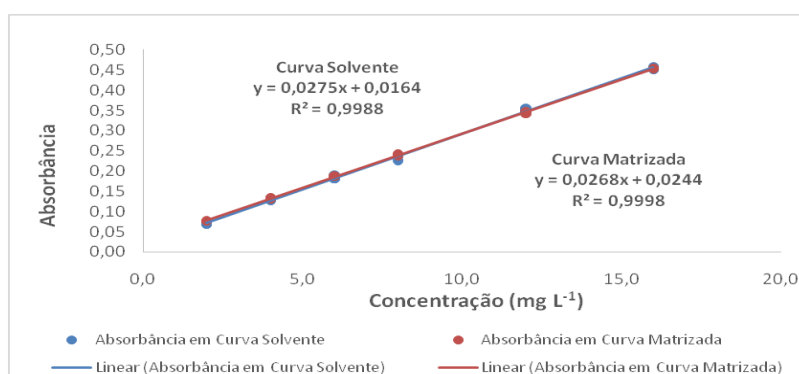


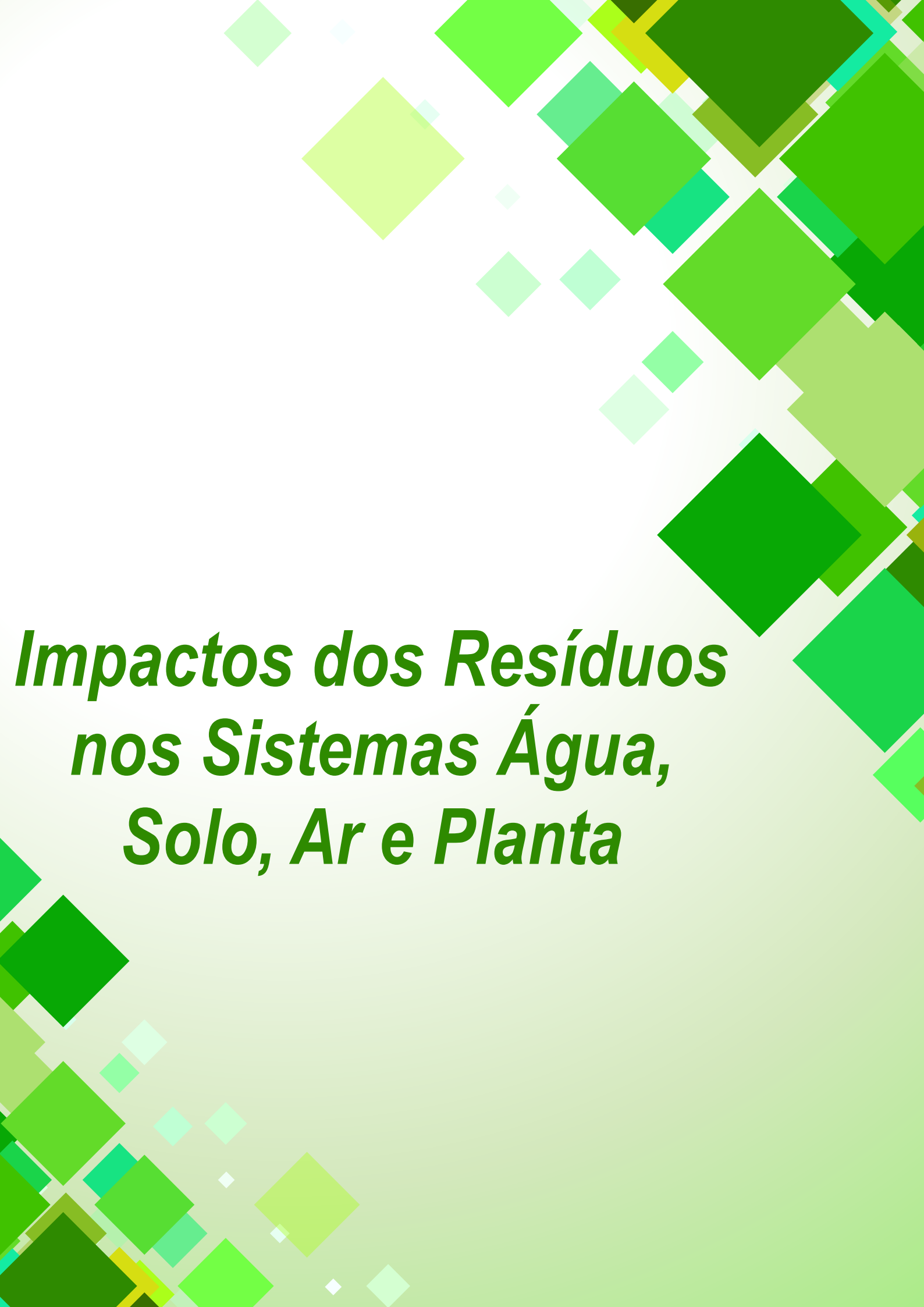
Figura 1. Curvas sobrepostas de linearidade de solvente e de efeito matriz.

Tabela 1. Estudo estatístico da recuperação do arsênio.

Concentração estimada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Média concentração experimental ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	CV (%)
2,0	2,022	101,078	0,0567
8,0	8,547	106,842	0,0144
16,0	16,035	100,219	0,0240

Tabela 2. Resultados obtidos em análise de materiais certificados.

Material certificado	Concentração certificada de arsênio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Valor médio encontrado em $\text{mg kg}^{-1}$	Valor médio encontrado em %
FLUKA CRM 029	310 ± 32	304,3	98,2
NIST SRM 695	200 ± 5	202	101
NIST 2782	166 ± 20	166	100



***Impactos dos Resíduos  
nos Sistemas Água,  
Solo, Ar e Planta***

## FITOTOXICIDADE EM SEMENTES DE ALFACE DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL CO-DIGERIDO ANAEROBIAMENTE COM GLICERINA

Recio, L. V.<sup>1</sup>; Pereira, N. R.<sup>1</sup>; Arantes, E. J.<sup>2</sup>; Gomes, S. D.<sup>3</sup>; Castro, T. M. de<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Alunos do curso de Engenharia Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR – Brasil,  
larissa\_recio@hotmail.com; nat.rezende.p@gmail.com

<sup>2</sup>Professores do Departamento Acadêmico de Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR – Brasil,  
eudesarantes@utfpr.edu.br; thiagocastro@utfpr.edu.br

<sup>3</sup>Professora da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, Cascavel, PR – Brasil,  
simone.gomes@unioeste.br

**RESUMO:** Objetivou-se com este estudo avaliar a fitotoxicidade de lixiviado de aterro industrial após tratamento em reator anaeróbico de leito fixo ordenado, pela determinação do Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) em ensaios utilizando-se sementes de alface (*Lactuca sativa* L.), sendo utilizadas amostras de lixiviado de aterro industrial, e mistura de lixiviado com glicerina residual bruta tratadas e não tratadas. Foram utilizadas amostras do afluente e do efluente tratado, além da mistura lixiviado mais glicerina na proporção 95:5 (v:v), com três diluições diferentes (1; 1/2; 1/5) e em triplicata, para cada amostra, além do lixiviado sem qualquer diluição, resultando em um total de 33 ensaios em placas de Petri de vidro. O experimento foi mantido em uma câmara de germinação do tipo BOD (incubadora), a uma temperatura de 20°C e foto-período de 12h, por um período de 72h, e com os resultados foi feita análise estatística com o software R (versão 3.0.3) para Windows e utilizou-se o teste de Tukey. Com os valores finais analisados, mesmo com maior diluição, as amostras não apresentaram resultados promissores para a mistura tratada de lixiviado com glicerina, as amostras de afluente e efluente não apresentaram diferença significativa para amostras com somente lixiviado, indicando um fator inibitório considerável para o desenvolvimento da alface.

**Palavras-chave:** co-digestão, fitotoxicidade, aterro industrial.

## PHYTOXICITY IN ALFACE SEEDS OF LEACHED LANDFILL INDUSTRIAL CO-DIGERED WITH GLYCERIN

**ABSTRACT:** The objective of this study was to evaluate the phytotoxicity of leachate from industrial landfill after treatment in anaerobic reactor of ordered fixed bed, by determination of the Relative Growth Index (RGI) and Germination Index (GI) in tests using lettuce (*Lactuca sativa* L.) seeds, using industrial landfill leachate samples and treated leachate with crude residual glycerin and untreated. Samples of the treated effluent and effluent were used in addition to the leached mixture plus 95: 5 (v: v) glycerol with three different dilutions (1; 1/2; 1/5) and in triplicate, for each sample, In addition to the leachate without any dilution, resulting in a total of 33 trials of glass Petri dishes. The experiment was maintained in a BOD (incubator) type germination chamber at a temperature of 20°C and 12h photoperiod for a period of 72h, and the results were statistically analyzed with software R (version 3.0. 3) for Windows and the Tukey test was used. With the final values analyzed, even with higher dilution, the samples did not present promising results for the treated mixture of glycerol leachate, the tributary and effluent samples did not present significant difference for samples with only leachate, indicating a considerable inhibitory factor for the development of lettuce.

**Keywords:** co-digestion, phytotoxicity, industrial landfill.

## INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um tratamento biológico utilizado para águas residuárias ou resíduos na estabilização da matéria orgânica na ausência de oxigênio, resultando em processo que gera biogás. O processo onde há uma mistura de dois ou mais tipos de substratos utilizando o tratamento citado é chamado de co-digestão anaeróbia. Após o tratamento é importante que se avalie a toxicidade presente no efluente líquido tratado.



Segundo Beckett e Davis (1977) e Davis et al. (1978), o termo fitotoxicidade está normalmente associado ao fenômeno de acumulação, nos tecidos das plantas, de substâncias potencialmente nocivas, em níveis que podem afetar o seu crescimento e desenvolvimentos ótimos. Ensaios de germinação e crescimento constituem os métodos mais comuns para avaliar a fitotoxicidade e têm por objetivo detectar o efeito da presença de substâncias com efeito fitotóxico em composto que podem estar presentes quando o processo de compostagem não decorre corretamente.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a fitotoxicidade dos compostos pela determinação do Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) em ensaios utilizando-se sementes de alface (*Lactuca sativa L.*), com amostras lixiviado de aterro industrial, e mistura de lixiviado com glicerina residual bruta tratadas e não tratadas em reator anaeróbico de leito fixo ordenado.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de lixiviado foram obtidas de um aterro industrial na região de Cascavel-PR e amostras de glicerina residual foram obtidas em uma empresa de biodiesel em Marialva-PR. O trabalho foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Campo Mourão, no Núcleo de Pesquisas em Engenharia Ambiental (NUPEA) em parceria com o Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Cascavel.

O tratamento foi realizado por um reator anaeróbico de leito fixo ordenado. O reator foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 18h e mantido a temperatura controlada de  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  em câmara incubadora. Foram utilizados e coletados para os testes de toxicidade o afluente (entrada) e o efluente (saída) deste tratamento, além de amostras de lixiviado bruto. As amostras de afluente durante a fase em que foram realizados os testes citados neste trabalho estavam diluídas em uma relação de 1/27 com água destilada, pois a biomassa presente no reator estava em fase de aclimatação. A partir desta diluição inicial, chamada de afluente bruto, foram realizadas as demais diluições.

Com base na adaptação do método de Rodrigues et al. (2013), foram utilizados neste experimento onze combinações diferentes, inclusive com amostras controle, com uso apenas de água destilada como substrato. No experimento foram utilizadas amostras do afluente, do efluente tratado, além da mistura lixiviado mais glicerina na proporção 95:5 (v:v), com três diluições diferentes (1; 1/2; 1/5) e em triplicata, para cada amostra, além do lixiviado sem qualquer diluição, resultando em um total de 33 ensaios.

Para os testes indiretos de toxicidade foram utilizadas 33 placas de Petri de vidro, com 100mm de diâmetro e 15mm de altura. No interior de cada uma delas foi colocado um filtro de papel estéril, com 100mm de diâmetro. Em seguida, foi adicionado 3,0 ml de cada amostra em sua respectiva placa, com auxílio de uma pipeta volumétrica. Por fim, foram distribuídas espaçadamente sobre o filtro de papel de cada placa, com o auxílio de uma pinça, 10 sementes de *Lactuca sativa L.* (alface), totalizando 330 sementes.

O experimento foi mantido em uma câmara de germinação do tipo BOD (incubadora), a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$  e foto-período de 12h, por um período de 72h, seguindo ainda a metodologia de Rodrigues et al. (2013). Terminado o levantamento, com os dados obtidos durante o processo de germinação e crescimento, foram obtidos os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG), de acordo com os estudos desenvolvidos por Young et al. (2012) (Tabela 1).

Os valores resultantes para as diferentes amostras para o índice de Crescimento Relativo (ICR) foram avaliados de acordo com os efeitos de toxicidade observados e diferenciados em três categorias: inibição do alongamento (I),  $0 < x < 0,8$ ; sem efeitos significativos (SES),  $0,8 \leq x \leq 1,2$ ; e estimulação do alongamento (E),  $x > 1,2$ . Onde x é o valor obtido para ICR.

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada através de uma análise de variância, utilizando  $\alpha = 0,05$ , com o software R (versão 3.0.3) para Windows. Utilizou-se o teste de Tukey para a separação de médias ao mesmo nível de significância.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 é mostrado os valores dos Índices de Crescimento Relativo (ICR) para cada ensaio após o período de 72 horas.

Analisando os valores, é notório que as amostras, mesmo com maior diluição, não apresentaram resultados promissores para a mistura tratada de lixiviado com glicerina, necessitando de pós-tratamento para reduzir o fator de toxicidade e atingir resultados satisfatórios.

Palácio (2012) afirma que a espécie *Lactuca sativa L.* mostra-se capaz de desenvolver-se em meio potencialmente tóxico, entretanto apresenta efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das raízes e das radículas). Os resultados do ICR mostraram que nenhuma das amostras teve efeito significativo que estimulasse o alongamento das raízes, pelo contrário, os extratos analisados inibiram o crescimento das mesmas. Tais resultados diferem dos citados por Tigini et al. (2011) e Alvim et al. (2011), que relataram efeitos estimulantes para plantas expostas a efluentes domésticos e industriais.

Na Tabela 3 é mostrado os valores dos Índices de Germinação (IG) para cada ensaio após o período de 72 horas.

Os valores do IG maiores ocorreram nas amostras mais diluídas (1/5) tanto para o afluente quanto para o efluente, com valores superiores a 60%, e os menores índices, próximos a zero, foram observados nas amostras brutas e também nas misturas (lixiviado+glicérol) que não foram utilizadas no tratamento. Destaca-se que em média as amostras de afluente e efluente não apresentaram diferença significativa para amostras com somente lixiviado, indicando um fator inibitório considerável para o desenvolvimento da alface. Porém, com as diluições, é possível observar que há uma forte tendência em reduzir a fitotoxicidade a medida que seja aumentada a eficiência no tratamento do efluente líquido estudado, indicando a necessidade de mais etapas de tratamento.

O presente estudo apresentou resultados semelhantes aos relatados pelo autor Young (2012) de que quanto maior a concentração do extrato, menor o número de sementes germinadas. Diferentemente dos resultados obtidos por Ribeiro (2012), as radículas das plântulas de alface não apresentaram necrose ou oxidação.

## CONCLUSÃO

O presente estudo apresentou uma técnica indireta de avaliar a toxicidade de efluentes líquidos, indicando uma possível inibição na germinação de sementes de *Lactuca sativa L.* Foi observado que somente o uso do reator anaeróbico de leito fixo ordenado no tratamento da mistura lixiviado mais glicerina não é suficiente para que ocorra um desenvolvimento satisfatório na germinação.

Além disso, foi avaliado a influencia no crescimento da radícula e da raiz, que permitiram analisar, parcialmente, a eficácia e a qualidade da água residuária tratada. Desta forma, com o aumento da eficiência no tratamento e a implantação de outra etapa, com objetivo de reduzir a carga orgânica e substâncias tóxicas possivelmente interferentes espera-se que haja um resultado mais positivo e com valores maiores de ICR e IG.

Assim, tais processos com uso de bioindicadores são de grande relevância para a humanidade e a padronização do método permite sua utilização em aplicações tecnológicas.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária, da Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Campo Mourão e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Cascavel.

## REFERÊNCIAS

- ALVIM, L. B.; KUMMROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. A.; BARBOSA, S. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa* L. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v.6, p.255-165, 2011.
- BECKETT, P.H.T., DAVIS, R.D. Upper critical levels of toxic elements in plants. *New Phytologist*, 79: 95-106, 1977.
- DAVIS, R.D., BECKETT, P.H.T., WOLLAN, E. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. *Plant Soil*, 49:395-408, 1978.
- DE OLIVEIRA RIBEIRO, L. et al. Fitotoxicidade de extratos foliares de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] em bioensaio com alface. *Revista Brasileira de Biociências*, v. 10, n. 2, p. 220, 2012.
- RODRIGUES, L. C. de A., et. al. Phytotoxicity and cytogenotoxicity of water and sediment of urban stream in bioassay with *Lactuca sativa*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 10, p. 1099-1108, 2013.
- PALÁCIO, S. M., NOGUEIRA D. A., MANENTI, D. R., MÓDENES, A. N., QUIÑONES, F. R. E., BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies de *Lactuca sativa* L. e *Artemia salina*. *ENGEVISTA*, V. 14, n. 2. p. 127-134, agosto 2012.
- TIGINI, V.; GIANANTI, P.; MANGIAVILLANO, A.; PANNOCCIA, A.; VARESE, G. C. Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.74, p.866-873, 2011.
- YOUNG, B.J., et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, p. 182-186, fev. 2012.

**Tabela 1.** Equações para determinação dos Índices de Crescimento Relativo (ICR) e de germinação (IG).

Índices	Equações	Significados
<b>Crescimento Relativo (ICR)</b>	$ICR = CRA/CRC$	<b>CRA</b> = comprimento de raízes da amostra <b>CRC</b> = comprimento de raízes no controle com água destilada
<b>Germinação (IG)</b>	$IG (\%) = ICR \times (SGA/SGC) \times 100$	<b>SGA</b> = número de sementes germinadas da amostra <b>SGC</b> = número de sementes germinadas no controle com água destilada

**Tabela 2.** Índice de Crescimento Relativo (ICR) para a espécie alface com os substratos.

Amostras	ICR*
Afluente(1/5)	0,6252019 a
Efluente(1/5)	0,6171244 a
Afluente(1/2)	0,2617124 b
Efluente(1/2)	0,2423263 bc
Lix+Glic(1/5)	0,1405493 bcd
AfluenteBruto	0,1066236 cd
EfluenteBruto	0,09208401 d
Lix+Glic(1/2)	0,01615509 d
Lix+Glic	0 d
LixiviadoBruto	0 d

\*médias assinaladas com a mesma letra não apresentam diferenças significativas entre si para  $\alpha=0,05$ .

**Tabela 3.** Índice de germinação (IG) para a espécie alface com os substratos.

Amostras	IG*
Afluente(1/5)	0,6698592 a
Efluente(1/5)	0,6612047 a
Afluente(1/2)	0,2804062 b
Efluente(1/2)	0,2457881 bc
AfluenteBruto	0,1142396 cd
EfluenteBruto	0,09866144 cd
Lix+Glic(1/5)	0,0301177 d
Lix+Glic(1/2)	0,001730902 d
Lix+Glic	0 d
LixiviadoBruto	0 d

\*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa entre elas  $p \leq 0,05$

## ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL EM UMA AGROINDÚSTRIA PRODUTORA DE ETANOL

Takada, C. R. S.<sup>\*1</sup>; Braz, L. C.<sup>2</sup>; Albuquerque, O. D.<sup>3</sup>; Valdés, J. C. S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Professora Mestre do Instituto Federal de educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, PA – Brasil,  
camila.takada@ifpa.edu.br

<sup>2</sup>Professor Especialista do Instituto Federal de educação, Ciência e Tecnologia do Pará - do IFPA, PA – Brasil,  
leonam.braz@ifpa.edu.br

<sup>3</sup>Professor Mestre do Instituto Federal de educação, Ciência e Tecnologia do Pará - do IFPA, PA – Brasil,  
orlando.albuquerque@ifpa.edu.br

<sup>4</sup>Professor Doutor da Universidade Federal do Tocantins - UFT, TO – Brasil, juancs@uft.edu.br

**RESUMO:** No processo de produção de etanol há vários resíduos que já vem sendo utilizados como co-produtos. De acordo com a literatura praticamente inexistem estudos acerca do aproveitamento da palha da cana de açúcar como elemento de viabilização para cadeia produtiva. Uma das alternativas para sua utilização seria a fabricação de novos materiais compósitos. Foram produzidos materiais com diferentes proporções de palha/resina (50/50, 30/70 e 10/90). Para a caracterização do novo material obtido foram realizados testes de densidade, umidade, absorção de água e inchamento. Os resultados mostraram que os materiais obtidos apresentam propriedades físicas satisfatórias. E, seria uma forma de destinação para este resíduo da agroindústria.

**Palavras-chave:** resíduo agroindustrial, impactos, reaproveitamento.

## ALTERNATIVE TO REDUCE THE ENVIROMENTAL IMPACT OF AN ETHANOL- PRODUCING AGROINDUSTRY

**ABSTRACT:** In the ethanol production process there are several waste which has been used as co-products. According to the literature about GMPs, practically no studies exist on sugarcane straw as an element of feasibility to production chain. One of the alternatives for its use would be the manufacture of new composite materials. Given the above, this paper proposes the production of composite materials made from a agroenergy residue in the production of ethanol from sugarcane straw, along with resin. Materials were produced with different proportions of straw/resin (50/50, 30/70 and 10/90). For the characterization of the new material obtained were performed tests of density, humidity, water absorption and swelling. The results showed that the materials obtained have satisfactory physical properties. And, It would be a form of destination for this waste of agroindustry.

**Keywords:** agroindustrial waste, impacts, reuse.

### INTRODUÇÃO

A Agroindústria brasileira apresenta diversos resíduos (fibras naturais) que podem ser reaproveitados para a produção de compósitos, como pode ser observado em Gomes (2011) e Oliveira (2012), que produziram compósitos a partir do resíduo do pinhão manso; em Barros e Filho (2009), Freire et al. (2011) e Superbia e De Paula (2011) que realizaram pesquisa com o resíduo da cana, em Assmann (2009) que confeccionou novos materiais com mamona e Jesus (2008) e Morais, et al. (2006) que desenvolveram pesquisas com fibras de coco.

O Brasil, como líder mundial de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, produz uma enorme quantidade de resíduos em seu processo produtivo, sendo os principais: a vinhaça, o bagaço e a palha. A vinhaça é utilizada para fertirrigação, o bagaço é utilizado para co-geração de energia e como ração animal, e a palha é utilizada para adubação do canalial e também para co-geração de energia, porém ainda há excedente de palha.

E, a agroindústria produtora de etanol instalada no Tocantins também apresenta esse excedente de palha, que é maior ainda se comparado ao de outras agroindústrias do mesmo ramo, pois no Estado a mesma não é utilizada na co-geração de energia. Então há a necessidade de minimizar e/ou sanar essa problemática.

Assim, a busca por soluções economicamente viáveis e ambientalmente vantajosas para a disposição final da palha da cana-de-açúcar continua sendo um grande desafio. Diante disto, este trabalho tem por finalidade produzir materiais compósitos tendo como reforço a palha da cana-de-açúcar e analisar suas propriedades físicas.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Com vista à preparação dos compósitos foram utilizados os seguintes materiais: palha de cana-de-açúcar, resina uréia formaldeído, fornecida pela Redelease, e endurecedor G.

As fibras foram coletadas em uma agroindústria produtora de etanol, na cidade de Pedro Afonso-TO, e após o recebimento passaram por um processo manual de lavagem para retirada das impurezas e deixadas para secagem em temperatura ambiente. As fibras utilizadas nos compósitos foram trituradas no moinho de facas e com a peneira de 2 mm (# mesh 30).

**Produção dos compósitos:** Foram confeccionados três tipos de compósitos, combinações de três percentuais de palha (10, 30 e 50%); esses corpos de prova foram moldados com carga de cinco toneladas a temperatura ambiente.

A nomenclatura para os compósitos foi definida da seguinte forma:

✓ **CP:** Corpo de Prova.

✓ **10, 30 e 50:** representam o percentual de reforço (palha de cana) no compósito.

**Caracterização física dos compósitos:** Para realização dos ensaios físicos utilizou-se a norma NBR 14810 (ABNT, 2006). Os corpos de prova foram cortados, com o auxílio de uma serra, de acordo com as dimensões especificadas pela norma.

As propriedades físicas avaliadas nos novos materiais foram densidade, umidade, absorção de umidade e inchamento em espessura.

Para a determinação de umidade foram registrados os valores de massa úmida (MU), após foram levados à estufa com temperatura constante ( $103 \pm 2$  °C) até obter peso constante e então registrado a massa seca (MS). Esses valores foram utilizados na Equação 1.

$$U = \frac{MU-MS}{MU} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

U = teor de umidade; MU= massa úmida; MS = massa seca.

Para os ensaios de absorção de água e inchamento em espessura foram aferidos a espessura e a massa do corpo de prova antes e após a imersão em água destilada por 2 e 24 horas, ou seja, 3 valores para cada parâmetro. Com esses dados foram calculadas a absorção de água (AA), expressa em % em massa e o inchamento em espessura (IE), expressa em % em volume dos compósitos, com base nas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$IE = \frac{E1-E0}{E0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

IE = inchamento em espessura (%); E1= espessura final (cm); E0 = espessura inicial (cm).

$$AA = \frac{M1-M0}{M0} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

AA = absorção de umidade (%); M1= massa final (g); M0 = massa inicial (g).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito produzido, de acordo com a classificação de Callister (2011), é um compósito reforçado por fibras descontínuas orientadas aleatoriamente.

**Densidade:** Metade dos compósitos confeccionados apresentam densidades iguais ou superiores a  $0,80 \text{ g/cm}^3$ , de acordo com Carneiro et al. (2004), chapas de madeira com essa faixa de densidade, são classificadas como chapas de partículas de alta densidade. 33,33% apresentaram densidade inferior a  $0,60 \text{ g/cm}^3$ , sendo classificados então como de

baixa densidade e 16,67% ficaram com densidade entre 0,60 e 0,79 g/cm<sup>3</sup>, sendo denominados de média densidade.

À medida que se acrescenta resíduo no compósito, ocorre uma redução na densidade do compósito e o inverso também é verdadeiro. Essa variação na densidade é devido à variação da quantidade dos componentes que constituem o compósito, sendo que a resina é o componente mais denso e a palha o menos denso, logo, quanto maior o teor de resina e menor o de palha, mais denso será o componente e quanto maior o teor de palha e menor o de resina, menos denso.

**Umidade:** O percentual de umidade tende a reduzir com o acréscimo de fibras nos compósitos. Esse fato ocorre devido à quantidade de água e resina (componentes que contêm mais umidade) ser reduzida conforme aumenta o teor de resíduo, desta forma, quanto mais resíduo, menor a quantidade de água e resina, e conseqüentemente menor é o teor de umidade no compósito. O único dado que fugiu à regra, foi o CP\_F30, que pode ter sido devido a falhas no processo de fabricação do mesmo.

Os valores obtidos do teor de umidade dos compósitos situaram-se entre 10,43% e 12,50%. Esses valores estão em conformidade com os recomendados pela literatura, que são de 8% a 18% de umidade, para aglomerados, e também estão dentro da faixa de umidade encontrados na literatura.

**Inchamento em espessura:** Todos os materiais produzidos estão dentro do recomendado pela norma, inclusive os ensaios de inchamento sob 24 horas de imersão também apresentaram resultados inferiores a 8%, o máximo foi 5,34%. Os valores para inchamento em espessura são crescentes em relação ao tempo, ou seja, quanto maior o tempo de imersão, maior o inchamento em espessura.

Tem-se que os materiais com 30% de palha foram os que apresentaram maior percentual de inchamento em espessura.

Os compósitos com 30% de reforço apresentam um maior inchamento em espessura em relação aos com 10% devido à quantidade de resina neste último ser muito superior, dificultando assim que a água integre o sistema, desta forma, o material absorve menos água e apresenta uma menor alteração em sua espessura.

E quanto aos compósitos com 50%, esses apresentam uma menor “dilatação” devido à sua constituição. Por conterem uma maior quantidade de palha e menor quantidade de resina, há formação de espaços vazios que em contato com a água são preenchidos sem haver a necessidade de expansão do material, além de palha também apresentar propriedade higroscópica.

**Absorção de água:** A partir da análise da capacidade de absorção de água pelo compósito pode-se recomendar a utilização do material em condições de umidade severa ou ambientes mais amenos (FREIRE, et al. 2011).

Os resultados obtidos no ensaio de absorção encontram-se dentro do valor máximo recomendado pela norma, que é de 35%.

A absorção de água pelo corpo de prova apresenta um aumento inversamente proporcional ao percentual da matriz, isto é, a absorção de água é maior quanto menor for o teor de resina no compósito.

A absorção de água nos compósitos, assim como o inchamento em espessura, aumenta em relação ao tempo. Quanto mais tempo permanecer em contato com água, maior a absorção de água e maior o inchamento do material.

Esta propriedade de absorção de água mostra que o material pode ser utilizado em local que tenha contato com umidade, como foi o caso, por exemplo, do CP\_50, que apresentou absorção de água de mais de 45% de água sem desintegrar. Uma desvantagem da absorção de água é em relação à logística, devido ao aumento do peso. Caso seja do interesse de quem for confeccioná-lo, há a possibilidade de reduzir a absorção de água pelo material, com a utilização de pré-tratamento da palha e aplicação de revestimento que funciona como barreira física à penetração de água (FREIRE, et al. 2011).

Um fato interessante a destacar é o fato de o inchamento em espessura não ser proporcional à absorção de água. Isso se deve às diferentes concentrações dos constituintes nos compósitos.

- ✓ **Palha:** é higroscópica, tem capacidade de absorver água, logo, quanto maior o teor de palha, maior a capacidade do compósito em absorver água.
- ✓ **Resina desfavorece a absorção de água:** quanto mais resina, menor a absorção.
- ✓ **Proporção palha/resina:** quanto maior o teor de reforço, menor o teor de resina, e, quanto maior for a proporção palha/resina, maior a formação de espaços vazios e maior a absorção de água pelo compósito.

Porém a proporção palha/resina apesar de favorecer a absorção da água, não apresenta aumento no inchamento em espessura, justamente, por a água estar ocupando esses espaços, o que justifica o inchamento em espessura do compósito com 30% de reforço ser superior ao de 50%, mesmo apresentando uma menor absorção de água.

### CONCLUSÃO

Pode-se afirmar que a mesma pode ser utilizada para a produção de compósitos. Algumas propriedades físicas deste novo material foram avaliadas. Os novos materiais apresentaram ótimos resultados: a unidade e os ensaios de inchamento em espessura de todos os materiais estão dentro do recomendado pela norma e do recomendado pela literatura; apenas um material apresentou valores de absorção de água em não conformidade com os padrões.

Levando em consideração todos os parâmetros avaliados, o material que apresentou melhores propriedades foi CP\_30. Assim, este é o mais interessante para a produção, dentre os que foram produzidos, visto que possui a vantagem de utilizar um maior percentual de reforço, em relação ao CP\_10.

### REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810:** Chapas de madeira aglomerada. Rio de Janeiro, 2006.
- ASSMANN, V. **Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras.** 2009. 119p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- BARROS FILHO, R. M. **Painéis aglomerado à base de bagaço de cana-de-açúcar e resinas uréia formaldeído e melamina formaldeído.** 2009. 116f. Dissertação (Mestrado) - Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 705p.
- FREIRE, C. S. et al. Propriedades físicas de painéis aglomerados comerciais confeccionados com bagaço de cana e madeira. **Revista Floram - Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 2, p. 175 -175, 2011.
- GOMES, G. S.; **Produção de compósitos a partir do resíduo agroenergético de pinhão manso (Jatropha curcas).** 2011. 92f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Tocantins, 2011.
- JESUS, R. C. **Processamento e caracterização de biocompósitos de PHB com fibras naturais de coco sisal acetiladas e não acetiladas.** 2008. 74f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- MORAIS, D. S., NEVES, O. N. E.; DIAS C. G. B. T. **Análise das propriedades mecânicas de compósitos biodegradáveis à base de pectina/eva reforçados com fibra de coco.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de materiais. Foz do Iguaçu, 2006.
- OLIVEIRA, L. M. **Obtenção de materiais compósitos biodegradáveis a partir de amido plastificado, reforçados com torta de pinhão manso.** 2012. 73f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Tocantins. Palmas, Tocantins, 2012.
- SUPERBIA, F. F.; DE PAULA, N. F. **Utilização da palha de cana de açúcar para produção de papel artesanal.** In: IV semana de tecnologia do curso de biocombustíveis da faculdade de tecnologia de Jaboticabal. Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal, v.3, 2011.

## MALTING SLUDGES AS SOIL AMENDMENT

Campaña, D. H.\*<sup>1</sup>; Airasca A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca - GEAQB Grupo de estudio Ambiente Química y Biología – Argentina, \*hcampana@frbb.utn.edu.ar

**ABSTRACT:** Residual sludge that results from the treatment of malt house effluents produced during the malting of barley in malt house (Argentina) was evaluated to determine its fertilising potential and capability for improving soil as a way to reuse or recycle this material. The Cabildo soil (Southwest of Buenos Aires Province), of the typic Argiustoll subgroup had a sandy clay-loam texture and was tested in this field experiments. This soil plots (4 m<sup>2</sup>) were amended with equivalent malting sludges doses of 5, 15, and 25 Mg/ha. When biosolids, like malting sludges, are incorporated as an amendment, many micronutrients are provided. Chemical properties of the soil, particularly the pH, EC (Electrical Conductivity) and Cation Exchange Capacity (CEC), were improved. *Dactylis glomerata* L. were utilised as growing crop (forage) in this field test, productivity (Dry matter) and quality (protein %) gave results following 0,205 kg/m<sup>2</sup> and 11.94 % at control in comparison with 0,4 kg/m<sup>2</sup> and 15.15 % of amended soil. Calcium concentration in grasses was significantly different for control (4651 mg/kg<sup>-1</sup>) in comparison with high sludge dose (8907 mg/kg<sup>-1</sup>), the same trend was found with micronutrients like Copper and Molybdenum. This results from field test indicate that this residual sludge constitutes a suitable amendment for agricultural soils, increasing quality and productivity of *Dactylis glomerata* L and improving several soil properties.

**Keywords:** malting sludge, soil amendment, forage.

### INTRODUCTION

Nutrient depletion is a major form of soil degradation. The sludge from effluent treatment plants in agro-industrial processes is a potential source of organic fertilisers (Roy et al., 2003) that can be used to restore the fertility of agricultural soils with better prospects than even inorganic or conventional fertilisation. When biosolids are incorporated as an amendment, many micronutrients that are not incorporated with conventional (synthetic) fertilisation are provided. This incorporation is an advantage, given that the design of fertiliser dosages at the micro-level would be notably costly. The bioavailability of trace elements, such as micronutrients or toxic elements, is not determined by the total concentrations of the elements in question; rather, it depends directly on the chemical properties of the soil, particularly the pH and cation exchange capacity. The application of biosolids, organic (plant/animal) waste to the soil should be reconsidered as an economic practice, both from the standpoint of operating costs and from the standpoint of the environment, given the facts that matter is recycled and it can effectively compete with chemical fertilisers at lower environmental costs. All of these factors support the pursuit of an effectively sustainable agricultural-livestock production method. The use of organic waste would also be an advantage for countries with relatively low industrialisation that could more easily "close" the cycle of nutrient recycling in contrast to highly industrialised countries. Ideally, sustainable agricultural-livestock production would be stable when organic waste arising from the study area is reused within the same area (Schulz et al., 1997). This stability is possible when the surface areas of agricultural land are large, and the generation of agribusiness and domestic waste is not excessive, as is the Argentina situation. One way to improve or restore long-term soil quality is to intervene in the complex processes of agro-ecosystem biocycles.

Taking into account the limiting soil factors for growing crops in marginal zones of the Argentine Pampas, such as the southwestern regions of the province of Buenos Aires (sub-humid – semi-arid zones), a typical Mollisol soil (Argiudol suborder) was tested with the objective to propose practices, such as amendment with biosolids (organic waste), like malting sludges that would improve the soil quality and increase the sustainable productivity of cereals and fodder to prevent deterioration of the ecosystem. Sludge from waste biomass (activated sludge treatment of malting effluents), mainly organic matter had a chemical composition about 50% cellulose, hemicellulose 20%, 18% of lignin, 6% protein, 5% amino



acids and sugars and other pectin, waxes, pigments, etc..

### MATERIALS AND METHODS

Soil plots were established in Rucalen-Cabildo (Buenos Aires, Province) as soil C (Torres Carbonell et al., 2012). Malting sludges were from a malt house nearby Bahia Blanca- Argentina (Campaña D.H. et al., 2014). 15 plots were laid out square, 4 m<sup>2</sup> each, with ploughing and raking up soil, and, after 8 days, biosolids were applied superficial. 4 trials were conducted with three replicates each, adding doses equivalent to 5, 15 and 25 Mg. per há. Control plots (soil without sludge), also was tested. Once added, sludge was mixed with the topsoil (15 - 20 cm), then raking to prepare the seedbed. Five weeks later (36 days), it was taken the first soil sample from each plot and was seeded, orchard grass (*Dactylis glomerata* L). The seeding rate was 1.25 grams of seed per m<sup>2</sup> each plot (equivalent to the rate typically used forage cropping). Any irrigation was not performed, so that the water intake was only by rainfall during the experimental period. After fourteen weeks, the grass was cutted, immediately was made the second sampling of soil and finally the third sample was collected after completion of the final collection of grass, which was made by hand with scissors cutting leaving a minimum of grass remaining in the plot (less than 2 cm in height). The harvest included , orchard grass and the other species grewed together. The pH, electrical conductivity, , exchange cations and the effective exchange capacity , were measured for soil samples. For vegetables, after performing acid digestion (nitric / perchloric acid) samples were determined total contents of P, Ca, Mg, K, Cu, Zn, Mo atomic emission spectrometer inductively coupled plasma (ICP-AES). To estimate the crude protein, the determination was made on a dry sample of plant total N measured by the Kjeldahl method, multiplied by the factor 6.25, assuming that the average content of N is 16% crude protein. Statistical validation was by analysis of variance (ANOVA) to test significant differences of measured variables, all cases were determined properties by triplicate samples. As an alternative nonparametric analysis of variance (ANOVA) were used: in some cases the Kruskal-Wallis, or the Wilcoxon test.

### RESULTS AND DISCUSSION

Eight months crop growing (forage) using orchardgrass (*Dactylis glomerata* L.) in soil C, sub-humid climatic conditions (Cabildo-Buenos Aires-Argentina) was performed. At the experimental plots were determined soil pH, electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC). For *Dactylis glomerata* L. (Orchard grass), dry matter production, and quality, including protein, Ca, Mg, K, P, Zn, Cu and Mo were measured. The micronutrients evolution and forage production were evaluated, beginning March and ending mid-November. The maximum and minimum average temperatures were similar initial and finally (26°C and 13.2°C in March and 25.8°C and 10.6°C in November). The lowest temperature happened at July, with an average maximum of 11.6 T °C and average minimum of 1.5°C. The rainfall for the period was 469 mm, the distribution was: 132 mm at 1st sampling, 124 mm at second one and 213 mm at final sampling. Intermediate sampling results were not showed (space limitation), pH, electrical conductivity, cation exchange capacity and exchangeable cations are presented in Table 1 . Finally plant production (dry matter), protein and micronutrients contents were determined and showed in Table 2.

The soil pH of plots with biosolids amendment, remained at the upper limit of ideal 7 to 7.5 since in the soils of pH > 7 , 5 the enzymatic activity decreases (Schomberg et al., 1994). The initial EC of soil amended was significantly increased all doses, due to the surface application of sludge , which have increased salt concentration. Anyway was of lesser magnitude than that found by other researchers using different biosolids (dairy) (López Mosquera et al., 2000) or from poultry industry (Punshon et al., 2002) . The final EC was greater with all doses of malting sludge, similar to soil amended with organic residues (Jiménez et al., 2004). The small variation of the Cation Exchange Capacity, of the soil amended with high doses of malting sludge could be due to a decrease in negative charges (organic matter). The final values of the CEC all plots were slightly lower than the initials, coinciding with the results obtained by other researchers in soil amendments with organic wastes (Rivero, 1998).

Dry matter production obtained in this study were slightly higher than those reported by other authors in field trials where biosolids were applied with similar doses (Zebarth et al., 2000). The protein content of harvested grass was not significantly different. As other investigators found, the lack of water can limit the absorption of N by the crop (Cáceres et al., 2005). However, the concentration of N in plants is slightly higher than the range suggested by other researchers (Zebarth et al., 2000). The contents of P, Ca, Mg and K in the harvested plants were similar to those obtained in other species such as ryegrass (*Lolium perenne* subsp. Multiflorum (Lam.) Husn). P concentrations in orchardgrass (*Dactylis glomerata* L.) .The increase in Ca content might be related to prevailing pH in the root zone, but mainly due to the increased availability of this element ( Ca / Mg in the exchange complex greater than 6). Mg which is part of the chlorophyll molecule and is intimately involved in photosynthesis was measured at normal levels. The concentrations founded were at the limit mentioned by some researchers to prevent the development of diseases such as tetanus grass in ruminants. The increase in Cu content, agrees with that shown by other researchers found significantly increases of Cu in stems and leaves of wheat, using sewage sludge as organic amendment (Frost et al., 2000).

### CONCLUSIONS

The soil C slightly alkaline, amended with biosolids (malting sludge) have decreased pH, which is a positive change in quality (at the beginning) and have showed an slow increasing trend throughout the test period because growing of grasses and nitrate absorption of those.

Malting Sludge amendement have increased significativly available P, Zn and Cu.

The nutritional quality of *Dactylis glomerata* L. was significantly increased with the malting sludges amendement (Ca and Cu contents).

Finally this results from field test indicate that this biosolids constitutes a suitable amendment for agricultural soils, increassing quality and productivity of forage.

### REFERENCES

- CAMPAÑA, D.H., URIBE ETCHEVARRIA M., AIRASCA A.O., ANDRADE COUCE M.L. 2014. Physicochemical and Phytotoxic Characterisation of Residual Sludge from the Malting of Barley. *Pollution Effects and Control*. Volume 2 – Issue 2 pg 1-6
- CÁSERES, L, BAST, R., MÉNDEZ, M., CURRIE, H. 2005. Fertilización de trigo em condiciones óptimas de disponibilidad hídrica. *Resumen A039*, UNNE: comunicaciones científicas y tecnológicas. Fac. Agronomía
- FROST, H.L., KETCHUM, L.H., 2000. Trace metal concentration in durum wheat from applicatiopn of sewage sludge and commercial fertilizer. *Adv. Envirom.Res.* 4:347-355
- JIMENEZ, L., LARREA, M., NOGUERA, N., 2004. Efectos del estiércol bovino sobre algunas propiedades químicas de un ultisol degradado en el área de Machiques Colón, estado de Zulia. *Rev. Fac. Agron.*, 21 (4): 236-245, Caracas.
- LOPEZ MOSQUERA , M.E., 2000. Evaluación Del efecto salino en suelo fertilizado con lodos de industria láctea . *Edafología* – Tomo 7 – Universidad Santiago de Compostela – España.
- PUNSHON, T., ADRIANO D.C., WEBER, J.T. 2002 . Restoration of drastically eroded land using coal fly ash and poultry biosolid. *Sci.Total Environ.* 296: 209-225
- RIVERO, C. 1998. Efecto de La incorporación de residuos orgânicos sobre algunas propiedades de um alfisol degradado. *Rev.Venesuelos.* 3 (2): 55-61.
- ROY, R.N., MISRA, R.V., LESSCHEN, J.P., SMALING, E.M. 2003. Assesment of soil nutrient balance. FAO. *Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin* 14
- SCHOMBERG, H.H., FORD, P.B., HARDGROVE, W.L., 1994 . Influence of crop residues on nutrient cycling and soil chemical properties. *Managing Agricultural Residues* . Lewis Pub.
- SCHULZ, R., ROMHELD, V. 1997. Recycling of municipal and industrial organic wastes in agriculture: benefits lilitations and means of improvements. *Plant nutrition for sustainable food production and environment*. Kluwer academic Pub (Japan) 581-586.
- TORRES CARBONELL C.A., MARINISSEN A., LAURIC, A., CAMPAÑA D.H., LOEWY T. 2012. *XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*- Abril 2012 – Mar del Plata – Argentina.

ZEBARTH, B.J., MCDOUGALL, N., NEILSEN, G., NEILSEN D., 2000. Availability of Nitrogen from municipal biosolids for dryland forage grass. *Canadian J. Plant Sci* 80:575-582

**Table 1.** pH EC and CEC of soil amended with malting sludge (0 , 120 and 240 days)\*

Soil properties	Low dose	Medium dose	High dose	Control
Initial pH	7.26a	6.73a	7.12 b	7.59 <sup>a</sup>
Initial EC (mS/cm <sup>-1</sup> )	0.48b	0.47b	1.04b	0.23 a
Initial CEC(cmol(+) <sup>kg</sup> <sup>-1</sup> )	24.58a	25.17a	29.48b	23.65 <sup>a</sup>
Mid pH )	7.78a	7.12a	7.16a	7.90 <sup>a</sup>
Mid EC (mS/cm <sup>-1</sup> )	7.26 a	6.73 a	7.12 b	7.59 <sup>a</sup>
Mid CEC(cmol(+) <sup>kg</sup> <sup>-1</sup> )	19.98a	19.35a	23.3a	17.91 <sup>a</sup>
Final pH	7.58a	6.93 a	7.50a	7.77 <sup>a</sup>
Final EC (mS/cm <sup>-1</sup> )	0.19b	0.21b	0.23b	0.09 <sup>a</sup>
Final CEC(cmol(+) <sup>kg</sup> <sup>-1</sup> )	22.08a	18.10a	23.27a	18.52 <sup>a</sup>

\*Average values of three plots same dose

In each row values followed by the same letter are not significantly different (p>0.05).

**Table 2.** *Dactylis glomerata* L. production (DM -dry matter), protein content (%), macro and micronutrients from soil amended with malting sludge\*

	Low dose	Medium dose	High dose	Control
Grass DM (kg/m <sup>2</sup> )	0.4 a	0.346 a	0.261a	0.205 <sup>a</sup>
Proteins (%)	12.59a	13.58 a	15.15a	11.94 <sup>a</sup>
K (mg/kg <sup>-1</sup> )	26512a	26729a	31080a	27628 <sup>a</sup>
Ca (mg/kg <sup>-1</sup> )	5666b	6601b	8907b	4651 <sup>a</sup>
Mg (mg/kg <sup>-1</sup> )	2018a	2187a	2469a	2461 <sup>a</sup>
P (mg/kg <sup>-1</sup> )	2792a	2767a	2917a	2558 <sup>a</sup>
Zn (mg/kg <sup>-1</sup> )	18.30a	21.47a	21.37a	20.87 <sup>a</sup>
Cu (mg/kg <sup>-1</sup> )	3.07a	3.93b	4.37b	2.87 <sup>a</sup>
Mo (mg/kg <sup>-1</sup> )	2.13b	0.93a	2.33b	0.93 a

\*Average values of three plots same dose

In each row values followed by the same letter are not significantly different (p>0.05).



# ***Produção de Energia a Partir de Resíduos***

## POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ETANOL 2G A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ PRÉ-TRATADA POR AUTO HIDRÓLISE

Cordeiro, P. H. M.<sup>\*1</sup>; Aquino, S. F.<sup>1</sup>; Gurgel, L. V. A.<sup>1</sup>; Baêta, B. E. L.<sup>1</sup>; Lima, D. R. S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG - Brasil, [ph.mcordeiro@gmail.com.br](mailto:ph.mcordeiro@gmail.com.br)

**RESUMO:** A crescente demanda energética e a preocupação com o ambiente têm incentivado a busca por fontes alternativas de energia. Nesse cenário, os resíduos lignocelulósicos vêm ganhando destaque, dentre os quais pode-se destacar o bagaço de cana, casca de arroz e a casca de café. A casca de café bruta usada apresentou 31.46% de celulose, 20.73% de hemicelulose e 27.85% de lignina. A mesma foi submetida a 11 condições de pré-tratamento por auto hidrólise, após isso, foram todas levadas à hidrólise enzimática. A condição 5 apresentou a maior massa de glicose gerada (0,1551 g de glicose/g de casca de café tratada) e o melhor rendimento durante a hidrólise enzimática que foi de 27.90%. O pré-tratamento apresentou a maior temperatura e o maior tempo, o que promoveu uma elevada remoção de hemicelulose (89%). A condição 4, em que o pré-tratamento foi mais brando (150°C; RLS= 3.00; 15 min), os valores de glicose e rendimento obtidos durante a hidrólise enzimática foram os menores. A maior produção de etanol celulósico (6.23 ml /kg de casca bruta) foi observada para condição 7 (200°C; RLS= 3.00; 60 min). Considerando que foram gerados 1.6 bilhões de toneladas de casca de café em 2016, seria possível produzir aproximadamente 10 bilhões de litros de etanol.

**Palavras-chave:** casca de café, auto-hidrólise, hidrólise enzimática, etanol 2G.

## POTENCIAL OF ETHANOL 2G GENERATION FROM COFFEE HUSKS PRETREATED BY AUTOHYDROLYSIS

**ABSTRACT:** The growing energy demand and concern about the environment have strongly encouraged the search for alternative sources of energy. In this scenario, the lignocellulosic residues have been gaining prominence, for examples: sugarcane bagasse, rice husk and coffee husk. Brazil is the highest coffee producer and generated in 2016 an amount of 1.6 billion tons of coffee husks. Coffee husks untreated showed 31.46% of cellulose, 20.73% of hemicellulose and 27.85% of lignin. The coffee husk was submitted to 11 conditions in auto hydrolysis pretreatment, then, they were all taken to the enzymatic hydrolysis. Condition 5 presented the highest mass of glucose generated (0.1551 g of glucose / g of treated coffee husk) and the best yield during the enzymatic hydrolysis was 27.90%. This assay presented the highest temperature and time, which promoted a high removal of hemicellulose (89%). Condition 4, where pretreatment was milder (150°C; RLS= 3.00; 15 min), the glucose and yield values obtained during the enzymatic hydrolysis were the lowest. The highest lignocellulosic ethanol production (6.23 ml / kg of untreated coffee husks) was reached in assay 7 (200°C; RLS= 3.00; 60 min). In 2016, was generated an amount of 1.6 billion of tons of coffee husks, which could produce nearly 10 billion of liter of ethanol.

**Keywords:** coffee husks, auto-hydrolysis, enzymatic hydrolysis, ethanol 2G.

### INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética tem provocado o aumento de pesquisas que objetivam a geração de energias renováveis. A biomassa proveniente de restos de materiais de origem vegetal, denominados lignocelulósicos, obtidos principalmente de atividades agrícolas e agroflorestais, vem sendo amplamente estudada nos últimos anos (Prado, 2006; Diniz, 2008). Nesse contexto, o Brasil ocupa uma posição de destaque uma vez que possui um setor agrícola forte e expressivo economicamente. Destacam-se as plantações de cana-de-açúcar e café as quais corroboram, expressivamente, para o crescimento econômico. O bioetanol é um exemplo de biocombustível produzido com sucesso no Brasil e nos EUA, a partir de cana-de-açúcar e milho, respectivamente (Soccol et al., 2010).

Outra biomassa com potencial de utilização para produção de biocombustíveis de segunda geração (2G) é a casca de café. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento CONAB (2016) a produção estimada para a safra 2016 foi de ~ 52 milhões de sacas beneficiadas (1 saca = 60 kg), destacando as terras mineiras como as de maior plantação. Apesar dos benefícios econômicos oriundos dessa atividade a elevada produção de café possui como inconveniente a geração de resíduos, dentre os quais se destaca a casca de café. Segundo Vale et al., (2007), durante o beneficiamento de duas toneladas de café é gerado uma tonelada do fruto e uma tonelada de resíduo. Assim, somente na safra de 2016 foram geradas aproximadamente 1,6 bilhões de toneladas de casca de café.

Atualmente a casca de café vem sendo utilizada como adubo e alimento para dieta animal, entretanto, além da presença de cafeína e taninos que comprometem a sua aceitação pelos animais (Mazzafera, 2002), essas aplicações só utilizam apenas uma fração dessa casca gerada (Pandey et al., 2000). Em função das suas características como os elevados teores de polissacarídeos, uma destinação mais nobre tal como a produção de biocombustíveis de segunda geração pode ser uma alternativa para valorização desse resíduo.

A produção do etanol 2G produzido a partir da fermentação da glicose proveniente da celulose vem ganhando destaque nos últimos anos. No entanto, o aproveitamento de resíduos lignocelulósicos para produção de biocombustíveis de segunda geração esbarra na recalcitrância dos materiais lignocelulósicos frente à conversão bioquímica e enzimática. Sendo assim, utilizar esses carboidratos para produção de etanol 2G depende de uma etapa prévia de pré-tratamento, tal etapa visa diminuir a recalcitrância da biomassa corroborando para o aumento da acessibilidade das enzimas utilizadas na conversão da celulose em glicose, substrato majoritariamente utilizado pelas leveduras produtoras de etanol (Batalha et al., 2015; Costa et al., 2014). Vários trabalhos vêm explorando o tratamento térmico por auto-hidrólise (AH) como etapa prévia a hidrólise enzimática (Rocha et al., 2012; Karp et al., 2013).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a possibilidade do uso do pré-tratamento por AH da casca de café e sua influência nos valores de rendimento e geração de glicose durante a hidrólise enzimática (HE) do resíduo. Além disso, uma estimativa do potencial de geração de etanol (2G) a partir dos valores obtidos na HE para as diferentes condições de pré-tratamento foram realizadas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de auto-hidrólise (AH) da casca de café foram realizados em reatores tubulares de aço inox 316 L, de 208 mL de volume útil. Tais ensaios foram gerados pelo planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central, conforme pode ser visto na Tabela 1. O aquecimento dos reatores foi realizado em banho termostatizado contendo glicerina como fluido de aquecimento. Após o pré-tratamento, o reator foi imediatamente resfriado num banho de gelo e aberto. A casca de café pós tratamento foi prensada a 9 toneladas em uma prensa hidráulica, gerando uma fração líquida (hidrolisado hemicelulósico) e uma fração sólida.

A fração sólida (FS) de todos os experimentos foi caracterizada em termos de celulose, hemiceluloses, lignina total, cinzas e extrativos de acordo com a norma TAPPI T222 om-02 modificada. Os teores de celulose e hemiceluloses foram determinados utilizando a concentração de carboidratos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) conforme metodologia descrita por Baêta et al. (2016).

Parte das FS foram submetidas à HE. Para os ensaios de HE foram utilizados dois coquetéis enzimáticos comerciais adquiridos da Novozymes®. Os coquetés contêm as soluções enzimáticas  $\alpha$ -celulase (Celulase de *Trichoderma reesei* ATCC 26921) e a  $\beta$ -glicosidase (celobiase de *Aspergillus niger*) e são denominados de Cellic Ctec2 e Cellic Htec2. Os parâmetros utilizados nos ensaios de atividade enzimática foram: Razão líquido-sólido (RLS) 1:10; 1 g de biomassa (base seca), pH do meio reacional 4.8 (tampão citrato 0.05 mol L<sup>-1</sup>), temperatura 50°C e velocidade de agitação 150 rpm..

As amostras dos resíduos lignocelulósicos foram adicionadas juntamente com a solução de enzima e solução tampão em erlenmeyers de 50 mL os quais permaneceram sob agitação por 72 h. Para evitar qualquer tipo de contaminação biológica foi introduzida em cada erlenmeyer uma pequena massa de azida sódica (0.02% m/v). Após as 72 h, as atividades enzimáticas foram encerradas por meio da imersão dos erlenmeyers em banhos de gelo por 30 min. Após a inativação das enzimas, todas as amostras foram centrifugadas (9000 rpm por 15 min) e o teor de glicose foi medido na fração líquida para realização dos cálculos de rendimento da HE. A partir dos rendimentos obtidos foi possível estimar o potencial de produção de etanol 2G considerando para base de cálculo a produção de 0.42 g de bioetanol por g de glicose (Rabelo et al., 2011), densidade do etanol de  $0.789 \text{ g cm}^{-3}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da casca de café bruta resultou em teores de celulose de 31.46%, 20.73% de hemicelulose, 27.85% de lignina ácida insolúvel, 20.41% de extrativos e 4.63% de cinzas. A Figura 1 mostra os valores de grama de glicose por grama de casca tratada e o rendimento da hidrólise enzimática para cada condição experimental.

A massa de glicose (g) e os rendimentos da hidrólise enzimática variaram entre 0.0832– 0.1551 g/ g casca tratada e 13.25% – 27.90%, respectivamente. A condição AH5 (200°C; RLS = 9.01; 60 min) foi a que apresentou maior massa de glicose e maior rendimento na HE. Uma possível explicação para esses resultados é a elevada eficiência de remoção de hemicelulose (89,21%) e a modificação da lignina durante o pré-tratamento. Alguns autores como Baêta et al. (2016) apontam que as variáveis temperaturas e tempo de contato durante a AH possuem efeito positivo nos rendimentos de HE. Apesar da remoção de lignina para esta condição ter sido baixa (10.77%), o pré-tratamento utilizando maior temperatura e tempo pode ter contribuído para a melhor disponibilidade da celulose, aumento da área superficial e diminuição da recalcitrância da casca de café. O baixo valor de remoção de lignina observado para esta condição pode estar associado ao elevado tempo de contato. De acordo com alguns autores como Zhang et al. (2008), os elevados tempos de contato durante o pré-tratamento térmico podem acarretar em uma repolimerização dos fragmentos de lignina solubilizados durante o pré-tratamento na superfície da fibra.

A condição AH4 (150°C; RLS= 3.00; 15 min) foi a que apresentou os menores valores de rendimento e massa de glicose durante a HE. Nessa temperatura praticamente não houve remoção de celulose, e a remoção de lignina e hemicelulose foram de 30.80% e 37.70%, respectivamente. Apesar de ter maior valor de remoção de lignina quando comparado à condição AH5, o fato do pré-tratamento ter sido mais brando, menor temperatura e tempo, afetou menos a estrutura da lignina, o que pode ter dificultado o ataque do coquetel enzimático durante a HE, contribuindo para gerar os menores valores de rendimento e massa de glicose. Ademais, o fato desta condição ter removido menores quantidades de hemicelulose pode ter contribuído para os baixos rendimentos, uma vez que a hemicelulose pode ter impedido a interação das enzimas com a celulose.

A Tabela 1 apresenta a quantidade hipotética de etanol gerada para cada grama de casca bruta processada. A condição de pré-tratamento AH7 (200 °C; RLS = 3.00; 60 min) foi a que apresentou o maior volume de etanol produzido para cada g de casca de café. Esse ensaio também apresentou elevados valores de rendimento e massa de glicose durante a HE, 26.35% e 0.1453 g, respectivamente. As condições de temperatura e tempo foram as mesmas do ensaio AH5, no entanto, durante o pré-tratamento AH7 utilizou-se uma menor quantidade de água, o que aparentemente resultou em uma menor remoção de celulose (12.12%) quando comparado a condição AH5 (26.12%). Além disso, a remoção de hemicelulose para esta condição foi superior (91.62%) a observada pela condição AH5 (89.21%). Tais resultados são interessantes e mostram que menores quantidades de água durante o pré-tratamento podem contribuir para uma remoção mais seletiva da hemicelulose, preservando maiores quantidades de celulose. Tais resultados são interessantes do ponto de vista ambiental, uma vez que menores quantidades de água são requeridas para realização do pré-tratamento.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que as condições de pré-tratamento por auto hidrólise que utilizaram 200°C e 60 min foram as melhores para produção de etanol 2G a partir da casca de café. Sendo que a condição AH 7 que utiliza menor quantidade de água durante o pré-tratamento foi a que apresentou o maior potencial de produção de etanol (6.23 mL /kg de casca bruta).

## REFERÊNCIAS

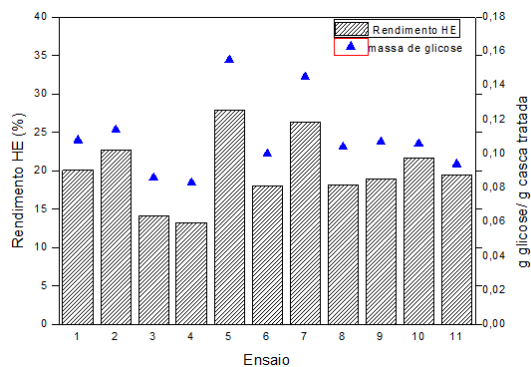
- BAÊTA, B.E.L., LIMA, D.R.S., FILHO, J.G.B., ADARME, O.F.H., GURGEL, L.V.A., DE AQUINO, S.F. Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysates by two-stage anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 436-446, 2016.
- BATALHA, L. A.; HAN, Q.; JAMEEL, H., CHANG, H. M.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Production of fermentable sugars from sugarcane bagasse by enzymatic hydrolysis after autohydrolysis and mechanical refining. **Bioresource Technology**, v. 180, p. 97–105, 2015.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira: Café – v. 1, n. 1 safra 2016 – Brasília, p. 1 – 59. Issn: 2318-7913, janeiro 2016.
- COSTA, A.G.; PINHEIRO, G.C.; PINHEIRO, F.G.C.; DOS SANTOS, A.B.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R. C. The use of thermochemical pretreatment to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chem. Eng. J.**, v. 248, p. 363–372, 2014.
- DINIZ, D. DOS S. **Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas**. 2008. 231 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, V. T.; SOCCOL, C. R. Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: a review. **Braz. Arch. Bio. Technol.**, v. 56, 2013.
- MAZZAFERA, P. Degradation of caffeine by microorganisms and potential use of decaffeinated coffee husk and pulp in animal feeding. **Scientia Agricola**, v. 59, 2002.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 153-162, 2000.
- PORTAL BRASIL. Economia e Emprego. Etanol atingiu produção recorde de 30 bilhões de litros em 2015. < <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/05/etanol-atingiu-producao-recorde-de-30-bilhoes-de-litros-em-2015> > 2016, Acessado em 12/2016.
- PRADO, M. A. C. **Produção de biogás no tratamento de efluentes líquidos de *coffea arabica* L. em um reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café**. 2006. 206 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG.
- RABELO, S.C., CARRERE, H., MACIEL FILHO, R., COSTA, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, 102(17), 7887-95, 2011.
- ROCHA, G. J. M.; MARTÍN, C.; SILVA, V. F. N.; GÓMEZ, E. O.; GONÇALVES, A. R. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 447-452, 2012.
- ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; GONÇALVES, A. R. SILVA, V. F. N.; MARTÍN, C. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical–chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64; p. 52 – 58, 2015.
- SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MEDEIROS, A. B. P.; KARP, S. G.; BUCKERIDGE, M.; RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; BON, E. P. S.; MORAES, L. M. P.; ARAÚJO, J. A.; TORRES, F. A. G. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4820 – 4825, 2010.
- VALE, A., T.; GENTIL, L., V.; GONÇALEZ, J., C.; COSTA, A., F. Caracterização energética e rendimento de carbonização e resíduos de grãos de café (*coffea arabica*, l) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), DUKE. **Revista Cerne**, p. 416-420, 2007.



ZHANG, B., HUANG, H.J., RAMASWAMY, S. Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin. *Appl Biochem Biotechnol*, 147(1-3), 119-31, 2008.

**Tabela 1.** Planejamento Experimental AH e geração potencial de etanol 2G.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão líquido-sólido	Tempo (min)	g casca tratada/ g casca bruta	g glicose/ g casca tratada	mL etanol/ g glicose	mL etanol/ Kg casca bruta
AH1	175	4.51	37.5	0.54	0.108	0.057	3.32
AH2	175	4.51	37.5	0.53	0.114	0.060	3.61
AH3	150	9.01	15.0	0.65	0.086	0.046	2.54
AH4	150	3.00	15.0	0.62	0.083	0.044	2.27
AH5	200	9.01	60.0	0.46	0.155	0.082	5.92
AH6	200	3.00	15.0	0.53	0.100	0.053	2.80
AH7	200	3.00	60.0	0.56	0.145	0.077	6.23
AH8	150	9.01	60.0	0.58	0.104	0.055	3.32
AH9	200	9.01	15.0	0.51	0.107	0.057	3.10
AH10	175	4.51	37.5	0.52	0.106	0.056	3.15
AH11	150	3.00	60.0	0.59	0.094	0.050	2.75



**Figura 1.** Rendimento da HE e massa de glicose gerada para cada ensaio de AH.

## AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CH<sub>4</sub> E H<sub>2</sub> EM REATORES ANAERÓBICOS DE DOIS ESTÁGIOS USANDO HIDROLISADOS OBTIDOS A PARTIR DA AUTO-HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Gabriel, J. B. F.<sup>1</sup>; Lima, D. R. S.<sup>2</sup>; Adarme, O. F. H.<sup>3</sup>; Gurgel, L. V. A.<sup>4</sup>; Aquino, S. F.<sup>5</sup>;  
Baêta, B. E. L.<sup>\*\*6</sup>

<sup>1</sup>Graduando, Química Industrial, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil

<sup>2,3</sup>Doutorando Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil. balenagabriel@hotmail.com

<sup>4,5</sup>Professor do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil

<sup>6\*\*</sup>Professor do departamento de química, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG – Brasil, bruno.baeta@globocom

**RESUMO:** O estudo realizado visou a otimização da recuperação energética pela produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) através da digestão anaeróbica do hidrolisado hemicelulósico (HH). O HH foi obtido pelo pré-tratamento por auto-hidrólise (AH) do bagaço de cana-de-açúcar desenvolvido através de um planejamento experimental do tipo Doehlert com o auxílio da ferramenta estatística de desejabilidade. A digestão anaeróbica do HH foi realizada em escala de bancada em duplo estágio, ou seja, separando as fases acidogênica e metanogênica. Nessa configuração a fase acidogênica funcionou como uma etapa de hidrólise dos oligômeros e de remoção dos compostos considerados tóxicos aos micro-organismos, tais como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e furfuraldeído (FF). Essa separação permitiu a utilização de condições experimentais (DC) de pré-tratamento mais extremas, tal como a DC4 (temperatura = 182,9°C e tempo = 40,71 min). Essa condição severa resultou em uma maior extração da fração hemicelulósica (74%) do bagaço de cana-de-açúcar, que consequentemente favoreceu o balanço energético do pré-tratamento proposto. O hidrolisado da condição DC4 ao ser submetido à digestão anaeróbica (DA) produziu 0,3 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> kgTOC<sup>-1</sup> e 1,5 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>.kgCOT<sup>-1</sup>. A energia estimada pela combustão de ambos os gases (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) acumulado durante a digestão anaeróbica em duplo estágio do hidrolisado hemicelulósico gerado pela DC4 (maior produção) foi capaz de produzir 3,15 MJ de energia por kg de bagaço (em base seca). Os resultados energéticos demonstram ser viável a utilização do duplo estágio na digestão anaeróbica do bagaço de cana para produção de biogás (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, digestão anaeróbica duplo estágio biogás.

### EVALUATION OF HYDROGEN AND METHANE PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE HEMICELLULOSE HYDROLYSATES BY TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS

**ABSTRACT:** This study aimed at optimizing the net energy recovery from hydrogen and methane production through anaerobic digestion of the hemicellulose hydrolysate (HH) obtained by desirable conditions (DC) of autohydrolysis pretreatment (AH) of sugarcane bagasse (SB). Anaerobic digestion was carried out in a two-stage (acidogenic-methanogenic) batch system where the acidogenic phase worked as a hydrolysis and biodetoxification step. This allowed the utilization of more severe AH pretreatment conditions, i.e. T = 178.6°C and T = 55 min (DC3) and T = 182.9°C and t = 40.71 min (DC4). Such severe conditions resulted in higher extraction of hemicelluloses from SB (DC1 = 68.07%, DC2 = 48.99%, DC3 = 77.40% and DC4 = 73.90%), which consequently improved the net energy balance of the proposed process. the estimated energy from the combustion of both biogases (H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) accumulated during the two-stage anaerobic digestion of HH generated by DC4 condition was capable of producing a net energy of 3.15 MJ.kgSB<sup>-1</sup> dry weight.

**Keywords:** sugarcane bagasse, double stages anaerobic digestion.

## INTRODUÇÃO

Uma das matérias primas renováveis abundante que pode ser utilizada para a produção de bioenergia é a biomassa lignocelulósica. Essa biomassa é fonte de açúcares tais como a celulose e a hemicelulose as quais podem ser utilizadas como substrato na produção de diferentes tipos de biocombustíveis (líquidos e gasosos).

Como exemplo, o bagaço cana-de-açúcar é uma fonte promissora pertencente a esse grupo, que por sua vez é um subproduto largamente produzido pela agroindústria brasileira na produção de etanol (1G e 2G) e açúcar, tornando indispensável seu aproveitamento na produção de energia. Entretanto, para um maior aproveitamento do bagaço, esse deve ser submetido a uma etapa de pré-tratamento a qual visa disponibilizar a fração de carboidratos presentes (açúcares C5 e C6).

Portanto, utilizou-se nesse trabalho o pré-tratamento por auto-hidrólise (AH), uma vez que esse possui baixo custo (dispensando o uso de ácidos ou bases para a reação) e simplicidade operacional quando comparado com outros pré-tratamentos. Entretanto, a fração líquida (HH) obtida desse pré-tratamento possui compostos tóxicos como o 5-HMF, FF, aromáticos e fragmentos solúveis de lignina. A presença desses compostos pode inibir as atividades das arqueas metanogênicas responsável pela etapa final da biometanização dos açúcares na digestão anaeróbia.

Nesse viés, o objetivo principal do presente trabalho foi submeter o bagaço a um tratamento por AH e aplicar seu HH na DA, separando as duas principais fases (acidogênica seguida de metanogênica). Na fase acidogênica visou condicionar o HH para a fase metanogênica uma vez que a acidogênica favoreceu a hidrólise dos oligômeros e biodetoxificação do hidrolisado, além de produzir H<sub>2</sub>. Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo avaliar o quão eficiente é a separação dos dois estágios, observando como principais respostas o potencial de produção de hidrogênio (BHP) seguido de metano (BMP) bem como a sua cinética de produção.

## MATERIAL E MÉTODOS

Todos os bagaços (bruto e pré-tratado) foram minuciosamente caracterizado. Para tanto a concentração dos açúcares (celulose, glicose, xilose e arabinose), produtos de degradação dos açúcares (5-HMF e FF) e ácidos (fórmico e acético) foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC – (Shimadzu<sup>®</sup> detector de índice de refração modelo RID-6A, coluna Aminex HPX 87H Bio-Rad<sup>®</sup> a 55°C e fase móvel de 5mmolL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de acordo com o método estabelecido pelo NREL (NREL LAP-002). Os coeficientes utilizados para a conversão dos açúcares, seus produtos de degradação e ácidos orgânicos em celulose e hemiceluloses foram os descritos por Gurgel *et al.* (2014).

Todos os ensaios do pré-tratamento AH foram realizados em reator tubular feito de aço inoxidável 316 L com uma capacidade volumétrica de 195 cm<sup>3</sup> carregado com 30 g de bagaço (base seca). As condições experimentais de AH utilizadas neste estudo foram as mesmas previamente descritas e otimizadas por Baeta *et al.* (2016), no qual foram estudadas as influências das variáveis tempo, temperatura e razão sólido líquido (RSL). Após cada ensaio o reator foi imerso em banho de gelo (0°C) e, em sequência, o bagaço pré-tratado foi submetido à 9t em prensa hidráulica (SOLAB<sup>®</sup>, modelo SL-10). Os hidrolisados hemicelulósicos (HH) obtidos após essa etapa, de todas as condições experimentais, foram utilizados como substrato para a produção de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Os ensaios de degradação anaeróbia (DA) foram realizados em triplicata e em batelada (frascos ambar de 275 mL utilizando 150 mL de volume útil), sendo monitorada a fase acidogênica e a metanogênica (separação dos dois estágios). Todos esses ensaios (acidogênicos e metanogênicos) foram mantidos a 35,1 ± 0.3 °C e 200 rpm em *shaker* de agitação. O inóculo anaeróbio utilizado para os testes de DA foi coletado de um digestor anaeróbio mesofílico de escala piloto alimentado de esgoto bruto instalado no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento

(CePTS) UFMG/Copasa (Estação de Tratamento de Águas Arrudas, Belo Horizonte, MG, Brasil) e foram misturados com estrume bovino na proporção de 1: 1 (m/m).

Nesses ensaios os HH (15 mL) foram, primeiramente, submetidos à fase acidogênica ( $\text{pH}_i = 5,5$ ), a qual foi monitorada a produção de  $\text{H}_2$  até a sua estabilização (BHP). Nessa etapa a relação alimento/micro-organismo (A/M) utilizada foi de  $1,8 \text{ g COT.gSSV}^{-1}$ .

Em seguida, a fração líquida dessa etapa foi separada (centrifugação 3600 rpm por 15 min) e adicionada ao inóculo metanogênico (monitoramento da produção de metano - BMP). Esses ensaios também foram realizados em triplicata, mantendo um valor de  $\text{pH}_i$  neutro e A/M igual a  $0,4 \text{ g COT.gSSV}^{-1}$ . Ressalta-se que o inóculo acidogênicos (utilizado na produção de  $\text{H}_2$ ) foi previamente submetido a um tratamento térmico ( $90^\circ\text{C}$  por 10 min) visando a eliminação das arqueas metanogênicas, selecionando as bactérias produtoras de hidrogênio.

Ao final dos testes metanogênicos, as amostras foram coletadas para determinar a concentração de COT e ácidos graxos voláteis (AGV). Todas as produções de biogás (BHP e BMP) foram expressas em condições normalizadas ( $0^\circ\text{C}$  e 1 atm) recomendadas pela IUPAC. Todas as condições experimentais foram avaliadas por meio de balanço energético e modelos cinéticos (Gompertz modificado e primeira ordem), estabelecendo os parâmetros cinéticos de produção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do bagaço bruto (BB) foi de 44% de celulose, 24% de hemiceluloses, 26% de lignina, 2% de extrativos e 1,5% de cinzas (inorgânicos). Baeta *et al.* (2016) otimizou - por meio de planejamento experimental - o pré-tratamento AH do BB para a produção de metano via DA. Após essa otimização foi realizada uma função de desejabilidade (*Software Statistic*<sup>®</sup> Inc.) na qual foi determinar uma composição de hidrolisado responsável por conduzir à maior produção de metano. Dessa forma, foram geradas 4 condições experimentais (DC1; DC2; DC3 e DC4)

A quantidade de açúcares fermentáveis solúveis (C5-C6) libertados no HH após a AH na condição DC1 (1,1 g) foi mais elevada quando comparada com a DC2 (0,6 g), DC3 (0,9 g) e com a DC4 (0,9 g). No entanto, a DC1 também apresentou maiores quantidades de furanos (0,3 g) e lignina solúvel (2,0 g) - compostos considerados tóxicos para micro-organismos anaeróbios. Foi também observada uma maior eficiência de remoção de lignina para DC1 (26,2%) quando comparada com outras condições, como a DC2 (6,3%), DC3 (19,1%) e DC4 (18,6%). Estes resultados confirmam que quantidades maiores de lignina solúvel estão presentes no HH da condição DC1. Uma hipótese para explicar esse comportamento é o efeito combinado das variáveis temperatura ( $185,0^\circ\text{C}$ ) e tempo (55 min) para DC1. A combinação dessas variáveis em DC1 resultou em maior fator de severidade (4,25) quando comparado às condições DC2 (3,9), DC3 (4,1) e DC4 (4,1).

O pré-tratamento na condição DC2 ( $178,6^\circ\text{C}$ , 43,6 min e  $0,24 \text{ g/mL}$ ) produziu uma HH que conduziu à maior capacidade de produção de hidrogênio ( $\text{BHP} = 0,3 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \text{ kgTOC}^{-1}$ ) com a maior taxa de produção ( $0,12 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{kg COT}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ). Uma hipótese para explicar o maior desempenho da condição de DC2 é associada às menores quantidades de furanos e lignina solúvel contidos no HH dessa condição ( $0,15 \text{ g/L}$ ) quando comparado com as outras (DC1, DC3 e DC4  $> 1,0 \text{ g/L}$ ). Portanto, esses resultados demonstram que a presença de lignina solúvel no HH compromete negativamente a cinética de produção de hidrogênio pelos micro-organismos acidogênicos. Assim, condições com maiores razões açúcares C5-C6 e compostos tóxicos são consideradas as melhores para produção de  $\text{H}_2$ .

Após 20 dias os ensaios de BHP foram finalizados e o hidrolisado foi submetido aos testes de BMP e através das análises cinéticas dos dados experimentais foi possível perceber a produção de metano seguindo um modelo de primeira ordem, demonstrando ausência da fase *lag* proporcionada por esse hidrolisado. Ressalta-se que ao aplicar, diretamente, o HH da condição DC2 para a produção de metano (único estágio) Baêta *et al.*, 2016 reportou de 7 a 11 dias de fase lag para a condição DC2 nos ensaios de BMP, indicando elevado grau de toxicidade no HH dos ensaios de HH.

Uma possível explicação para as diferenças observadas na fase lag pode estar relacionada ao fato de que o reator acidogênico (1ª etapa) foi utilizado no presente estudo como um passo de biodetoxificação do HH. A hipótese levantada é que os micro-organismos acidogênicos foram capazes de hidrolisar xiloligômeros em xilose, convertendo assim os açúcares em ácidos, bem como diminuindo a concentração de compostos considerados tóxicos (HMF e FF) para micro-organismos metanogênicos.

O aumento da produção de metano no sistema de dois estágios pode ser observado comparando-se os valores de produção de metano do sistema de dois estágios com os valores obtidos em um sistema de estágio único, conforme relatado por Baeta *et al.* (2016). Para todos os HH estudados, a adição de um estágio acidogênico aumentou a atividade metanogênica e aumentou os valores de BMP até quatro vezes (DC1 = 35%, DC2 = 16%, DC3 = 216% e DC4 = 334%), alcançando valores de produção acumulada de metano, respectivamente, de 1; 1,8; 1,5; 1,5 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>.kgCOT<sup>-1</sup>. Além disso, a taxa específica de produção de metano também foi melhorada (até 14 x) para todos os HH incubados em dois estágios, alcançando até 89% de remoção de COT (DC4). A condição DC4 exibiu o melhor balanço energético para os sistemas duplo estágio (3,2 MJ kg<sub>bagaço</sub>)

### CONCLUSÃO

Este estudo demonstra o potencial de produção de hidrogênio e metano por meio de uma digestão anaeróbica (AD) em dois estágios, gerada pelo pré-tratamento de auto-hidrólise (AH) do bagaço de cana-de-açúcar. O estágio acidogênico do reator atuou na hidrólise e na biodetoxificação do HH, melhorando os parâmetros cinéticos e também aumentando a produção de metano na etapa metanogênica. Portanto, a produção de hidrogênio a partir de hidrolisados de auto-hidrólise de bagaço de cana é promissora, especialmente quando acoplada à produção de metano. Além disso, a adoção dos dois estágios permitiu o uso de condições mais severas do pré-tratamento por AH, proporcionando extrações mais eficientes da fração hemicelulósica do bagaço. Dessa forma, esses dois estágios contribuíram para com um balanço energético positivo para uma possível integração entre uma planta de etanol 1G e 2G.

### REFERÊNCIAS

- ARREOLA-VARGAS, J., FLORES-LARIOS, A., GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, V., CORONA-GONZÁLEZ, R.I., MÉNDEZ-ACOSTA, H.O. 2016. Single and two-stage anaerobic digestion for hydrogen and methane production from acid and enzymatic hydrolysates of Agave tequilana bagasse. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(2), 897-904.
- BAETA, B.E., LIMA, D.R., ADARME, O.F., GURGEL, L.V., AQUINO, S.F. 2016. Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolysates in a biorefinery concept. *Bioresour Technol*, 200, 137-46.
- BOLADO-RODRIGUEZ, S., TOQUERO, C., MARTIN-JUAREZ, J., TRAVAINI, R., GARCIA-ENCINA, P.A. 2016. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. *Bioresour Technol*, 201, 182-90.

## AVALIAÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA NA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS

Horta, E. F.\*<sup>1</sup>; Bortolucci, A. P.\*<sup>2</sup>; Castro, M. C. A. A.\*<sup>3</sup>; Maintinguer, S. I.\*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestranda do Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente, UNESP Rio Claro, SP- Brasil

<sup>2</sup>Engenheira Ambiental, UNESP Rio Claro, SP - Brasil

<sup>3</sup>Professor Departamento da Geologia Aplicada, UNESP Rio Claro, SP - Brasil

<sup>4</sup>Professora Laboratório Central do Instituto de Pesquisas em Bioenergia - IPBEN, UNESP Reitoria, SP - Brasil  
elisafhort@gmail.com

**RESUMO:** A degradação da matéria orgânica gera o biogás, que tem como principais componentes o metano (CH<sub>4</sub>) e o gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Este biogás pode ser considerado um potencial biocombustível, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos sólidos na geração de energia. O objetivo deste projeto foi analisar a produção de biogás em reatores operados em batelada, utilizando resíduo da indústria de inseticida, água residuária da indústria de citrus e o meio de cultivo PYG. Os reatores foram mantidos a 37°C, pH inicial 7,0 e sem agitação durante sete dias, em duplicata e com duas tensões elétricas (natural e zero). O consumo de glicose e DQO foi acima de 99% para todos os casos. O resíduo da indústria de inseticida foi o que obteve maior geração de metano (0,0012 nmol/l), enquanto o meio PYG obteve a menor geração (0,0000776 nmol/l). Não houve diferença considerável entre a tensão elétrica natural da zero, indicando que a tensão natural encontrada no meio é muito baixa ou próxima a zero. Para concluir se a tensão elétrica interfere ou não no processo de degradação anaeróbia são necessários novos experimentos testando novos valores de tensão elétrica.

**Palavras-chave:** degradação anaeróbia, tensão elétrica, resíduo de inseticida, água residuária de citroindústria.

## EVALUATION OF ELECTRIC VOLTAGE IN ANAEROBIC WASTE DEGRADATION

**ABSTRACT:** The degradation of organic matter generates biogas, which has as main components methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). This biogas can be considered a potential biofuel, contributing to the reuse of solid waste in the generation of energy. The objective of this project was to analyze the biogas production in batch operated reactors, using insecticide industry waste, citrus industry wastewater and PYG culture medium. The reactors were maintained at 37°C, initial pH 7.0 and without agitation for 7 days, in duplicate and with two electrical voltages (natural and zero). The consumption of glucose and COD was above 99% for all cases. The residue of the insecticide industry was the one that obtained the highest generation of methane (0.0012 nmol/l), while the PYG medium obtained the lowest generation (0.0000776 nmol/l). There was no significant difference between the natural electrical voltage of zero, indicating that the natural voltage found in the medium is very low or close to zero. In order to conclude whether or not the electrical stress interferes with the anaerobic degradation process, new experiments are necessary, testing new values of electric voltage.

**Keywords:** anaerobic degradation, electric voltage, insecticide residue, wastewater from citrus industry.

## INTRODUÇÃO

A degradação da matéria orgânica gera o biogás, que tem como principais componentes o metano (CH<sub>4</sub>) e o gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Este biogás pode ser considerado um potencial biocombustível, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos sólidos na geração de energia.

Segundo Baird (2002), os pesticidas químicos bloqueiam algum dos processos metabólicos vitais para os organismos, ou seja, são tóxicos. Os inseticidas são um dos tipos mais utilizados de pesticida. Os pesticidas sintéticos geram um problema para a saúde

humana em virtude da ingestão de alimentos contaminados com esses produtos químicos e para o meio ambiente, devido ao uso excessivo nas lavouras acarretando na contaminação do solo e da água.

O principal problema de poluição das águas é a presença de matéria orgânica nos corpos d'água, reduzindo a oferta de oxigênio dissolvido. Esta matéria orgânica pode ser oriunda de proteínas, carboidratos e gorduras, como pode ser também composta por uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas entre outros (SPERLING, 2005).

A água residual (efluente) da indústria de citrus deve passar por tratamento antes de ser disposta em corpos hídricos, obedecendo as normas da CONAMA 357/05, porém ao invés de gerar custos para tratamento e disposição, a água residual pode se tornar fonte de biogás através de processo anaeróbio.

A tensão elétrica é aplicada como forma de oxidação direta (eletroquímica) e indireta (química) de produtos como o corante vermelho, por exemplo, que pode ser degradado em 92,64% para uma tensão de 3,5V e chegar a quase 100% para uma tensão de 5V (SALES & VILLAR, 2014).

Dessa forma, este projeto visa a geração de biogás a partir da degradação de resíduo da indústria de inseticida e da água residuária da indústria de citrus, avaliando a influência da tensão elétrica no processo anaeróbio.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

Os reatores anaeróbios do tipo batelada foram montados nas seguintes configurações: quadruplicatas alimentadas com 30 ml de resíduo de inseticida com 2g/l de extrato de levedura, de água residual da indústria de citrus com 2g/l de extrato de levedura e de meio de cultivo PYG (2g/l de glicose, 2g/l de extrato de levedura, 1g/l de extrato de carne, 1g/l peptona); 30 ml de inóculo, sendo utilizado lodo granular de reatores UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) tratando resíduos de avicultura, totalizando um volume de 50 ml (frasco de antibiótico de 100 ml). Estes reatores foram divididos em dois grupos, um com tensão elétrica natural e outro com a tensão elétrica zero (obtida com o aterramento dos reatores). Para medir a tensão elétrica as tampas foram furadas e dois fios de solda foram transpassados por ela, de forma manter contato com o interior do reator e o meio externo. Para a tensão elétrica natural os fios são passados pela tampa e ficam sem contato um com o outro, enquanto para a tensão elétrica zero um dos fios deve ser ligado a um sistema de aterramento enquanto o outro fica próximo, mas também sem contato direto. O *headspace* foi preenchido com N<sub>2</sub> (99,99%) para garantir as condições de anaerobiose; os reatores foram mantidos em repouso, a 37°C, pH inicial 7,0, durante sete dias. Conforme fluxograma demonstrado na Figura 1 a seguir.

As análises do consumo de glicose e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), foram feitas conforme Dubois et al. (1956) e APHA (2005), respectivamente. O biogás foi medido com aparelho de medição de gases LandGEM, que informa a porcentagem dos gases, enquanto a tensão elétrica foi medida com aparelho multímetro.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Tanto a DQO como a glicose foram consumidos em mais de 99% para todos os casos, conforme Tabela 1 a seguir. A DQO inicial era em média 13g/l enquanto a glicose era de 1,4g/l. A geração de biogás (Tabela 1) apresenta os valores em nmol/l, o resíduo da indústria de inseticida foi o que obteve maior geração de metano (0,0012 nmol/l), enquanto o meio PYG obteve a menor geração (0,0000776 nmol/l). Não houve diferença considerável entre a tensão elétrica natural da zero, indicando que a tensão natural encontra no meio é muito baixa ou próxima a zero. Para concluir se a tensão elétrica interfere ou não no processo de degradação anaeróbia são necessário novos experimentos testando novos valores de tensão elétrica, com o auxílio de pilhas e baterias.

## CONCLUSÃO

O processo anaeróbio foi eficiente na redução da DQO e da glicose dos resíduos, chegando a 99% em ambos os casos para todos os resíduos testados. O resíduo de inseticida foi o que mais gerou metano, enquanto o meio de cultivo PYG foi o que menos gerou. Não houve diferença significativa entre as tensões elétricas estudadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio na forma de bolsa de mestrado, a PROPe pelo auxílio na forma de bolsa de iniciação científica, e ao Instituto de Pesquisa em Bioenergia, Unesp pelo suporte oferecido.

## REFERÊNCIAS

- APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association. 21th ed. American Water Works Association, Water Environment Federation; 2005 [Centennial Edition].
- BAIRD, C. Química Ambiental. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
- CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente-. Resolução nº 357. de 17 de março de 2005 Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.2005
- DUBOIS, M.; et al. Calorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 1956; p. 350- 356.
- SALES, E. M.; VILLAR, E. O. O estudo da degradação eletroquímica do corante vermelho ácido presente em efluentes têxteis. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**. 20ª edição. Florianópolis - SC. 2014
- SPERLING, M. von. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; Companhia de Saneamento do Paraná; Belo Horizonte: 2005. 3ed, 452p. – (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; V.1)

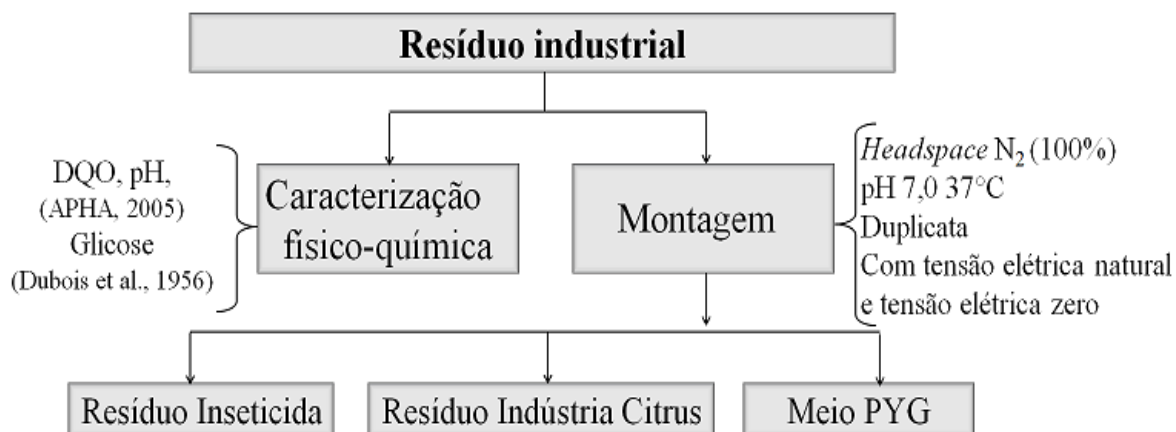


Figura 1. Fluxograma da metodologia adotada.



**Tabela 1.** Consumo de DQO e glicose e geração de metano para os resíduos puros e diluídos.

Resíduo	Tensão elétrica	Consumo DQO(%)	Consumo Glicose(%)	Metano(nmol/l)
Água Residual 1	Natural	99,9902087	99,97845381	0,000220976
Água Residual 2	Natural	99,98548648	99,97859562	0,000141951
Água Residual 1	Zero	99,98989147	99,97819548	0,000206341
Água Residual 2	Zero	99,98552534	99,97864306	0,00024878
Inseticida 1	Natural	99,98773085	99,97999601	0,000983415
Inseticida 2	Natural	99,98339882	99,9798622	0,001164878
Inseticida 1	Zero	99,98061573	99,97997804	0,00120878
Inseticida 2	Zero	99,9847198	99,97970642	0,00119561
PYG 1	Natural	99,97949861	99,97882675	8,78049E-05
PYG 2	Natural	99,9826438	99,97870413	7,7561E-05
PYG 1	Zero	99,98758704	99,97903222	0,000105366
PYG 2	Zero	99,98633283	99,97913072	9,80488E-05

## PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA MISTURA DO LODO GERADO EM INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA E DO GLICEROL BRUTO PROVENIENTE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL

Barbosa, D. P.<sup>1</sup>; Oliveira, S. B.<sup>2</sup>; Cunha, K. C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pesquisador da Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, GO – Brasil, dannspb@gmail.com.br

<sup>2</sup>Pesquisador do Instituto Federal de Goiás, Goiânia, GO – Brasil, dr\_botelho@yahoo.com.br

**RESUMO:** As energias renováveis, como a gerada a partir do biogás, têm ganho espaço em consequência da busca por fontes energéticas menos poluidoras e que diminuam a dependência dos combustíveis fósseis. Ao mesmo tempo, o biodiesel tem se tornado um combustível atraente, uma vez que foi entendida a renovabilidade da sua natureza. Porém, de sua fabricação é gerado um importante subproduto, o glicerol, que na sua maioria não é reaproveitado, significando um alto custo na sua destinação final. Sendo assim, torna-se necessário encontrar usos alternativos para o glicerol residual, glicerol bruto, a fim de manter a sustentabilidade econômica e ambiental de sua produção. Desta maneira, o efeito da adição do glicerol em codigestão com o lodo gerado em uma indústria alimentícia foi testado no desempenho de reatores anaeróbicos em batelada. O objetivo deste estudo foi avaliar a utilização do glicerol bruto como co-substrato, visando a produção de biogás a partir da digestão anaeróbica destes com inóculo selecionado, sob condições mesofílicas. Logo, buscou-se a produção de biogás utilizando como substratos, as misturas de glicerol bruto com o lodo gerado na estação de tratamento de efluentes de indústria alimentícia, na proporção de 4%. Pela adição de 4%, a produção de biometano foi prejudicada devido a uma sobrecarga orgânica, queda de pH e inibição das arqueas metanogênicas.

**Palavras-chave:** biometano, glicerina, bioenergia.

## PRODUCTION OF BIOGAS FROM THE MIXTURE OF SLUDGE GENERATED IN FOOD INDUSTRY AND CRUDE GLYCEROL PROVIDING MANUFACTURE OF BIODIESEL

**ABSTRACT:** Renewable energies, such as that generated from biogas, have gained space as a result of the search for less polluting energy sources and less dependence on fossil fuels. At the same time, biodiesel has become an attractive fuel since it was understood the renewability of its nature. However, its production is generated from an important byproduct, glycerol, which is mostly not reused, meaning a high cost in its final destination. Therefore, it is necessary to find alternative uses for residual glycerol, crude glycerol, in order to maintain the economic and environmental sustainability of its production. In this way, the effect of the addition of glycerol in codigestion with the sludge generated in a food industry was tested in the performance of batch anaerobic reactors. The aim of this study was to evaluate the use of crude glycerol as a co-substrate to produce biogas from anaerobic digestion with selected inoculum under mesophilic conditions. Therefore, the biogas production was used using as substrates the crude glycerol mixtures with the sludge generated in the food industry effluent treatment plant, in the proportion of 4%. By the addition of 4%, the production of biomethane was impaired due to organic overload, pH drop and inhibition of methanogenic archaea.

**Keywords:** biometane, glicerine, bioenergy.

### INTRODUÇÃO

As intensas atividades industriais e agroindustriais brasileiras geram grandes quantidades de resíduos – 97,7 e 290,8 mil ton ao ano, respectivamente, segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2011). No setor agrícola, cerca de 822 milhões de toneladas ao ano de resíduos orgânicos do processamento de frutas e vegetais são gerados no mundo. O lançamento desses resíduos em corpos hídricos, sem tratamento prévio, pode proporcionar grande decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido e modificações na comunidade biológica, em função do seu forte caráter ácido ou básico, e da grande concentração de sólidos orgânicos em suspensão. Outras consequências, seriam o acúmulo de resíduos sólidos orgânicos em aterros sanitários, a geração de líquidos percolados e gases causadores

do efeito estufa, em virtude da elevada concentração de matéria orgânica e umidade, oriunda desse tipo de resíduo.

Segundo dados fornecidos pelos colaboradores da agroindústria em estudo, o volume diário de efluente líquido produzido, considerando período de entressafra do tomate (janeiro a maio/2015 e novembro a dezembro/2015), é de aproximadamente 6.610 m<sup>3</sup>. Destes, são gerados cerca de dez toneladas de lodo por dia, sendo totalmente descartado em aterro sanitário municipal.

A digestão anaeróbia tem despertado grande interesse nos últimos anos, por ser uma alternativa tecnológica eficiente para o tratamento destes efluentes líquidos advindos do processamento de alimentos, das águas residuárias, dos restos de frutas e vegetais, assim como para a estabilização do lodo (APPLES et al., 2011; WANG et al., 2008). Comumente a digestão anaeróbia ocorre mediante baixas aplicações de carga orgânica volumétrica, sugerindo que esta pode ser aumentada pela codigestão com outros substratos biodegradáveis (BOLZONELLA et al., 2006). Neste contexto, surge a importância de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias, que visem o aproveitamento destes resíduos orgânicos para obtenção de biogás.

Os melhores resultados na produção de metano no processo de biodigestão tem sido alcançado quando é realizada a codigestão de dois ou mais substratos que apresentem características complementares, proporcionando teor de sólidos e carga orgânica adequada, além da presença de micronutrientes essenciais.

Tendo em vista, substituir o uso do óleo diesel, o Brasil vem incorporando o biodiesel na matriz energética pelo Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (ProBiodiesel). Em contrapartida, para cada quilo de Biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto da reação de transesterificação (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Sendo assim, é necessário encontrar usos alternativos para o glicerol bruto, a fim de manter a sustentabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel.

Este trabalho teve como objetivo investigar a eficiência da adição do glicerol bruto, em codigestão com o lodo da indústria alimentícia, empregando processo de digestão anaeróbia, na produção de biogás. A empresa produtora dos resíduos sob estudo, está situada na cidade de Nerópolis-GO.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O lodo foi coletado no flutador da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria de alimentos, seguindo os procedimentos padrão de coleta e amostragem da Diretriz Alemã VDI 4630. Derivado do processamento de alimentos, este foi proveniente do processamento de tomate (60%), milho e ervilha (38%) e gorduras (2%). As bactérias anaeróbias (inóculo) também foram coletadas na ETE, as quais são específicas para o processo de tratamento via reator de fluxo ascendente (UASB). O glicerol bruto (subproduto da produção de biodiesel) utilizado como co-substrato neste estudo foi adquirido junto a uma empresa de biodiesel em Goiás.

As análises de caracterização para as amostras e para o inóculo, foram realizadas seguindo as Metodologias do Standard Methods Wastewater Analysis e do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos, da Instrução Normativa (IN) n° 28, de 27 de julho de 2007.

Primeiramente buscou-se conhecer a fração biodegradável do substrato, através da determinação do seu teor de umidade (teor de matéria seca). Para isso, todas as amostras foram secas a 105°C em estufa, até que atingissem peso constante. Para a determinação da fração de componentes orgânicos na matéria seca, foi feita a calcinação destas amostras secas, a 550°C, por 3 horas. Deste procedimento foi possível calcular a MS (matéria seca), MSO (matéria seca orgânica) e MSI (matéria seca inorgânica) das amostras.

Os contaminantes inorgânicos (Pb, Cr e Ni) e os micronutrientes (Zn, Fe, Ca, Mg, Se, Mn e Co) foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA) mediante a abertura ácida sob aquecimento das amostras.

Para análise de fósforo, as amostras passaram por um processo de extração ácida e reação com fosfato diácido, estanho e molibdênio. As amostras foram então analisadas em um Espectrofotômetro UV/VIS, Modelo (Perkinelmer Coleman 295), 2015. O carbono foi oxidado com ácido crômico e sulfúrico e transformado em dióxido de carbono. A solução resul-

tante foi analisada em um Espectrofotômetro, Modelo Perkinelmer Coleman 295. O Nitrogênio foi analisado pelo método de Kjeldahl após uma extração com ácido sulfúrico.

O ensaio para quantificação dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) foi feito por meio da titulação da amostra com ácido sulfúrico de acordo com a metodologia proposta por DROSG (2013).

O processo de digestão anaeróbia foi realizado em batelada, e para tanto utilizou-se o Sistema de Teste de Potencial Automático de Metano – AMPTS II. Este sistema consiste de uma incubadora em banho-maria, com controle automático de temperatura, com 400 mL de volume útil de reator. O biogás produzido em cada reator passa por um sistema de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em uma solução de hidróxido de sódio 2M, deixando passar somente gás metano para a unidade de monitoramento de biometano. O sistema é controlado por um software, que permite a visualização dos dados de volume acumulado de biometano e de vazão em tempo real. As amostras foram testadas em triplicata.

A fim de investigar a eficiência do glicerol bruto em co-digestão com o lodo, visando incremento na produção de biogás, foi preparada uma mistura com 4 % de glicerol bruto adicionados na massa de lodo. Os testes de produção de metano duraram 28 dias. Também foi testado o lodo sem adição de glicerol bruto e a celulose microcristalina como substrato de referência nas mesmas condições de inoculação. O inóculo e os tratamentos analisados foram pesados em uma proporção de 2:1, respectivamente, com base na massa seca orgânica de cada um.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 têm-se os parâmetros físico-químicos do inóculo, lodo e o substrato com 4% de glicerol bruto. Os teores de Matéria Seca (MS) referem-se ao sólido total presente nos substratos, quer seja de origem orgânica ou inorgânica, e é um indicador da massa total a ser tratada. Analisando-se os dados da Tabelas 1, observa-se que ao adicionar o glicerol bruto (GB), o valor de MS e MSO se tornam maiores em função do incremento da carga de matéria orgânica biodegradável.

Para que a produção de biometano transcorra adequadamente, a relação C/N deve estar na faixa de 10 a 30 (ROHSTOFFE, 2010). Pelos resultados obtidos, constatou-se que, para o substrato com 4% de glicerol, a razão C/N está com os resultados acima do adequado. A proporção do fósforo, assim como a de Carbono e Nitrogênio, deve ser em torno de 600:15:5, considerando a relação C:N:P (WEILAND, 2003). De acordo com os resultados, nota-se que a adição do GB aumentou a quantidade de Fósforo, proporcionalmente, sendo essa observação justificada pela presença de Fósforo na composição do GB. Os valores encontrados para o Fósforo no substrato com 4% de glicerol estão bem próximos ao descrito por Weiland (2003). Com relação aos micronutrientes analisados, todos estão dentro da amplitude de variação aceitável para a digestão anaeróbia (BISCHOFBERGER et al., 2005).

O potencial de produção de metano do substrato com 4% de glicerol foi comparado com a da celulose cristalina e o inóculo. Durante os 28 dias em que o substrato com 4% de glicerol foi analisado no AMPTSII, este apresentou o pior resultado de produção de biometano, valor negativo abatido a produção do inóculo sem adição de substrato, quando comparado com o controle, lodo da indústria de alimentos (BMP = 183,3 NmL/g de MSO). Este resultado é devido à sobrecarga de matéria orgânica nos reatores, fato que comprova a inibição da conversão em biometano. A adição de 4% de GB elevou a concentração de MSO no substrato, refletindo no aumento da carga orgânica do meio reacional, e este respondeu com um aumento imediato na produção de metano nos primeiros dias do experimento, ocorrendo em seguida uma diminuição repentina, que se manteve até o final do experimento. Desta forma o volume acumulado de metano pelo inóculo foi maior que o produzido pelo tratamento com 4% de GB.

A eficiência do processo pode ser avaliada pela taxa de degradação da matéria orgânica inicial, ou seja, da quantidade de matéria orgânica que foi convertida em biogás pelo processo. Para isso a análise de MS e MSO foi realizada no substrato com 4% de GB, após o experimento no AMPTS II. Os percentuais de degradação da matéria orgânica para o controle (inóculo) foi de 40% e para o substrato com 4% de glicerol de 31%. Neste caso, a redução da matéria orgânica foi baixa no substrato com 4% de GB devido a quantidade de matéria orgânico adicional do GB ter favorecido a uma maior proliferação das arqueas aci-

dogênicas que fazem parte do consórcio de bactérias da digestão anaeróbia para de biometano. Um desempenho melhor deve ser obtido com uma quantidade menor de GB.

No final de 28 dias, a quantidade de ácidos orgânicos voláteis no substrato com 4% de GB foi relativamente elevada quando comparado ao controle, 1631 e 338 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A produção de uma grande quantidade de ácidos orgânicos voláteis pode levar à diminuição do pH do meio reacional. Os microrganismos não-metanogênicos responsáveis pelas etapas de hidrólise e a acidogênese podem se adaptar a um pH baixo e à presença desses compostos, porém os microrganismos metanogênicos (produtores de metano) podem ter sua atividade inibida.

### CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a adição de 4% de GB ao lodo resultante do tratamento de efluentes da indústria alimentícia não resultou em um incremento da produção de biometano. Este resultado está relacionado com a sobrecarga de matéria orgânica devido ao glicerol bruto adicionado no reator, resultando em um aumento da quantidade de ácidos orgânicos voláteis que inibem a atividade metanogênica e leva a uma produção nula de biogás em relação à produção do biogás do inóculo sem adição de substrato.

### AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás - FAPEG.

### REFERÊNCIAS

- APPLES, L.; LAUWERS, J.; DEGREVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K., ET AL. Anaerobic digestion in global bio-energy production: 71 potential and research challenges. *Renew Sust Energy*, V. 15, P. 4295–4301, 2011.
- BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; Rosenwinkel, k. h.; seyfried, c.f.; bohnke, b. anaerobtechnik. verlag springer: Berlin Heidelberg. S. 65-84, 2005.
- BOLZONELLA, D.; BATTISTONI, P.; SUSINI, C.; CECCHI, F. Anaerobic codigestion of waste activated sludge and ofmsw: the experience of viareggio and treviso plants (italy). *Water Sci Technol*, V. 53, P. 203–211, 2006.
- DROSG, B., AL SAEDI, T., BRAUN, R., AND BOCHMANN, G. Analysis and characterisation of biogas feedstocks. in: the biogas handbook: science, production and applications, wellinger, a., murphy, j.d. and baxter, d. (eds), woodhead publishing limited, cambridge, UK, 2013.
- MMA. BIODIESEL: Atos Normativos, Autorizações de produtores e o endereço eletrônico para o boletim mensal do biodiesel emitido pela anp. disponível em: <http://www.anp.gov.br> > biocombustíveis > biodiesel > boletim mensal do biodiesel, 2015.
- ROHSTOFFE, F. N. Guia prático do biogás. ministério da nutrição, agricultura e defesa do consumidor da Alemanha. 5ª edição. gulzow, 2010.
- YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *current opinion in biotechnology*, V. 18, P. 213-219, 2007.
- WANG, H., BROWN, S.L., MAGESAN, G.N., SLADE, A.H., QUINTERN, M., CLINTON, P.W., PAYN, T.W. Technological options for the management of biosolids. *environmental science and pollution research*, 15(4), 308-317, 2008.
- WEILAND, P. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109: 263-264, 2003.

**Tabela 1.** Caracterização do Lodo, Inóculo e substrato com 4% de glicerol utilizados.

Parâmetros	Lodo	Inóculo	Subst. 4% m/m GB
MS (%)	12,69	8,14	15,20
MSO (%)	6,84	7,15	10,77
pH	4,50	6,80	6,10
Nitrogênio Total (g. Kg <sup>-1</sup> )	40,80	0,62	45,00
Nitrogênio Amoniacal (%)	0,50	< L.Q	1,00
Carbono Orgânico (%)	37,00	0,70	45,00
Fósforo Total (g. Kg <sup>-1</sup> )	4,80	2,45	6,50
Ferro (mg. Kg <sup>-1</sup> )	7.300,00	0,13	5.440,00
Cobre Total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	44,00	< L.Q	37,00
Zinco (mg.g <sup>-1</sup> )	0,11	0,53	0,20
Magnésio (g. Kg <sup>-1</sup> )	0,6	< L.Q	0,42
Manganês Total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	127,00	< L.Q	106,00
Cobalto (mg.Kg <sup>-1</sup> )	1,00	< L.Q	1,25
Níquel Total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	1,20	< L.Q	0,80
Selênio Total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Cromo Total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	0,80	< L.Q	0,95

Legenda: L.Q: Limite de Quantificação Analítica

## TOLERÂNCIA DO *Clostridium beijerinckii* Br21 ao BUTANOL

Passos, V. F.<sup>\*1</sup>; Marques, T. S.<sup>1</sup>; Fonseca, B. C.<sup>1</sup>; Reginatto, V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto, SP – Brasil, passos.viniciuss@gmail.com

**RESUMO:** Na fermentação Acetona, Butanol, Etanol (ABE) microrganismos do gênero *Clostridium* são capazes de converter carboidratos em compostos de grande interesse, como biocombustíveis. Porém, existem alguns desafios para a produção de butanol a serem superados, como a toxicidade do solvente à cultura produtora. Neste trabalho foi verificado o crescimento da cepa de *Clostridium beijerinckii* Br21 utilizando glicose como fonte de carbono e diferentes concentrações de butanol. Os ensaios de fermentação ocorreram em frascos de 500 mL contendo 200 mL de meio de cultura CGM, adicionado de 4, 8 e 16 g L<sup>-1</sup> de butanol. Os frascos foram incubados a 35°C por 134 horas e amostras periódicas foram retiradas para avaliar o crescimento celular pela leitura da absorbância a 600 nm. Os resultados mostraram a capacidade da cepa em produzir ácido butírico, precursor do butanol. A concentração de 16 g L<sup>-1</sup> de butanol foi capaz de inibir completamente o crescimento do microrganismo.

**Palavras-chave:** biocombustíveis, fermentação ABE, glicose, toxicidade.

## TOLERANCE OF *Clostridium beijerinckii* Br21 TO BUTANOL

**ABSTRACT:** In the Acetone, Butanol and Ethanol fermentation (ABE) microorganisms of the genus *Clostridium* are able to convert carbohydrates into compounds of great interest, like biofuels. However, there are some challenges for the production of butanol to be overcome, such as the toxicity of the solvent to the producing crop. In this work, the growth of the *Clostridium beijerinckii* Br21 strain was verified using glucose as carbon source and different concentrations of butanol. The fermentation assays were carried out in 500 mL flasks containing 200 mL of CGM culture medium, with 4, 8 and 16 g L<sup>-1</sup> of butanol. The flasks were incubated at 35°C for 134 hours and periodic samples were taken to evaluate cell growth by reading the absorbance at 600 nm. The results showed the ability of the strain to produce butyric acid, precursor of butanol. The 16 g L<sup>-1</sup> concentration of butanol was able to completely inhibit the growth of the microorganism.

**Keywords:** biofuels, ABE fermentation, glucose, toxicity.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse por energias renováveis que diminuam o uso dos combustíveis fósseis para atenuar os impactos que eles causam ao meio ambiente (WU et al., 2016). Dentro desse contexto, a produção de biocombustíveis aparece para diversificar a matriz energética atual, como uma alternativa aos combustíveis derivados de petróleo, gás natural e carvão mineral.

A busca pela ampliação da matriz energética, como descrito anteriormente, tem levado pesquisadores a revisitar alguns processos conhecidos já há bastante tempo para a obtenção de biocombustíveis. A estes bioprocessos são aplicadas técnicas e métodos bastante atuais, no intuito de torná-los economicamente competitivos. Este é o caso da fermentação Acetona-Butanol-Etanol, também conhecida como fermentação ABE, realizada por cepas de *Clostridium* (EZEJI; BLASCHEK, 2008; LÜTKE-EVERSLOH; BAHL, 2011). O crescimento do *Clostridium* envolve duas fases distintas, a fase acidogênica, que compreende a formação dos ácidos acético e butírico, e outra conhecida como solventogênica, a qual envolve a síntese de solventes como acetona, butanol e etanol (KARIMI et al., 2015). Na acidogênese, ocorre o crescimento celular exponencial (fase log) com a produção de gases (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e dos ácidos orgânicos, especialmente os ácidos acéticos e butírico, com consequente queda do pH do cultivo. Ao final da fase log e início da fase estacionária, em uma etapa de pré-

esporulação do microrganismo, a solvetogênese se inicia. Nesta fase, os ácidos acético e butírico são reassimilados pela célula para a formação dos solventes.

A via fermentativa para a produção de butanol apresenta alguns obstáculos a serem superados, tais como (a) alto custo de substratos; (b) formação de subprodutos não desejados; (c) degeneração da cultura do *Clostridium*; (d) contaminação por fago; (e) baixo rendimento; (f) toxicidade dos solventes produzidos à cultura; e (g) recuperação do solvente produzido. Com relação à tolerância do microrganismo ao butanol estudos vêm sendo realizados a fim de conhecer essa toxicidade e revertê-la através de mutações (DÜRRE, 2011).

Desse modo, o objetivo desse trabalho é avaliar o crescimento da cepa de *C. beijerinckii* Br21 na presença de diferentes concentrações de butanol.

## MATERIAL E MÉTODOS

A cepa do *C. beijerinckii* Br21 foi isolada em nosso laboratório a partir de uma cultura mista de microrganismos coletada de um sistema de tratamento de vinhaça (FONSECA; GUARAZZONI; REGINATTO, 2016). Nos ensaios de fermentação em batelada, o pré-inóculo foi preparado e inoculado em frascos tipo penicilina de 50 mL, contendo 14 mL de meio RCM líquido com 30 g L<sup>-1</sup> de glicose. Nesses frascos foi borbulhado gás argônio, lacrados e incubados a 35°C por 20 horas. Os inóculos dos ensaios de fermentação foram preparados a partir deste pré-inóculo, e inoculados com uma densidade ótica (DO) a 600 nm de 0,1.

Os ensaios de fermentação foram conduzidos em biorreatores contendo 200 mL de meio de cultura CGM (*Clostridial Growth Medium*), adicionado de glicose (30 g L<sup>-1</sup>), 14 mL de inóculo e gás argônio. A duração do ensaio foi de 134 horas a 35°C e com agitação de 190 rpm.

Para estabelecer a tolerância da cepa ao butanol, a cinética de crescimento ocorreu na presença de 4, 8 e 16 g L<sup>-1</sup> de butanol no meio de cultura. Foi feito o controle, ou seja, um ensaio sem o butanol. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Para o acompanhamento da concentração celular, foi realizada a leitura da densidade ótica (DO) a 600 nm do cultivo em um espectrofotômetro (BEL Engineering – UV-M51). O monitoramento da concentração dos principais produtos formados pela cepa foi realizado por meio de análises em cromatógrafo em fase gasosa (CG) (Agilent 7980A), equipado com detector de ionização por chama (FID) e amostrador automático GC Sampler 80 (Agilent). A técnica *headspace* de preparo e introdução de amostra foi utilizada, onde os frascos foram incubados a 85°C por 10 minutos com agitação de 500 rpm. Foi empregada uma coluna Carbowax de (20 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Detector e injetor foram mantidos a 300°C e 220°C, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os resultados do crescimento celular durante o ensaio de fermentação em diferentes concentrações de butanol no meio de cultura. O gráfico mostra um perfil do crescimento do microrganismo, onde foi diminuído conforme a concentração de butanol foi aumentada. A concentração de 16 g L<sup>-1</sup> do solvente no meio foi a que inibiu completamente o crescimento do microrganismo, pois o butanol exerce efeitos negativos na membrana e nas proteínas ligadas à membrana, tais como a inibição do transporte de nutrientes, absorção de glicose e atividade da ATPase ligada à membrana (DÜRRE, 2011; PEABODY; KAO, 2016).

A Figura 2 mostra a variação do pH do cultivo durante as 134 horas de fermentação. O pH inicial foi ajustado para 6,5 ± 0,1 e, através do gráfico, é possível observar que o pH do cultivo decresceu de acordo com o seu maior crescimento celular, ou seja, quanto mais o microrganismo cresceu, maior foi a queda do pH. As amostras dos ensaios coletadas no início, no meio (final da fase logarítmica) e ao final da fermentação do controle (sem adição de butanol) foram analisadas por cromatografia a gás. Através desses resultados observamos a capacidade do microrganismo em produzir ácido butírico, que é um precursor do butanol (Figura 3).

A Tabela 1 compara a tolerância de diferentes cepas de *Clostridium*, encontradas na literatura, com a cepa de nosso estudo. Dentre os dados apresentados, podemos destacar a

maior tolerância do *C. beijerinckii* Br21 (16 g L<sup>-1</sup>) com a de 12 g L<sup>-1</sup> do *C. beijerinckii* NCIMB8052, o qual é considerado padrão.

### CONCLUSÃO

Este trabalho verificou a elevada tolerância da cepa *Clostridium beijerinckii* Br21, isolada pelo grupo de pesquisa, ao butanol. Além disso, foi verificada a sua capacidade em produzir o precursor do butanol, o ácido butírico, em elevadas concentrações. Estas características o classificam como um potencial microrganismo para a produção desse solvente.

### REFERÊNCIAS

- DÜRRE, P. Fermentative production of butanol - the academic perspective. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, n. 3, p. 331–336, 2011.
- EZEJI, T.; BLASCHEK, H. P. Fermentation of dried distillers' grains and solubles (DDGS) hydrolysates to solvents and value-added products by solventogenic clostridia. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 12, p. 5232–5242, 2008.
- FONSECA, B.; GUARAZZONI, M.-E.; REGINATTO, V. Fermentative production of H<sub>2</sub> from different concentrations of galactose by the new isolate *Clostridium beijerinckii* Br21. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21109–21120, 2016.
- ISAR, J.; RANGASWAMY, V. Improved n-butanol production by solvent tolerant *Clostridium beijerinckii*. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 9–15, 2012.
- KARIMI, K.; TABATABAEI, M.; HORVÁTH, I. S.; KUMAR, R. Recent trends in acetone, butanol, and ethanol (ABE) production. **Biofuel Research Journal**, v. 8, p. 301–308, 2015.
- KONG, X.; HE, A.; ZHAO, J.; WU, H.; MA, J.; WEI, C.; JIN, W.; JIANG, M. Efficient acetone-butanol-ethanol (ABE) production by a butanol-tolerant mutant of *Clostridium beijerinckii* in a fermentation – pervaporation coupled process. **Biochemical Engineering Journal**, v. 105, p. 90–96, 2016.
- LI, H.; OFOSU, F.; LI, K.; GU, Q.; WANG, Q.; YU, X. Acetone, butanol, and ethanol production from gelatinized cassava flour by a new isolates with high butanol tolerance. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 276–282, 2014.
- LIU, X.-B.; GU, Q.-Y.; YU, X.-B.; LUO, W. Enhancement of butanol tolerance and butanol yield in *Clostridium acetobutylicum* mutant NT642 obtained by nitrogen ion beam implantation. **The Journal of Microbiology**, v. 50, n. 6, p. 1024–1028, 2012.
- LÜTKE-EVERSLOH, T.; BAHL, H. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum*: Recent advances to improve butanol production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, n. 5, p. 634–647, 2011.
- PEABODY, G. L.; KAO, K. . Recent progress in bio-butanol tolerance in microbial systems with an emphasis on *Clostridium*. **FEMS Microbiology Letters**, v. 363, n. 5, 2016.
- SOUCAILLE, P.; JOLIFF, G.; IZARD, A.; GOMA, G. Butanol tolerance and autobacteriocin production by *Clostridium acetobutylicum*. **Current Microbiology**, v. 14, p. 295–299, 1987.
- WU, Y.; XUE, C.; CHEN, L.; YUAN, W.; BAI, F. Synergistic effect of calcium and zinc on glucose/xylose utilization and butanol tolerance of *Clostridium acetobutylicum*. **FEMS Microbiology Letters**, v. 363, n. 5, 2016.

**Tabela 1.** Comparação da tolerância ao butanol por diferentes espécies de *Clostridium*

<i>Clostridium</i>	Faixa de concentração estudada (g L <sup>-1</sup> )	Tolerância ao butanol (g L <sup>-1</sup> )	Referência
<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 824	8-16	13	SOUCAILLE et al., 1987
<i>C. acetobutylicum</i> D64	8-24	20	LIU et al., 2012
<i>C. acetobutylicum</i> NT641	8-24	>24	LIU et al., 2012
<i>C. acetobutylicum</i> NT643	8-24	24	LIU et al., 2012
<i>C. acetobutylicum</i> PW12	5-20	20	LI et al., 2014
<i>C. beijerinckii</i> NCIMB 8052	4-12	>12	KONG et al., 2016
<i>C. beijerinckii</i> BT14	4-12	>12	KONG et al., 2016
<i>C. beijerinckii</i> ATCC 10132	18-25	25	ISAR; RANGASWAMY, 2012
<i>C. beijerinckii</i> Br21	8-16	16	Este trabalho



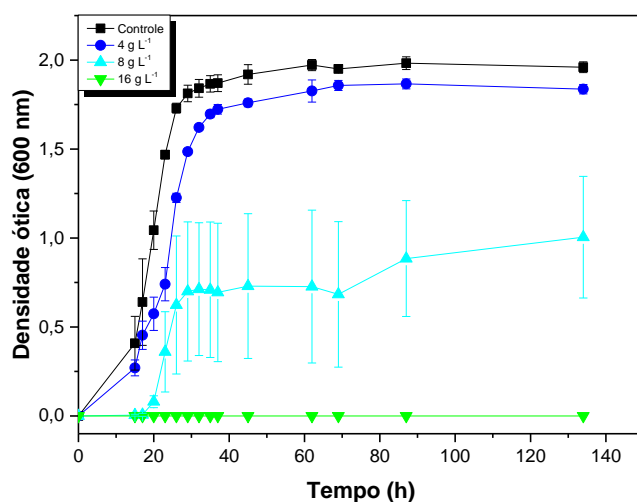


Figura 1. Crescimento celular do *C. beijerinckii* Br21 sob diferentes concentrações de butanol.

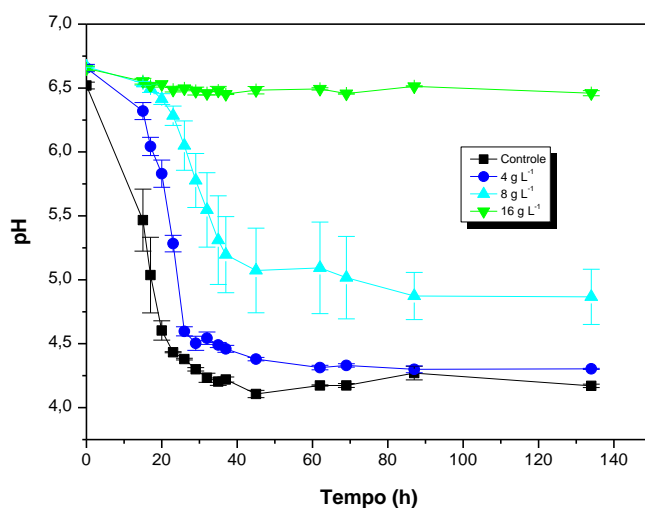


Figura 2. Variação do pH durante a fermentação.

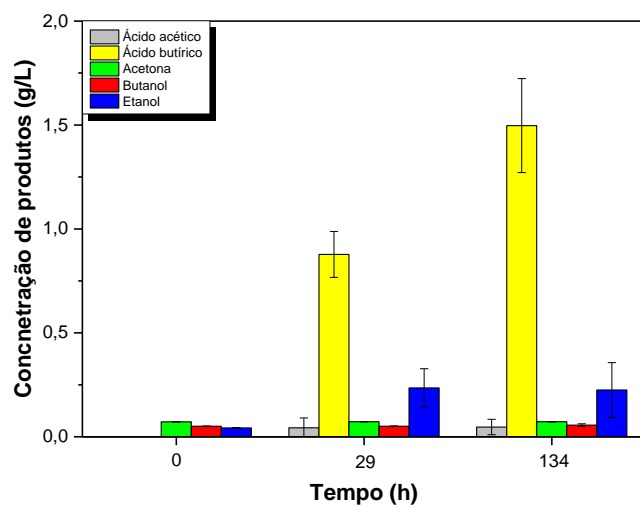


Figura 3. Metabólitos produzidos pelo *C. beijerinckii* Br21 no ensaio controle.

## CRESCIMENTO E PRODUÇÃO DE METABÓLITOS PELO *Clostridium beijerinckii* Br21 CULTIVADO EM DIFERENTES MEIOS DE CULTURA

Passos, V. F.<sup>\*1</sup>; Marques, T. S.<sup>1</sup>; Fonseca, B. C.<sup>1</sup>; Monedeiro, F. F. S. S.<sup>1</sup>; De Martinis, B. S.<sup>1</sup>; Reginatto, V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto, SP – Brasil, passos.viniciuss@gmail.com

**RESUMO:** Algumas espécies do gênero *Clostridium* são capazes de realizar a fermentação Acetona, Butanol e Etanol (ABE), convertendo carboidratos nestes biocombustíveis de interesse industrial. Neste trabalho foi utilizada uma cepa de *Clostridium beijerinckii* Br21 e glicose como fonte de carbono. A fermentação ocorreu em biorreatores com capacidade de 500 mL contendo 200 mL de diferentes meios de cultura (CGM, P2, AnS, TYA e RCM). Os biorreatores foram incubados a 35°C por 100 horas e amostras periódicas foram retiradas para avaliar o crescimento, o consumo de substrato e a produção dos metabólitos do microrganismo. Os resultados mostraram que a composição do meio CGM favoreceu a maior concentração celular ( $X_{máx}$ ) e também a maior velocidade específica de crescimento ( $\mu_x$ ). Com relação aos produtos formados, o etanol foi o biocombustível detectado na maior concentração. Os meios TYA e P2 foram os que promoveram maiores rendimentos de ABE, 1,09 e 0,42 mg ABE mg<sup>-1</sup> glicose, os quais devem essencialmente à concentração de etanol.

**Palavras-chave:** biocombustíveis, fermentação ABE, glicose, *Clostridium beijerinckii*.

## GROWTH AND PRODUCTION OF METABOLITES BY *Clostridium beijerinckii* Br21 GROWN IN DIFFERENT CULTURE MEDIA

**ABSTRACT:** Some species of the genus *Clostridium* are able to ferment carbohydrates through Acetone, Butanol and Ethanol fermentation (ABE), which are biofuels of industrial interest. Here, the *Clostridium beijerinckii* Br21 was used to ferment glucose as carbon source. The fermentation assays occurred in 500 mL bioreactors containing 200 mL of culture media with different composition (CGM, P2, AnS, TYA and RCM). Bioreactors were incubated at 35°C for 100 hours and periodic samples were taken to evaluate the growth, substrate consumption and metabolites production. The highest cell concentration ( $X_{max}$ ) and specific growth rate ( $\mu_x$ ) was favored by the CGM medium. Among the products formed, ethanol was the biofuel detected in the highest concentration. The TYA and P2 media promoted the highest yields of ABE, 1.09 and 0.42 mg ABE mg<sup>-1</sup> of consumed glucose, which are mainly due to the ethanol concentration.

**Keywords:** biofuels, ABE fermentation, glucose, *Clostridium beijerinckii*.

## INTRODUÇÃO

Atualmente são frequentemente debatidas questões sobre o esgotamento dos combustíveis fósseis e sobre os impactos que eles causam ao meio ambiente.

Dentro desse contexto, os biocombustíveis aparecem como uma alternativa aos combustíveis fósseis, pois são combustíveis obtidos a partir de materiais de origem vegetal e representam a possibilidade de geração de energia a partir de resíduos agroindustriais, tal como o bagaço de cana (VÄISÄNEN et al., 2016), espiga de milho (ZHANG et al., 2012), palha arroz (CHEN; CHEN; LIN, 2013). Os biocombustíveis podem ser obtidos por processos químicos e/ou físicos, tais como o biodiesel, o biometanol e a biomassa, ou por processos como o bioetanol, o biometano, o biohidrogênio e, mais recentemente, o biobutanol (PETROBRÁS, 2007).

A busca pela ampliação da matriz energética tem levado pesquisadores a revisitar alguns processos conhecidos já há bastante tempo para a obtenção de biocombustíveis. Este é o caso da fermentação Acetona-Butanol-Etanol, também conhecida como fermentação ABE, realizada por cepas de *Clostridium* (LÜTKE-EVERSLOH; BAHL, 2011). O cresci-

mento do *Clostridium* envolve duas fases distintas, a fase acidogênica, que compreende a formação dos ácidos acético e butírico, e outra conhecida como solvetogênica, a qual envolve a síntese de solventes como acetona, butanol e etanol (KARIMI et al., 2015). Na acidogênese, ocorre o crescimento celular exponencial (fase log) com a produção de gases ( $H_2$  e  $CO_2$ ) e dos ácidos orgânicos, especialmente os ácidos acéticos e butírico, com consequente queda do pH do cultivo. Ao final da fase log e início da fase estacionária, em uma etapa de pré-esporulação do microrganismo, a solvetogênese se inicia. Nesta fase, os ácidos acético e butírico são reassimilados pela célula para a formação dos solventes.

O objetivo desse trabalho é avaliar o crescimento do *C. beijerinckii* Br21, bem como dos metabólitos gerados nas suas distintas fases de crescimento, quando cultivado em diferentes composições de meios de cultura.

## MATERIAL E MÉTODOS

A cepa do *C. beijerinckii* Br21 foi isolada em nosso laboratório a partir de uma cultura mista de microrganismos coletada de um sistema de tratamento de vinhaça (FONSECA; GUARAZZONI; REGINATTO, 2016). Nos ensaios de fermentação em batelada, o pré-inóculo foi preparado e inoculado em frascos tipo penicilina de 50 mL, contendo 14 mL de meio RCM líquido com  $30\text{ g L}^{-1}$  de glicose. Nesses frascos foi borbulhado gás argônio, lacrados e incubados a  $35^\circ\text{C}$  por 20 horas. Os inóculos foram preparados a partir deste pré-inóculo, e inoculados com uma densidade ótica (DO) a  $600\text{ nm}$  de 0,1.

Os ensaios foram conduzidos em biorreatores contendo 200 mL de meio de cultura, adicionado de glicose ( $30\text{ g L}^{-1}$ ), 14 mL de inóculo e gás argônio. A duração do ensaio foi de 100 horas a  $35^\circ\text{C}$  e com agitação de 190 rpm. Foram usados cinco meios de cultura de diferentes composições (RCM, TYA, AnS, P2 e CGM – Tabela 1), para avaliar o crescimento celular da cepa e os produtos formados durante a fermentação (WIESENBERN et al., 1988; AL-SHORGANI et al., 2016).

Para o acompanhamento da concentração celular, foi realizada a leitura da DO do cultivo em um espectrofotômetro (BEL Engineering – UV-M51), a qual foi correlacionada com a massa celular seca, em  $\text{mg L}^{-1}$ . O consumo de glicose foi analisado por um kit enzimático-colorimétrico (Labtest) de glicose oxidase (GOX) e quantificado por espectrofotômetro.

A partir das curvas de crescimento do microrganismo nos diferentes meios de cultivo foram calculadas algumas variáveis cinéticas, tais como o tempo de fase lag, a concentração celular máxima ( $X_{\text{máx}}$ ), a velocidade máxima específica de crescimento ( $\mu_x$ ) e os fatores de conversão de substrato em célula ( $Y_{x/s}$ ) e substrato em produto ( $Y_{p/s}$ ), de acordo com as Equações 1, 2 e 3.

$$\mu_x = \frac{1}{x} \frac{dX}{dt} \text{ (Equação 1)} \quad Y_{x/s} = \frac{X-X_0}{S_0-S} \text{ (Equação 2)} \quad Y_{p/s} = \frac{P-P_0}{S_0-S} \text{ (Equação 3)}$$

O monitoramento da concentração dos principais produtos formados pela cepa foi realizado por meio de análises em cromatógrafo em fase gasosa (CG) (Agilent 7980A), equipado com detector de ionização por chama (FID) e amostrador automático GC Sampler 80 (Agilent). A técnica *headspace* de preparo e introdução de amostra foi utilizada, onde os frascos foram incubados a  $85^\circ\text{C}$  por 10 minutos com agitação de 500 rpm. Foi empregada uma coluna Carbowax de ( $20\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Detector e injetor foram mantidos a  $300^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ , respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os resultados do crescimento celular e variação do pH durante o ensaio de fermentação em diferentes meios de cultura. Como pode ser observado, o meio CGM foi o meio que promoveu a maior concentração celular, seguido do ANS e RCM.

Comparando-se as composições dos meios de cultivo apresentadas na Tabela 1, parece que a presença da L-asparagina influenciou positivamente o crescimento do microrganismo no meio CGM. Além disso, concentrações mais altas de extrato de levedura, presentes no meio CGM e ANS, auxiliam no desenvolvimento do *C. beijerinckii* Br21.

As amostras dos ensaios coletadas no início, no meio (final da fase logarítmica) e ao final das fermentações, utilizando diferentes meios de cultura foram analisadas por cromato-

grafia a gás. Em todos os meios foi observado a capacidade do microrganismo em produzir etanol. Através desses resultados observamos que o tempo de fermentação, de 100 horas, parece não ter sido suficiente para a formação do butanol, haja vista a maior concentração do precursor desse biocombustível, o ácido butírico, nos meios RCM, ANS e CGM. Nestes mesmos meios foi observado o maior crescimento celular (Figura 1).

Na Tabela 2 estão relacionadas as variáveis cinéticas dos ensaios de fermentação conduzidos com os diferentes meios de cultivo. Nesta tabela pode-se observar que a fase lag foi semelhante em todos os meios estudados, variando de 11 a 15 horas. As velocidades específicas máximas de crescimento ( $\mu_x$ ) apresentaram valores próximos que variaram entre 0,12 e 0,16  $\text{h}^{-1}$  para os meios RCM, ANS, TYA e P2. Entretanto, a velocidade específica máxima de crescimento em meio CGM apresentou um valor maior (0,21  $\text{h}^{-1}$ ), que pode ser explicado pela diferença na composição desse meio (presença da L-asparagina e maiores concentrações de extrato de levedura). Além disso, neste mesmo meio foi alcançada a maior concentração celular ( $X_{\text{máx}}$ ), em 36 horas de fermentação.

As variáveis X (célula), P (produtos: acetona, butanol e etanol – ABE) e S (substrato) podem ser correlacionadas pelos fatores de conversão. Na Tabela 2 destacamos o fator de conversão de substrato em célula do meio RCM. Com relação aos produtos formados, podemos afirmar que, as condições nas quais a fermentação do *C. beijerinckii* Br21 foi realizada, está favorecendo a via do metabolismo para a biossíntese de etanol.

Os meios TYA e P2 promoveram os maiores rendimentos de ABE, 1,09 e 0,42  $\text{mg ABE mg}^{-1}$  glicose (Tabela 2). Entretanto, este rendimento se deve essencialmente à produção de etanol. Embora com rendimentos ainda bastante baixos, 0,0021 e 0,0010  $\text{mg butanol mg}^{-1}$  glicose, os meios RCM e TYA, promoveram os maiores rendimentos de butanol. Na literatura são relatados valores de 1,56  $\text{g L}^{-1}$  de ABE, tendo o butanol a maior concentração, porém com um baixo rendimento (0,07  $\text{g butanol g}^{-1}$  glicose), para a cepa de *C. beijerinckii* 8052 (WANG et al., 2016).

## CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que a composição dos meios de cultura influencia não apenas no crescimento do *C. beijerinckii* Br21, mas também nos produtos do seu metabolismo. O meio CGM teve maiores valores de concentração celular (2825,7  $\text{mg L}^{-1}$ ) e velocidade máxima específica de crescimento (0,21  $\text{h}^{-1}$ ). Com relação à produção de solventes, os meios TYA e P2 obtiveram os maiores rendimentos para a produção de etanol (1,09 e 0,41  $\text{mg etanol mg}^{-1}$  glicose). A formação de butanol, não foi favorecida nas condições do estudo.

## REFERÊNCIAS

- AL-SHORGANI, N. N.; HAFEZ, M.; ISA, M.; MOHTAR, W.; YUSOFF, W.; SAHAID, M.; ABDUL, A. Isolation of a *Clostridium acetobutylicum* strain and characterization of its fermentation performance on agricultural wastes. **Renewable Energy**, v. 86, p. 459–465, 2016.
- CHEN, W.; CHEN, Y.; LIN, J. Evaluation of biobutanol production from non-pretreated rice straw hydrolysate under non-sterile environmental conditions. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 262–268, 2013.
- FONSECA, B.; GUARAZZONI, M.-E.; REGINATTO, V. Fermentative production of H<sub>2</sub> from different concentrations of galactose by the new isolate *Clostridium beijerinckii* Br21. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21109–21120, 2016.
- KARIMI, K.; TABATABAEI, M.; HORVÁTH, I. S.; KUMAR, R. Recent trends in acetone, butanol, and ethanol (ABE) production. **Biofuel Research Journal**, v. 8, p. 301–308, 2015.
- LÜTKE-EVERSLOH, T.; BAHL, H. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum*: Recent advances to improve butanol production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, n. 5, p. 634–647, 2011.
- PETROBRÁS. **Biocombustíveis 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Disponível em: <[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1\\_000g7pcetcc\\_02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1_000g7pcetcc_02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf)>. Acesso em: 1 jan. 2016.
- QURESHI, N.; SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Butanol production from wheat straw hydrolysate using *Clostridium beijerinckii*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 30, p. 419–427, 2007.
- VÄISÄNEN, S.; HAVUKAINEN, J.; UUSITALO, V.; HAVUKAINEN, M.; SOUKKA, R.; LUORANEN, M. Carbon footprint of biobutanol by ABE fermentation from corn and sugarcane. **Renewable Energy**, v. 89, p. 401–410, 2016.
- WANG, X.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; WANG, Y. Improvement of acetone-butanol-ethanol (ABE) production from switchgrass pretreated with a radio frequency-assisted heating process. **Fuel**, v. 182, p. 166–173, 2016.
- WIESENBERN, D. P.; RUDOLPH, F. B.; PAPOUTSAKIS, E. T.; ENGINEERING, C. Thiolase from *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 and its role in the synthesis of acids and solvents. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 54, n. 11, p. 2717–2722, 1988.

ZHANG, W. L.; LIU, Z. Y.; LIU, Z.; LI, F. L. Butanol production from corn cob residue using *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052. **Letters in Applied Microbiology**, v. 55, n. 3, p. 240–246, 2012.

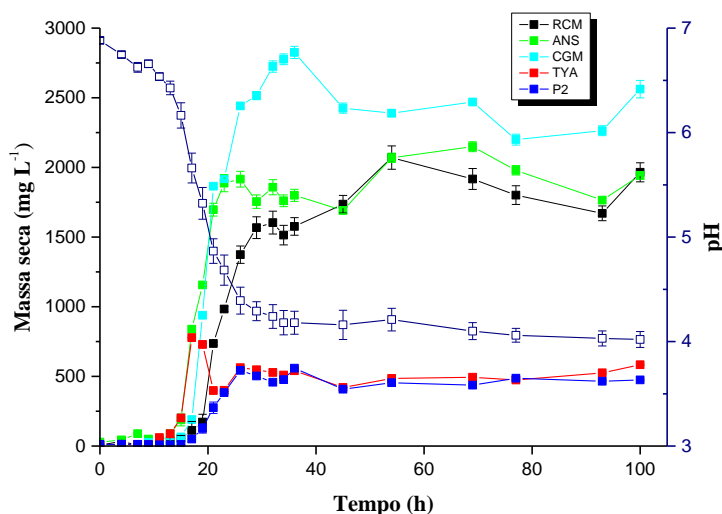
**Tabela 1.** Composição dos meios de cultura utilizados (RCM – Reinforced Clostridial Medium; TYA – Tryptone Yeast-extract Acetate Medium; AnS – Anaerobic Sugar Medium; P2 e CGM – Clostridial Growth Medium)

Reagentes (g L <sup>-1</sup> )	RCM	TYA	ANS	P2	CGM
Glicose	30	30	30	30	30
Peptona	10	---	10	---	---
Extrato de carne	10	---	---	---	---
Triptona	---	6,0	---	---	---
NaCl	5,0	---	1,0	---	1,0
Acetato de sódio	3,0	---	---	---	---
Acetato de amônio	---	3,0	---	---	---
Extrato de levedura	3,0	2,0	5,0	1,0	5,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	---	1,0	---	---
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	---	---	3,0	0,5	0,75
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	---	0,5	---	0,5	0,75
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	1,0	---	2,0
Cisteína	---	---	---	0,5	---
Cisteína HCl	0,5	---	---	---	---
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	0,3	---	0,4	0,7
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	---	---	0,2	---	---
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	---	---	0,2	---	---
MnSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	---	---	---	0,01	0,01
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	0,01	---	---	0,01
FeSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	---	---	---	0,01	---
Biotina	---	---	---	0,00008	---
Ácido 4-aminobenzoico	---	---	---	0,001	---
L-asparagina	---	---	---	---	2,0

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos das fermentações em diferentes meios de cultura

Meios	X <sub>máx</sub> <sup>a</sup>	Tempo para X <sub>máx</sub> <sup>b</sup>	Produtividade <sup>c</sup>	Lag fase <sup>d</sup>	μ <sub>x</sub> <sup>e</sup>	Y <sub>x/s</sub> <sup>e</sup>	Y <sub>p/s</sub> <sup>f</sup>	Y <sub>p/s</sub> <sup>g</sup>	Y <sub>p/s</sub> <sup>h</sup>
RCM	1603,9	32	50,1	15	0,12	0,53	0,17	0,0021	0,17
TYA	777,8	17	45,8	11	0,13	0,38	1,09	0,0010	1,09
ANS	1918,4	23	83,4	11	0,16	0,12	0,13	0,0008	0,13
P2	543,0	26	20,9	15	0,16	0,13	0,42	0	0,41
CGM	2825,7	36	78,5	15	0,21	0,28	0,25	0,0002	0,25

<sup>a</sup> mg L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> h; <sup>c</sup> mg X L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>d</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>e</sup> mg X mg<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>; <sup>f</sup> mg ABE mg<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>; <sup>g</sup> mg butanol mg<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>; <sup>h</sup> mg etanol mg<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>



**Figura 1.** Crescimento celular do *C. beijerinckii* Br21 utilizando diferentes meios de cultura.

## CONSÓRCIO ANAERÓBIO DE MICRORGANISMOS COMO BIOCATALISADOR DE UMA CÉLULA À COMBUSTÍVEL MICROBIANA PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA

Marcilio, R.<sup>1</sup>; Aquino Neto, S.<sup>1</sup>; Dias, A. C. F.<sup>2</sup>; Andreote, F. D.<sup>2</sup>; Reginatto, V.<sup>1</sup>;  
De Andrade, A. R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

<sup>2</sup>Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Departamento de Ciências do Solo, rmarcilio@live.com

**RESUMO:** Sistemas biológicos tem sendo vistos com grande interesse para a produção de energia. Neste trabalho, uma Célula Microbiana à Combustível (CMC) foi construída, na qual cultura mista proveniente de um biodigestor de lodo foi utilizado como biocatalizador na parte anódica. Acetato de sódio foi utilizado como composto a ser oxidado. A maior densidade de potência obtida neste sistema foi  $17 \mu\text{W cm}^{-2}$ . A fim de otimizar a CMC, empregou-se diferentes compostos no cátodo, como HCl, NaCl e água, sendo esta última a mais adequada. Os testes eletroquímicos mostraram picos redox, que indicam a existência de transferências eletrônicas entre o microrganismo e o eletrodo. A comunidade bacteriana no início e ao final da operação da CMC (14 dias) foi avaliada por meio da análise da sequência do gene do 16S rRNA de bactérias. O gênero mais abundante foi *Arcobacter*, descrito na literatura por auxiliar na transferência de elétrons e na geração de corrente.

**Palavras-chave:** célula microbiana à combustível, lodo, *Arcobacter*.

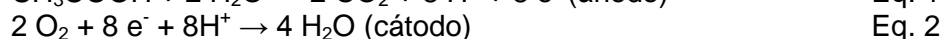
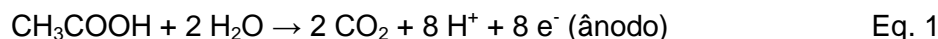
## CONSORTIUM OF ANAEROBIC MICROORGANISMS AS BIOCATALISATOR IN A MICROBIAL FUEL CELL FOR ENERGY GENERATION

**ABSTRACT:** Biological systems have being seen with interest for energy production. In this work, a mixed culture from a sludge biodigestor was used as biocatalyst in the anode of a Microbial Fuel Cell (MFC). Sodium acetate was the compound to be oxidized. A power density of  $17 \mu\text{W cm}^{-2}$  was obtained. In order to optimize the MFC, different compounds were used at the cathode, such as HCl, NaCl, and water, which was more appropriate. The electrochemical tests showed redox peaks, which indicate the existence of electronic transfers between microorganisms and the electrode. The bacterial community at the beginning and the end of MFC operation was investigated based on 16S rRNA gene sequence analysis. The most abundant genus was *Arcobacter*, described in the literature to help electrons transfer and current generation.

**Keywords:** microbial fuel cell, sludge, *Arcobacter*.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias é necessário para a produção de energias alternativas aos combustíveis fósseis. Nos sistemas biológicos de produção de energia há um duplo benefício, pois potenciais poluentes são tratados com a concomitante geração de energia renovável. Dentre esses sistemas biológicos destaca-se a conversão de energia química em eletricidade em uma Célula Microbiana à Combustível (CMC) utilizando microrganismos como catalisadores biológicos. Microrganismos exoeletrogênicos têm a capacidade de transferir para fora da célula os elétrons oriundos da oxidação de compostos orgânicos, quando em ambiente anaeróbico. Esses elétrons podem ser transferidos para um receptor final, como o oxigênio, e conectados a um circuito elétrico. O consumo de acetato (composto a ser oxidado) na biocélula leva a formação de produtos descritos nas Equações 1 e 2:



Neste trabalho foi empregado como biocatalisador no ânodo, um consórcio de microrganismos oriundo de um reator anaeróbico utilizado no tratamento de lodo excedente de um

sistema de lodos ativados. A identificação dos gêneros de bactérias do consórcio anaeróbio no início e ao final da operação da CMC foi realizado.

### MATERIAL E MÉTODOS

A estrutura da CMC utilizada neste consistiu de um ânodo, ao qual foi adicionado um lodo anaeróbio, proveniente de um biodigestor de lodo de uma estação de tratamento de efluentes domésticos. No compartimento catódico utilizou-se água miliQ, solução de HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), solução de NaCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e solução de  $\text{KMnO}_4$  ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ). O suporte utilizado no lado anódico foi um tecido de carbono, do tipo camada difusora (HT1400W, ELAT® GDL–BASF) com área de  $15 \text{ cm}^2$ . O lado catódico foi composto do mesmo material, porém com 20% de Pt (A6 ELAT®). O tecido de carbono do cátodo foi prensado juntamente com membrana Náfion® 212. O meio de cultura (Lovley e Phillips, 1988) continha acetato de sódio em concentrações variadas ( $0,1$ ;  $0,5$ ;  $1,0$  e  $5 \text{ g L}^{-1}$ ) e a alimentação da foi semanal. A formação do biofilme com o biocatalisador foi realizada via controle amperométrico em um potenciostato (Solartron), com corrente fixa em  $250 \mu\text{A}$ . A comunidade microbiana foi identificada através da amplificação e sequenciamento da região V6 do gene 16S rRNA.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade de potência, medida durante 14 dias consecutivos, apresentou um valor médio de  $17 \mu\text{W cm}^{-2}$  (figura 1). Este resultado é promissor, pois outros trabalhos relatam valores entre  $14,6$  e  $50,6 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Pant *et al.*; 2010). Os resultados de densidade de potência foram semelhantes independentemente da concentração de acetato aplicada no sistema (entre  $0,1$  e  $5 \text{ g L}^{-1}$ ). Adicionando-se permanganato de potássio no compartimento catódico ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ) verifica-se que o sistema demora mais tempo (20 dias) para apresentar a potência máxima de  $12 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Passos *et al.*, 2015). O emprego das soluções de HCl e NaCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) no cátodo causou ruídos sistemáticos do sistema sem apresentar um ganho efetivo da potência gerada.

Os testes de polarização e testes de potência apresentaram o valor de potência máxima de  $80 \mu\text{W}$ , encontrada no valor de corrente de  $250 \mu\text{A}$ . Estudo de voltametria cíclica realizado mostra um par de pico redox em  $E_{\text{ox}} = 0,6 \text{ V}$  e  $E_{\text{red}} = 0,32 \text{ V}$  (figura 2). Estes podem ser atribuídos aos processos de transferência eletrônica entre a membrana celular e o eletrodo ou a intermediários formados que sofrem processos redox na superfície do eletrodo (Cheng *et al.*, 2008).

As análises de Carbono Orgânico Total (TOC) mostraram um consumo de 14% da fonte de carbono em 48 horas, sendo que neste período a energia gerada foi de  $43,2 \text{ C}$ , perfazendo uma eficiência coulombica média de 73%. Esse resultado é semelhante ao relatado por Liu *et al.*, 2005, cuja eficiência foi entre 60 e 78%.

As famílias e gêneros mais abundantes ( $>1\%$ ) identificados nas amostras dos biofilmes do ânodo no início (RI) e no final (RF) da operação da CMC estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. A população microbiana pertencente às famílias *Planococcaceae* e *Anaerolinacea*, presentes inicialmente com abundância relativa de 32 e 14%, diminuíram para 0 e 10%, respectivamente (Figura 3). Em contrapartida as famílias *Campylobacteraceae* e *Comamonadaceae* aumentaram a abundância relativa na amostra inicial de 0 e 12%, para 19 e 23% ao final de 14 dias, respectivamente (Figura 3). A família *Comamonadaceae* compreende bactérias bastante diversas fenotipicamente (Dworkin *et al.*, 2006). Dentro da família *Campylobacteraceae*, as bactérias *Arcobacter* foram o gênero dominante, cerca de 18%, ao final do período de operação da CMC (Figura 4).

O gênero *Arcobacter* é descrito como aerotolerante, pois crescem em concentrações de oxigênio que variam entre 0% e 20% (Dworkin *et al.*, 2006), ambiente este encontrado no ânodo da CMC. Apesar do *Arcobacter* ter sido descrito como gênero dominante em algumas CMC (Fedorovich *et al.*, 2009), a sua capacidade exoeletrogênica ainda é controversa (Ruiz *et al.*, 2014). As espécies de *Arcobacter* são descritas por serem fermentativas e acidogênicas, podendo transformar aminoácidos e ácidos orgânicos em substratos passíveis de serem utilizados por *anode respiring bacteria* (ARB) para a geração de energia (Ruiz *et al.*, 2014). Entretanto, alguns autores afirmam que a própria *Arcobacter* é capaz de transferir elétrons para um aceptor externo de elétrons sólido, quando alimentada com ácido acético como única fonte de carbono (Toh *et al.*, 2011). Portanto, ainda que o gênero *Arcobacter*

não tenha sido o responsável direto, este esteve certamente envolvido na geração de energia na CMC, provavelmente junto com outros 17 % de gêneros não identificados (figura 4).

### CONCLUSÃO

O consórcio microbiano como biocatalisador da CMC proporcionou eficiente formação do biofilme e foi capaz de produzir energia com potência significativa ( $17\mu\text{W cm}^{-2}$ ). Com os dados da voltametria cíclica observa-se um processo redox que pode estar associado tanto a perfis de oxidação do biofilme, ou ainda à liberação de algum subproduto. A eficiência coulombica da MFC de 73% é bastante promissora. A utilização de água no cátodo promoveu melhores resultado que outras soluções, o que gera menos resíduo, tornando a MFC uma alternativa menos poluente. O gênero *Arcobacter* do consórcio esteve provavelmente envolvido com a geração de energia pela CMC.

### REFERÊNCIAS

- CHENG, K. Y.; RUWISCH, C., GOEN, H. A New Approach for in situ Cyclic Voltammetry of a Microbial Fuel Cell Biofilm Without Using a Potentiostat. *Bioelectrochemistry* 74: 227–231, 2008.
- DWORKIN, M., FALKOW, S., ROSENBERG, E., SCHLEIFER, K.-H., STACKEBRANDT, E. (Eds.) *The Prokaryotes. A Handbook on the Biology of Bacteria*. Springer Verlag, Berlin, Germany, 2006.
- FEDOROVICH, V.; KNIGHTON, M. C.; PAGALING, E.; WARD, F. B.; FREE, A.; GORYANIN, I. A Novel Electrochemically Active Bacterium Phylogenetically Related to *Arcobacter butzleri* Isolated from a Microbial Fuel Cell. *APPL. ENVIRON. MICROBIOL.* 75, 7326–7334. 2009.
- LOVLEY, D.R.; PHILLIPS, E.J.P. Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988.
- PANT, D.; BOGAERT, G. V.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K. A Review of the Substrates Used in Microbial Fuel Cells (MFCs) for Sustainable Energy Production. *Bioresource technology* 101: 1533-1543, 2010.
- PASSOS, V. F.; AQUINO, S. N.; DE ANDRADE, A. R.; REGINATTO, V. Energy Generation in a Microbial Fuel Cell Using Anaerobic Sludge from a Wastewater. *Scientia Agricola* 73: 397-487, 2016.
- VIANEY R., ZEHRA E. I., DAE-WOOK K., ROSA KRAJMALNIK-BROWN, GERMÁN B. The source of inoculum plays a defining role in the development of MEC microbial consortia fed with acetic and propionic acid mixtures. *Journal of Biotechnology* 182–183 (2014) 11–18.
- TOH, V. K. SHARMA, KENSHIRO OSHIMA, SHINJI KONDO, MASAHIRA HATTORI, F. BRUCE WARD, ANDREW FREE, TODD D. TAYLOR. Complete Genome Sequences of *Arcobacter butzleri* ED-1 and *Arcobacter* sp. Strain L, Both Isolated from a Microbial Fuel Cell. *Journal of Bacteriology*, 2011, 6411–6412.

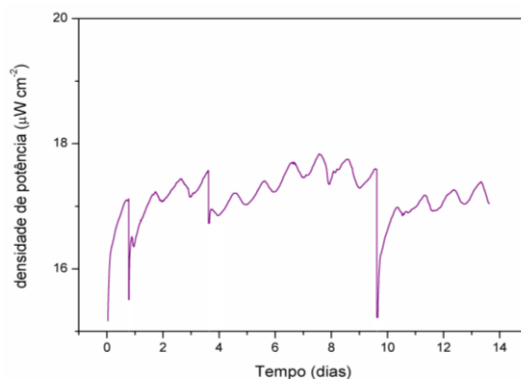


Figura 1. Densidade de potência em função do tempo.



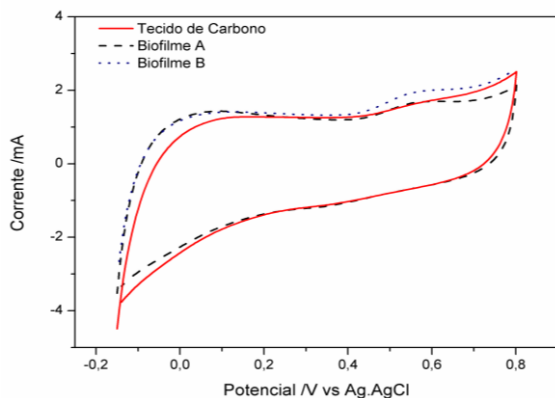


Figura 2. Voltametria cíclica na presença e ausência do biofilme.

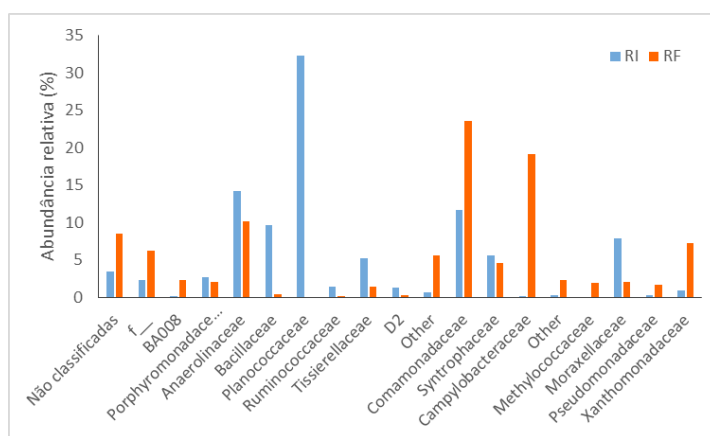


Figura 3. Abundância relativa das famílias de bactérias no início (RI) e final (RF) da operação da CMC.

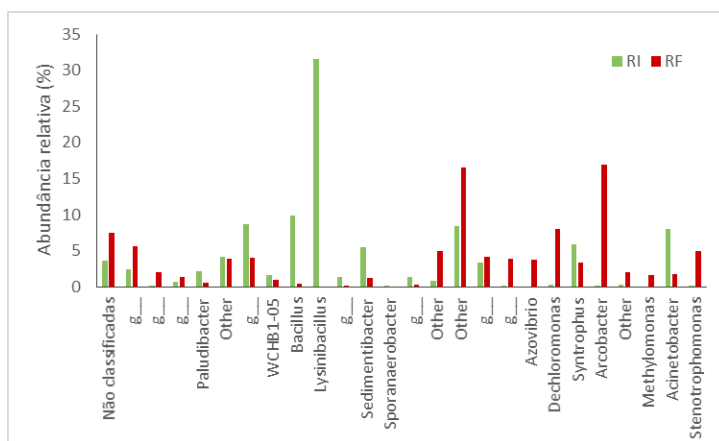


Figura 4. Abundância relativa dos gêneros de bactérias encontrados no início (RI) e final (RF) da operação da CMC.

## SELECTION OF INOCULUM FOR METHANE PRODUCTION FROM SOLID STATE ANAEROBIC DIGESTION (SS-AD) OF SUGARCANE BAGASSE

Lima, D. R. S.<sup>1</sup>; Baêta, B. E. L. B.<sup>2</sup>; Adarme, O. F. H.<sup>3</sup>; Santos, A. A.<sup>4</sup>; Gurgel, L. V. A.<sup>2</sup>; Aquino, S. F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Doutorando Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil. diegosousalima@hotmail.com

<sup>2</sup>Professor do Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil

<sup>3</sup>Doutorando Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil

<sup>4</sup>Graduanda em Química Industrial da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG - Brasil

**RESUMO:** No contexto de produção de bioenergia o Brasil ocupa uma posição de destaque uma vez que possui um setor agrícola forte e expressivo economicamente. Destacam-se as plantações de cana-de-açúcar a qual corrobora, expressivamente, para o crescimento econômico. Nesse viés, o bioetanol é um exemplo de biocombustível produzido com sucesso no Brasil a partir de cana-de-açúcar. O elevado teor de hemiceluloses e celulose presente no bagaço de cana faz com que esse resíduo lignocelulósico seja substrato com potencial para a produção de metano via digestão anaeróbia em estado sólido (SS-AD). A SS-AD tem como vantagem a capacidade de operar com elevadas cargas de sólidos com altas taxas de degradação e produção de biogás, e com baixa geração de efluentes. Entretanto, visando maximizar a produção de metano via SS-AD a partir do bagaço de cana (bruto e pré-tratado hidrotérmicamente) foram testados três inóculos (UASB, UASB + Rúmen e UASB + Estrume) e os principais parâmetros cinéticos (fase *lag*, taxa específica de produção e produção máxima acumulada) foram avaliados por meio de cinco modelos cinéticos (primeira ordem, cone, gompertz modificado, exponencial e multiestágios). Os principais resultados demonstram que a adição do estrume bovino propiciou um aumento de 67% na produção acumulada de metano ( $143 \text{ NLCH}_4 \text{ kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ) quando comparada à produção alcançada pelo inóculo UASB ( $85,6 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ) e alcançando a maior taxa máxima de produção de metano ( $3 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}} \text{ dia}^{-1}$ ), eliminando a fase *lag* de 6,0 dias existente para o UASB.

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, digestão anaeróbia em fase sólida e bioenergia.

## SELECTION OF INOCULUM FOR METHANE PRODUCTION FROM SOLID STATE ANAEROBIC DIGESTION (SS-AD) OF SUGARCANE BAGASSE

**ABSTRACT:** In the context of bioenergy production, Brazil occupies a prominent position due to its strong agroindustry sector with a high economic income. In this scenario, sugarcane is harvested in high amounts with an important role for the country economic growth. As an example, bioethanol is a successful biofuel produced from sugarcane. Additionally, the high content of hemicellulose and cellulose allows that this lignocellulosic residue may be bio converted to methane through anaerobic digestion in solid phase (SS-AD). The SS-AD has as main advantages the possibility of operating the reactor with a high solid load associated with high degradation rates and biogas production, while generating low amount of effluents. Thus, for maximizing methane production through SS-AD from sugarcane bagasse (pretreated and non-pretreated) three different inoculums were tested: UASB sludge, UASB sludge + rumen and UASB sludge + cow manure. Moreover, the main kinetic parameters (i.e. lag phase, specific methane production rate and maximum accumulated methane production) were evaluated by means of five kinetic models: first order, cone, modified Gompertz, exponential and multistage. The results obtained showed that the addition of cow manure led to an increase on the methane production by 67% ( $143 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$ ) when compared to the assay using UASB sludge inoculum alone ( $86.6 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$ ). In addition, the degradation rate was 4-times higher ( $0.06 \text{ day}^{-1}$ ), with the highest maximum degradation rate ( $3 \text{ NL NLCH}_4 \cdot \text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ ). Finally, this condition also showed no lag phase, while for the UASB sludge inoculum it was 6 days.

**Keywords:** Sugarcane bagasse, Solid state anaerobic digestion and bioenergy..

## INTRODUÇÃO

O aproveitamento energético de resíduos lignocelulósicos gerados pelas atividades agroindustriais tem ganhado destaque no Brasil e no mundo (IEA 2007). No contexto brasileiro, o resíduo lignocelulósico gerado em maior quantidade é o bagaço de cana-de-açúcar. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) 2015, a safra de cana-de-açúcar de 2014/2015 foi estimada em aproximadamente 650 milhões de toneladas, sendo que cada tonelada de cana-de-açúcar moída produz cerca de 250-280 kg de bagaço de cana contendo 50% de umidade.

O elevado teor de hemiceluloses e celulose do bagaço de cana faz com que esse resíduo lignocelulósico seja excelente substrato no que tange a produção de metano via digestão anaeróbia em fase sólida. A digestão anaeróbia em fase sólida (*solid state anaerobic digestion* – *SS-AD*) tem como vantagem a capacidade de operar com elevadas cargas de sólidos totais ( $ST \geq 15\%$ ), mantendo as taxas de degradação e produção de biogás elevadas, com baixa geração de efluentes (Pandey *et al.*, 2000).

Visando maximizar a eficiência da *SS-AD* as alternativas podem ser direcionadas para a utilização de um inóculo apropriado capaz de promover a máxima degradação e conversão do bagaço de cana a biogás e a avaliar técnicas para o seu pré-tratamento (Sawatdeenarunat *et al.*, 2015). Nesse viés, uma alternativa é utilizar um inóculo formado por micro-organismos de fontes diferentes. Micro-organismos presentes em reatores de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) estão adaptados a elevadas cargas orgânicas e diferentes substratos, em comparação aos que estão presentes no rúmen ou no estrume bovino. Dessa maneira, um inóculo constituído por uma diversidade de micro-organismos poderá assegurar maiores taxas de atividade hidrolítica e metanogênica.

Portanto, o sinergismo entre esses pode possibilitar melhorias na metanização do bagaço de cana, contribuindo para a redução da fase *lag*, do acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) e o melhoramento do balanço nutricional do meio. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar, por meio de cinco modelos cinéticos, três diferentes tipos de inóculos para produção de metano via *SS-AD* a partir de bagaço de cana bruto e pré-tratado pelas técnicas de autohidrólise e organossolve.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Preparação dos inóculos:** Os ensaios de *SS-AD* para avaliar o potencial bioquímico de produção de metano dos bagaços de cana (bruto e pré-tratados) foram conduzidos em batelada em frascos de vidro de 100 mL vedados com tampa de borracha permitindo o monitoramento do metano produzido. Foram avaliados inóculos provenientes de três fontes distintas - reator anaeróbio de fluxo ascendente do tipo UASB de estação de tratamento de esgoto sanitário (localizado no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento da UFMG/COPASA – CePTS - localizado na Estação de Tratamento de Esgoto Arrudas em Belo Horizonte), estrume bovino “fresco” e rúmen bovino (coletado diretamente dentro do animal). A partir dessas fontes foram preparados três inóculos: *i)* UASB; *ii)* UASB + Rúmen e *iii)* UASB + Estrume. Sendo assim, o inóculo UASB + Rúmen foi preparado pela mistura de 50% (m/m) de sólidos voláteis (SV) do reator UASB com 50% (m/m) de SV de solução ruminal. Já o inóculo UASB + Estrume foi preparado pela mistura de 50% (m/m) de SV do reator UASB com 50% (m/m) de SV do estrume bovino.

**Experimentos de produção de metano por *SS-AD*:** Na preparação dos experimentos de produção de metano por *SS-AD* todos os frascos-reatores receberam uma quantidade de sólidos totais (ST) de 15% com uma razão entre o substrato lignocelulósico e o inóculo (S/I) igual a 2, baseada no teor de sólidos voláteis (SV). Essa razão foi escolhida com base em trabalhos da literatura os quais demonstraram que tal relação S/I favorece a maximização da produção de biogás via *SS-AD* (Liew *et al.*, 2012). Os frascos foram mantidos sob agitação constante de 150 rpm e temperatura de  $35,1^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$  em uma incubadora Shaker (Thoth®, modelo 6440) e foram monitorados durante 100 dias.

Os frascos foram carregados com 10,0 g de substrato (bagaço de cana bruto ou bagaço pré-tratado por autohidrólise ou bagaço pré-tratado por autohidrólise seguido de deslignificação organossolve). Dessa forma, para cada inóculo foi possível avaliar a sua capacidade de produção de metano a partir de diferentes substratos. Para cada tipo de

inóculo estudado foi monitorada a produção de metano endógena (inóculo sem a adição de substrato). A quantificação do metano foi realizada diariamente por meio da medição da pressão de cada frasco (Manometer®, modelo PM-9100HA) e sua composição de metano (% v/v) foi determinada em cromatógrafo de fase gasosa (Shimadzu®, modelo 2014/TCD) equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

**Avaliação dos parâmetros cinéticos para a produção de metano por SS-AD:** Os principais parâmetros cinéticos como fase *lag*, taxa específica de produção de metano e produção máxima acumulada foram determinados (Sauvant *et al.*, 2011). Para tanto, foram testados cinco modelos cinéticos: *i*) primeira ordem; *ii*) Gompertz modificado, *iii*) modelo de Cone, Multiestágios e Exponencial, para verificar o ajuste aos dados experimentais.

**Caracterização dos bagaços de cana-de-açúcar:** A caracterização de todas as amostras de bagaço, bruto e tratado, abarcou a determinação do teor de celulose e hemiceluloses via cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE (detector UV/Vis – SPD 20A - e índice de refração – IR – RID 6A ambos Shimadzu®). A determinação de lignina foi realizada segundo a Norma TAPPI T222 om-02 com modificações, sendo a lignina solúvel quantificada em espectrofotômetro (HP® e modelo 8453) e a insolúvel via gravimetria. Também foram determinados os teores de inorgânicos (cinzas) e de extrativos, conforme metodologia específica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As maiores produções de metano ao longo dos 100 dias de monitoramento da SS-AD dos três inóculos foram alcançadas a partir do bagaço bruto (BB), ou seja, não submetido a qualquer tipo de pré-tratamento. Dentre os inóculos estudados, a adição do estrume ao inóculo (UASB + Estrume) proporcionou a maior produção normalizada de metano acumulado a partir do BB ( $143 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ). A adição desse estrume propiciou um aumento de 67% na produção acumulada de metano quando comparada à produção alcançada pelo inóculo UASB ( $86 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ). Já a fortificação acarretada pela adição de micro-organismos ruminais proporcionou uma melhoria de 16% na produção de metano ( $100 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ).

Perante à maior produção de metano a partir do BB, todas as análises cinéticas foram realizadas para as SS-AD alimentadas com esse bagaço. A SS-AD realizada com apenas o consórcio anaeróbio (inóculo UASB) sem a complementação com micro-organismos ruminais ou estrume bovino alcançou as menores produções de metano acumulado e as maiores fases *lag*. A produção máxima acumulada de metano determinada para esse inóculo pelo modelo de Gompertz modificado (NRMSE = 4,9) foi de  $74 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$  bem próxima da experimental ( $86 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ), com uma taxa máxima de produção de metano de  $2 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$  e 6 dias de fase *lag*.

A avaliação dos dados experimentais desse consórcio anaeróbio pelo modelo de Cone (NRMSE = 3,5) converge para uma produção máxima teórica de  $94 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$  com confirmação da existência da fase *lag* pela constante de Cone ( $n = 1,6$ ), uma vez que valores de “n” superiores a 1 indicam uma curva de produção de metano “sigmoideal” cuja linha base inicial representa a fase *lag* (Groot *et al.*, 1996).

Os resultados de monitoramento da produção acumulada demonstram que ao avaliar o comportamento da produção de metano apenas do consórcio anaeróbio percebe-se que nos primeiros 30 dias a produção a partir da celulose padrão (C.P) foi de  $\sim 4 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ . Durante esse tempo a degradação do bagaço bruto (BB) produziu dez vezes mais metano ( $\sim 40 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ). Tal fato evidencia a utilização da fração hemicelulósica (C5) contida no bagaço bruto pelo consórcio microbiano, correlacionando a produção inicial de metano a partir do BB com a degradação da fração hemicelulose presente nessa biomassa BB (30% m/m).

O comportamento da produção de metano do inóculo fortificado com micro-organismos ruminais (UASB + Rúmen) foi semelhante ao do UASB. Os melhores ajustes cinéticos foram obtidos pelos modelos de Primeira ordem (NRMSE = 5,3), Gompertz modificado (NRMSE = 3,8) e Cone (NRMSE = 2,95). Os modelos cinéticos bem como os dados experimentais do monitoramento da produção acumulada de metano desse inóculo a partir do BB são apresentados de forma comparativa.

Destaca-se que a adição de micro-organismos ruminais proporcionou um aumento na produção máxima de metano, quando comparado ao UASB, alcançando  $100,0 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$

<sup>1</sup>. Além disso, essa fortificação corroborou para o aumento da taxa máxima de produção de metano ( $2 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ ), muito embora sem redução da fase lag (6 dias). A constante de Cone ( $n = 2$ ) para esse inóculo demonstra o mesmo formato da curva de produção acumulada de metano do que a do UASB (presença de fase lag).

Já a adição de estrume bovino (UASB + Estrume) acarretou em um comportamento diferente dos demais inóculos, contribuindo de forma significativa na biometanização do bagaço de cana. Os melhores ajustes cinéticos para esse inóculo foram obtidos utilizando os modelos de Cone (NRMSE = 7,32), Exponencial duas fases (NRMSE = 4,8) e Multi-estágios (NRMSE=2,9). As principais contribuições advindas da adição do estrume consistem, destacadamente, na maior produção acumulada de metano ( $143 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ), duplicando a taxa de produção de metano ( $0,05 \text{ dias}^{-1}$ ) quando comparadas com as do consórcio anaeróbio.

A partir da curva exponencial de produção de metano e pelos parâmetros cinéticos do modelo de Cone ( $n = 0,75$ ) percebe-se que a adição do estrume bovino eliminou completamente a fase lag presente para os demais inóculos (~6 dias para o UASB). A ausência de fase lag no processo de produção de metano é vista como uma característica desejável, uma vez que minimiza o tempo necessário para a biometanização do bagaço de cana, contribuindo para a integração da SS-AD em grandes biorrefinarias.

A evidência da contribuição do estrume bovino também é proeminente quando se observa o aumento na biometanização da CP nos primeiros trinta dias. Nesse período a produção de metano acumulado aumentou cerca de dez vezes ( $50 \text{ NLCH}_4 \text{ kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ) quando comparado com a do UASB. Tal fato demonstra a direta contribuição do estrume bovino na degradação da celulose presente no bagaço.

Somado a todas essas vantagens operacionais, o estrume é um resíduo de fácil obtenção, descartado em grandes quantidades em fazendas de gado leiteiro ou de corte, e seu aproveitamento na produção de bioenergia constitui em um manejo sustentável. Todos esses fatores interligados contribuem para a utilização desse tipo de inóculo no que tange a aplicação do bagaço de cana na SS-AD para a produção de metano.

## CONCLUSÃO

A utilização do estrume bovino conjuntamente a lodo de UASB corroborou para a melhor digestão anaeróbia em estado sólido (SS-AD) do bagaço de cana, eliminando a fase lag observada para o lodo de UASB, e proporcionando a maior produção acumulada de metano ( $143 \text{ NLCH}_4 \text{ kg}_{\text{SV}}^{-1}$ ). O uso do estrume em conjunto com lodo de UASB resultou em uma maior taxa máxima de produção de metano ( $3 \text{ NLCH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV}} \cdot \text{dia}^{-1}$ ). Além disso, como o estrume é uma biomassa de fácil obtenção, seu aproveitamento para produção de bioenergia pode contribuir para a melhor gestão desse resíduo. Todos esses fatores interligados contribuem para a utilização desse tipo de inóculo no que tange a biometanização do bagaço de cana via SS-AD. Pensando no contexto da biorrefinaria sustentável da cana-de-açúcar, onde o ideal é a utilização fracionada de cada parte da biomassa, a geração de uma fração sólida residual do processo de produção de álcool (1G e 2G) e açúcar pode ser aproveitada na produção de biogás proporcionando ganhos energéticos na biorrefinaria lignocelulósica.

## REFERÊNCIAS

- IEA - International Energy Agency. Good Practice Guideline. Bioenergy Project Development & Biomass Supply. <www.iea.org> 2007, Acessado em 11/2015.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra Brasileira: Cana-de-açúcar. V.2, N. 2. – Safra 2015/2016. Segundo Levantamento. Brasília, p. 1 -33. ISSN: 2318-7921. Agosto 2015.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. Bioresource Technology, v. 74, p. 69 – 80, 2000
- SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.; KHANAL, S. K. Review: Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. Bioresource Technology v. 178, p. 178 – 186, 2015.
- LIEW, L. N.; SHI, J.; LI, Y. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. Biomass and bioenergy, v. 46, p. 125 – 132, 2012.

## PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DIGESTÃO EM FASE SÓLIDA DE CAMA DE FRANGO

Marchioro, V.<sup>1</sup>; Steinmetz, R. L. R.<sup>2</sup>; Amaral, A. C. do<sup>3</sup>; Gaspareto, T. C.<sup>4</sup>; Kunz, A.<sup>5</sup>; Treichel, H.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFFS, Campus Erechim, RS,  
vanemarchioro@gmail.com

<sup>2</sup>Analista Embrapa Suínos e Aves

<sup>3</sup>Doutorando em Engenharia Agrícola - UNIOESTE, Campus Cascavel, PR

<sup>4</sup>Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade do Contestado, Campus Concórdia, SC

<sup>5</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Docente do PGEAGRI - UNIOESTE, Campus Cascavel, PR

<sup>6</sup>Docente do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFFS, Campus Erechim, RS

**RESUMO:** A cama de frango é um resíduo da atividade avícola, que é gerado em grandes quantidades, e quando mal manuseado tem elevado potencial poluidor. No entanto, é possível aproveitar este resíduo para geração de biogás, contudo este substrato apresenta desafios devido a baixa umidade e composição química. Diante deste contexto, a digestão em fase sólida se destaca como um processo promissor pelo fato de evitar o manejo ou pós-tratamento da água derivada do processo. O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência da produção de biogás de cama de frango em um reator anaeróbio de fase sólida (RDFS) operado em batelada. Ao realizar o processo de digestão em fase sólida, verificou-se que este sistema apresentou um rendimento de biogás de  $90,30 \text{ mL}_{\text{Nbiogás}} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$ , quando comparado ao valor de referência do teste do potencial bioquímico de biogás que foi de  $281 \text{ mL}_{\text{Nbiogás}} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$ , a eficiência foi de 32 % após 30 dias de digestão. No entanto, o teor de sólidos totais que o RDFS pode operar é de 30 %, enquanto que a digestão úmida a concentração de sólidos totais é em média de 10%. Neste caso utilizando o RDFS estaremos economizando líquido para diluição do substrato, e este é um sistema robusto, de fácil monitoramento que pode ser utilizado pelos avicultores, podendo ainda ser otimizado para melhoria do sistema e assim aumentar a eficiência de produção de biogás.

**Palavras- chave:** avicultura, biogás, resíduos sólidos.

### SOLID STATE BIOGAS PRODUCTION USING POULTRY LITTER

**ABSTRACT:** The poultry litter is a residue from poultry activity, which is generated in large quantities and, when poorly handled, presents a high polluting potential. It is possible to take advantage of this residue to generate biogas, however this substrate consists in a challenging material due to its humidity and chemical composition. In this context, solid-state digestion stands out as a promising process because it prevents the handling or post-treatment of water derived from the process. The goal of the present study was to evaluate the efficiency of production of poultry litter biogas in a solid phase anaerobic reactor operated in batch. When carrying out the solid phase digestion process, it was verified that this system presented a biogas production of  $90,30 \text{ mL}_{\text{Nbiogas}} \cdot \text{g}_{\text{SVadd}}^{-1}$ . When comparing this to the reference value of the biochemical potential of biogas test, which is  $281 \text{ mL}_{\text{Nbiogas}} \cdot \text{g}_{\text{SVadd}}^{-1}$ , the efficiency attained was 32% at the 30-day of digestion. However, the total solids content that the RDFS can operate is 30%, while the wet digestion at the total solids concentration is on average 10%. In this case using the RDFS we will be saving liquid for dilution of the substrate, and this is a robust system, easy to monitor that can be used by poultry farmers and can be optimized for system improvement and thus increase biogas production efficiency.

**Keywords:** poultry, biogas recovery, solid wastes.

### INTRODUÇÃO

A avicultura no Brasil vem ganhando destaque mundial e apresenta grande evolução nos aspectos tecnológicos voltados à produção de frangos de corte. No ano de 2015, o Brasil produziu 13,1 milhões de toneladas de carne de frango, o que garantiu o segundo lugar na produção mundial, ocupando o lugar que antes era da China e ficando atrás apenas

dos EUA, o qual teve uma produção de 17,966 milhões de toneladas (ABPA, 2016). Segundo a FAO, de 2000 a 2030 o mundo terá que aumentar a produção per capita de carne em 20%, perfazendo o maior crescimento para a proteína de aves (40,4%) (USDA, 2013).

A atividade avícola produz uma grande quantidade de resíduo sólido, na forma de cama de frango. Esta apresenta altas concentrações de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) e elevado teor de sólidos totais, geralmente acima de 70%, excrementos e maravalha (aparas de madeira). Este resíduo é muito utilizado na forma in natura na agricultura com a finalidade de adubação do solo, com elevado poder fertilizante. A cama de frango possui elevado potencial energético, podendo ser usada como substrato para geração de biogás por meio do processo de digestão anaeróbia. Mesmo utilizando-se a cama para obtenção de biogás, ainda é possível posteriormente, utilizá-la para adubação do solo. A diferença é que dependendo do tipo de biodigestor, o resíduo estará com diferentes concentrações de sólidos totais, modificando a maneira como deve ser comercializada, transportada e aplicada no solo (AVILA *et al.*, 1992; KELLEHER *et al.*, 2002).

As condições do meio reacional permitem classificar o processo de digestão anaeróbia em digestão úmida e digestão em fase sólida. Geralmente se o teor de sólidos totais for igual ou inferior a 15% o processo é classificado como digestão úmida. Acima de 15% até 40% de ST classifica-se o processo em digestão em fase sólida (LI *et al.*, 2011).

O reator para digestão em fase sólida possui um sistema de separação entre as fases líquida e sólida, onde o lixiviado é recirculado no reator e aspergido na parte superior do reator. Este percola pela camada de substrato e é mantido em um reservatório na parte inferior do reator (PARAWIRA *et al.*, 2008).

O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência da recuperação de biogás em um reator de digestão em fase sólida (RDFS) de cama de frango, usando o valor de potencial bioquímico de biogás (PBB) como referência.

## MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de cama de frango utilizada neste estudo, coletada em um aviário em Jaborá, SC, após a produção de lotes de frangos de corte.

Os ensaios biocinéticos para determinação do PBB foram realizados no Laboratório de Estudos em Biogás da Embrapa Suínos e Aves, Concordia/SC. Aproximadamente 4g de amostra de cama de frango foram utilizadas em cada ensaio. Os testes foram realizados em triplicata, seguindo recomendações do guia VDI 4630 (2006) utilizando o método em batelada. As medições de volume de biogás foram efetuadas por meio de tubos eudiômetros.

Para o teste de produção de biogás em digestão por fase sólida, o reator utilizado foi um tambor cilíndrico vertical de plástico, com volume total de (30L) (Figura 1), com sistema de alimentação em batelada. O reator foi operado em temperatura mesófila (37°C), com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 30 dias, alimentado com 3 kg de cama de frango e 4,98 L de inóculo (composto por partes iguais de lodo UASB, lodo efluente de gelatina e dejetos frescos bovinos) sendo uma razão cama de frango: inóculo de 1:1,66. Para recirculação do líquido de percolação foi utilizado bomba dosadora com vazão média de 600 mL/min, a recirculação realizada 3 vezes ao dia por 15 min cada vez. Para aspersão do líquido foi utilizado aspersor da marca Agrojet P3. O volume de biogás produzido foi medido diariamente utilizando um MILLIGASCOUNTER, da marca Ritter.

Em ambos os testes (PBB e no RDFS) foi realizada a correção do volume de biogás a 273K e 1013 hPa e a composição do biogás foi determinada por meio de um sensor eletroquímico (Biogás 5000 Geotech).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PBB de biogás obtido da amostra de cama de frango de corte estudada foi de 281  $\text{mL}_{\text{NBiogás}} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$ . O ensaio cinético avalia a biodegradabilidade do substrato, e apresenta a eficiência de produção de biogás e metano.

O RDFS apresentou eficiência de recuperação de biogás de 90,30  $\text{mL}_{\text{NBiogás}} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$ . Comparado com o valor de referência o mesmo só conseguiu recuperar 32%. No gráfico 1,

temos a curva de produção de biogás do ensaio cinético e do reator de digestão em fase sólida.

Já comparando o valor de potencial bioquímico de metano o ensaio cinético apresentou uma produção de  $109 \text{ mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$  e o reator de digestão em fase sólida apresentou uma recuperação de  $14,51 \text{ mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SVadic}}^{-1}$ , o que representa uma eficiência de 13%.

Então, a baixa recuperação de biogás e metano, pode ser atribuída ao mau contato entre o substrato e a microbiota e a baixa diluição do meio. Neste caso, a digestão em fase sólida não irá efetuar a redução de sólidos voláteis na mesma intensidade ao processo por via úmida, e conseqüentemente, não irá produzir a mesma quantidade de biogás (NIZAMI; MURPHY, 2010).

Entretanto, a digestão em fase sólida por batelada apresenta como vantagem significativa, ao processo convencional em via úmida a simplicidade de operação do sistema, não necessitando de diluição da matéria-prima. Evitando a diluição, reduz-se o volume dos reatores, e se produz um digestato sólido, facilitando transporte, comercialização e disposição no solo como biofertilizante (AHN *et al.*, 2010; MASSÉ *et al.*, 2015).

### CONCLUSÃO

O sistema de digestão em estado sólido com leito de lixiviação apresentou baixa eficiência de recuperação de biogás quando comparado com o valor de referência dos ensaios cinéticos, evidenciando a necessidade de melhorias e mais estudos para otimização do processo. No entanto, este sistema, é robusto, de fácil monitoramento podendo ser aplicado pelos avicultores.

### AGRADECIMENTOS

Eletrosul centrais Elétricas S.A Uirapuru transmissora de Energia S.A [projeto Nº 1110130054(Nº14/2012 ANEEL)].

Rede biogásfert ([www.cnpsa.embrapa.br/redebiogásfert](http://www.cnpsa.embrapa.br/redebiogásfert)).

### REFERÊNCIAS

- ABPA. Associação Brasileira Proteína Animal. **Mercado Mundial**. 2016. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/mercado-mundial>>. Acesso em: 30 Dez. 2016.
- AHN, H.K.; SMITH, M.C.; KONDRAD, S.L.; WHITE, J.W. Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass-animal manure mixtures. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.160, p.965–975.2010.
- AVILA, V.S; MAZZUCO, H; FIGUEIREDO, A.P de. **Cama de aviário: materiais, reutilização, uso como alimento e fertilizante**. Concórdia, brasil: embrapa-cnpsa, 1992. 90p.
- KELLEHER, B.P.; LEAHY, J.J.; HENIHAN, A.M.; O'DWYER, T.F.; SUTTON, D.; LEAHY, M.J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresource Technology**. V. 83, p. 27-36. 2002.
- LI, Y.B.; PARK, S.Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.15, p. 821–826.2011.
- MASSÉ, D.I., SAADY, N.M.C., GILBERT, Y. Psychrophilic dry anaerobic digestion of cow feces and wheat straw: feasibility studies. **Biomass Bioenergy**. v. 77, p.1–8.2015.
- NIZAMI, A.-S.; MURPHY, J.D. What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14, p.1558–1568.2010.
- PARAWIRA, W.; READ, J.S.; MATTIASSON, BJORNSSON, L. Energy production from agricultural residues: high methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion. **Biomass Bioenergy**. v.32, P.44-50. 2008.
- RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D.I. Start-up of dry anaerobic digestion system for processing solid poultry litter using adapted liquid inoculum. **Process Safety and Environment Protection**. v.102,p.495-502.2016.
- STEINMETZ, R.L.R, KUNZ, A., AMARAL, A. C., SOARES, H. M., SCHMIDT, T., WEDWITSCHKA, H. **Suggested method for mesophilic inoculum acclimation to BMP 28**



**assay.** In: XI LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION. Havana, Cuba. 2014.  
 UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE-USDA. **Livestock and poultry: world markets and trade.** 2013. Disponível em: <<http://www.thepoultrysite.com/reports/?id=1788>>. Acesso em; 14 set.2016.

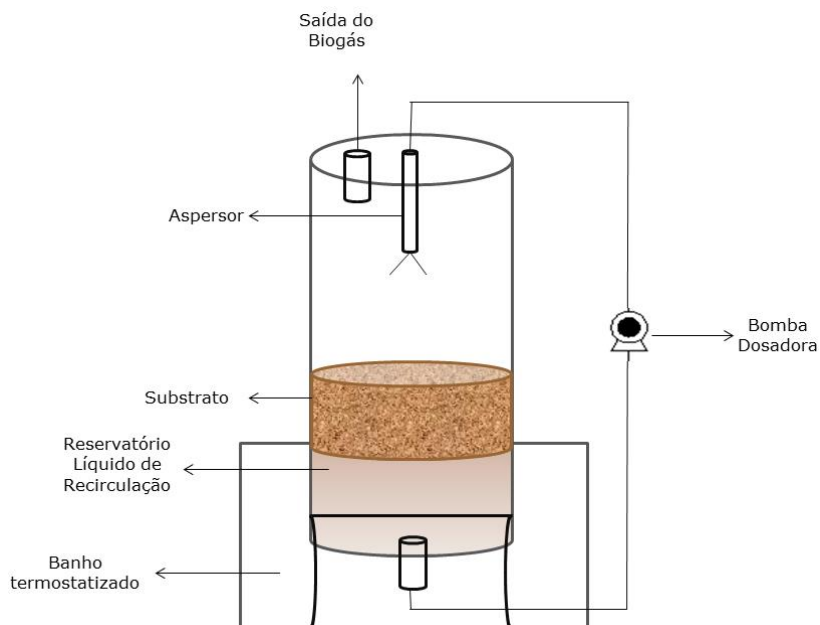


Figura 1. Representação do reator de digestão em fase sólida.

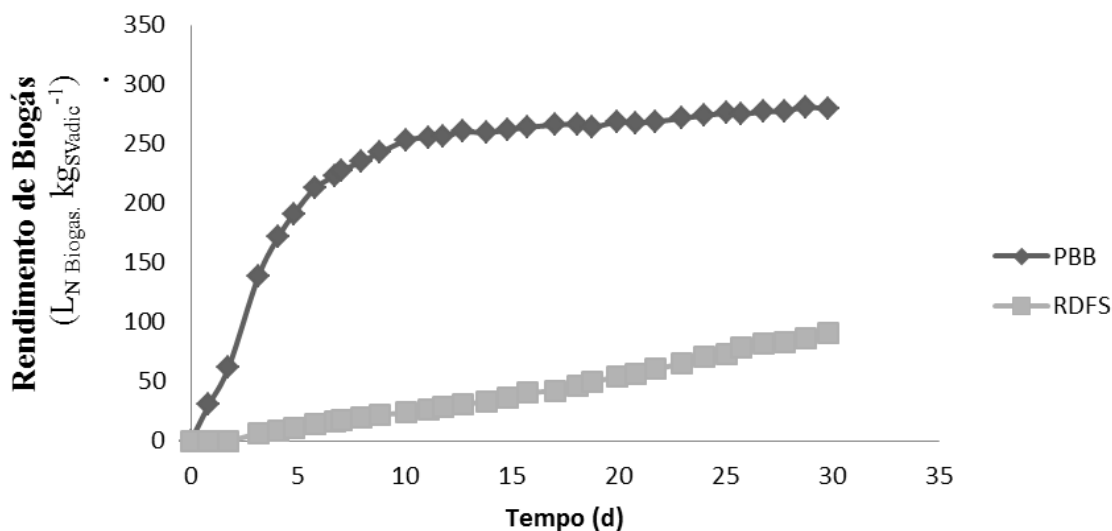


Gráfico 1. Produção de biogás do reator de digestão em fase sólida e potencial bioquímico de biogás.

## INFLUENCE OF SUBSTRATE TO INOCULUM RATIO ON ANAEROBIC DIGESTION OF CHEESE WHEY

Córdoba, V.<sup>\*1</sup>; Cerutti, F.<sup>1</sup>; Fernández, M.<sup>1</sup>; Santalla, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Bioenergía, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, UNCPBA, Buenos Aires - Argentina

\*vcordoba@fio.unicen.edu.ar; ceruttiflorenzia@yahoo.com.ar; mfernand@fio.unicen.edu.ar;  
esantall@fio.unicen.edu.ar

**ABSTRACT:** Anaerobic digestion of acid cheese whey was evaluated by using sewage sludge as inoculums in three substrate to inoculum ratios (SIR) (A: 1/1, B: 3/1, C: 6/1), with the objective to identify the mixture that optimizes the performance of the process. Duplicated batch bioreactors of 1 L capacity under mesophilic conditions were used to carry out the experience. The highest biogas yield was observed in A treatment ( $522 \pm 7 \text{ mL gVS}^{-1}$ ) followed by B ( $280 \pm 7 \text{ mL gVS}^{-1}$ ) and C ( $213 \pm 20 \text{ mL gVS}^{-1}$ ). Cumulative methane production decreased from  $455 \pm 11 \text{ mL gVS}^{-1}$  to  $88 \pm 1 \text{ mL gVS}^{-1}$  when SIR increased from 1 to 6. The high concentration of volatile fatty acids (VFA) observed from the start up of the process in treatments B and C explained the lower biogas and methane productions obtained, revealing that the amount of inoculums added to the digester was not enough to counteract VFA accumulation. The influence of the SIR was analyzed through the kinetic parameters of the Gompertz equation, which adequately fitted the experimental data ( $R^2 > 0.98$ ). The best performance was obtained for treatment A; lower values of methane production potential and maximum methane production rate and longer lag-phase time obtained in treatments B and C revealed that inoculums play an important role in the performance of the process. These results demonstrated the importance of determining the adequate proportion of inoculums according to the characteristics of each biomass in order to assure the stability of the process.

**Keywords:** anaerobic digestion, cheese whey, methane production.

### INTRODUCTION

Cheese whey (CW) is the effluent produced during the cheese manufacture and is characterized by a high nutrient and water contents. Global production of CW has been estimated around 186 Mt at year 2008 (Cruz Teran et al., 2008), but according to Chatzipaschali and Stamatis, (2012) only 50% was industrialized; the rest was discharged to the environment with the negative consequences on soil and water. In Argentina 3919 ML of CW was generated in 2012 (González, 2013), where 45% was un treated because small and middle industries do not have identified users for it. Capittini and Santalla, (2011) identified CW as a source of potential substrate for biogas production to replace a fraction of the energy consumed during cheese manufacture. However, when a new substrate will be used in anaerobic digestion (AD), the kinetics of the process must be known to determinate the best operative condition in order to assure stability. It is known that CW has approximately 55% of the milk nutrients, including soluble proteins, lactose, vitamins and minerals, and a high acidity with pH values lower than 5. According to Ghaly, (1996) the lactose present in the CW is easily converted into organic acids by microorganisms but if acidogenic and methanogenic rates are not balanced, methane production could be low or null due to inhibition. Therefore, the use of a suitable inoculum in adequate proportion could reduce the probability of failure the startup of the process. The objective of this research is to analyze the AD of CW using three SIR: 1, 3 and 6, with the objective to find out the optimal concentration of inoculum that maximizes the methane production and assure the stability of the process. The organic matter removal (OMR), the VFA concentration, and the pH of the system will be evaluated as indicators of the efficiency of the process.

## MATERIAL AND METHODS

**Substrates:** The substrate used was acids CW generated during the ricotta cheese production and obtained from a local dairy facility.

**Inoculum used in AD assay:** Inoculum (I) used was sewage sludge obtained from the local wastewater treatment plant. To ensure the degradation of the readily degradable organic matter that could be still present in the inoculum, it was maintained in a batch reactor at mesophilic conditions at  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  until use (Gerardi, 2003; Hansen et al., 2004).

**Experimental design:** Bioreactors of 1000 mL capacity were filled with 200 ml of CW and the inoculum in enough quantity so that the SIR in units of volatile solids was 1/1, 3/1 and 6/1 corresponding to treatment A, B and C respectively. Reactors were kept in a thermostatic water bath at  $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$  according to Córdoba et al., (2016). Each experiment was performed in duplicate. The experiment was daily monitored, and it was stopped when the daily cumulated methane production difference was lower than 0.2 %.

**Physical and chemical analysis of substrates and inoculum:** CW and I characterization was performed through APHA methods (1999). Total solids (% TS), volatile solids (% VS), chemical oxygen demand (COD,  $\text{mg L}^{-1}$ ), pH and total alkalinity (TA) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) were measured. VFA was measured according to Jenkins et al., (1983). OMR was determined based on the measurement of VS at the beginning and at the end of the experiment, in each treatment.

**Biogas analysis:** The volume of biogas (mL) was determined by volume displacement according to Córdoba et al., (2016). Its quality was evaluated by the methane percentage. Measurements were done periodically using the portable instrument Landgem GA2000 (Landtec, UK) equipped with infrared cells to measure methane and carbon dioxide (maximum error  $\pm 0.5\%$ ) and electrochemical cell for oxygen content error  $\pm 1\%$ ). To identify the biogas and methane production generated exclusively by the biomass, a blank with inoculum was conducted. The methane production of the blank was therefore subtracted from the methane production of the mixture samples (Hansen et al., 2004).

**Kinetics of the methane generation:** Kinetic studies of AD models can provide useful information for the analysis, design and operation of a fermentation process (Angelidaki et al., 1993). First-order kinetic models are the simplest models applied to the AD of complex substrates as they provide a simple basis for comparing steady process performance under practical conditions. The cumulative methane production in a batch of high-solids digestion can be described by the Gompertz equation (Lay et al., 1997).

$$M(t) = P \exp[-\exp(R/P)(\lambda - t)e + 1]] \quad \text{Eq. 1}$$

where M is the methane cumulative production (mL/g VS) at time t (d);  $\lambda$  is the lag-phase time (d); P is the methane production potential or maximum methane production (mL/g VS); R is the maximum methane production rate (mL/g VS/d) and e is a mathematical constant (2.718).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Physical and chemical characterization:** The physicochemical characterization of the CW and the inoculum used in the AD test is detailed in Table 1. As can be observed both CW and I have a percentage of TS lower than 5% indicating higher water content; CW also exhibits a high organic matter content revealed through the VS percentage (5.3%) and COD ( $72290 \text{ mg L}^{-1}$ ) but a low pH value (4.2). Since the methanogenic system requires a pH range in the digester between 6 and 8, sodium bicarbonate was added to compensate both pH and alkalinity. Otherwise, I showed a neutral pH and a TA value of  $1958 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ . Table 1 also shows the characterization of each mixture based on the different SIR used. The results showed significant differences between treatments in COD and VS values ( $p > 0.05$ ), pH value remained in the adequate range suggested for the methanogenic bacteria growth (Gerardi, 2003).

**Biogas and methane production:** The performance of the AD process was analyzed through OMR regarding VS content, and also through the cumulated biogas and methane productions, as shows Figure 1-a, for each treatment. Biogas and methane productions decreased 59% ( $522$  to  $213 \text{ mL gVS}^{-1}$ ) and 81% ( $455$  to  $88 \text{ mL gVS}^{-1}$ ) respectively when SIR increased from 1 to 6. Ergüder et al., (2001) who worked with CW in batch reactors reported a methane production value around  $424 \text{ mL/g COD}$  (equivalent to  $23.4 \text{ L CH}_4 \text{ LCW}^{-1}$ ). This

value resulted 5% lower than the value obtained in treatment A (24.49 L LCW<sup>-1</sup>), although this difference grew up to 408% for treatment C (88 mL gVS<sup>-1</sup> or 4.6 L LCW<sup>-1</sup>). OMR varied from 36% up to 43% for the different treatments, although no significant differences were found between values. The lower VS removal was observed in treatment C (36%), explained through the lower amount of inoculum added to the reactor, resulting also in lower methane production.

Lower methane production founded out in B and C treatments was explained through the evolution of pH and VFA concentration (Figure 2a and 2b). While pH values were around neutrality, VFA evolution differed according to the SIR. For all the treatments it was observed an abrupt increase in VFA concentration since the start up of the AD process, reaching maximum values of 3400, 8600 and 12500 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> respectively during the first week. According to Lin et al., (2012), values of VFA higher than 5000 mg L<sup>-1</sup> could be responsible of process inhibition. The rate of VFA production resulted higher than its consumption revealing accumulation of acidity that the inoculums concentration was not able to counteract causing aborting of the process due to inhibition.

**Kinetics analysis of methane production:** Methane production kinetics was analyzed through the Gompertz equation in order to identify the CW kinetics parameters for the different SIR studied (Figure 1-b). Experimental data from all treatments adjusted adequately to Gompertz equation since the correlation coefficients (R<sup>2</sup>) resulted higher than 99%. The highest methane production potential P was obtained for A treatment (441.9 mL gVS<sup>-1</sup>), decreasing to 89.3 mL gVS<sup>-1</sup> as SIR increased to 6. Regarding the methane production rate R, the higher SIR the lower R parameter. This behaviour is a result of the inhibition of the process caused by the high VFA concentration observed, which reduced methane generation rate in a 78% as increased 71% the concentration of substrate in the reactor from treatment A to C. An inverse behaviour was observed for the lag phase ( $\lambda$ ), which is a phenomenon inherent to microbial kinetics affected, among others, by the amount of inoculums used (Swinnen et al., 2004). For treatment A, methane production started-up almost immediately after inoculation ( $\lambda=2.04$  days), which indicates a good methanogenic activity of the inoculums. Lower amount of inoculums added to the digester, longer lag phase observed (7.33 and 13.40 days for B and C respectively). Thus, shorter lag phases as well as higher methane production rate resulting indicators of higher methanogenic activity promoted by adequate inoculums concentration.

## CONCLUSIONS

Methane production from mesophilic AD of CW was evaluated by using sewage sludge as inoculum in three SIR between 1 and 6. Results showed that higher amount of inoculum not only promoted higher biogas and methane production, but also avoided process inhibition by VFA accumulation. The Gompertz model adequately adjusted the experimental data highlighting differences in data kinetics according to the SIR. Further studies focused on co-digestion of CW with substrates that weak the production of VFA could be advantageous in order to optimize the operative conditions of the digesters.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was made possible by the support of the Argentine National Council of Scientific and Technical Research (CONICET), and the National University of the Center of Buenos Aires Province UNCPBA. Authors would also thanks to the local Cooperative of Electricity of Olavarría for the supply of the sewage sludge used in this study and to La Casiana S.A for the supply of cheese whey.

## REFERENCES

- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L., AHRING, B.K. 1993. A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition. *Biotechnology and bioengineering*, 42, 159–166. doi:10.1002/bit.260420203.
- APHA 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

CAPITTINI, A., SANTALLA, E. 2011. Efluentes de la Industria Láctea: amenaza u oportunidad?, in: II Congreso Internacional de Ambiente Y Energías Renovables. Córdoba, Argentina, pp. 345–354.

CHATZIPASCHALI, A. A., STAMATIS, A.G. 2012. Biotechnological Utilization with a Focus on Anaerobic Treatment of Cheese Whey: Current Status and Prospects. *Energies* 5, 3492–3525. doi:10.3390/en5093492

CÓRDOBA, V., FERNÁNDEZ, M., SANTALLA, E. 2016. The Effect of Different Inoculums on Anaerobic Digestion of Swine Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 115–122. doi:10.1016/j.jece.2015.11.003

CRUZ TERAN, J., PAEZ, R., BELEN PIROLA, M., SCHMIDT, E. 2008. Características generales sobre el uso del Suero de queso en la Provincia de Santa Fe, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

ERGÜDER, T.H., TEZEL, U., GÜVEN, E., DEMIRER, G.N. 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21, 643–50.

GERARDI, M.H. 2003. *The microbiology of anaerobic digesters*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

GHALY, A. E. 1996. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. *Bioresource Technology*, 58, 61–72. doi:10.1016/S0960-8524(96)00105-8

GONZÁLEZ, M. 2013. Utilización actual del suero de quesería [WWW Document]. INTI -Lácteos. URL [https://www.inti.gov.ar/lacteos/pdf/2suero\\_argentina.pdf](https://www.inti.gov.ar/lacteos/pdf/2suero_argentina.pdf) (accessed 11.11.15).

HANSEN, T.L., SCHMIDT, J.E., ANGELIDAKI, I., MARCA, E., JANSEN, J.L.C., MOSBAEK, H., CHRISTENSEN, T.H., 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management*, 24, 393–400. doi:10.1016/j.wasman.2003.09.009

JENKINS, S., MORGAN, J., SAWYER, C. 1983. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Water Pollution Control Federation*, 55, 448–453.

LAY, J., LI, Y., NOIKE, T., ENDO, J., ISHIMOTO, S. 1997. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. *Water Science & Technology*, 36, 493–500. doi:10.1016/S0273-1223(97)00560-X

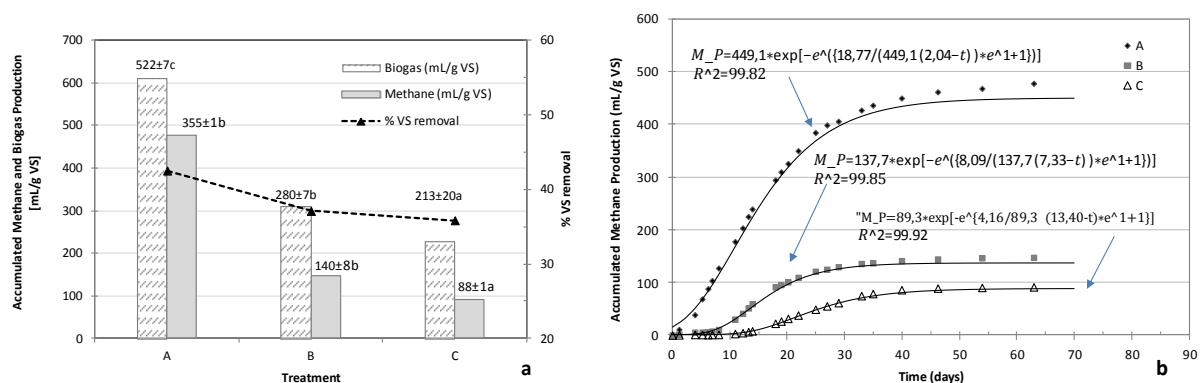
LIN, Y., WANG, D., LIANG, J., LI, G. 2012. Mesophilic anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and food waste for methane production in a fed-batch basis. *Environmental Technology*, 33, 2627–33.

SWINNEN, I. A M., BERNAERTS, K., DENS, E.J.J., GEERAERD, A. H., VAN IMPE, J.F. 2004. Predictive modelling of the microbial lag phase: a review. *Int. J. Food Microbiology*, 94, 137–59. doi:10.1016/j.jfoodmicro.2004.01.006.

**Table 1.** Physical and chemical characterization of substrates, inoculum and treatments.

Parameter	CW	Inoculum	Treatment (SIR)		
			A (1/1)	B (3/1)	C (6/1)
pH	4.3	7.5	7.61	7.56	7.48
TA (mg L <sup>-1</sup> )	0.0 ± 0.0	1957.9 ± 461.0	5.417±20a	8.790±127b	10.920±230c
% TS	5.8 ± 0.0	4.6 ± 1.0	5,59±0,15a	5,66±0,11a	5,70±0,08a
% VS (wet basis)	5.3 ± 0.0	2.6 ± 0.5	3,48±0,1a	4,04±0,08b	4,44±0,06c
COD (mg L <sup>-1</sup> )	72290 ± 609	45267 ± 2991	55.831±152a	60.564±153b	62.605±1.521b

\* For a given parameter, a same letter indicates that the values are not significantly different from each other at p≤0.05.



**Figure 1.** Biogas, methane and VS removal for different SIR (a) and Accumulated methane production and Gompertz equation adjustment for each SIR (b).

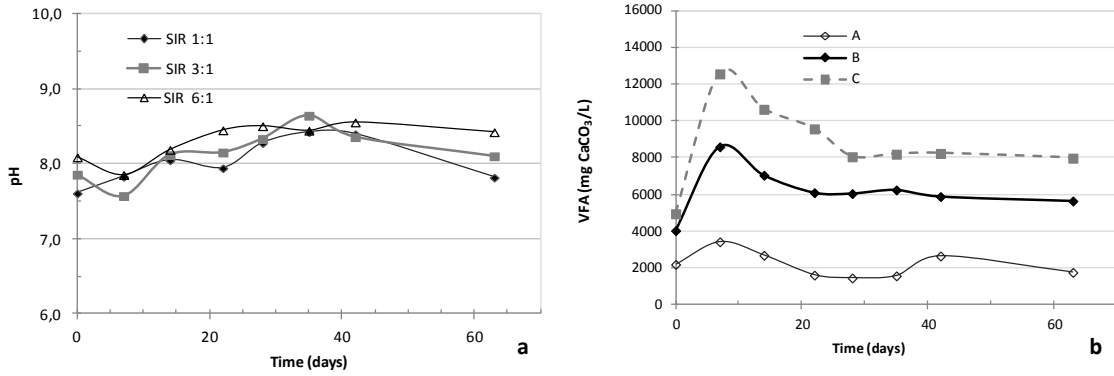


Figure 2. pH(a) and VFA (b) evolutions for each SIR.

## METABÓLITOS FORMADOS DURANTE O CRESCIMENTO DO *CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* BR 21 EM DIFERENTES MEIOS DE CULTURA

Fonseca, B. C.<sup>1</sup>; Marques, T. S.; Passos, V. F.; Reginatto, V.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, SP, Departamento de Química

**RESUMO:** O desenvolvimento de tecnologias para obtenção de energia renovável e limpa é uma questão de interesse global. Processos biológicos, como a fermentação de carboidratos a partir de matérias-primas renováveis, podem ser usados para produzir uma ampla gama de biocombustíveis como bioetanol, biometano, biohidrogênio e biobutanol. O *Clostridium beijerinckii* pode gerar solventes, tais como a Acetona-Butanol-Etanol, pela fermentação conhecida como ABE. O bagaço de cana de açúcar atualmente é o resíduo majoritário da indústria sucroalcooleira, sendo uma biomassa lignocelulósica constituída de xilose e glicose como principais monossacarídeos. Nesse trabalho, esses monossacarídeos são utilizados como substratos para o crescimento do *Clostridium beijerinckii* Br21, recentemente isolado em nosso laboratório. O crescimento da cepa de *Clostridium* foi monitorado durante ensaios de fermentação em batelada utilizando diferentes composições de meios de cultura contendo uma mistura de xilose e glicose como fontes de carbono. A maior velocidade de crescimento do *Clostridium* foi no meio CGM de 28,1 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e um crescimento máximo de 325,8 mg L<sup>-1</sup> de massa seca. Os meios ANS e CH apresentaram o etanol como principal metabólito solúvel ao final do ensaio, sendo 0,71 e 0,90 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Já os meios TYA e CGM apresentaram o ácido butírico como principal metabólito, com concentrações de 1,05 e 1,18 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Palavras-chave:** biocombustíveis, biomassa lignocelulósica, fermentação ABE.

## METABOLITES FORMED DURING THE GROWTH OF *CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* BR IN DIFFERENT MEDIUM OF CULTURE.

**ABSTRACT:** The development of technologies to obtain renewable and cleaner energy is an issue of global interest. Biological processes, such as the fermentation of carbohydrates from renewable raw materials, can be used to produce a wide range of biofuels like bioethanol, biomethane, biohydrogen, and biobutanol. *Clostridium beijerinckii* can generate solvents/biofuels, such as Acetone-Butanol-Ethanol, also known as ABE fermentation. Sugarcane bagasse is currently the majority residue of the sugar and alcohol industry, with a lignocellulosic biomass consisting of xylose and glucose as the main monosaccharides. In this work, these monosaccharides are used as substrates for the growth of *Clostridium beijerinckii* Br21, recently isolated in our laboratory. The growth of the *Clostridium* strain during fermentative batch assays using different culture media containing xylose and glucose as carbon source was monitored. Among the tested culture media the highest *Clostridium* growth rate was with the CGM medium, 28.08 mg/L.h and a growth maximum of 325.8 mg/L of dry matter. The ANS and CH medium presented the ethanol as the main soluble metabolite at the end of the test, 0.71 and 0.90 mg mL<sup>-1</sup>, respectively. However, the TYA and CGM media presented butyric acid as the main metabolite, with concentrations of 1.05 and 1.18 mg mL<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Biofuels, lignocellulosic biomass, ABE fermentation.

## INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda é majoritariamente baseada em matérias-primas fósseis, sobretudo no petróleo, no gás natural e no carvão mineral. A utilização destes combustíveis, além de causar o esgotamento das matérias-primas, também

causa o aumento de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. Tal quadro evidencia a importância de se diversificar a matriz energética atual e investir na geração de energia advinda de fontes renováveis, como diferentes biomassas (GOMES-NETO, 2005).

Os combustíveis obtidos a partir de materiais de origem vegetal são denominados de biocombustíveis e representam a possibilidade de geração de energia a partir de matéria orgânica renovável, tal como a biomassa lignocelulósica. A obtenção dos biocombustíveis por processos fermentativos ou bioprocessos é uma alternativa energética ainda mais favorável, pois são, normalmente, realizados a temperatura e pressão ambientes e, portanto, demandam uma quantidade menor de energia se comparado a outros processos (ANGENENT *et al.*, 2004).

A intensa atividade agrícola no Brasil gera uma enorme e contínua quantidade de biomassa de composição majoritariamente lignocelulósica, tais como os resíduos agrícolas, resíduos florestais, gramíneas e materiais lenhosos. A composição da biomassa lignocelulósica varia conforme sua origem e variabilidade genética entre diferentes fontes, e, de uma maneira geral, é constituída principalmente pelos polímeros, lignina (cerca de 15 a 45 %), celulose (30-65 %) e hemicelulose (20 a 38%) (ALVIRA *et al.*, 2010). Dentre esses polímeros a celulose e a hemicelulose são polissacarídeos possíveis de serem fermentados, após tratamento adequado, o que torna a biomassa lignocelulósica uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis (BEHERA, 2014). As pentoses e hexoses provenientes da celulose e hemicelulose são denominadas genericamente de C5 e C6, sendo, respectivamente, a xilose e a glicose os seus principais representantes e de especial interesse no desenvolvimento de biocombustíveis (ZHENG *et al.*, 2014).

Algumas cepas de *Clostridium* são capazes de gerar solventes/ biocombustíveis de elevado interesse comercial. Embora o butanol tenha sido o biocombustível mais visado nos estudos com *Clostridium*, dependendo da cepa estas podem gerar diferentes substâncias químicas de interesse comercial, tais como a acetona e o etanol, além do isopropanol (LUTCKE EVERLOH; BAHL, 2011, BANKAR *et al.*, 2014).

Neste trabalho, foi utilizada a cepa de *C. beijerinckii* Br21 em ensaios de fermentação em batelada com diferentes meios de cultura. O crescimento celular do *Clostridium beijerinckii* Br21 e a produção de ABE, a partir de meios de cultura contendo xilose e glicose como substratos foram avaliados.

## MATERIAL E MÉTODOS

A cepa de *C. beijerinckii* Br21 (Número de acesso no Genbank KY626859) isolada e identificada no nosso laboratório a partir de um lodo de sistema de tratamento de vinhaça (FONSECA *et al.*, 2016) foi utilizada como inóculo nos ensaios de fermentação. Diferentes composições de meios de cultura descritos na literatura para o crescimento do gênero *Clostridium* foram empregados nos ensaios de fermentação em batelada.

Os meios testados foram o meio CH (CHEN, 2005), meio CGM (WIESEN-BORN, 1988), meio P2, meio ANS, meio TYA e meio RCM (AL-SHORGANI, 2016). Sendo que todos os meios foram modificados para uma concentração de 30 g/L de fonte de carbono, constituída por uma mistura de 15 g/L de glicose e 15 g/L de xilose.

Os ensaios de fermentação foram realizados em tubos de Durham<sup>®</sup> de 500 mL contendo 150 mL do meio de cultura, pH inicial de 6,5 e adicionando-se 10 mL do inóculo com absorvância de 0,08 a 600 nm. Foi feito um branco para cada meio que foi preparado em frascos de 250 mL contendo 75 mL de meio sem a adição de



inóculo. Os frascos foram borbulhados com gás argônio antes de iniciar os testes e, em seguida, fechados com tampa de borracha e incubados a 35°C com agitação por 120 horas. Durante os ensaios, periodicamente, foram retiradas amostras de 2 mL de meio com seringa estéril para realização de análises de pH e da concentração celular. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas de forma independente, e os resultados apresentados como a média e seus desvios médios.

A concentração celular foi determinada pela densidade ótica (DO) em 600 nm utilizando espectrofotômetro UV/Vis (BEL Engineering - UV - M51) e transformando-se este valor em concentração de massa celular seca por meio de uma correlação, previamente estabelecida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O microrganismo foi capaz de crescer em todos os meios de cultura testados, descritos na literatura para o cultivo de *Clostridium*.

CGM, TYA e RCM foram os meios de cultura nos quais o microrganismo apresentou maiores crescimentos. O meio CGM e o meio TYA apresentaram as concentrações máximas de massa seca e muito próximas, porém o meio CGM se destaca por promover uma menor fase lag, quando comparado com o meio TYA. Numa primeira análise, o meio CGM pareceu ser mais adequado para o crescimento celular do *C. beijerinckii* Br21. Os meios de cultura CH, ANS e P2, além de apresentarem um baixo crescimento celular, apresentaram uma maior fase lag nas condições que os ensaios foram realizados.

Observou-se um decaimento do pH durante a fase exponencial de crescimento do microrganismo. Segundo LEE *et al.* (2010), o *Clostridium* tem tipicamente duas fases distintas de formação de produtos: acidogênese e solvetogênese. A acidogênese ocorre na fase de crescimento exponencial com produção de acetato e butirato e a solvetogênese, na qual o crescimento celular se torna estacionário e a célula consome acetato e butirato para formar acetona, butanol e etanol. Portanto, o declínio do pH, está relacionado a formação de ácidos acético e butírico, durante a fase acidogênica de crescimento do *Clostridium*, que induz a uma mudança para a fase solvetogênica. Esta última ocorre na fase estacionária de crescimento, na qual o pH do meio se mantém aproximadamente constante.

Alíquotas retiradas no início do ensaio de fermentação ( $t_0$ ), no início da fase estacionária de crescimento ( $t_1$ ) e no final ( $t_f$ ) de cada ensaio de fermentação, foram analisadas quanto ao pH e concentração de açúcares redutores totais (ART), cujos valores estão expressos na Tabela 1. A partir destes resultados foi possível calcular o consumo de substrato ( $\Delta S$ ), que se trata da diferença entre a concentração de ART no início do ensaio ( $t_0$ ) e a concentração de ART consumido até o início da fase estacionária de crescimento ( $t_1$ ).

As concentrações dos metabólitos solúveis obtidas nos diferentes meios de cultura em  $t_0$ ,  $t_1$  e  $t_f$  estão expressas na Figura 1. Os meios ANS e CH apresentaram o etanol como principal metabólito solúvel obtido durante a fase solvetogênica da fermentação, sendo os valores de concentrações de etanol de 0,71 e 0,90 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Já os meios TYA e CGM apresentaram o ácido butírico como principal metabólito, com concentrações de 1,05 e 1,18 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente, este ácido é produzido na fase acidogênica.

## CONCLUSÃO

Entre os meios de cultura testados, o melhor resultado de crescimento foi no meio de cultura CGM, com velocidade de crescimento. Dependendo da composição do meio de cultura foram obtidos diferentes perfis de metabólitos. Os meios ANS e

CH apresentaram o etanol como principal metabólito solúvel, e os meios TYA e CGM apresentaram o ácido butírico como principal metabólito, precursor do butanol.

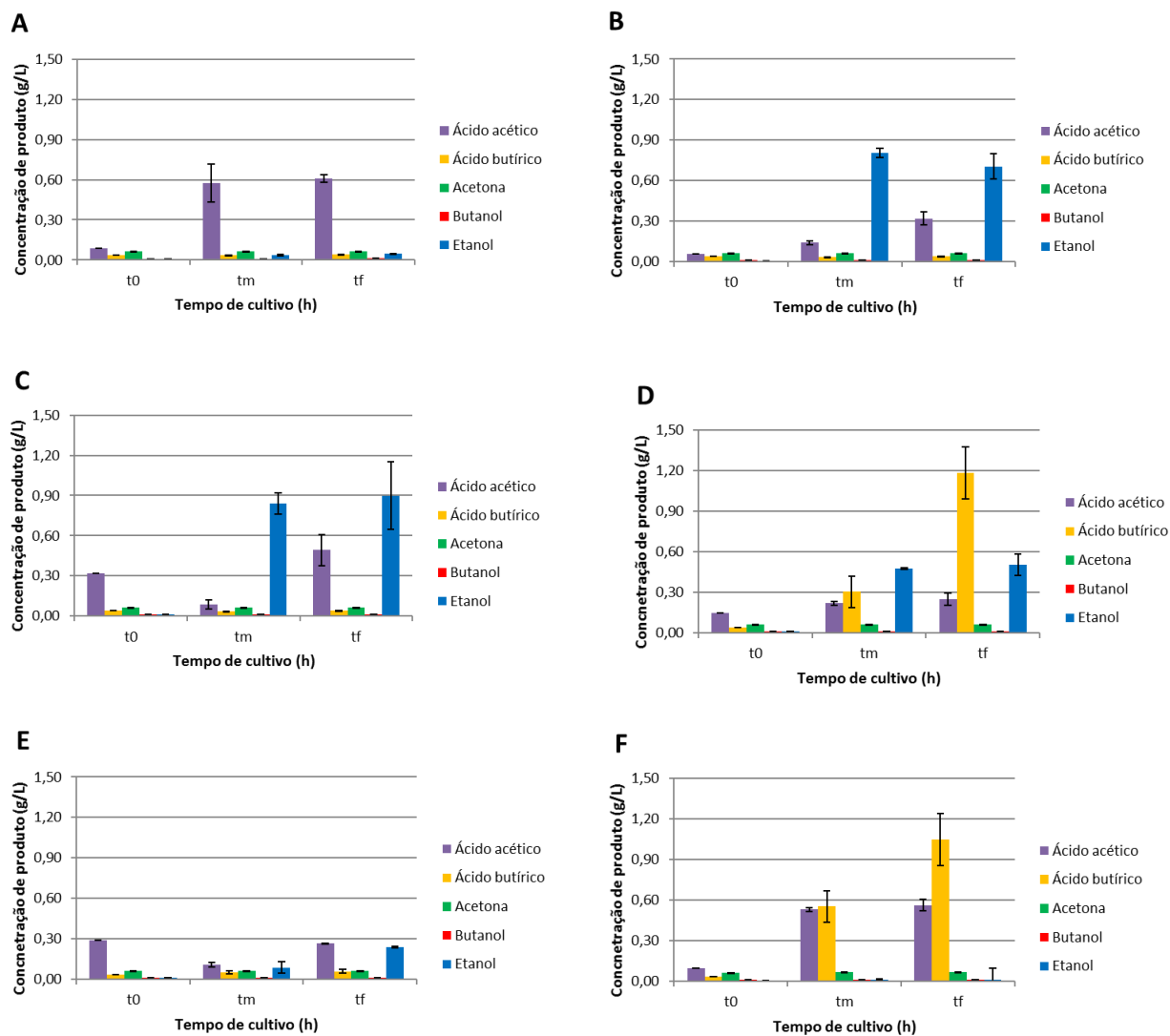
## REFERÊNCIAS

- AL-SHORGANI, N.K.N.; ISA, M.H.M.; YUSOFF, W.M.W.; KALIL, M.S.; HAMID, A.A. Isolation of a *Clostridium acetobutylicum* strain and characterization of its fermentation performance on agricultural wastes, **Renewable Energy**, v. 86: 459-465, 2016.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101 (13): 4851-486, 2010.
- ANGENENT, L.T.; KARIM, K.; AL-DAHMAN, M.H.; WRENN, B.A.; DOMÍGUEZ-ESPINOSA, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. **Trends in Biotechnology**, v. 22 (9): 477-485, 2004.
- BANKAR, S.B.; JURGENS, G.; SURVASE, S.A.; OJAMO, H.; GRANSTRÖM, T. Enhanced isopropanol-butanol-ethanol (IBE) production in immobilized column reactor using modified *Clostridium acetobutylicum* DSM792. **Fuel**, v. 136: 226-232, 2014.
- BEHERA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36:91-106, 2014.
- CHEN, W.M.; TSENG, Z.J.; LEE, K.S.; CHANG, J.S. Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobicsewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30: 1063-1070, 2005
- FONSECA, B.C.; GUARAZZONI, M.E.; REGINATTO, V. Fermentative production of H<sub>2</sub> from different concentrations of galactose by the new isolate *Clostridium beijerinckii* Br21. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41: 21109-21120, 2016.
- GOMES-NETO, E. H. Hidrogênio, Evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. BrasilH2 Fuel Cell Energy. Curitiba – PR, 2005.
- LEE, S. Y. et al. Fermentative butanol production by clostridia. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101(2): 209-228, 2008.
- LUTKE-EVERSLOH, T.; BAHL, H. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum*: Recent advances to improve butanol production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22 (5): 634-647, 2011.
- ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42: 35-53, 2014.

**Tabela 1.** Concentração da massa seca (mg L<sup>-1</sup>) em função do tempo (h) nos ensaios de fermentação utilizando diferentes meios de cultura.

Parâmetros Cinéticos		Meios de Cultura					
		ANS	CGM	P2	RCM	CH	TYA
Fase de crescimento	ΔpH	2,47	1,85	2,86	1,53	1,65	1,66
	1	R <sub>x</sub> (mg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	51,90	28,08	27,62	42,64	31,42
2	R <sub>x</sub> (mg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,98	5,82	5,45	1,57	2,48	3,125
1	X <sub>m</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	288,47	325,83	95,90	354,65	323,40	403,96
2	X <sub>m</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	556,32	756,60	206,18	753,40	636,25	818,54
1	μ <sub>x</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,18	0,09	0,29	0,12	0,10	0,09
2	μ <sub>x</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,002	0,01	0,03	0,002	0,004	0,004
1	Y <sub>x/s</sub> (mg massa seca / mg substrate)	0,06	0,15	0,035	0,17	0,05	0,08
1	ΔS(mg L <sup>-1</sup> )	8505,95	4586,84	6176,49	4112,60	9545,49	9333,02
2	ΔS(mg L <sup>-1</sup> )	2587,45	4567,87	1206,46	1912,13	3680,09	1354,48

1 - Fase de crescimento logarítmico; 2 - após a fase de crescimento logarítmico. R<sub>x</sub>: velocidade de crescimento celular; X<sub>m</sub>: concentração celular; μ<sub>x</sub>: velocidade de crescimento específica; Y<sub>x/s</sub>: fator de conversão de substrato em massa seca.



**Figura 1.** Concentração de metabólitos formados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função do tempo de cultivo (h) nos ensaios de fermentação utilizando diferentes meios de cultura. A= meio RCM, B= meio ANS, C= meio CH, D= meio CGM, E= meio P2, F= meio TYA.

## APLICAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO INSETICIDAS EM PROCESSOS BIOLÓGICOS DE GERAÇÃO DE BIOGÁS

Bortolucci, A. P.<sup>1</sup>; Horta, E. F.<sup>2</sup>; Castro, M. C. A. A.<sup>3</sup>; Maintinguer, S. I.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduanda em Engenharia Ambiental, Bolsista PROPE, IPBEN, UNESP, Reitoria, anaporto@gmail.com

<sup>2</sup>Pós-Graduanda em Geociências e Meio Ambiente, Bolsista CAPES, IGCE, UNESP, Rio Claro, SP, elisafhort@gmail.com

<sup>3</sup>Docente da UNESP, Departamento de Geologia Aplicada, IGCE, Rio Claro, SP - Brasil, mccaastro@rc.unesp.br

<sup>4</sup>Docente da UNESP, IPBEN, Laboratório Central, UNESP, Rio Claro, SP - Brasil, mainting2008@ipben.unesp.br

**RESUMO:** Os inseticidas têm sido muito usados no controle de pragas, e, no Brasil é uma indústria em constante expansão. Os efluentes industriais de inseticidas podem apresentar níveis de contaminantes de até 500 mg l<sup>-1</sup>. Em vista disso, o tratamento biológico anaeróbio surge como uma alternativa, transformando compostos orgânicos tóxicos em biogás. O biogás pode ser considerado um potencial biocombustível, pois é constituído principalmente por gás metano, dióxido de carbono e gás hidrogênio. É produto da digestão anaeróbia, onde resíduos industriais podem servir como substrato, por terem matéria orgânica prontamente assimilável. Deste modo, este trabalho visou avaliar o potencial da geração de biogás em reatores anaeróbios em batelada a partir de resíduos de indústrias de inseticidas, verificando o consumo do substrato orgânico ao final da operação dos reatores. O resíduo industrial de inseticida foi cedido por empresa em Rio Claro – SP, e contém constituintes químicos tóxicos, como Hidrametilnona, Imidaclopride e Indoxacarbe. Na operação dos reatores anaeróbios em batelada para obtenção do biogás, foram usados reatores com 20% de inóculo de lodo de avicultura, meio PYG modificado, pH 7,0, 37°C e *headspeace* com N<sub>2</sub> (100%). Foram testadas misturas contendo meio de cultivo e resíduo industrial em proporções de 100, 80/20; 50/50 e 100 em quatro condições com 20 g DQO l<sup>-1</sup>. Em todos os reatores anaeróbios houve a conversão da matéria orgânica em biogás, produzindo gás metano em elevadas concentrações. Na condição 4, com 100% de meio de cultivo, foram consumidos 81% de DQO e obteve-se 77% de gás metano no *headspace*.

**Palavras-chave:** reatores anaeróbios, biodigestão, desinfestantes ambientais, gás metano.

## APPLICATION OF INDUSTRIAL WASTE CONTAINING INSECTICIDES IN BIOGAS GENERATION BY BIOLOGICAL PROCESSES

**ABSTRACT:** Insecticides have been widely used in pest control, and in Brazil it is a constantly expanding industry. The industrial effluents of insecticides can present pollutant levels of up to 500 mg l<sup>-1</sup>. In view of this, anaerobic biological treatment appears as an alternative, transforming toxic organic compounds into biogas. Biogas can be considered a potential biofuel since it is mainly composed of methane gas, carbon dioxide and hydrogen gas. It is the product of anaerobic digestion, where industrial waste can serve as a substrate, because they have readily assimilable organic matter. Thus, this work aimed to evaluate the potential of biogas generation in batch anaerobic reactors from residues of insecticide industries, verifying the consumption of the organic substrate at the end of the reactor operation. The industrial insecticide residue was supplied by a company in Rio Claro - SP, and contains toxic chemical constituents such as *Hidrametilnona*, *Imidaclopride* and *Indoxacarbe*. In the operation of anaerobic reactors in batch to obtain biogas, reactors with 20% inoculum of poultry sludge, modified PYG medium, pH 7.0, 37°C and N<sub>2</sub> (100%) *headspeace* were used. Mixtures containing culture medium and industrial residue were tested in proportions of 100, 80/20; 50/50 and 100 in four conditions with 20 g COD l<sup>-1</sup>. In all anaerobic reactors, organic matter was converted to biogas, producing methane gas at high concentrations. In condition 4, with 100% of culture medium, 82% of COD were consumed and 77% of methane gas was obtained in the *headspace*.

**Keywords:** Anaerobic reactors, biodigestion, environmental disinfectants, methane gas.

## INTRODUÇÃO

Os inseticidas são substâncias que matam diretamente insetos e têm sido usados no controle de pragas nas lavouras. O Brasil foi o maior consumidor mundial de agrotóxicos em 2015 (O GLOBO, 2015) e seu mercado cresceu de 240% no período de 2007 a 2012 (NEVES, 2012). Pesticidas inorgânicos e organometálicos, não biodegradáveis, foram muito utilizados, e são tóxicos para seres humanos e outros mamífero (BAIRD, 2002). Em vista disso, pesticidas orgânicos foram projetados para serem biodegradáveis, porém apresentam efeitos tóxicos para animais e vegetais. Efluentes de tais fontes podem conter níveis de contaminantes de até 500 mg l<sup>-1</sup> (CHIRON et. al., 2000). Resíduos das indústrias de inseticidas podem necessitar de tratamentos específicos na remoção de sua toxicidade, encarecendo ainda mais tais processos. Nesse sentido, processos biológicos anaeróbios são mais vantajosos, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em biogás, com custos relativamente reduzidos (FREIRE et al., 2000). O biogás, formado basicamente por metano e dióxido de carbono, é considerado um potencial biocombustível, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos sólidos na geração de energia.

Resíduos agrícolas, domésticos e em alguns casos até industriais podem ser usados como substrato para a degradação anaeróbia da matéria orgânica (YASMIN et al., 2000). O principal produto dos processos biológicos de tratamento de rejeitos é a despoluição ambiental, uma vez que os compostos orgânicos poluentes são estabilizados pela ação de microrganismos, em ambiente favorável, fornecido pelo reator biológico (VARESCHE et al., 2013). Utilizar resíduos industriais de inseticidas em processos de degradação anaeróbia pode contribuir e inovar os métodos convencionais de tratamento, além de colaborar com a produção de biogás de segunda geração, onde tais efluentes poderão ser reutilizados de maneira sustentável.

Portanto, a busca de conhecimento biotecnológico visando ao tratamento de resíduos com inseticidas e geração de coprodutos de valor agregado é uma necessidade atual e alternativa. Nesse sentido, esse trabalho visou verificar o potencial da produção biológica de biogás em reatores anaeróbios em batelada, operados a 37°C, alimentados com efluentes de indústrias de inseticidas locais, e verificar o consumo do substrato orgânico ao final da operação.

## MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo industrial foi cedido por empresa especializada em desinfestantes ambientais para o combate a pragas urbanas (Rio Claro, SP). Os ingredientes ativos contidos nos géis, que apresentam toxicidade, são: Hidrametilnona (tec. 95 %); Imidaclopride (tec. 97%); Indoxacarbe (tec. 95%). As concentrações dos ingredientes ativos nas formulações de géis variam de 1% a 2% (dados fornecidos pelo fabricante). A frequência de produção do efluente é de aproximadamente 2 a 3 m<sup>3</sup> mensais (projeção).

Duplicatas de reatores anaeróbios em batelada (500 ml) foram alimentados com 450 ml de meio foram alimentados com meio de cultivo PYG (10g de glicose l<sup>-1</sup>, 5g de peptona l<sup>-1</sup>, 5g de extrato de levedura l<sup>-1</sup>, 5g de extrato de carne l<sup>-1</sup>), bicarbonato de sódio (10g l<sup>-1</sup>), e 20% de inóculo proveniente de lodo granular mesofílico do tratamento de resíduos de avicultura com reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), sob fluxo de N<sub>2</sub> (100%) por 15 minutos, com pH inicial 7,0. Misturas contendo meio de cultivo e resíduo industrial foram testadas em proporções de 100, 80/20; 50/50 e 100; respectivamente, em quatro condições em 20 g DQO l<sup>-1</sup>: (1) 20 g DQO l<sup>-1</sup> de meio de cultivo (100%); (2) 4 g DQO l<sup>-1</sup> (20%) de resíduo e 16 g DQO l<sup>-1</sup> (80%) de meio de cultivo; (3) 10 g DQO l<sup>-1</sup> (50%) de resíduo e 10 g DQO l<sup>-1</sup> (50%) de meio de cultivo e; (4) 20 g DQO l<sup>-1</sup> (100%) de resíduo. Foram efetuadas as seguintes análises: quantificação do biogás gerado, consumo do substrato orgânico em DQO (demanda química de oxigênio) de acordo com APHA (2005) e quantificação do gás metano com o equipamento portátil LANDTEC GEM 2000® ao final de cada experimento.

A quantificação do biogás foi realizada por deslocamento de volume, no final da operação, após duas semanas. A quantificação do metano foi realizada por processo de lavagem do biogás gerado durante a operação dos reatores anaeróbios. O procedimento da lavagem do biogás se referiu à passagem do mesmo em coluna contendo lentilhas de NaOH

(98%) no qual o biogás gerado, em contato com as lentilhas, retém  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  que possivelmente possam ser produzidos, de acordo com Aquino et al (2007).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os ensaios houve geração de biogás (Figura 1) proporcionalmente com a quantidade de meio de cultivo PYG fornecida. Assim, para a condição 1 (100% meio de cultivo) foram obtidas gerações mais elevadas de gás metano com cerca de 28,2 mmols produzidos, enquanto que para a condição 4 (100% resíduo industrial) obteve-se apenas 1,8 mmols de gás metano. Tal fato, provavelmente, foi devido às quantidades de inseticida no resíduo industrial que causaram toxicidade aos microrganismos geradores de biogás. Contrariamente, o meio de cultivo continha componentes prontamente assimiláveis para o estabelecimento da fermentação e metanogênese. Entretanto, nas análises da composição do biogás foram verificadas porcentagens elevadas de gás metano nos reatores, com a maior concentração para a condição 4 (100% resíduo industrial), cerca de 77% de gás metano. Enquanto que as condições 1, 2 e 3 apresentaram, respectivamente, 53%, 61% e 18%.

Com relação ao consumo do substrato orgânico, foi observado que em todos os reatores houve o consumo de DQO (Figura 2). Na biodigestão completa a DQO é consumida, principalmente, quando o gás metano e o dióxido de carbono são formados (LAMAISON et al, 2009).

Na condição 4 (100% resíduo industrial) houve 82% de consumo de DQO; o maior consumo dentre todos os ensaios realizados. As condições 2 e 3 apresentaram consumo de 64% e 74%, respectivamente. Enquanto que a condição 1 (100% meio de cultivo) no reator de geração de biogás teve o menor consumo, apenas 57%. Nessa condição 1 havia mais disponibilidade de fonte de carbono proveniente do meio de cultivo, fornecendo mais substrato para as bactérias fermentativas. Com o excesso de matéria orgânica, mais ácido pode ser produzido, inviabilizando assim a capacidade desse consumo por arqueias acetogênicas e metanogênicas.

Segundo Chernicharo (2007), em sistemas anaeróbios por volta de 50 a 70% do material orgânico biodegradável é convertido em gás metano, porém, ao final da operação, ainda restam cerca de 10 a 30% de DQO afluyente, isto porque uma parcela da DQO é recalcitrante, ou seja, não pode ser degradada pelas bactérias fermentativas. Nos ensaios, as condições 3 e 4 atingiram essa meta, restando cerca de 25% de DQO na condição 3 (50% meio de cultivo e 50% resíduo industrial), e 19% de DQO na condição 4 (100% resíduo industrial).

### CONCLUSÃO

A matéria orgânica foi degradada em todos os ensaios. Porém, na condição 4 (100% de resíduo industrial), foi verificada a melhor eficiência na degradação dos compostos orgânicos, com os consumos mais elevados do substrato orgânico. A produção de biogás foi verificada para proporções crescentes de resíduos de inseticidas em reatores anaeróbios. O resíduo industrial proveniente da fabricação de desinfestantes ambientais pode ser aplicado como substrato orgânico para geração de biogás.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPBEN – Laboratório Central - Unesp de Rio Claro-SP; à CAPES, PROPe, CNPq, FAPESP pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater: *American Public Health Association*. 21th ed. American Water Works Association, Water Environment Federation; 2005 [Centennial Edition].
- AQUINO S. F. et al. *Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios*. Artigo Técnico, v. 12, n.2, 2007, p. 192-201.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

CHERNICHARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*; reatores anaeróbios. 2. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Belo Horizonte: 2007; 380 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; V.5)

CHIRON S., et al. Pesticides chemical oxidation: state-of-the art. *Water Res.*, 34, 2000; p. 366–377.

FREIRE R. S., et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. In: *Quím. Nova*, vol.23 n.4, São Paulo: 2000.

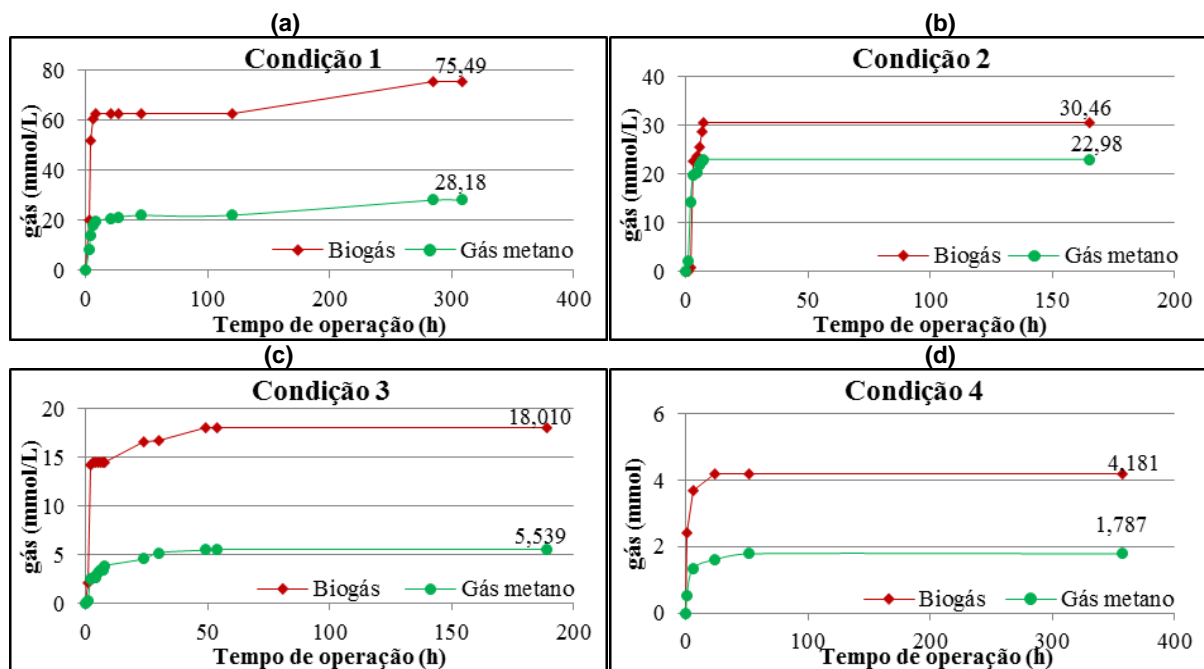
LAMAISON, F.; et al. Produção de Biocombustíveis a Partir da Água Residuária do Processamento da Mandioca. *2 International Workshop - Advances in Cleaner Production*. São Paulo: 2009.

NEVES, K. Mercado de inseticidas cresce na guerra contra as pragas urbanas. *H&C - Household & Cosméticos*, XIII. no 73, 2012. Disponível em: [http://www.freedom.inf.br/revista/hc73/saz\\_household.asp](http://www.freedom.inf.br/revista/hc73/saz_household.asp). Acesso em 28 nov 2016.

O GLOBO - Infoglobo Comunicação e Participações S.A. *Brasil lidera o ranking de consumo de agrotóxicos*. Globo.com: Abril de 2015. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/sociedade/saude/brasil-lidera-ranking-de-consumo-de-agrotoxicos-15811346>. Acesso em 14 dez 2016.

VARESCHE, M.B.A., et al. Comunidade microbiana. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Org.) *Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. Cap. 4, p. 75-94.

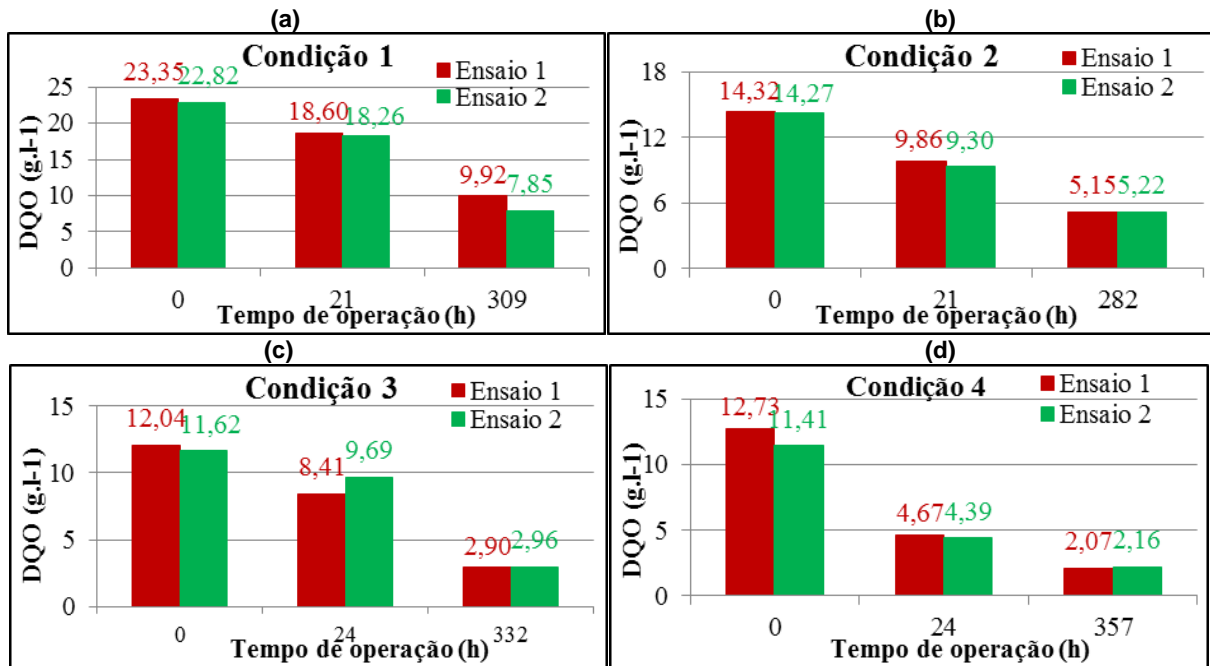
YASMIN, J.A.A., et al., Effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of a sparkignition engine using hydrogen as a fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 2000; p. 581–589.



(a) Condição 1 (100% meio de cultivo); (b) Condição 2 (80% meio de cultivo e 20% resíduo industrial); (c) Condição 3 (50% meio de cultivo e 50% resíduo industrial); (d) Condição 4 (100% resíduo industrial).

Fonte: Próprio autor

**Figura 1.** Variação temporal da produção de biogás e gás metano nos reatores anaeróbios.



(a) Condição 1 (100% meio de cultivo); (b) Condição 2 (80% meio de cultivo e 20% resíduo industrial); (c) Condição 3 (50% meio de cultivo e 50% resíduo industrial); (d) Condição 4 (100% resíduo industrial).

Ensaio 1: Sem filtro de NaOH. Ensaio 2: Com filtro de NaOH

Fonte: Próprio autor

**Figura 2.** Variação temporal da DQO nos reatores anaeróbios.



## BIOMETHANE POTENTIAL OF URBAN, AGROINDUSTRIAL RESIDUES AND ENERGY CROPS FROM PAMPEAN REGION

Cerutti, F.<sup>1</sup>; Córdoba, V.<sup>1</sup>; Fernández, M.<sup>1</sup>; Santalla, E.<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Bioenergía, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, UNCPBA, Buenos Aires – Argentina

ceruttiflorencia@yahoo.com.ar; vcordoba@fio.unicen.edu.ar; mfernand@fio.unicen.edu.ar;

\*esantall@fio.unicen.edu.ar

**ABSTRACT:** Biomethane potential (BMP) of different urban and agro-industrial residues and energy crops of high availability in the Argentine Pampean region was evaluated. The substrates analyzed were fresh swine wastewater (SW), cheese whey (CW), the organic fraction of solid waste (OFSW) and two types of sorghums silages: silero (SSS) and biosilero (BSS). The experiment was carried out under mesophilic conditions using previously degassed sewage sludge as inoculums and a ratio substrate/inoculums of 1 (in units of volatile solids VS). The highest biogas (630 mL gVS<sup>-1</sup>) and methane (503 mL gVS<sup>-1</sup>) productions were obtained for OFSW while CW and SW also showed promising values of BMP for energy purposes being higher than 380 mL gVS<sup>-1</sup>. Despite BMP of sorghum silages achieved lower values (around 190 mL gVS<sup>-1</sup>) due mainly to its lignin content, their high productive potential of biomass per hectare makes this resource a significant source of bioenergy. The results obtained indicated that anaerobic digestion is a proven technology that could be spread out in the Pampean Region of Argentine not only for environmental reasons but also to increase the fraction of clean energy in the current fossil energy matrix.

**Keywords:** anaerobic digestion, biomethane, residues.

### INTRODUCTION

Agriculture and livestock production are the primary economic activities of the Argentinean Pampean region, mainly due to the quality of the soils, climate conditions and availability of technologies. During the last decades, a gradual process of concentration of the primary activity with the emergence of large companies and the disappearance of traditional middle and small scale producers has been the predominant scenario of commodities production in Argentina (Vazquez et al., 2012). The increase in the number of animals per establishment has generated intense pressure on agricultural and agro-industrial sectors; if residues are not properly handled, the discharge of nutrients, organic matter, pathogens and emission of odors and gases cause significant pollution on water, air and soil (Santalla et al., 2008). The recent Renewable Energy National Law 27.191 (2016) that regulates the production and consumption of different sources of renewable energy promotes the replacement of a fossil fraction of the industrial electricity consumption by renewable energy. Therefore, new sources of renewable raw materials for energy purposes should be identified in the short term in Argentina. Anaerobic digestion (AD) is a biological process in which microorganisms break down biodegradable material in the absence of oxygen to produce biogas, a renewable source of clean energy (Kangle et al., 2012). AD technology allows the conversion of livestock manure, municipal wastewater, food waste and high strength industrial wastewater and other residuals such as fats and oils into biogas. Even some crops for silage production such as corn, rice and sorghum are currently being cultivated for energy purposes although their ligno-cellulosic components make them reticent to biogas conversion. The estimation of the net energy to be produced through AD in a bioenergy system is a complex task that requires the knowledge of the behavior of each substrate (Mateescu and Constantinescu, 2011). The objective of this work was to evaluate the BMP of different residues of high availability in the Pampean region, with the aim of broadening the database of renewable raw materials for bioenergy purposes.

### MATERIAL AND METHODS

**Substrates:** The substrates selected to evaluate BMP were fresh swine wastewater (SW), cheese whey (CW), the organic fraction of solid waste (OFSW), and two types of

sorghum silages named silero (SSS) and biosilero (BSS). SW was collected from the drainage system in a pig breeding establishment before its discharge to a covered lagoon; this substrate was composed mainly by manure, urine and washing water. CW was generated during the ricotta cheese production in a local dairy facility; OFSW was obtained from the weekly manual collection of household waste and shredded with a manual processor to ensure uniform particle size before use. SSS and BSS are two varieties of sorghum developed by the National Institute of Agriculture and Livestock Technology (INTA) of Rafaela for energy purposes, cultivated and ensiled in the agricultural core zone.

**Inoculum used in AD experiments:** Sewage sludge obtained from the local wastewater treatment plant was used as inoculum. To ensure the degradation of the readily degradable organic matter that could be still present in the inoculum, it was maintained in a batch reactor at mesophilic conditions at  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  until use (Hansen et al., 2004).

**Experimental design:** Bioreactors of 1000 mL capacity were filled with each substrate; tap water was added to reach a total solid content of 5 % (Bolzonella et al., 2003). There were kept in a thermostatic water bath at  $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$  according to Córdoba et al. (2016). The BMP was determined by using a substrate to inoculum ratio of 1/1 (in units of volatile solids VS) by adding a calculated volume of inoculum to each reactor according to Angelidaki et al., (2009). Each experiment was performed in duplicate and daily monitored until the cumulated methane production difference resulted lower than 0.2 %.

**Physical and chemical analysis of substrates and inoculum:** Substrates and inoculum characterization was performed through APHA methods, (1999) determining the total solids (% TS), volatile solids (% VS), chemical oxygen demand (COD,  $\text{mg L}^{-1}$ ), nitrogen as ammonium (AN,  $\text{mg L}^{-1}$ ), pH and total alkalinity (TA) ( $\text{mg L}^{-1}$ ). For the determination of pH and TA of the solid substrates 9045D - SW-846 methods (USEPA, 2004) were employed. The organic matter removal was determined in each bioreactor through the measurement of VS at the beginning and at the end of the experiment.

**Biogas and methane measurements:** The volume of biogas (mL) was determined in all the samples by volume displacement according to Córdoba et al., (2016). The biogas quality was evaluated through the percentage of methane. Measurements were carried out periodically (at least daily) using a portable instrument Landgem GA2000 (Landtec, UK) equipped with infrared cells to measure methane and carbon dioxide (maximum error  $\pm 0.5$  %) and electrochemical cell for oxygen content (maximum error  $\pm 1.0$  %). Calibration was done with certified standard type gas mixture 60-40 ( $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ) from AGA (Certification Number 165342). To identify the biogas and methane productions generated exclusively by each biomass, a blank with inoculum was conducted. The methane production of the blank was therefore subtracted from the methane production of the mixture samples (Hansen et al., 2004).

**Energy production:** In order to evaluate the potential of the actual electricity that the studied biomasses could generate, the following technological assumptions were considered: 80% availability of the biomass to produce methane; 30% of the methane yield used for maintaining the thermal regime of the digester; a capacity factor of 80% for the electricity facility; methane density of  $0.678 \text{ kg m}^{-3}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ , 1 atm), calorific power of methane  $50050 \text{ kJ kg}^{-1}$ ; conversion factor of thermal energy to electricity of  $10800 \text{ kJ kWh}^{-1}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

**Physical and chemical characterization:** The physicochemical characterization of the substrates and the inoculum used in the determination of BMP tests is detailed in Table 1. SW showed values of TA ( $6285.3 \pm 111.8 \text{ mg L}^{-1}$ ) significantly higher than the rest of substrates. OFSW and CW both showed low pH values (4.3 and 4.2, respectively) and therefore null alkalinity; however, the percentage of TS and the COD resulted respectively four and three times greater in OFSW than in CW. Organic matter content per unit of wet matter of SSS and BSS resulted  $26.02 \pm 2.7$  and  $21.19 \pm 1.37$  %VS respectively, significantly higher than the rest of the analyzed substrates. Sewage sludge, meanwhile, presented a higher pH value, near neutrality ( $\text{pH} = 7.5$ ) and lower VS content than substrates.

**Biogas and methane production:** The performance of the AD process for a particular residue or biomass could be analyzed both by the organic matter removal and by the cumulated biogas production as by the BMP value. Figure 1 describes each one of these

parameters for the studied substrates. For a given parameter, a same letter indicates that values did not result significantly different at 95 % confidence. The highest biogas production was obtained from OFSW achieving 629.6 mL gVS<sup>-1</sup> followed by SW, CW, BSS and SSS which resulted 12, 17, 40 and 45% lower respectively. The organic matter removal varied from 42.5% (CW) to 50.5% (OFSW). BMP values resulted 502.8 (± 18.8); 454.9 (± 11.0); 381.7 (± 22.4); 191.9 (± 0.0) and 185.5 (± 6.0) mL CH<sub>4</sub> gVS<sup>-1</sup> for OFSW, SW, CW, BSS and SSS respectively. In spite of the BMP is a key parameter to estimate the potential of bioenergy that a residue or biomass can supply, other issues related to the nutrients availability, management and logistics of the substrates, between others, should be taken into account. Related to this, the BMP values obtained from SSS and BSS resulted comparatively lower than the rest of residues evaluated. While sorghum silage is recommended for bioenergy production based on its high sugar content (18° Brix in the fifth internode) and high productive potential of biomass (60 to 180 t ha<sup>-1</sup> of dry matter), their lignin content (5.75 %) makes them reluctant to the conversion to biogas (De León and Giménez, 2016). However, this crop has the advantages that do not compete directly with food production, it grows in areas where other cultures fails and showed high yield per hectare (120000 kg ha<sup>-1</sup>). Based on the experimental BMP values obtained and from the assumptions described above, the potential of electricity generation that these varieties could produce by using AD resulted between 6.6 to 6.9 MWh per cultivated hectare. Further studies focused in the adaptation of the lignocellulosic compounds during AD could still improve these preliminary results. For the case of SW, considering a standard pig breeding of 100 mothers, which according to Sosa and Gambaudo (2014) it is a productive scale, and assuming an average annual wastewater production of 12.8 m<sup>3</sup> effluent per mother (Vienny and Mendez, 2017), the experimental BMP obtained allows to arrange 30.4 MWh per year of electricity, figures that allows the replacement of the whole consumption of the facility and to export the remainder to the grid. Even more, the experimental BMP values obtained could be used as a basis for conducting co-digestion processes with the objective to increase the methane production, seeking to compensate the deficiency of nutrients, especially in a continuous reactor (Labatut et al., 2011). Córdoba et al, (2015) demonstrated that the methane production of SW improved 13% and 18% when OFSW and CW were used as co-substrates in a 40% and 20% respectively.

## CONCLUSIONS

Biomethane potential (BMP) of urban and agro-industrial residues and energy crops of high availability in the Argentine Pampean region was evaluated under AD at mesophilic conditions. The experimental values allowed to recognize a very important source of substrates for bioenergy production and the AD as a proven technology that could be spread out in the region not only for environmental reasons but also for the development of new sources of economic activities related to provision of the substrates, the supply of technology and associates services for electricity generation both for self-consumption and for exporting to the grid within the new legal framework of promotion of renewable energy in Argentina.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was made possible by the support of the Argentine National Council of Scientific and Technical Research (CONICET), the Scientific Research Commission of Buenos Aires Province (CICPBA) and the National University of the Center of Buenos Aires Province UNCPBA. Authors would also thanks to the local Cooperative of Electricity of Olavarría, to La Casiana S.A. and to Eng. Elbio Woeffray for the supply of sewage sludge, cheese whey and sorghums silages used in this study.

## REFERENCES

- ANGELIDAKI I., ALVES M., BOLZONELLA D., BORZACCONI L., CAMPOS J.L., GUWY A J., KALYUZHNYI S., JENICEK P., VAN LIER J.B. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59, 927–934. doi:10.2166/wst.2009.040.
- APHA 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

BOLZONELLA D., INNOCENTI L., PAVAN P., TRAVERSO P., CECCHI F. 2003. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. *Bioresource technology*, 86, 123–129.

CÓRDOBA V., FERNÁNDEZ M., SANTALLA E. 2016. The Effect of Different Inoculums on Anaerobic Digestion of Swine Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 115–122. doi:10.1016/j.jece.2015.11.003.

CÓRDOBA V. 2015. Estudio de la cinética de la digestión anaeróbica de residuos orgánicos y agroindustriales. PhD thesis, Laboratorio de Bioenergía, Facultad de Ingeniería, UNCPBA. Argentina.

DE LEÓN M., GIMÉNEZ R. 2016. Sorgo Híbrido Silero. <http://www.peman.com.ar/silero.html>. (accessed january 2017).

HANSEN T.L., SCHMIDT J.E., ANGELIDAKI I., MARCA E., JANSEN J.L.C., MOSBAEK H., CHRISTENSEN T.H. 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste management (New York, NY)*, 24, 393–400. doi:10.1016/j.wasman.2003.09.009.

KANGLE K.M., KORE S. V., KORE V.S., KULKARNI G.S. 2012. Recent Trends in Anaerobic Codigestion: A Review. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 2, 210–219.

LABATUT R., ANGENENT L.T., SCOTT N.R. 2011. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, 102, 2255–2264. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.035.

MATEESCU C., CONSTANTINESCU I. 2011. Comparative analysis of inoculum biomass for biogas potential in the anaerobic digestion. *The Scientific Bulletin*, 73, 99–104.

SANTALLA E., CÓRDOBA V., CROZZA D. 2008. Evaluación, diagnóstico y propuestas de acción para la mejora de las problemáticas ambientales y mitigación de gases de efecto invernadero.

SOSA N., GAMBAUDO S. 2014. Uso de efluentes porcinos en función de los ambientes edáficos In: INTA (ed): 13. Curso Internacional de Agricultura de Precisión.

USEPA. 2004. Test Methods for Evaluating solid waste, SW-846, Method 9045D, Soil and waste pH. 1–5.

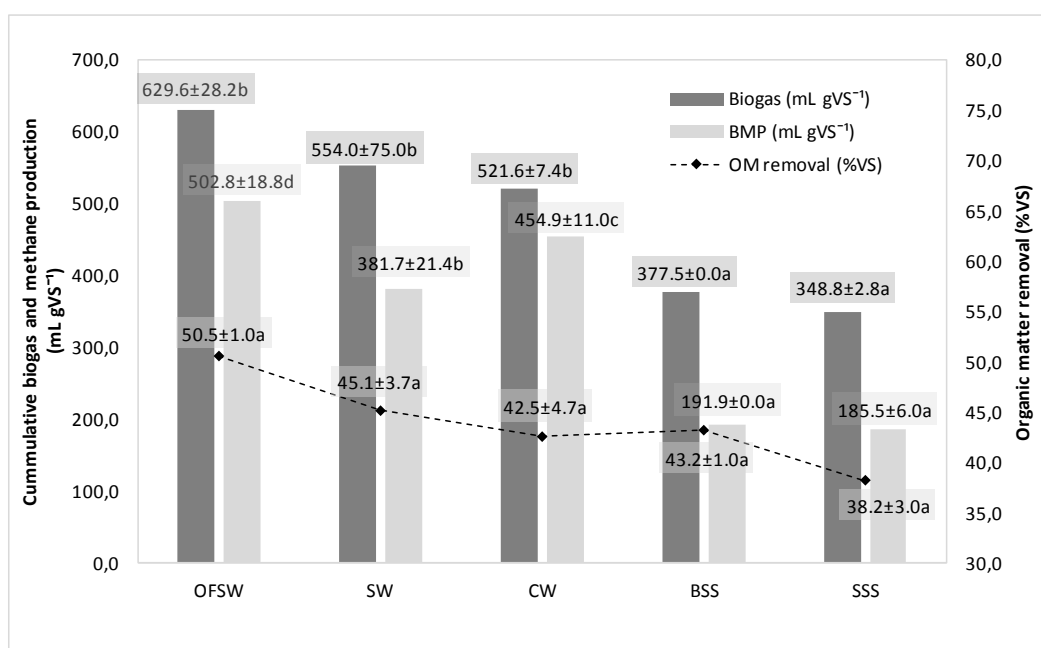
VAZQUEZ P., ZULAICA L., REQUESENS E. 2012. Cambios en el uso del suelo rural del Partido de Azul (Bs. As, Argentina), durante el período 2002-2011 In: IX jornadas nacionales de Geografía física. pp. 23–32.

VIENNY F., MENDEZ J. 2017. Producción de Biogás en la Granja 'Marujo' del Sr. Jan Haasjes. [http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/biocombustibles/Produccion\\_BiogasGranjaMarujo.asp](http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/biocombustibles/Produccion_BiogasGranjaMarujo.asp). (accessed january 2017).

**Table 1.** Physical and chemical characterization of substrates and inoculum

Parameter	SW	CW	OFSW	SSS	BSS	Inoculum
pH	6.2	4.2	4.3	7.9	7.1	7.5
TA (mg L <sup>-1</sup> )	6285.3 ± 111.8 d	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a	1044.0 ± 22.4 b	842.7 ± 32.7 b	1957.9 ± 461.0 c
% TS	5.4 ± 0.4 a	5.8 ± 0.0 a	22.5 ± 0.8 b	28.4 ± 2.6 c	23.7 ± 1.0 b	4.6 ± 1.0 a
% VS (dry basis)	82.1 ± 1.2 b	91.2 ± 0.1 c	85.1 ± 4.6 b	91.5 ± 1.8 c	91.8 ± 1.8 c	56.3 ± 3.1 a
% VS (wet basis)	4.4 ± 0.3 b	5.3 ± 0.0 b	19.1 ± 0.4 c	26.0 ± 2.7 c	21.2 ± 1.4 d	2.6 ± 0.5 a
COD (mg L <sup>-1</sup> )	56109 ± 3794 b	72290 ± 609 c	188670 ± 1897 d			45267 ± 2991 a

\*Means in lines within each subheading followed by common letter(s) are not significantly different from each other at p≤0.05.



**Figure 1.** Biogas and methane productions and removal of organic matter in terms of %VS.

## POTENCIAL ENERGÉTICO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS PRODUZIDOS EM FOTOBIORREACTORES

Severo, I. A.<sup>1</sup>; Deprá, M. C.<sup>1</sup>; Wagner, R.<sup>1</sup>; Zepka, L. Q.<sup>1</sup>; Jacob-Lopes, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS - Brasil.  
jacoblopes@pq.cnpq.br

**RESUMO:** O objetivo do trabalho foi avaliar o potencial energético dos compostos orgânicos voláteis produzidos em fotobiorreatores. Os experimentos foram conduzidos em fotobiorreator de coluna de bolhas, com 2 L de meio de cultura, nas condições de 100 mg/L de inóculo, temperatura de 25°C, intensidade luminosa de 150  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  e aeração contínua de 1 VVM com injeção de ar enriquecido com 15% de dióxido de carbono. Os compostos orgânicos voláteis foram extraídos utilizando a técnica de microextração em fase sólida (fibra DVB/Car/PDMS) e analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (SPME-GC-MS). A amostragem foi realizada a cada 24h durante a fase de crescimento celular. Foram identificados um total de 17 compostos, distribuídos entre aldeídos, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos e terpenos, os quais apresentaram potencial energético de 84,97 MJ/kg, concentração de 99,98%, taxa de produção de 20,90  $\text{kg}\cdot\text{m}^3/\text{d}$  e taxa de geração de energia de 330,13  $\text{MJ}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ . Nesse sentido, os COVs gerados no fotobiorreator apresentam conteúdo energético com potencial aplicação como combustíveis gasosos em equipamentos de combustão industrial, representando uma fonte de energia renovável.

**Palavras-chave:** resíduos gasosos, microalga, compostos orgânicos voláteis, energia renovável.

## ENERGY POTENTIAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS PRODUCED IN PHOTOBIORREACTORS

**ABSTRACT:** The objective of this work was to evaluate the potential energy of the volatile organic compounds produced in photobioreactors. The experiments were conducted in bubble column photobioreactor with 2 L of culture medium under the conditions of 100 mg/L of inoculum, temperature of 25°C, luminous intensity of 150  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  and continuous aeration of 1 VVM with injection of air enriched with 15 % of carbon dioxide. The volatile organic compounds were extracted using the solid phase microextraction technique (fiber DVB/Car/PDMS) and analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (SPME-GC-MS). The sampling was performed every 24 hours during the cell growth phase. A total of 17 compounds, distributed among aldehydes, alcohols, ketones, hydrocarbons and terpenes, were identified, with an energy potential of 84.97 MJ/kg, concentration of 99.98%, production rate of 20.90  $\text{kg}\cdot\text{m}^3/\text{d}$  and energy generation rate of 330.13  $\text{MJ}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ . In this sense, the produced VOCs have energy content with potential application as gaseous fuels in industrial combustion equipments, representing a source of renewable energy.

**Keywords:** gaseous waste, microalgae, volatile organic compounds, renewable energy.

### INTRODUÇÃO

A mudança climática global está associada às emissões antropogênicas de poluentes atmosféricos, especialmente o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um dos principais gases de efeito estufa. Além disso, o setor industrial é responsável por cerca de 7% das emissões globais de resíduos gasosos (IEA, 2015). Embora seja uma das atividades mais ameaçadas pelas mudanças climáticas, a cadeia agroindustrial também contribui para o problema. Este setor consome cerca de 30% da energia disponível no mundo e produz cerca de 20% de poluentes atmosféricos (FAO, 2012). Diante desse cenário, estratégias para a mitigação de  $\text{CO}_2$  associadas a redução do uso de energia, abrem perspectivas para solucionar problemas ambientais, bem como para a conservação adequada dos recursos (ZHU & HILTUNEN, 2016).

O uso de processos biotecnológicos para a fixação de CO<sub>2</sub> tem sido considerado uma possibilidade viável para abater as emissões deste poluente. Os fotobiorreatores são atualmente considerados como equipamentos promissores para este propósito, que servem como meio de cultivo de microalgas. Estas apresentam altas taxas fotossintéticas, convertendo diretamente o CO<sub>2</sub> através a energia luminosa. Sendo assim, suas características metabólicas fazem com que estes micro-organismos apresentem uma importante rota tecnológica, tanto para o sequestro de carbono quanto para o tratamento de resíduos (LAM & LEE, 2013).

Adicionalmente, as microalgas têm a vantagem de produzir paralelamente diversos bioprodutos de valor agregado, dentre eles os compostos orgânicos voláteis (COVs) são de particular interesse, pois apresentam considerável valor energético (JACOB-LOPES & FRANCO, 2013). Por apresentarem propriedades caloríficas, os COVs podem ser empregados como combustíveis gasosos em equipamentos de combustão industrial, substituindo os combustíveis de origem fóssil. Inúmeras pesquisas têm sido direcionadas para aproveitar ao máximo as potencialidades das microalgas, sobretudo, seu potencial energético, com ênfase em processos de engenharia ambiental. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar o potencial energético dos compostos orgânicos voláteis produzidos em fotobiorreatores.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Micro-organismo e meio de cultura:** A espécie utilizada foi a *Scenedesmus obliquus* (UTCC5) obtida da Coleção de Culturas de Algas e Cianobactérias (UTCC) da Universidade de Toronto, Canadá. As culturas estoque foram propagadas e mantidas em meio sintético BG11 (RIPPKA et al., 1979) e pH 7,6. As condições de incubação usadas foram: temperatura de 25°C, intensidade luminosa de 15 μmol/m<sup>2</sup>/s, fotoperíodo de 12h e agitação constante de 1VVM (volume de ar por volume de cultura por minuto).

**Fotobiorreator e condições de cultivo:** Os experimentos foram realizados em um fotobiorreator de coluna de bolhas (JACOB-LOPES et al., 2014), operando em regime intermitente, alimentados com 2 L de meio de cultura. As condições experimentais foram: concentração celular inicial de 100 mg/L, temperatura de 25°C, intensidade luminosa de 150 μmol/m<sup>2</sup>/s e aeração contínua de 1VVM com injeção de ar enriquecido com 15% de dióxido de carbono. Os testes foram realizados em duplicata.

**Métodos analíticos:** A concentração celular foi determinada gravimetricamente, através da filtração de um volume conhecido de meio de cultura em filtro de diâmetro 0,45 mm, seco a 60°C por 24 horas (APHA, 2005). A vazão de dióxido de carbono, ar e ar enriquecido com CO<sub>2</sub> foram determinados por rotâmetros (AFSG 100 Key Instruments, precisão de ± 5%).

**Determinação de compostos orgânicos voláteis:** Os compostos orgânicos voláteis formados no bioprocessamento foram extraídos utilizando a técnica de microextração em fase sólida aplicada em *headspace* (HS-SPME). A amostragem foi realizada no tempo zero e a cada 24 h durante o crescimento celular. A fibra de SPME de revestimento misto empregada foi a DVB/Car/PDMS (divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano; 50/30 μm × 20 mm, Supelco Bellefonte-PA, EUA), pré-condicionada conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante. A temperatura de extração foi de 40°C, com um tempo de equilíbrio de 5 minutos, após exposição da fibra por 45 minutos. A análise dos compostos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS Shimadzu QP-2010 Plus). As separações cromatográficas foram realizadas em coluna Chrompack WAX 52-CB (60m × 0,25 mm d.i. × 0,25 μm de diâmetro de fase estacionária). O gás de arraste utilizado foi o hélio. A temperatura inicial da coluna foi de 35°C, permanecendo por 5 minutos, após elevada até 220°C com gradiente de temperatura de 5°C/min, mantendo-se isotermicamente por 5 minutos. A interface GC/MS e da fonte de ionização foram mantidos a 250°C. O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons, com feixe de elétrons a +70eV. O analisador de massas do tipo quadrupolos foi utilizado no modo de varredura na faixa de 35 a 350m/z. Os compostos foram identificados pela comparação dos seus espectros de massa disponíveis em NIST MS Search 2.0 e confirmados pelos índices de retenção linear (IRL) disponíveis na literatura. A quantificação foi realizada a partir da padronização interna com 3-octanol.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microalgas são capazes de sintetizar COVs específicos pertencentes à diversas classes de compostos químicos, indicando um grande interesse comercial em biomoléculas a partir de fontes renováveis (BOROWITZKA, 2013). Nesse sentido, a Tabela 1 apresenta os compostos orgânicos voláteis gerados no fotobiorreator com suas taxas de geração de energia. Foram identificados um total de 17 compostos, distribuídos entre aldeídos, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos e terpenos, os quais apresentaram potencial energético de 84,97 MJ/kg, concentração de 99,98%, taxa de produção de 20,90 kg,m<sup>3</sup>/d e taxa de geração de energia de 330,13 MJ/m<sup>3</sup>.d.

Em 72 horas de experimento, os compostos majoritários foram 2-metoxi-2-metilpropano (31,84%), 2-metilbutanal (16,62%) e 2-etil-1-hexanol (14,23%), apresentando taxas de geração de energia de 238,76 MJ/m<sup>3</sup>.d, 16,62 MJ/m<sup>3</sup>.d e 13,48 MJ/m<sup>3</sup>.d, respectivamente. Este tempo de residência corresponde ao período das máximas taxas de crescimento celular obtidas no fotobiorreator e que estão associadas à altas taxas de conversão de CO<sub>2</sub>, indicando que o crescimento microalgal está fortemente relacionado a produção de COVs. Jacob-Lopes et al. (2010) relataram que sob condições fotossintéticas, a conversão de fontes inorgânicas de carbono ocorre predominantemente em COVs. Essas biotransformações são as mais representativas formas de sequestro durante o cultivo de microalgas em fotobiorreatores.

Em adição, a produção de hidrocarbonetos, halocarbonetos, aldeídos, terpenos, cetonas, ésteres e compostos sulfurados foram relatados em cultivos de microalgas e cianobactérias, e alguns destes compostos desempenham um papel importante em processos químicos da atmosfera (XU et al., 2017; KEPLER et al., 2000). Durme et al. (2013) avaliaram a fração volátil de microalgas e os compostos predominantes foram aldeídos, cetonas e álcoois, mostrando a similaridade com os compostos obtidos neste estudo. Estes compostos tem a capacidade de liberar quantidades substanciais de energia na forma de calor, conferindo-lhes poder de combustão (SARATHY et al., 2014).

Comparativamente, o óleo diesel, que é um combustível derivado do petróleo formado por hidrocarbonetos bastante utilizado industrialmente, apresenta potencial energético de 42,71 MJ/kg, apresentando cerca de 50% de energia a menos que o valor total obtido no fotobiorreator (84,97 MJ/kg). Portanto, os COVs e suas propriedades caloríficas, representam soluções sustentáveis para o setor de geração de energia.

## CONCLUSÃO

O uso integral dos COVs gerados no fotobiorreator como combustíveis gasosos em equipamentos de combustão industrial representam uma alternativa promissora frente aos combustíveis de origem fóssil. Nesse sentido, existe a necessidade de uma maior exploração do potencial biotecnológico de microalgas em processos de engenharia ambiental, visando à estabilização de poluentes, com utilização paralela dos compostos formados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 2005.
- BOROWITZKA, M. A. High-value products from microalgae their development and commercialization. **Journal Applied Phycology**, v. 25, p. 743-756, 2013.
- DURME, J. V. et al. Evaluation of the volatile composition and sensory properties of five species of microalgae. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 61, p. 10881-10890, 2013.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES – FAO. **Energy-smart food at FAO: An overview.**, Rome. 2012.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **Energy and climate change. World Energy Outlook Special Report**. OECD/IEA, Paris, 2015.
- JACOB-LOPES, E.; FRANCO, T. T. From oil refinery to microalgal biorefinery. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 2, p. 1-7, 2013.

JACOB-LOPES, E. et al. **Bioprocesso de conversão de dióxido de carbono de emissões industriais, bioprodutos, seus usos e fotobiorreator híbrido**. BR n. WO2016041028A1, 15 set. 2014.

JACOB-LOPES, E. et al. Biotransformations of carbon dioxide in photobioreactors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 894-900, 2010.

KEPPLER, F. et al. Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. **Nature**, v. 403, p. 298-301, 2000.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Effect of carbon source towards the growth of *Chlorella vulgaris* for CO<sub>2</sub> bio-mitigation and biodiesel production. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 14, p. 169-176, 2013.

RIPPKA, R. et al. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, p. 1-61, 1979.

SARATHY, S. M. et al. Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 40-102, 2014.

XU, Q. et al. Volatile organic compounds released from *Microcystis flos-aquae* under nitrogen sources and their toxic effects on *Chlorella vulgaris*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 191-200, 2017.

ZHU, L.-D.; HILTUNEN, E. Application of livestock waste compost to cultivate microalgae for bioproducts production: A feasible framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1285-1290, 2016.

**Tabela 1.** Produção e taxa de geração de energia de compostos orgânicos voláteis gerados em fotobiorreator.

Composto	Potencial energético (MJ/kg)	Concentração* (%)	Taxa de produção (kg.m <sup>3</sup> /d)	Taxa de geração de energia (MJ/m <sup>3</sup> .d)
Aldeídos				
2-metilbutanal	3,24	16,62	3,58	13,48
Hexanal	3,88	ND	-	-
2,4-heptadienal	2,97	ND	-	-
2,4-decadienal	6	4,60	0,99	5,94
Álcoois				
2-etil-1-hexanol	5,42	14,23	3,06	16,62
2-propil-1-heptanol	6,72	5,86	1,26	8,33
Cetonas				
2-propanona	1,94	1,12	0,24	0,46
2,4-dimetil-3-pentanona	4,53	9,56	2,060	9,33
4-octen-3-ona	5,18	1,75	0,00324	19,55
6-metil-5-hepten-2-ona	4,94	2,92	0,629	3,09
Acetofenona	4,22	4,43	0,954	4,09
β-ionona	7,70	2,09	0,450	3,47
Hidrocarbonetos				
2-metoxi-2-metil-propano	3,48	31,84	6,86	238,76
3,3-dimetil-hexano	5,42	0,29	0,062	0,37
2,4-dimetilheptano	6,07	1,28	0,027	1,67
4,7-dimetil-undecano	8,39	1,90	0,409	3,43
Terpenos				
2-fenilpropeno	4,87	1,49	0,321	1,54
<b>Total</b>	<b>84,97</b>	<b>99,98</b>	<b>20,90</b>	<b>330,13</b>

\*valores médios correspondentes ao tempo de residência de 72h.  
ND: não detectado



## INFLUÊNCIA DE GLICEROL E CONSÓRCIO MICROBIANO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DE PROCESSAMENTO DE MANDIOCA

Pessuti, C. A. A.<sup>1</sup>; Freitas, M. P. A.<sup>2</sup>; Lins, M. A.<sup>3</sup>; Zenatti, D. C.<sup>1</sup>; Hermes, E.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina/Departamento de Engenharias e Exatas

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Curitiba, elianehermes@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Cascavel/Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas

**RESUMO:** Este estudo objetivou avaliar a influência da adição de glicerol e consórcio microbiano na digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca. Utilizou-se um reator de alimentação semi-contínua com volume total de 15 L e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 15 dias. Foram aplicados três tratamentos diferentes: no tratamento controle, adicionou-se apenas o efluente de processamento de mandioca bruto, no tratamento 1 o efluente mais 10 ml (1% v/v) de glicerol bruto e no tratamento 2 o efluente, glicerol bruto 10 ml (1% v/v) e no 1º, 5º e 10º dia 1,875 g do consórcio microbiano. No 5º, 10º e 15º dias foram separadas alíquotas do material digerido para posterior análise físico-química e a produção de metano foi monitorada diariamente. Para a remoção de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e demanda química de oxigênio (DQO) constatou-se que o tratamento 1 foi mais eficiente enquanto que o tratamento 2 apresentou maior remoção de óleos e graxas. Os tratamentos 1 e 2 apresentaram maior produção acumulada de metano em relação ao tratamento controle, 17 e 80%, respectivamente. O uso do glicerol proporcionou aumento da carga orgânica volumétrica (COV) elevando a produtividade de metano e a adição do consórcio microbiano incrementou ainda mais esta produção e o rendimento.

**Palavras-chave:** matéria orgânica, óleos e graxas, produção de metano.

## INFLUENCE OF GLYCEROL AND MICROBIAL CONSORTION IN ANAEROBIC DIGESTION OF CASSAVA PROCESSING EFFLUENT

**ABSTRACT:** This study aimed to evaluate the influence of the addition of glycerol and microbial consortium in the anaerobic digestion of cassava processing effluent. A semi-continuous feed reactor with a total volume of 15 L and hydraulic retention time (HRT) of 15 days was used. Three different treatments were applied: in treatment 1, only the raw cassava processing effluent was added, in treatment 2 the effluent more 10 ml (1% v / v) crude glycerol and in the treatment the effluent, crude glycerol 10 ml (1% v / v) and on the 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> day 1,875 g of the microbial consortium. On the 5<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> days aliquots of the digested material were separated for physical-chemical analysis and methane production was monitored daily. For total solids (TS), volatile solids (SV) and chemical oxygen demand (COD) removal it was found that treatment 1 was more efficient while treatment 2 presented greater removal of oils and greases. Treatments 1 and 2 presented higher accumulated methane production in relation to the control treatment, 17 and 80%, respectively. The use of glycerol increased volumetric organic load (VOL) by increasing methane productivity and the addition of the microbial consortium further increased this yield.

**Keywords:** organic matter, oils and greases, methane production.

## INTRODUÇÃO

O efluente líquido gerado durante o processamento da mandioca apresenta em sua composição elevada carga orgânica, nitrogênio, fósforo e potássio, além de metais pesados e cianeto, substância capaz de interromper o transporte de oxigênio em animais e plantas, tornando estas indústrias altamente poluidoras (Pinto e Cabelo, 2011).

No entanto, estes efluentes são formidáveis fontes de carbono, nitrogênio, vitaminas e sais minerais, tornando-os ambientes favoráveis ao desenvolvimento de bactérias anaeróbias e facultativas capazes de converter compostos orgânicos complexos em metano (CH<sub>4</sub>)

e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), processo usualmente denominado de digestão anaeróbia (Kuczman et al., 2011; Larsen et al., 2013).

A digestão anaeróbia é uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica. Dentre suas vantagens destacam-se o baixo custo de implantação, operação e manutenção, reduzida produção de lodo, tolerância a elevadas cargas tóxicas e obtenção de dois produtos: biogás e biofertilizante (Jingura e Matengaifa, 2009).

O glicerol é o principal resíduo gerado na produção de biodiesel, e em razão das impurezas presentes e do alto custo para sua purificação, não apresenta valor comercial. Porém, é um composto com elevada quantidade de carbono biodisponível para os micro-organismos (Astals et al., 2013) e sua adição a efluentes pode incrementar a produção de metano, devido a melhoria da relação carbono/nitrogênio (C/N) e aumento da concentração de sólidos voláteis.

A utilização de consórcios microbianos vem sendo investigada com o intuito de reduzir o tempo de degradação de substâncias presentes em efluentes por ação de espécies que atuam em sinergismo. A eficiência desta técnica depende da concentração de poluentes, da disponibilidade de fontes de carbono, da temperatura e do pH (Abraham et al., 2008).

Neste contexto, há poucos estudos sobre a adição de glicerol bruto e consórcio microbiano e por isso tornam-se fundamentais pesquisas que busquem maximizar a eficiência do processo de digestão anaeróbia, bem como potencializar a produção de metano. O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência da adição de glicerol e consórcio microbiano na digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido a partir do efluente gerado por uma agroindústria localizada no município de Terra Roxa-PR. Este foi coletado e refrigerado a 4°C, sendo as amostras descongeladas conforme iam sendo adicionadas ao biorreator.

As análises físico-químicas e a quantificação da produção de metano foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais da Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina.

O glicerol bruto foi obtido da produção de biodiesel de uma indústria localizada em Marialva-PR. O consórcio microbiano foi obtido junto a empresa HTH, sendo composto por *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus sp* e *Escherichia hermai* e foi formulado a partir das características físico-químicas do efluente de processamento de mandioca.

Para a realização da digestão anaeróbia do efluente foi utilizado um reator de alimentação semi-continua com volume total de 15 L e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 15 dias. Foram aplicados três tratamentos diferentes: no tratamento controle, foi adicionado apenas o efluente de processamento de mandioca bruto, no tratamento 1 o efluente mais 10 ml (1% v/v) de glicerol bruto e no tratamento 2 o efluente, glicerol bruto 10 ml (1% v/v) e no 1º, 5º e 10º dia 1,875 g do consórcio microbiano.

Previamente ao início dos tratamentos foi necessário a adição diária de efluente, no período de oito dias, com o objetivo de renovar o material presente no biodigestor e adaptação dos microrganismos ao novo ambiente. Após este período foi iniciado o experimento, sendo diariamente adicionados 1 L do efluente durante 15 dias, e quantificada a produção de metano. No 5º, 10º e 15º dias foram separadas alíquotas do material digerido para posterior análise físico-química. Os parâmetros de pH, acidez total, alcalinidade total, nitrogênio total Kjeldhal, sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e demanda química de oxigênio (DQO) foram quantificados de acordo com a APHA (2005) e a análise de óleos e graxas segundo Suehara et al. (2005).

A produção de metano foi monitorada diariamente. para isso, utilizou-se um gasômetro conforme modelo apresentado por Foresti et al. (2005), composto por um frasco de erlenmeyer e uma pipeta graduada de 50,00 ml. A saída de gás do reator foi conectada a uma mangueira de silicone, e esta, ao frasco contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 50 g L<sup>-1</sup> e pH 12. Outra mangueira de silicone, conectada a solução de NaOH, ligou o frasco à pipeta. Desta forma, o volume dos gases gerados no reator entrou no frasco e deslocou a coluna de solução de NaOH na pipeta permitindo a quantificação de metano, enquanto CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foram absorvidos pela solução.

Os valores referentes a produção acumulada, produtividade e rendimento de metano foram corrigidos para CNTP conforme padronização proposta por Kunz et al. (2016), além das unidades de medida expressadas neste trabalho.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante todo o experimento o pH se manteve numa faixa de 3,86 a 4,85 (Tabela 1), estando abaixo da faixa de 6,5 a 7,5, nível de pH considerado ótimo para as bactérias metanogênicas. Uma observação importante é o fato de que o efluente que foi adicionado ao reator estava com um pH ácido. Lima et al. (2009) bioestimularam a obtenção de consórcio microbiano a partir de micro-organismos autóctones e realizaram tratamento biológico da manipueira durante 9 dias, sob pH ácido (4,3 – 4,4) e obtiveram resultados de remoção de DQO de 88%.

Para a remoção de ST, SV e DQO constatou-se que o tratamento 1 com a adição de glicerol bruto foi mais eficiente seguido do tratamento 2 com a adição de glicerol e consórcio microbiano, que apresentou maior remoção de óleos e graxas. Porém ressalta-se que a adição de glicerol elevou consideravelmente a concentração destes parâmetros, gerando valores finais superiores em comparação ao tratamento controle.

Conforme pode-se observar na Tabela 2 e na Figura 1, os tratamentos 1 e 2 apresentaram maior produção acumulada de metano em relação ao tratamento controle, 17 e 80%, respectivamente. O uso do glicerol proporcionou aumento na carga orgânica volumétrica (COV) elevando a produtividade de metano, em razão, da elevada concentração de matéria orgânica biodisponível contida neste cosubstrato (Astals et al., 2013).

Segundo Mao et al. (2015) o aumento da COV até um determinado limite, que varia de acordo com a configuração do reator e temperatura do processo, eleva o teor de metano no biogás. Em relação ao menor rendimento de metano no tratamento 1, deve-se possivelmente ao período de adaptação dos microrganismos causado pelo súbito aumento na COV.

No tratamento 2 a adição do consórcio microbiano, incrementou ainda mais a produtividade e o rendimento de metano. Zhang et al. (2011) e Zhon et al. (2011), relatam melhorias de 25 e 96%, respectivamente usando consórcio microbiano.

## CONCLUSÃO

Para a remoção de ST, SV e DQO constatou-se que o tratamento 1 foi mais eficiente enquanto que o tratamento 2 apresentou maior remoção de óleos e graxas.

O uso do glicerol proporcionou aumento da COV elevando a produtividade de metano e a adição do consórcio microbiano incrementou ainda mais esta produção e o rendimento.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFIQU, T. S.; ROY, J. J.; THOMAS, P. P. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnology Progress**, v. 19, n. 4, p. 1372-1376, 2008.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.
- ASTALS, S.; NOLLA-ARDÉVOL, VIMAC; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: biogas and digestate. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 63-70, 2012.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; MORAES, E. M.; ADORNO, T. A. M.; PAIM, A. P.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSNEI, M. S.; CANTO, S. C.; DAMASCENO, L. H. S.; BORZANI, W. **Métodos e análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente**. Instituto Mauá de Tecnologia, USP. 2005.
- JINGURA, R.M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in zimbabwe. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 1116-1120, 2009.
- KUNZ, A; AMARAL, A, C; STEINMETZ, R, L, R. **Padronização de uso das unidades de medida em processos de produção de biogás**. Comunicado Técnico 537, Concórdia SC, 2016.
- KUCZMAN, O.; GOMES, S.D.; TAVARES, M.H.F.; TORRES, D.G.B.; ALCANTARA, M.S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 1, p. 143-149. 2011.
- LARSEN, A.C., GOMES, B. M., GOMES, S. D., ZENATTI, D. C., TORRES, D. B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 2, p. 341-352, 2013.
- LIMA, R. A.; SANTOS, W. R.; CRUZ, E. L. V.; PAIVA, S. C.; SALGUEIRO, A. A. Biodegradação da manipueira por consórcio microbiano. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25. **ANAIS: ABES**, 2009.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

PINTO, P. H. M.; CABELLO, C. Tratamento de manipueira de feccularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. **Revista Energia na Agricultura**, v. 26, n. 3, p. 127-140, 2011.

SUEHARA, K., KAWAMOTO, Y., FUJII, E., KOHDA, J. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 2005.

ZHANG, Q; HE, J; TIAN, M; MAO, Z.; TANG, L; ZHANG, J; ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, 8899-8906, 2011.

ZHONG, W.; AHANG, Z.; LUO, Y.; SUN, S.; QIAO, W.; XIAO, M. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 1177-1182, 2011.

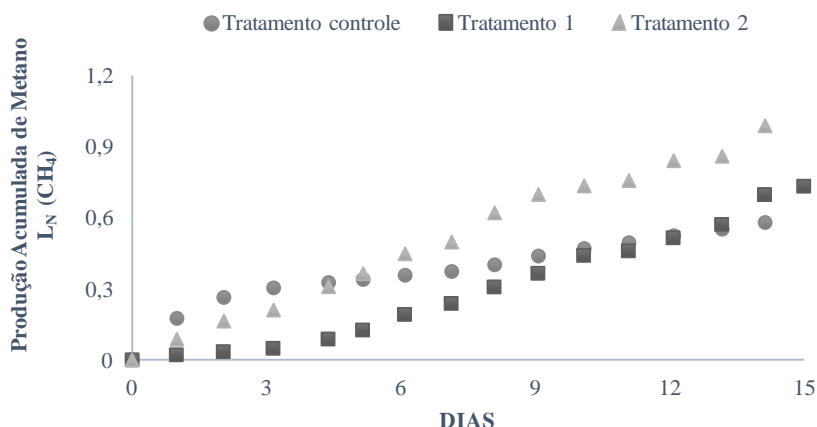
**Tabela 1.** Valores obtidos no decorrer dos tratamentos e eficiência de remoção (%) para os parâmetros de sólidos totais e voláteis, DQO e óleos e graxas.

Tratamento	pH	AGV (mg HAc L <sup>-1</sup> )	AT (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	Sólidos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Óleos e graxas (mg L <sup>-1</sup> )
Controle Bruto	3.94	658	0	7484	6542	10640	207
Controle 5º DIA	4.85	1531	282	3233	2060	n.a	n.a
Controle 10º DIA	4.78	1137	181	2071	1247	n.a	n.a
Controle 15º DIA	4.83	1077	308	2082	1247	4740	38
Remoção (%)	-	-	-	72.17	80.93	55.45	81.64
Tratamento 1 Bruto	3.86	1041	0	13262	11749	61680	500
Tratamento 1 5º DIA	4.58	2154	460	3122	2007	n.a	n.a
Tratamento 1 10º DIA	4.41	3123	355	3320	1816	n.a	n.a
Tratamento 1 15º DIA	4.34	3182	246	3060	1660	5888	60
Remoção (%)	-	-	-	76.92	85.87	90.45	88.00
Tratamento 2 Bruto	3.94	658	0	13312	11850	61680	500
Tratamento 2 5º DIA	4.28	2812	0	3235	1733	n.a	n.a
Tratamento 2 10º DIA	4.42	2276	54	2884	1513	n.a	n.a
Tratamento 2 15º DIA	4.47	1735	69	3106	1804	9815	13.33
Remoção (%)	-	-	-	76.67	84.78	84.09	97.33

\*(n.a) não analisado

**Tabela 2.** Produtividade, rendimento e produção acumulada de metano nos tratamentos aplicados

Tratamento	COV (g SV L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	Produtividade (L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> L <sub>reator</sub> d <sup>-1</sup> )	Rendimento (L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> g SV adic <sup>-1</sup> )	Produção Acumulada (L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> )
Controle	0,4	2,9 x 10 <sup>-3</sup> ± 2,8 x 10 <sup>-3</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup> ± 6,1 x 10 <sup>-3</sup>	0,6
1	0,8	3,3 x 10 <sup>-3</sup> ± 2,0 x 10 <sup>-3</sup>	4,2 x 10 <sup>-3</sup> ± 2,5 x 10 <sup>-3</sup>	0,7
2	0,8	4,8 x 10 <sup>-3</sup> ± 2,1 x 10 <sup>-3</sup>	1,1 x 10 <sup>-2</sup> ± 4,7 x 10 <sup>-3</sup>	1,1



**Figura 1.** Produção acumulada de metano nos três tratamentos aplicados

## ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DE BIOGÁS GERADO A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO BIOMASSA EM REATORES DE FLUXO SEMI-CONTÍNUO

Ribeiro, T. S. S.<sup>\*1</sup>; Almeida, S.<sup>1</sup>; Botelho Oliveira, S.<sup>1</sup>; Bento Coelho, W.<sup>\*1</sup>; Lima, W. S.<sup>2</sup>;  
Gomes, R. A. M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pesquisadores do Instituto Federal de Goiás, GO - Brasil, thiago\_cunha@hotmail.com

<sup>2</sup>Votorantim Metais Holding - VMH, rodrigo.gomes@vmetais.com.br

**RESUMO:** Este trabalho apresenta o estudo da produção de biogás, além de análises quantitativas e qualitativas do substrato cana-de-açúcar CICP #15 inteira com palha, em reator de fluxo semi-contínuo. Os reatores têm volumes individuais de 1200 mL, sendo que 1000 mL foram ocupados com substrato e inóculo, ficando um *headspace* de 200 mL. Após o início da produção de biogás, os reatores começaram a ser alimentados e foram realizadas retiradas do digestato na mesma proporção de alimentação a cada três em três dias. Os reatores foram confeccionados pela equipe de pesquisa deste experimento. Os reatores foram acondicionados em banho-maria, mantido à 40°C sob controle termostático, agitadores temporizados e ebulidor elétrico ligados em série. A cada reator foi conectado um *bag* com volume de 2 L para coleta do biogás, sendo quantificado pelo equipamento Ritter e sua composição analisada pelo equipamento BIOGAS 5000. Como resultado, foi apresentado a porcentagem de biometano da produção de biogás com a biomassa cana-de-açúcar. Resultados parciais apontam uma produção de 56,6% de metano e nesta mesma análise em compensação houve uma maior produção de dióxido de carbono, 40,8%, 0,4% de oxigênio, 247,0 mg L<sup>-1</sup> de ácido sulfídrico e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de monóxido de carbono.

**Palavras-chave:** cana-de-açúcar, biogás, bioreator semi-contínuo.

## STUDY OF THE BIOGAS COMPOSITION GENERATED FROM SUGAR CANE AS A BIOMASS IN SEMI-CONTINUING FLOW REACTORS

**ABSTRACT:** This work presents the biogas production study, as well as quantitative and qualitative analyzes of the entire sugar cane substrate CICP # 15 with straw in a semi-continuous flow reactor. The reactors have individual volumes of 1200 mL, and 1000 mL were filled with substrate and inoculum, leaving a headspace of 200 mL. After the start of biogas production, the reactors began to be fed and the digestate was withdrawn at the same feed rate every three days. The reactors were made by the research team of this experiment. The reactors were conditioned in a water bath, kept at 40 ° C under thermostatic control, timed stirrers and electric boiler connected in series. A bag with a volume of 2 L for biogas collection was connected to each reactor and quantified by the Ritter equipment and its composition analyzed by the BIOGAS 5000 equipment. As a result, the biomethane percentage of the biogas production with the sugarcane biomass - sugar. Partial results point to a production of 56.6% of methane and in this same analysis there was a higher production of carbon dioxide, 40.8%, 0.4% oxygen, 247.0 mg L<sup>-1</sup> of hydrogen sulphide and 10.0 mg L<sup>-1</sup> of carbon monoxide.

**Keywords:** sugar cane, biogas, semi-continuous bioreactor.

### INTRODUÇÃO

A produção de biogás através de biomassas diversas é o objeto de estudo em pesquisas tanto pela possibilidade de remediação ambiental, quanto pela necessidade de se obter combustíveis de fontes renováveis e economicamente viáveis. Dentre os possíveis processos de obtenção de biogás, tem-se os processos de digestão anaeróbica (WEILAND, 2010).

Por se tratar de um processo onde ocorre a degradação de biomassas através da utilização de consórcios de microorganismos, vários parâmetros devem ser controlados no intuito de se propiciar o ambiente adequado à sua proliferação. Dentre essas variáveis estão: a alimentação de substrato, temperatura do meio reacional, atmosfera anaeróbica,

modo de agitação no interior do reator, pH, dentre outros. Desta forma, justifica-se o estudo em escala laboratorial e piloto para posteriores testes em escalas industriais (STOLLENWERK et al, 2016)

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de cana-de-açúcar #15 inteira com palha (CICP #15) como biomassa, usualmente cultivada na Região Centro-Oeste do Brasil. Antes de ser utilizada, o material foi triturado e peneirado com auxílio de peneira malha 1 mm de abertura. O inóculo (comunidade de microrganismos) utilizado foi proveniente de um reator de tratamento de efluentes de uma indústria alimentícia situada em Goiás.

Os reatores utilizados possuem 1200 mL de capacidade total, confeccionados em vidro e com misturador instalado em uma tampa rosqueável usinada em poliacetal homopolímero. Nessa tampa foram acopladas válvulas de saída de biogás, além de uma tubulação para alimentação do inóculo e retirada de digestato. Para o transporte de biogás do interior do reator para o interior dos *bags* metálicos (2 L de capacidade), foram utilizadas mangueiras de tygon, tendo em vista que são impermeáveis para os gases em estudo. Foram confeccionados seis reatores idênticos conforme descrito, sendo que todos foram mantidos em banho termostático em um tanque de vidro contendo água, mantendo-se a temperatura em 40°C com o auxílio de um ebullidor elétrico controlado via plataforma de prototipagem arduino. Essa placa tipo Arduino teve ainda a função de controlar a agitação dos misturadores em tempos regulares, misturando-se a fase líquida contida no interior dos reatores.

Para realização dos experimentos, foram utilizados um pHmetro modelo DM22 e soluções padrão de pH 4,0 e 7,0 da marca Digimed e purga de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) nos reatores.

Para definir a quantidade de biomassa fresca e inóculo a ser inserida em cada reator, utilizou-se como parâmetro a determinação de sólidos voláteis. Esta análise foi realizada em triplicata, pesando-se 2,0000 g das amostras de biomassa e inóculos frescos em cadinhos previamente secos em estufa, a uma temperatura de 105°C por 20 h, para a retirada da umidade da amostra. Posteriormente, os cadinhos foram retirados da estufa e colocados em um dessecador onde se aguardou o resfriamento até temperatura ambiente. Mediu-se a massa do cadinho e da amostra sem umidade. As amostras foram submetidas à calcinação com o auxílio do bico de Bunsen por 1 minuto, seguida por calcinação em forno mufla a 550°C por 3 h. Retiraram-se os cadinhos com as amostras calcinadas, aguardou-se o resfriamento em dessecador e mediu-se a massa novamente. A razão de inóculo e substrato utilizado para este experimento foi de 2:1, respectivamente.

Pesaram-se as massas de substratos e inóculo e o pH foi aferido em cada reator, para se necessária correção, sendo que o pH ideal é 7,0. Os reatores foram purgados com N<sub>2</sub>, fechados hermeticamente e as mangueiras de coleta de gases conectadas, bem como o sistema de agitação. Os reatores foram mantidos em banho-maria sob controle termostático ajustado em 40°C e monitorados periodicamente. O experimento foi montado e à medida que os *bags* foram enchendo, procedia-se a análise de composição do biogás coletado com auxílio do equipamento BIOGAS 5000 e o esgotamento dos mesmos com mensuração dos seus volumes à temperatura ambiente. O volume do gás contido nos *bags* foi medido através do equipamento Ritter. A Figura 1 mostra os reatores em operação.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa seca orgânica da biomassa foi determinada em 0,302 g de sólidos totais/g de massa fresca. A umidade desta amostra foi calculada em aproximadamente 69%. Todas as determinações foram feitas em triplicata. Com estes dados foi possível calcular as quantidades de massa fresca de substrato e inóculo para os reatores de 1200 mL. As amostras, após a adição do substrato e inóculo, apresentaram pH em torno de 7,0; valor dentro da faixa para produção de biogás, que é de 6,8 e 7,2; logo não foi necessária correção deste parâmetro. Os dados obtidos através das análises realizadas são mostrados na Tabela 1. O experimento foi mantido por 73 dias e neste período foram realizadas quatro leituras. Em 14 dias de experimento houve uma produção de biogás contendo 56,6 % de gás metano, porém uma produção de dióxido de carbono de 40,8 %, considerada relativamente alta,

além de 247,0 mg L<sup>-1</sup> de ácido sulfídrico e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de monóxido de carbono. O menor rendimento de metano ocorreu na leitura com 62 dias de experimento, observando-se uma composição contendo 23,6% de gás metano e 23,2% de dióxido de carbono, 24,3 mg L<sup>-1</sup> de ácido sulfídrico e 19,7 mg L<sup>-1</sup> de monóxido de carbono. Estes dados estão mostrados na Figura 2, que apresenta o gráfico comparativo da produção de metano e dióxido de carbono. Como o experimento foi montado com uma razão de 2:1 de inóculo e CICP #15, inicialmente havia biomassa para produção de biogás para cerca de 30 dias de experimento em batelada, sendo que após este período passou-se a fazer retiradas de alíquotas de 100 ml de digestato e alimentação de uma mistura de CICP #15 e água com mesmo volume (100 ml) e razão inicial de 2:1 de inóculo e CICP #15.

### CONCLUSÃO

O biogás é composto em maiores quantidades de metano, dióxido de carbono, ácido sulfídrico e monóxido de carbono. Com este estudo podemos observar que as quantidades destes compostos no biogás podem variar dependendo do tempo que o substrato está em contato com o inóculo e que esta é apenas uma das variáveis deste tipo de experimento. O parâmetro de massa seca orgânica ou sólidos voláteis é de suma importância para o início do experimento, pois é a quantidade de massa biodegradável com a qual pode-se determinar o potencial de produção de biogás do substrato. Com base na observação dos dados coletados através do experimento, verificou-se que existe um tempo de produção ótima de biogás, quando o metano apresenta uma maior porcentagem. A partir deste trabalho foi possível verificar condições ótimas que propiciam a degradação da biomassa cana-de-açúcar #15 inteira com palha em um menor tempo de retenção nos reatores, otimizando a produção de biogás e mantendo-se o reator em sua produção máxima. Outros estudos devem ser realizados com a finalidade de conseguir alcançar o fluxo contínuo de alimentação, retirada de digestato sem colapso do consórcio de bactérias, além da produção máxima de biogás nessas novas condições.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Programa INOVA Talentos CNPq-IEL e Votorantim Metais Holding (VMH) pelo financiamento de bolsas de pesquisa. Especiais agradecimentos à GIZ da Embaixada da Alemanha e a Rede BiogásFert, os quais têm colaborado para esta iniciativa. À CAPES pelo apoio à pós-graduação. Ao IFG e UFG pelos apoios à pesquisa.

### REFERÊNCIAS

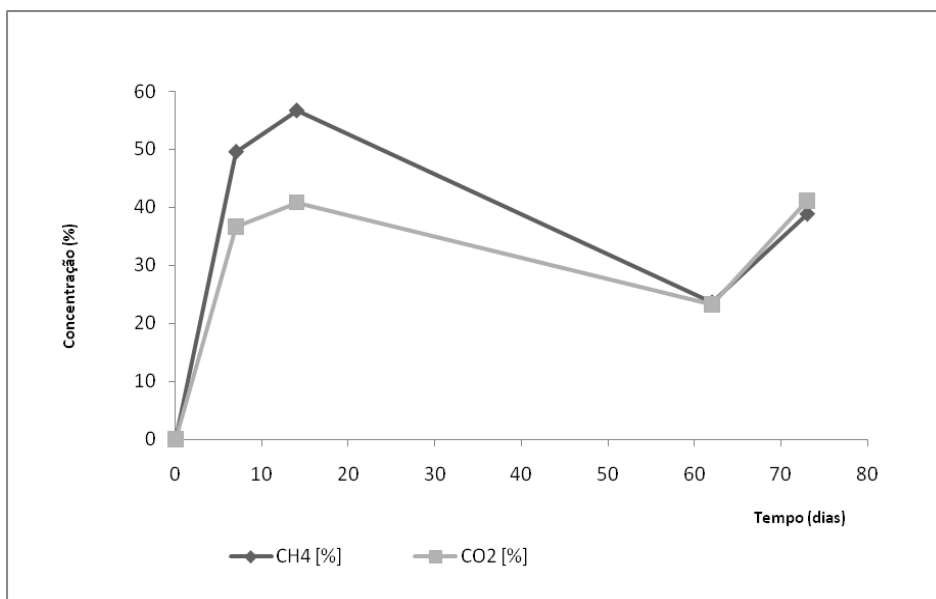
STOLLENWERK, D., RIEKE, C., DAHMEN, M., & PIEPER, M. Biogas production modelling: a control system engineering approach. In **iop conference series: earth and environmental science** (vol. 32, no. 1, p. 012008). IOP Publishing. 2016.  
WEILAND, P.. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, 85(4), 849-860. 2010.

**Tabela 1.** Composição do biogás cicp #15.

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> S [mg L <sup>-1</sup> ]	O <sub>2</sub> [%]	CO [mg L <sup>-1</sup> ]	Balanco N <sub>2</sub>	[mL]
7	49,5	36,6	161,5	1,2	8,0	12,7	958
14	56,6	40,8	247,0	0,4	10,0	2,2	1802
62	23,6	23,2	24,3	5,7	19,7	47,5	1474
73	38,8	41,1	172,3	1,8	19,0	18,2	1499



**Figura 1.** Reatores em operação.



**Figura 2.** Variação temporal da composição de biogás gerado a partir da digestão anaeróbia cicp #15.



## CULTIVO DE *Scenedesmus acuminatus* EM ÁGUA DE MACERAÇÃO DO MILHO

Tomas, C.<sup>1</sup>; Silva, E. A.<sup>1</sup>; Sebastien, N. Y.<sup>1</sup>; Baumgartner, T. R. S.<sup>1</sup>; Canevesi, R.<sup>1</sup>;  
Sackser, P. R.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR - Brasil, cristiane.tomas@gmail.com

**RESUMO:** Microalgas têm sido avaliadas como fonte de lipídeos para produção de biodiesel. Elas podem ser cultivadas em efluente e produzir biomassa enquanto removem componentes orgânicos e minerais do meio. A utilização de resíduos agroindustriais para a produção de microalgas é uma alternativa para reduzir os custos referentes à composição dos meios de cultura. O objetivo desta pesquisa foi investigar o cultivo de microalgas *Scenedesmus acuminatus* em substrato composto por água de maceração do milho. O cultivo foi realizado respeitando-se as condições previstas em um delineamento composto central rotacional (DCCR): foi avaliada a influência da concentração de efluente no meio e percentual inicial de células (inóculo) sobre a demanda química de oxigênio (DQO) do efluente. A análise estatística indicou que os percentuais de inóculo e efluente tiveram influência sobre a DQO final do meio. O cultivo, aliado ao procedimento de coagulação, foi eficiente para remoção de matéria orgânica do meio de cultura, observada através da redução da DQO e da mudança no valor do pH: os dois parâmetros atingiram nível adequado ao padrão exigido pela legislação vigente.

**Palavras-chave:** *Scenedesmus*, água de maceração do milho, DQO.

## CULTURE OF *Scenedesmus acuminatus* IN CORN STEEP LIQUOR

**ABSTRACT:** Microalgae have been evaluated as a source of lipids for biodiesel production. They can be grown on effluent and produce biomass while removing organic and mineral components from the medium. The use of agroindustrial wastes for the production of microalgae is an alternative to reduce the costs related to the composition of the culture medium and, thus, to reduce operational costs considerably. This work was intended to research about the cultivation of microalgae *Scenedesmus acuminatus* in the substrate composed by corn steep liquor. A central composite design was carried to study the influence of the effluent and inoculum concentration on the chemical oxygen demand (COD) of the culture. Statistical analysis indicated that the percentage of inoculum and effluent had an influence on COD. The cultivation, together with the coagulation procedure, was efficient for the removal of organic matter, verified through the COD reduction and changing of pH value: the two parameters reached the appropriate level according the standard required by current legislation.

**Keywords:** *Scenedesmus*, corn steep liquor, COD.

## INTRODUÇÃO

Novas alternativas de obtenção de matérias-primas para síntese do biodiesel vêm sendo pesquisadas, dentre elas, as microalgas. Elas apresentam várias vantagens em relação ao cultivo de plantas oleaginosas para produção de biodiesel: podem ser cultivadas em áreas não apropriadas para as agriculturas e também em água salina e apresentam alta produtividade em uma área mínima superficial ou volumétrica (Conceição *et al.*, 2012; Torres *et al.*, 2014). Segundo Halim *et al.* (2012), mesmo em um cenário conservador, estima-se que as microalgas possam produzir cerca de 10 vezes mais biodiesel por unidade de área de terra do que uma cultura oleaginosa terrestre típica.

Microalgas podem crescer nos efluentes e produzir biomassa enquanto removem componentes orgânicos e minerais do meio. É possível combinar os benefícios da produção de um biocombustível, a mitigação de CO<sub>2</sub> e o tratamento de águas residuais. Cerca de 1,8 kg de CO<sub>2</sub> são usados na produção de 1 kg de microalgas (González-Delgado e Kafarov, 2011; Beevi e Sukumaran, 2014).

A utilização de resíduos agroindustriais para a produção de microalgas é uma alternativa para reduzir os custos referentes à composição dos meios de cultura e, dessa forma, reduzir consideravelmente os custos operacionais (Neves *et al.*, 2013).

A água de maceração do milho é um subproduto do processo de produção de amido de milho; tem sido usado como uma fonte relativamente barata de nutrientes para compor o meio de cultura de vários microrganismos, como bactérias e fungos (Nascimento e Martins, 2006; Ladeira *et al.*, 2012; Antunes *et al.*, 2013; Zia *et al.*, 2013; Nascimento *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2016).

Dentro deste contexto, o objetivo desta pesquisa foi investigar o cultivo de microalgas *Scenedesmus acuminatus* em substrato composto por água de maceração do milho. Este processo combina as vantagens da produção de biomassa rica em óleo que pode ser utilizada na síntese de biocombustível e também de tratar o efluente industrial (água residuária) de forma a reduzir os teores de matéria orgânica em níveis aceitáveis para lançamento nos corpos receptores.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A água de maceração foi coletada na Unidade Industrial de Mandioca e Milho da Cooperativa Agroindustrial Lar (UIM), localizada no Distrito de Dom Armando, Município de Missal (PR). As amostras foram transportadas para o laboratório e acondicionadas em congelador à temperatura de -10°C.

O cultivo das microalgas e as análises de DQO foram realizados nos Laboratórios Ambiental e Químico da Itaipu Binacional (Foz do Iguaçu, PR), respectivamente. O cultivo recebeu 24 horas de iluminação artificial (lâmpadas fluorescentes – 8.000 lx). A aeração foi realizada através de bombas de aquário e mangueiras de silicone com capacidade de bombear 0,8 L s de ar por reator. Foi utilizado inóculo com densidade celular de  $3.200 \times 10^4$  células por mL. Este inóculo teve origem em cultivo com efluente em estudo na concentração de 30% (teste preliminar).

Um planejamento do tipo DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) foi empregado para avaliar os efeitos da concentração de efluente no meio e percentual inicial de células (inóculo) sobre a DQO do meio de cultura (variável resposta).

A avaliação de degradação da matéria orgânica foi realizada através da análise de DQO do meio de cultura antes da inoculação com microalgas e depois de terminado o cultivo; através desses dados foi calculada a eficiência do tratamento.

Para análise de DQO utilizou-se a metodologia de digestão no reator adaptado de JIRKA & CARTER (1975) para análise de água residuária. O pH também foi monitorado diariamente através de amostra de 5 mL do cultivo. Foi utilizado pHmetro (OAKTON) previamente calibrado com solução tampão de 4,00, 7,00 e 10,0 (Trevisan *et al.*, 2013).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da água de maceração apontou valor de DQO de 2.861,11 mg L e pH de 4,43. Na Tabela 1 se encontram os resultados de DQO obtidos após término do cultivo das microalgas no efluente. Observa-se que apenas o ensaio 4 apresentou DQO final maior que 200 mg L. Ou seja, os demais ensaios demonstraram que as microalgas foram eficientes no consumo da matéria orgânica em relação a DQO, que alcançou um valor que atende a Resolução nº 70/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA).

O ensaio que resultou em maior eficiência de remoção foi o de número 6, que iniciou com 100% de efluente, 5 % de inóculo e DQO de 2.861,11 mg L, com eficiência de 96 % no tratamento. O menos eficiente foi encontrado no ensaio 5, com apenas 55 % de eficiência; ainda assim, o valor final para DQO do meio de cultura foi de 71,0 mg L, dentro do limite estabelecido.

Em estudo de Lopes *et al.* (2015), a microalga *Chlorella sp.* foi cultivada em vinhaça e alcançou eficiência na remoção de DQO de aproximadamente 87% (DQO inicial de 1.528 mg L e DQO final de 190 mg L), em meio de cultura composto por meio BBM e apenas 5% de vinhaça; com a adição de 15% de vinhaça ao meio, a eficiência do tratamento diminuiu para cerca de 84%. Entretanto, o próprio autor do estudo afirma que “estudos com a *Chlorella vulgaris* em 100% de vinhaça obtiveram apenas 25% de remoção de DQO e baixo crescimento celular” (Lopes *et al.*, 2015). Torres *et al.* (2014), que também cultivaram

*Scenedesmus sp.* em efluente (neste caso, efluente autoclavado de UASB ou RALF - Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado) obtiveram DQO final de 76,24 mg L com eficiência de remoção de 59 % em dez dias de cultivo dessa microalga.

Foi realizada análise de variância (ANOVA) a um intervalo de confiança de 90%, cujos resultados estão expressos na Tabela 2. O teste de Fisher apontou significância do modelo frente ao erro, visto que F calculado (22,214) foi seis vezes superior ao F tabelado (3,360). O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) obtido foi de 0,79702. Na análise dos efeitos das variáveis sobre a DQO ao nível de 90% de confiança ( $p < 0,1$ ) verificou-se que o termo de interação e percentual de efluente tiveram influência nos resultados da DQO.

A partir do segundo dia de cultivo já foi possível observar um aumento no valor do pH. Ao final do tratamento, todos os ensaios indicaram pH na faixa de 8,12 a 8,57. Estes valores encontram-se dentro da faixa permitida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011), que estabelece o pH para lançamento de efluentes (entre 5 a 9, nesse caso).

### CONCLUSÃO

O cultivo de *Scenedesmus acuminatus* mostrou-se eficiente para remoção da carga orgânica da água de maceração do milho, no que se refere à adequação do pH e DQO aos padrões vigentes na legislação correspondente; além disso, a biomassa produzida pode ser usada como fonte de lipídeos para produção de biodiesel. Convém notar que a análise de DQO final do cultivo foi realizada após coagulação do meio por sulfato de alumínio, logo, os resultados da remoção de DQO são resultantes da ação das microalgas e também do coagulante. O cultivo de *Scenedesmus acuminatus* em efluente “água de maceração” configura-se em uma abordagem sustentável e renovável para produção de energia.

### AGRADECIMENTOS

À Itaipu Binacional.

### REFERÊNCIAS

- ANTUNES, A. A.; ARAÚJO, H. W. C.; DA SILVA, C. A. A.; ALBUQUERQUE, C. D. C.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Produção de biossurfactante por *Chromobacterium violaceum* ATCC 12472 utilizando milhocina e óleo de milho pós-fritura como nutrientes. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 80, n. 3, p. 334-341, 2013.
- BEEVI, U. S.; SUKUMARAN, R. K. Cultivation of microalgae in dairy effluent for oil production and removal of organic pollution load. **Bioresource Technology**, 2014.
- CONCEIÇÃO, R. C.; FRASÃO, C. V.; DA SILVA, M. C.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; PICARDO, M. C. Caracterização composicional e transesterificação de óleo de microalga: uma abordagem computacional. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1336-1342, 2012.
- CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CEMA. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. **Resolução nº 070 de 01 de outubro de 2009**. Disponível em [http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/RESOLUCOES/resolucao\\_cema\\_70\\_2009.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/resolucao_cema_70_2009.pdf). Acesso: 20 jan. 2016.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em [http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf). Acesso: 04 maio 2015.
- GONZÁLEZ-DELGADO, A. D.; KAFAROV, V. Microalgae based biorefinery: issues to consider. CT&F - **Ciencia, Tecnología y Futuro** - Vol. 4 Num. 4, 2011.
- HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review. **Biotechnology Advances**, 30, p. 709–732, 2012.
- LADEIRA, S. A.; DELATORRE, A. B.; ANDRADE, M. V. V.; MARTINS, M. L. L. Utilização da pectina, proteínas do soro de queijo e água de maceração de milho para a produção de proteases por *Bacillus sp.* termofílico. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 92-98, jan./mar. 2012.

- LOPES, T. S. A.; FERREIRA, W. B.; ALMEIRA, O. E. L.; DE BRITO, Y. J. V.; SILVEIRA, T. N. Avaliação do cultivo mixotrófico de microalgas com potencial para produção de biocombustível suplementado com efluente de filtro anaeróbico. *In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, Campina Grande, 2015.
- NASCIMENTO, R. A. L.; ALVES, M. H. M. E.; FREITAS, J. H. E. S.; MANHKE, L. C.; LUNA, M. A. C.; SANTANA, K. V.; NASCIMENTO, A. E.; SILVA, C. A. A. Aproveitamento da água de maceração de milho para produção de compostos bioativos por *Aspergillus niger* (UCP/WFCC 1261). *Exacta*, Belo Horizonte, v. 8, n.1, p. 15-29, 2015.
- NASCIMENTO, W. C. A.; MARTINS, M. L. L. Produção de proteases por *Bacillus sp.* SMIA-2 crescido em soro de leite e água de maceração de milho e compatibilidade das enzimas com detergentes comerciais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26(3), p. 582-588, jul./set. 2006.
- NEVES, F. F.; JEREMIAS, M. L.; LOPES, R. G.; SARDA, A.; RÖRIG, L. R.; DENER, R. B.; LISBOA, H. M. Efeito do uso do efluente doméstico tratado como meio de cultura sobre o crescimento e produtividade no cultivo de *Chlamydomonas sp.* isolada de lixiviado de aterro sanitário. *Tecno-lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 17, n. 1, p. 30-37, jan/jun. 2013.
- SOUZA, A. T. V.; COSTA E SILVA, P. E.; BARROS, P. D. S.; HERCULANO, P. N.; PORTO, A. L. F.; BEZERRA, R. P. Otimização da Produção de Enzimas Fibrinolíticas pela Microalga *Scenedesmus sp.* *In: XII Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática*, Caxias do Sul, 2016.
- TORRES, H. S. J.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F. Isolamento, sobrevivência e caracterização da biomassa de microalgas cultivadas em efluente de tratamento de esgoto sanitário visando a produção de biocombustíveis. *In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, Porto Alegre, 2014.
- TREVISAN, E.; LEAL NETO, M.; MORO, P.; HOSHINO, S. O.; ARROYO, P. A. Avaliação do pH em cultivo de microalga *Chlorella vulgaris*. *In: VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar*, Maringá, 2013.
- ZIA, M. A.; RIAZ, A.; RASUL, S.; ABBAS, R. Z. Evaluation of Antimicrobial Activity of Glucose Oxidase from *Aspergillus niger* EBL-A and *Penicillium notatum*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 56, n.6, p. 956-961, 2013.

**Tabela 1.** Resultados do delineamento composto central rotacional considerando como variável resposta a DQO.

Ensaio	Percentual efluente no meio de cultura	Percentual de inóculo	DQO final (mg L)	Percentual de remoção de DQO (%)
1	23	2	85,5	81
2	87	2	78,0	96
3	23	9	38,7	91
4	87	9	230,0	87
5	10,0	5	71,0	55
6	100,0	5	109,5	96
7	55,0	1	76,5	92
8	55,0	10,0	78,0	92
9	55,0	5	117,0	88
10	55,0	5	97,0	90
11	55,0	5	116,0	88

**Tabela 2.** Análise de variância do DCCR – DQO.

Fonte de variação	Somatório quadrático	Graus de liberdade	Média quadrática	F calc	F tab
Modelo	16992,36455	1	16992,36455	22,214	3,360
Erro	6884,433429	9	764,9370477		
Total	23876,79798	10			

## EFEITO DE DERIVADOS DA HIDRÓLISE DE BIOMASSAS SOBRE A PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> POR *CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* BR21

Giraldeli, L. D.; Reginatto, V.

Departamento de Química, Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - FFCLRP, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto SP, Brasil, lucas.giraldeli@usp.br; valerians@ffclrp.usp.br

**RESUMO:** O H<sub>2</sub> pode ser obtido por processos biológicos, como a fermentação, conduzidos à temperatura e pressão ambientes. Para tal podem ser utilizadas matérias-primas renováveis, ricas em carboidratos, como as biomassas lignocelulósicas e de algas. Estas biomassas têm estrutura química complexa e requerem uma etapa de pré-tratamento e/ou hidrólise antes da sua utilização na fermentação. Processos de hidrólise podem liberar, tanto monossacarídeos, quanto substâncias potencialmente inibidoras de fermentação. Esse estudo avaliou o efeito de três potenciais inibidores de fermentação (5-hidroximetilfurfural -5-HMF, ácido levulínico – AL e ácido fórmico – AF) derivados da hidrólise de biomassas. Ensaio cinéticos de fermentação em batelada foram realizados com o microrganismo produtor de H<sub>2</sub>, *Clostridium beijerinckii* Br21, utilizando glicose como fonte de carbono e diferentes concentrações de cada inibidor. A velocidade de produção de H<sub>2</sub> foi inibida em 91, 100 e 100% para a presença de 2,5 g L<sup>-1</sup> de 5-HMF, 4,0 g L<sup>-1</sup> de ácido levulínico e 2,0 g L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, respectivamente. Nas mesmas concentrações de inibidores, as velocidades de consumo de glicose e de crescimento celular do *C. beijerinckii* foram inibidas em 22, 47 e 73% e 52, 99 e 98%, respectivamente. Os resultados das fermentações permitiram estimar a concentração dos compostos que inibe 50% de cada um dos parâmetros avaliados, a CE<sub>50</sub>. Os menores valores de CE<sub>50</sub>, ou seja, as maiores inibições ocorreram pela adição do 5-HMF (0,99 g L<sup>-1</sup>), para a produção de H<sub>2</sub> e com ácido fórmico para o consumo de glicose e o crescimento celular (1,73 e 1,43 g L<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** hidrogênio, fermentação, inibição, biomassas, *Clostridium beijerinckii*.

## EFFECT OF BIOMASS HYDROLYSIS DERIVATIVES ON THE PRODUCTION OF H<sub>2</sub> BY *CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* BR21

**ABSTRACT:** H<sub>2</sub> can be obtained by biological processes, such as fermentation, conducted at ambient temperature and pressure. For this, renewable raw materials are used, rich in carbohydrates, such as lignocellulosic and algae biomasses. These biomasses have complex chemical structure and require a pretreatment and/or hydrolysis step prior to their use in the fermentation. Hydrolysis processes may release both monosaccharides and potentially fermentation-inhibiting substances. This study evaluated the effect of 3 potential fermentation inhibitors (5-hydroxymethylfurfural-5-HMF, levulinic acid - AL and formic acid - AF) derived from algal biomass hydrolysis. Kinetic batch fermentation assays were performed with the H<sub>2</sub>-producing microorganism, *Clostridium beijerinckii* Br21, using glucose as the carbon source and different concentrations of each inhibitor. The H<sub>2</sub> production rate was inhibited at 91, 100 and 100% for the presence of 2,5 g L<sup>-1</sup> of 5-HMF, 4,0 g L<sup>-1</sup> of levulinic acid and 2,0 g L<sup>-1</sup> of formic acid, respectively. At the same concentrations of inhibitors, the glucose consumption and cell growth rates of *C. beijerinckii* were inhibited at 22, 47 and 73% and 52, 99 and 98%, respectively. The results of the fermentations allow estimating the concentration of the compounds that inhibit 50% of each of the evaluated parameters, the EC<sub>50</sub>. The lowest values of EC<sub>50</sub>, that is, the highest inhibitions occurred by the addition of 5-HMF (0,99 g L<sup>-1</sup>), for the production of H<sub>2</sub> and with formic acid for glucose consumption and cell growth (1,73 and 1,43 g L<sup>-1</sup>).

**Keywords:** hydrogen, fermentation, inhibition, biomass, *Clostridium beijerinckii*.

## INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda é completamente baseada em combustíveis fósseis que geram poluentes devido a sua combustão, como o gás carbônico, um dos responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Portanto, o desenvolvimento de combustíveis não poluentes a partir de matérias-primas renováveis, capazes de consumir o CO<sub>2</sub> atmosférico, tornou-se uma questão fundamental para o desenvolvimento sustentável da sociedade atual. Assim o H<sub>2</sub> tem sido considerado a energia limpa do futuro, pois a sua combustão resulta somente em água. Um dos processos utilizados para produção de H<sub>2</sub> é a via fermentativa, que é considerada muito promissora, visto que demanda menos energia, pois é realizada a temperatura e pressão ambientes e permite a utilização de uma ampla gama de matérias-primas renováveis. Das matérias-primas utilizadas destacam-se as biomassas lignocelulósicas e de algas. Porém, antes da utilização destas biomassas é necessária a sua sacarificação, etapa fundamental para liberar sacarídeos fermentáveis ou diminuir a recalcitrância do material para posterior hidrólise enzimática. Durante os processos de hidrólise destas biomassas a elevadas temperaturas pode ocorrer à formação de compostos oriundos da degradação de açúcares que são inibidores de fermentação, tais como o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), o ácido fórmico e o ácido levulínico. Neste sentido, o presente trabalho visa verificar o efeito dos produtos de hidrólise de biomassas (5-HMF, ácido fórmico e ácido levulínico) sobre a produção biológica de hidrogênio por *Clostridium beijerinckii* Br21, reconhecidamente um produtor de H<sub>2</sub>.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de fermentação foram conduzidos em batelada utilizando a cepa do *C. beijerinckii* Br21. A cultura foi cultivada em meio CH descrito por Chen et al (2004) em frascos de penicilina de 50 mL contendo 15 mL de meio, usando glicose como substrato (10 g L<sup>-1</sup>). O meio foi mantido em anaerobiose borbulhando-se gás argônio e lacrado com rolha de borracha e lacre de alumínio e armazenados em estufa microbiológica a 35°C por 48 horas para o crescimento do *Clostridium*. Após este período, os frascos foram armazenados em refrigerador. A partir desta cultura foram preparados o pré-inóculo e posteriormente o inóculo dos ensaios de fermentação. O pré-inóculo foi feito usando a mesma metodologia do cultivo do microrganismo e após o crescimento a cultura foi centrifugada e ressuspensa em solução salina (0,9%) para estabelecer uma Densidade Ótica (D.O) de 0,1 em 600 nm, a fim de padronizar o inóculo. Assim 10 mL da cultura foi inoculada em frascos de 600 mL contendo meio CH e glicose (10 g L<sup>-1</sup>) com volume de trabalho de 150 mL, também mantido em anaerobiose (borbulhando argônio), com um pH inicial de 6,8. Foram adicionados os compostos inibidores em concentrações pré-estabelecidas, sendo o 5-HMF estudado na faixa de 1,0 a 2,5 g L<sup>-1</sup>, o ácido levulínico 2,0 a 4,0 g L<sup>-1</sup> e o ácido fórmico 0,5 a 2,0 g L<sup>-1</sup> os frascos foram mantidos em estufa a 35°C, sob constante agitação (180 rpm). Todos os ensaios foram realizados em triplicata sempre acompanhados de ensaios controle, onde havia apenas o meio e o microrganismo, ou seja, sem adição de inibidor. Para análise dos ensaios foram retiradas periodicamente amostras de meio de cultura com seringa estéril para realização das seguintes análises: leitura da D.O a 600 nm, a determinação da concentração de açúcares redutores totais (ART), determinação da concentração dos metabólitos solúveis e do pH. A produção de H<sub>2</sub> foi avaliada retirando-se amostras de gás do *head-space* para análise por cromatografia gasosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados obtidos foi possível calcular alguns parâmetros cinéticos como as velocidades de produção de  $H_2$  ( $R_p$ ), consumo de substrato - glicose ( $R_s$ ) e de crescimento celular ( $R_x$ ). Também se pôde verificar a fase lag ( $\lambda$ ), caracterizada pelo intervalo de tempo entre o início do ensaio e o início da produção de  $H_2$ , o volume máximo de  $H_2$  produzido ( $H_{m\acute{a}x}$ ) e o rendimento ( $Y_p/s$ ). Para os ensaios com 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico observou-se uma diminuição da produção de  $H_2$  com adições crescentes desses inibidores, sendo que nas concentrações mais elevadas verificou-se a inibição de 91% para  $2,5\text{ g L}^{-1}$  de 5-HMF, ausência de produção de  $H_2$  para  $4,0\text{ g L}^{-1}$  de ácido levulínico e  $2,0\text{ g L}^{-1}$  de ácido fórmico. Os outros parâmetros também foram inibidos com o aumento da concentração dos inibidores como fica evidenciado pela figura 1. Para os 3 inibidores avaliados também houve o aumento da fase lag ( $\lambda$ ) aumentando de 12 horas (no ensaio controle) para 56 horas com adição de  $2,5\text{ g L}^{-1}$  de 5-HMF e ausência de  $H_2$  nas concentrações de  $4,0$  e  $2,0\text{ g L}^{-1}$  dos ácidos levulínico e fórmico, respectivamente. O volume máximo de  $H_2$  produzido diminui 86% em relação ao ensaio controle para 5-HMF e é nulo para os ensaios com ácido levulínico e fórmico nas mesmas concentrações citadas. O rendimento também apresentou diminuição com o aumento da concentração dos inibidores, sendo 88% menor com relação ao ensaio controle para 5-HMF e nulo para os ácidos levulínico e fórmico também nas mesmas concentrações. A partir desses dados pode-se estimar a concentração do inibidor, na qual ocorre inibição de 50% da velocidade de produção de  $H_2$  em relação ao ensaio controle denominada de  $CE_{50}$  (Siqueira e Reginatto, 2015). O mesmo raciocínio foi realizado para calcular a  $CE_{50}$  para a velocidade de consumo de substrato e de crescimento celular. Assim verificou-se que o 5-HMF apresentou maior poder de inibição sobre a produção de  $H_2$ , pois a  $CE_{50}$  foi atingida com a menor concentração do inibidor ( $0,99\text{ g L}^{-1}$ ), enquanto que o ácido fórmico apresentou maior poder de inibição sobre o crescimento celular e consumo de substrato com os menores valores de  $CE_{50}$ ,  $1,43$  e  $1,73\text{ g L}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 1).

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos até o momento sobre o efeito de compostos inibidores provenientes da hidrólise da biomassa de algas sobre a produção de  $H_2$  pelo *Clostridium beijerinckii* Br21 mostraram que este microrganismo é inibido aos compostos utilizados em diferentes graus.

Dentre os compostos testados, o 5-HMF mostrou ser um forte inibidor em relação à produção de  $H_2$  por este microrganismo. Dentre os ácidos testados, o ácido fórmico parece atuar mais sobre o crescimento celular, diferente do ácido levulínico que apresentou o menor efeito inibitório dentre os compostos testados, tanto para produção de  $H_2$  quanto para crescimento celular e consumo de substrato. Assim nota-se uma maneira distinta que estes compostos atuam sobre o metabolismo deste microrganismo.

## REFERÊNCIAS

- ANDERSON V, VIKLUND S B, HACKL R, KARLSSON M, BERNTSSON T (2014). Algae-based biofuel production as part of an industrial cluster. *Biomass and Bioenergy* 7: 1113-1124.
- AN D, LI Q, WANG X, YANG H, GUO L. (2014). Characterization on hydrogen production performance of a newly isolated *Clostridium beijerinckii* YA001 using xylose. *International journal of hydrogen energy* 3919928-19936.
- ASGHER M, AHMAD Z, IQBAL HMN (2013). Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production. *Industrial Crops and Products* 44: 488-495.
- BEHERA S, ARARA R, NANDHAGOPAL N, KUMAR S (2014). Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36: 91-106.
- CHAUBEY R, SAHU S, JAMES OO, MAITY S. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23: 443-462.

CHEN WM, TSENG ZJ, LEE KS, CHANG JS (2004). Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy* 30:1063-1070.

DAS D., VERIZOGLU T.N. (2008). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. v26:p 13 -28.

EZEJI T., QURESHI N., BLASCHEK H.P. Butanol production from agricultural residues: impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and butanol fermentation. *Biotechnol Bioeng*. v 97: 1460-1469, 2007.

KUMAR G., CHEON H.C., KIM S.H. (2014). Effects of 5-hydromethylfurfural, levulinic acid and formic acid, pretreatment byproducts of biomass, on fermentative H<sub>2</sub> production from glucose and galactose. *International Journal of Hydrogen Energy*. v 39:16885-16890.

QUEMENEUR M, HAMELIN J, BARAKAT A, STEYER JP, CARRERE H, TRABLY E (2012). Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocellulose-derived compounds in mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy* 37:3150-3159.

SINHA P, PANDEY A (2011). An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 36:7460–7478.

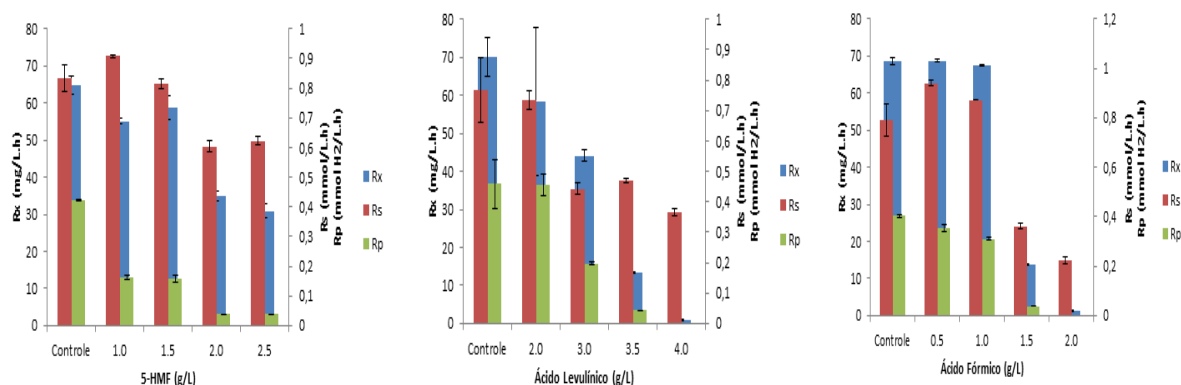
SIQUEIRA MR, REGINATTO V (2015). Inhibition of fermentative H<sub>2</sub> production by hydrolysis byproducts of lignocellulosic substrates. *Renewable Energy* 80:109-116.

VALDEZ-VAZQUEZ I, POGGI-VARALDO HM (2009). Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13:1000-1013.

WANG J.L, WAN W. (2009). Comparison of difference pretreatment methods for enriching hydrogen producing cultures from digested sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-7.

ZHANG H, BRUNS M.A, LOGAN B.E. (2006). Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor. *Water Res*

ZHAO X, XING D, FU N, LIU B, REN N. (2011). Hydrogen production by the newly isolated *Clostridium beijerinckii* RZF-1108 *Bioresource Technology* 102 8432–8436.



**Figura 1.** Velocidades de crescimento celular (Rx), de consumo de substrato (Rs) e de produção de H<sub>2</sub> (Rp), obtidas pelos ensaios de fermentação adicionando-se diferentes concentrações de 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico e glicose 10 g/L, como fonte de carbono.

**Tabela 1.** Concentrações efetivas 50 (CE<sub>50</sub>) dos inibidores para a velocidade de produção de hidrogênio (rp), para a velocidade de consumo de substrato (rs) e para o crescimento celular (rx).

Inibidor	CE <sub>50</sub>		
	Rp (g L <sup>-1</sup> )	Rs (g L <sup>-1</sup> )	Rx (g L <sup>-1</sup> )
5-HMF	0,99	3,34	2,46
Ácido levulínico	2,91	4,23	3,20
Ácido fórmico	1,29	1,73	1,73



## ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CANA-ENERGIA

Almeida, S.<sup>\*1</sup>; Zang, J. W.<sup>1</sup>; Da Fonseca-Zang, W. A.<sup>1</sup>; Freitas, R. A.<sup>1</sup>; Lima, W. S.<sup>2</sup>; Rubio, L. C.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Pesquisadores do Instituto Federal de Goiás, GO - Brasil, [suzelalmeida@gmail.com](mailto:suzelalmeida@gmail.com)

<sup>2</sup> Votorantim Metais Holding - VMH, São Paulo, SP, Brasil, [wagner.lima@vmetais.com.br](mailto:wagner.lima@vmetais.com.br)

<sup>3</sup> VIGNIS, [luis.rubio@vignis.com.br](mailto:luis.rubio@vignis.com.br)

**RESUMO:** Este trabalho apresenta resultados de estudo cinético do potencial de produção de biometano gerado em sistema de batelada a partir de substratos de cana-de-açúcar comum inteira e de duas variedades de cana-energia. A metodologia da pesquisa incluiu um planejamento da origem das amostras e seus substratos, seguida da sua caracterização, incluindo a determinação da massa seca orgânica (MSO) do inóculo. O material de controle dos resultados foi a celulose microcristalina. O inóculo utilizado foi cedido por uma indústria de alimentos e tem sua origem no tratamento anaeróbio de efluente em reator UASB. A biomassa de cana-de-açúcar comum foi cedida por uma indústria sucroenergética e as duas variedades de cana-energia por uma empresa de biotecnologia. Os ensaios foram realizados em batelada e em triplicata no sistema AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System) da Bioprocess Control Sweden AB, Sweden, que permite ensaios de digestão anaeróbia para potencial bioquímico de metano, perfil de degradação dinâmica do substrato, estimativa de tempo ótimo de retenção, mistura de substratos para co-digestão, ainda, cujos resultados orienta quanto a métodos de pré-tratamento e necessidade extra de aditivos. Resultados preliminares mostram a produção específica de metano para cana-energia CICP #26 437,39 NmL g<sup>-1</sup> MSO e CICP #3 312,11 NmL g<sup>-1</sup> MSO. Para amostras de cana-de-açúcar (CICP #15), o potencial apresentou um valor intermediário entre aqueles para a cana-energia com 371,79 NmL g<sup>-1</sup> MSO.

**Palavras-chave:** biometano, biomassa, cana energia.

### A KINETIC STUDY APPLIED TO METHANE POTENTIAL OF SUGAR- AND ENERGY CANE

**ABSTRACT:** This work exemplifies some results of a kinetic study of biomethane potential generated in a batch system from substrates of whole common sugarcane and two sugarcane varieties. The research methodology included the origin of the samples, their characterization and the determination of the organic dry mass (MSO) of the inoculum. The control material of the results was microcrystalline cellulose. The inoculum used was provided by a food industry and has its origin in the anaerobic effluent treatment from a UASB reactor. The common sugarcane was provided by a sugarcane industry and the two energy cane varieties by a biotechnology company. The tests were carried out in batch and triplicate in an Automatic Methane Potential Test System (AMPTS II) of Bioprocess Control Sweden AB, Sweden, which allows anaerobic digestion tests for biochemical methane potential, dynamic substrate degradation profile, time estimation Optimum retention, and mixing of substrates for co-digestion. The results oriented towards pre-treatment methods and the need for extra additives. Preliminary results show specific methane potential for the energy cane samples CICP # 26 with 437,39 NmL g<sup>-1</sup> MSO and for CICP# 3 with 312,11 NmL g<sup>-1</sup> MSO. For the sugarcane samples (CICP # 15), the potential is intermediate between those observed values for the energy cane samples with 371,79 NmL g<sup>-1</sup> MSO.

**Keywords:** biomethane, biomass, energy cane.

### INTRODUÇÃO

A concepção e construção de digestores anaeróbios de grande escala com mono substratos ou co-digestão requerem compreensão das características físicas e bioquímicas das biomassas individuais. Os ensaios de potencial de biometano (abreviado do inglês Biochemical Methane Potential - BMP) determinam a biodegradabilidade anaeróbia e o

potencial final de metano de resíduos ou biomassa, bem como a taxa de biodegradação em condições laboratoriais (Bioprocess control, 2011).

A necessidade em atender a alta demanda energética das variadas atividades humanas impulsiona o estudo de fontes alternativas de obtenção de energia e a utilização de cana de açúcar e a cana energia configuram-se como alternativas para essa finalidade através de processos anaeróbicos, obtendo-se biogás como produto final. A cana energia se difere da cana-de-açúcar convencional pela maior concentração de fibras obtida através de melhoramento genético, o que confere maior rendimento da biomassa (JANKE et al., 2015; MATSUOKA et al., 2014).

O biogás de modo geral é constituído principalmente de 50 à 60% de gás metano ( $\text{CH}_4$ ), 30 à 45% de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), além de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Pode ainda ser utilizado como precursor de gás de síntese (syngas), o que aumenta seu valor e importância no cenário industrial (SIKAVELAS et al., 2015).

Propriedades das variedades de cana-de-açúcar e aspectos de clima e solo, bem como época de colheita e processamento, influenciam o potencial de biometano dessas biomassas (Kandel et al, 2013; Bruni et al., 2010). Leite et al. (2015) consideram que pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica do bagaço da cana poderiam aumentar em até 50% o potencial de geração de biometano. Este trabalho tem por objetivo examinar comparativamente o potencial de biometano de diferentes variações genéticas de cana.

## MATERIAL E MÉTODOS

O sistema do AMPTS II da Bioprocess control (Sweden) apresenta 15 células de reatores de vidro (500 mL), agitação elétrica, conjunto de lavadores de gás, sendo um para cada reator, capacidade 100 mL, e dispositivo de medição do volume de gás tipo contador de bolhas, onde o volume de gás  $\text{CH}_4$ , libertado no conjunto de lavadores de gás, é medido utilizando um dispositivo de medição de fluxo de gás úmido com uma disposição de célula de fluxo múltiplo (15 Células). Este dispositivo de medição funciona segundo o princípio do deslocamento líquido & flutuação e pode monitorar fluxos ultrabaixos de gás, onde um impulso digital é gerado quando um volume de gás flui através do dispositivo. Um sistema integrado ao equipamento faz a aquisição dos dados, exibindo e analisando os resultados. Biomassas diversas de cana foram trituradas, homogeneizadas e testadas, sendo amostras de cana-de-açúcar comum, inteira e com palha, denominada CICP #15, ainda duas variedades de cana-energia denominadas CICP #3 e CICP #26, todas trituradas e peneiradas em granulometria de 1,0 mm. Os materiais de referência e controle foram a celulose microcristalina P. A. da marca Synth e o inóculo originário de reator UASB de indústria alimentícia. Foram preparadas, a solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) a  $3 \text{ mol L}^{-1}$  com indicador de pH timolftaleína a 0,4%, água ultrapura, gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e soluções padrões de pH 4,0 e 7,0.

A proporção de substrato e inóculo em cada reator foi de acordo com os parâmetros de massa seca orgânica (MSO) ou sólidos voláteis (VS), previamente analisados segundo o procedimento seguinte. MSO: Para esta determinação foram usadas, individualmente, 2,0000 g da biomassa e de inóculo frescos em cadinhos secos e sem umidade. Estes foram levados à estufa a uma temperatura de  $105^\circ\text{C}$  por 20h para a perda da umidade. Os cadinhos colocados em um dessecador até resfriamento. Mediu-se a massa do cadinho e amostra sem umidade. Calcinou-se a amostra em bico de Bunsen e na mufla a  $550^\circ\text{C}$  por 3h. Após resfriamento, em dessecador e mediu-se a nova massa. A diferença de massa após aquecimento a  $105^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$  dividido pela massa úmida representa o teor de SV da biomassa (Equação 1).

Os dados de VS foram usados para cálculo de inóculo e da massa fresca de cada reator na proporção 2:1, respectivamente, ocupando em cada reator o volume líquido de 400 mL. Espaço livre de 100 mL (headspace) para ascensão do biogás. Experimento em triplicata, sendo o inóculo, referência ou branco do experimento. O pH controlado, reatores fechados e mangueiras acopladas. Fez-se o ambiente anaeróbio com gás nitrogênio, conectado pelo sistema de agitação, sistema de banho-maria a  $40^\circ\text{C}$ . As mangueiras conectadas nos 15 reatores (células) foram ligadas aos frascos com  $\text{NaOH}$ ,  $3 \text{ mol L}^{-1}$  com indicador de pH timolftaleína a 0,4%, onde o biogás é purificado previamente, antes de ir para o contador de bolhas (biometano) ligado ao software online do equipamento AMPTS II.

$$VS = \frac{m_{Dried} - m_{Burned}}{m_{Wet}}$$

Equação 1

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No AMPTS II, as medições (on-line) de biometano produzido na digestão anaeróbia, em condições laboratoriais, foram em pouco mais de quatro semanas (33 dias). A produção registrada de BMP, volume e fluxo de biometano acumulados, em tempo real e normalização do volume (NmL g<sup>-1</sup> MSO), Equação 2, especificam o potencial de metano da biomassa e a sua taxa de biodegradação. O sistema possui um algoritmo que evita a superestimação do volume e fluxo de gás (que pode ser induzido pelo gás de descarga, tal como azoto gasoso, durante a instalação experimental).

A Figura 1 apresenta a produção específica de metano pela MSO de cada substrato (cana testada). A celulose microcristalina teve uma produção de 484,05 NmL g<sup>-1</sup> MSO. Este material referencia é 100% biodegradável, apresentando um resultado superior aos demais substratos (biomassas de cana). O substrato CICP #26 (cana inteira com palha) mostra 437,39 NmL g<sup>-1</sup> MSO, valor próximo ao da celulose microcristalina. O substrato da cana-de-açúcar, CICP #15, gerou volume normalizado de NmL g<sup>-1</sup> MSO e o substrato da cana energia CICP #3 com NmL g<sup>-1</sup> MSO. Observa-se que a celulose microcristalina apresenta produção de metano mais rápida, após o quinto dia de experimento, quando comparada com as biomassas de cana, possivelmente devido a composição dos substratos (açúcares e celulose), indicador de material orgânico facilmente degradável. As curvas de produção de metano para as amostras de cana na Figura 1 apresentam uma tendência análoga, já na fase de registro dos primeiros dias, isso se prolonga até que quase toda a matéria orgânica tenha sido digerida e o metano acumulado registrado. Após este período, a produção de gás é estacionária (cerca do 25º dia). Segundo Leite et al. (2015), os principais fatores contribuintes para esse comportamento podem ser o aumento gradual de açúcares redutores e acetato. Por isso, novas experiências em processos contínuos de biogás serão necessários para o estudo de composição das biomassas.

$$BMP = \frac{V_S - V_I}{m_{VS,SS}}$$

Equação 2 - Cálculo do BMP, onde: VS= Volume acumulado médio de metano amostra (inóculo e substrato); VI= valor médio do volume acumulado de metano produzido pelo branco (inóculo); e m<sub>VS,SS</sub> é a massa seca orgânica (MSO) ou sólidos voláteis (SV) contidos no reator.

## CONCLUSÃO

Através deste trabalho, com AMPTS II, foi possível realizar estudos preliminares de cinética de produção de biometano de biomassas de cana. Este sistema fornece melhores condições laboratoriais de ensaios, quando comparado com ensaios convencionais de biodegradabilidade em condições anaeróbias. Os substratos testados e seus respectivos BMP podem ser atribuídos às diferenças em sua composição (celuloses, açúcares), ou mesmo, processamento preliminar da biomassa, bem como a granulometria dos sólidos do substrato, sendo indicado desdobramentos da pesquisa em estudos de caracterização e composição das mesmas. Os dados extraídos de cinética do processo mostram que o comportamento das biomassas nos ensaios apresenta semelhança análoga, mas o substrato CICP #3, após cerca de 10 dias, apresentou mais rápida produção metano no tempo, quando comparado com as demais biomassas. As biomassas CICP#3 e CICP #26 são variedades de cana-energia, sendo produzidas para geração de energia em usinas, em substituição as variedades convencionais de cana-de-açúcar, representada nesta pesquisa pela amostra CICP #15, amostra de cana comercial utilizada para produção de etanol e açúcar.

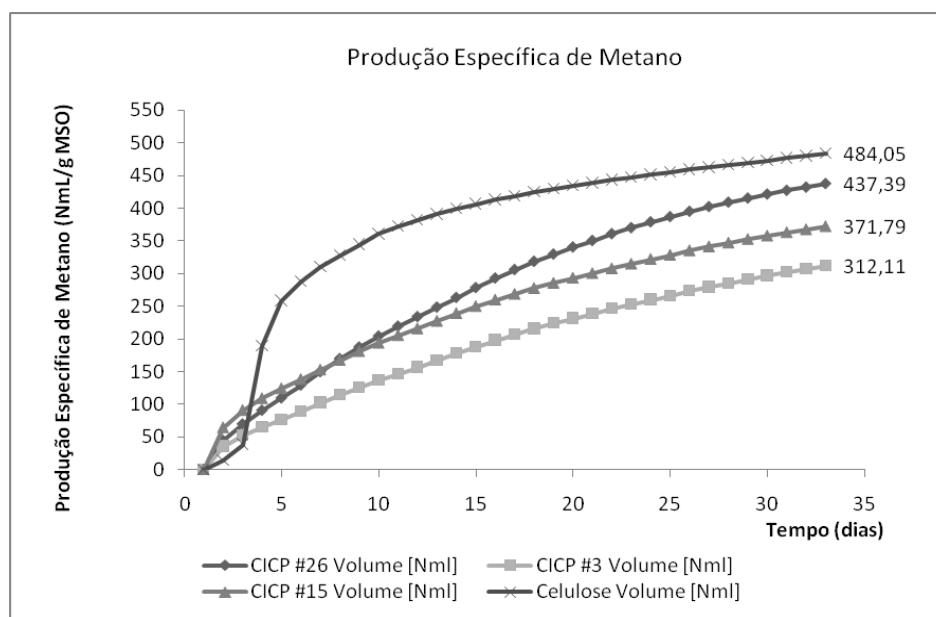
## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todas as instituições que cooperam e contribuem para esta pesquisa, sendo citadas a Votorantim Metais, pela sua exemplar iniciativa de cooperação com as universidades e instituições de pesquisa, ainda a FAPEG, pela contribuição e adesão a projeto IFG - Votorantin Metais Holding, financiando bolsas de pesquisa e financiamento de

custeio e de material permanente. Especiais agradecimentos à GIZ da Embaixada da Alemanha e a Rede Nacional de Substratos, os quais têm colaborado para esta iniciativa. À CAPES pelo apoio à pós-graduação. Ao IFG e UFG pelos apoios à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- BIOPROCESS CONTROL. Ampts ii - automatic methane potential test system. *Operation and maintenance manual*. Sweden, 2014. Disponível em: <<http://www.bioprocesscontrol.com/products/ampts-ii/>>. Acesso em: 10 dez 2016.
- BRUNI, E.; JENSEN, A. P.; PEDERSEN, E. S.; ANGELIDAKI, I. *Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment*. Appl. Energy 2010, 87 (7), 2212–2217.
- JANKE, L., LEITE, A., NIKOLAUSZ, M., SCHMIDT, T., LIEBETRAU, J., NELLES, M., & STINNER, W. *Biogas production from sugarcane waste: assessment on kinetic challenges for process designing*. International journal of molecular sciences, 16(9), 20685-20703. 2015.
- KANDEL, T. P.; SUTARYO, S.; MØLLER, H. B.; JORGENSEN, U.; LAERKE, P.E. *Chemical composition and methane yield of reed canary grass as influenced by harvesting time and harvest frequency*. Bioresour. Technol. 2013, 130, 659–666.
- LEITE, A.F.; JANKE, L.; HARMS, H.; ZANG, J.W.; FONSECA-ZANG, W. A. Da; STINNER, W. ; NIKOLAUSZ, M. *Assessment of the Variations in Characteristics and Methane Potential of Major Waste Products from the Brazilian Bioethanol Industry along an Operating Season*. Energy Fuels, 2015, 29 (7), pp 4022–4029. DOI: 10.1021/ef502807s. Publication Date (Web): March 5, 2015.
- MATSUOKA, S.; KENNEDY, A. J.; SANTOS, E. G. D.; TOMAZELA, A. L.; RUBIO, L. C. S. *Energy cane: its concept, development, characteristics, and prospects advances in botany*. 2014: 1-13 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/597275>.
- SIKAVELAS, G., PAPAGERIDIS, K. N., CHARISIOU, N. D., BAKLAVARIDIS, A., CHARALAMPIDES, G., & GOULA, M. A. *“Biogas valorization for syngas production via reforming reaction using nickel on modified alumina catalysts”*, 14th International Conference on Environmental Science and Technology – cest2015, Rhodes, Greece, September 3- 5, 2015.



**Figura 1.** Produção de metano durante a digestão anaeróbia das biomassas de cana testadas e da celulose microcristalina (referência).

## PRODUÇÃO DE BIOGÁS ADVINDA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E PRÉ-TRATADO

Bueno, B. E.<sup>\*1</sup>; Camargo, L.<sup>1</sup>; Henao, J. C.<sup>1</sup>; Rabelo, S. C.<sup>2</sup>; Tommaso, G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos- USP, Pirassununga, SP – Brasil, [beatriz.bueno@usp.br](mailto:beatriz.bueno@usp.br); [tommaso@usp.br](mailto:tommaso@usp.br)

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Campinas, SP - Brasil, [sarita.rabelo@bioetanol.org.br](mailto:sarita.rabelo@bioetanol.org.br)

**RESUMO:** A maior parte do bagaço de cana-de-açúcar gerado pela indústria sucroalcooleira é queimado e utilizado como combustível para geração de energia e calor. Porém, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar em outros processos contribui para a valorização desse subproduto. Um desses processos é a produção de biogás através da digestão anaeróbia do bagaço. Por possuir em sua composição substâncias interessantes para consórcio microbiano anaeróbio, como os açúcares, o bagaço torna-se um substrato interessante para esse processo de conversão de matéria orgânica em biogás. No entanto, a camada externa desses materiais não é facilmente biodegradável, e é necessária a aplicação de pré-tratamentos que aumentem a biodegradabilidade e acelerem o processo de hidrólise. O presente artigo teve como objetivo estudar a eficiência da biodigestão anaeróbia para a produção de biogás utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratado pelos seguintes métodos: organossolve, hidrotérmico, explosão à vapor e ácido diluído. O ensaio que mais produziu biogás ao longo do tempo (1413ml) foi o bagaço pré-tratado por organossolve. Essa foi também a condição que obteve maiores valores de produção metanogênica: 46 mmol de produção acumulada de CH<sub>4</sub> e 230 mmol/ g de DQO de produção realtiva de CH<sub>4</sub>. Os menores valores de produção de biogás e metano foram obtidos quando se utilizou o pré-tratamento com ácido diluído.

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, digestão anaeróbia, biogás.

## BIOGAS PRODUCTION ARISING FROM THE ANAEROBIC DIGESTION OF *IN NATURA* AND PRE-TREATED SUGARCANE BAGASSE

**ABSTRACT:** Most of the sugarcane bagasse generated by the sugar and alcohol industry is burned and used as fuel for energy and heat generation. However, the use of this by-product in other processes contributes to its valorisation. One alternative is the production of biogas through anaerobic digestion. Due to some substances present in its composition that are considered interesting for the anaerobic microbial consortium, such as sugars, sugarcane bagasse becomes an attractive substrate for this conversion process of organic matter to biogas. However, the outer layer of these materials is not easily biodegradable and it is necessary to apply pre-treatments to improve this capacity and accelerate the hydrolysis process. This article aimed to study biogas production of the anaerobic biodigestion of sugarcane bagasse *in natura* and pretreated by the following methods: organosolve, hydrothermal, steam explosion and diluted acid. The assay that produced more biogas over time (1413mL) was the one with organosolve pre-treated bagasse, this was also the condition that provided higher values of methanogenic production: 46 mmol of accumulated CH<sub>4</sub> and 230 mmol/g.COD of relative CH<sub>4</sub> production. The condition that involved the bagasse pre-treated with diluted acid presented the lowest gas and methane production.

**Keywords:** sugarcane bagasse, anaerobic digestion, biogás.

## INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é a base para todo o negócio sucroalcooleiro no Brasil. Em função da grandeza dos números do setor sucroalcooleiro brasileiro, não se pode tratar a cana-de-açúcar como apenas mais um produto, mas como o principal tipo de biomassa energética. Do seu processamento são obtidos o açúcar, o álcool, o vinhoto e o bagaço (cerca de 30% da cana-de-açúcar moída). O bagaço pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria

de papel e celulose, como fertilizantes, como combustível e como bioadsorventes de contaminantes orgânicos (Brandão, 2006). No entanto, a maior parte deste subproduto é utilizada pela própria indústria sucroalcooleira como combustível para geração de energia e calor (Sun et al., 2004). Sua utilização em outros processos contribui para a valorização desse subproduto. Um desses processos é a produção de biogás através da digestão anaeróbia. Trata-se de um processo biológico em que um consórcio microbiano degrada matéria orgânica num ambiente isento de oxigênio molecular formando biogás (Foresti, 1994). O biogás é um combustível limpo e renovável composto principalmente por metano e dióxido de carbono (Cichello et al., 2013; Kapdi et al., 2004). O bagaço de cana-de-açúcar pode possuir em sua composição substâncias que os torna substrato para os microrganismos, como os açúcares. Porém, sua camada externa é resistente à ação microbiana e não é facilmente biodegradável. Além disso, a ligação química entre a lignina, a celulose e a hemicelulose forma um complexo, tornando-os menos biodegradável durante a fermentação anaeróbia (Angelidaki et al., 2009). Para o aumento da biodegradabilidade e aceleração do processo de hidrólise, pode-se realizar pré-tratamentos antes da digestão anaeróbia (Sun & Cheng, 2002) que promovem a liberação dos compostos degradáveis mais rapidamente. Quando o objetivo é a conversão biológica, o pré-tratamento mais adequado é aquele que promove maior conversão de celulose e hemicelulose em açúcares, ou que proporciona melhor acessibilidade da celulose por enzimas hidrolíticas (Taherzadeh & Karimi, 2008). O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência da biodigestão anaeróbia de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de biogás utilizando diferentes pré-tratamentos.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Consórcio microbiano:** O consórcio microbiano utilizado foi o lodo proveniente da empresa Ingredion, localizada na cidade de Mogi-Guaçu, no estado de São Paulo, com 52.578 g/L de sólidos totais voláteis (STV). A determinação do teor de sólidos totais da biomassa utilizada nos ensaios foi realizada de acordo com APHA (1989).

**Substrato:** Como substrato utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar. Os bagaços de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratados foram cedido gentilmente pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), localizado na cidade de Campinas, no estado de São Paulo. Os pré-tratamentos empregados foram: organossolve (140°C/3 h), (Yu et al., 2015), hidrotérmico (190°C/10min), (Santucci et al., 2015), explosão à vapor com peróxido de hidrogênio (210°C/ 9min), (Rabelo et al., 2012), e ácido sulfúrico diluído (140°C/15min/ 0,50% $H_2SO_4$ ), (Santoro et al., 2015). A caracterização desses materiais está apresentada na Tabela 1.

**Biodegradabilidade anaeróbia:** Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados de acordo com Angelidaki et al., (2009). Os ensaios foram realizados em triplicata. Foram adicionados 20 mL de lodo em frascos reatores de 120 mL. Após o período de degaseificação do lodo, foram adicionados 1g de bagaço, 20 mL de tampão fosfato, 0,2 mL de solução de macro nutrientes e 0,1 mL de solução de micronutrientes. Gás nitrogênio foi fluxionado para tornar o meio anaeróbio e frascos foram, então, fechados com rolhas de borracha, as quais permitiam a medição do volume de gás produzido, lacrados e transferidos para uma mesa incubadora sob agitação de 100 RPM e temperatura de 37°C. O tampão fosfato foi utilizado na diluição e para manter o pH do sistema na faixa de 7,4, e as solução de micro e macro nutrientes para foram adicionadas para fornecer as vitaminas e os nutrientes necessários ao processo biológico anaeróbio, de acordo com Zehnder et al.,(1980). A produção de biogás foi avaliada através de medição de pressão nos frascos e a quantificação de metano na mistura foi realizada através de cromatografia gasosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As produções de biogás obtidas em cada condição durante o período de incubação estão apresentadas na Figura 1. A condição que se destacou foi a com o bagaço pré-tratado por organossolve (OS), com 1413 mL, seguida da condição com o pré-tratamento por explosão à vapor (EV), com 1004 mL. Já o menor valor foi observado na condição com bagaço pré-tratado por ácido diluído (AD), com 611 mL, sendo inferior até mesmo em comparação com o bagaço não tratado. Na Figura 2 apresentam-se as produções do metano ( $CH_4$ )

presente no biogás formado. Na Figura 2A observa-se a produção acumulada de metano advinda dos ensaios com o bagaço *in natura* e pré-tratado. A condição em que se obteve maior valor foi, novamente, a com o bagaço pré-tratado por OS, com 46 mmol de CH<sub>4</sub>. No entanto, a segundo melhor valor foi obtido pela condição com o pré-tratamento hidrotérmico (HT), com 32 mmol de CH<sub>4</sub>. Na verdade, o apesar de HT ter apresentado maior velocidade de produção no início do ensaio, ao final apresentou comportamento semelhante ao EV, que teve produção acumulada de 31 mmol de CH<sub>4</sub>. Na Figura 2B, o destaque foi novamente para a condição OS com produção relativa de CH<sub>4</sub> de 230 mmol/ g de DQO, seguida das condições HT e EV com 191 e 173 mmol/ g de DQO, respectivamente. A condição AD obteve os valores mais baixos de produção de CH<sub>4</sub>, sendo até mesmo inferiores a condição com bagaço *in-natura*. Entre todos os bagaços avaliados (*in-natura* e pré-tratados) o pré-tratamento organossolve era o que apresentava maior teor de celulose (Tabela 1), e consequentemente de glicose, já que celulose é constituída de unidades D-glicose. A maior disponibilidade da celulose pode ter contribuído para que este açúcar fosse utilizado pelos microrganismos contribuindo com o aumento da produção metanogênica. Já o pré-tratamento ácido diluído que obteve a menor produção metanogênica, era também o que apresentava menores teores de celulose.

### CONCLUSÃO

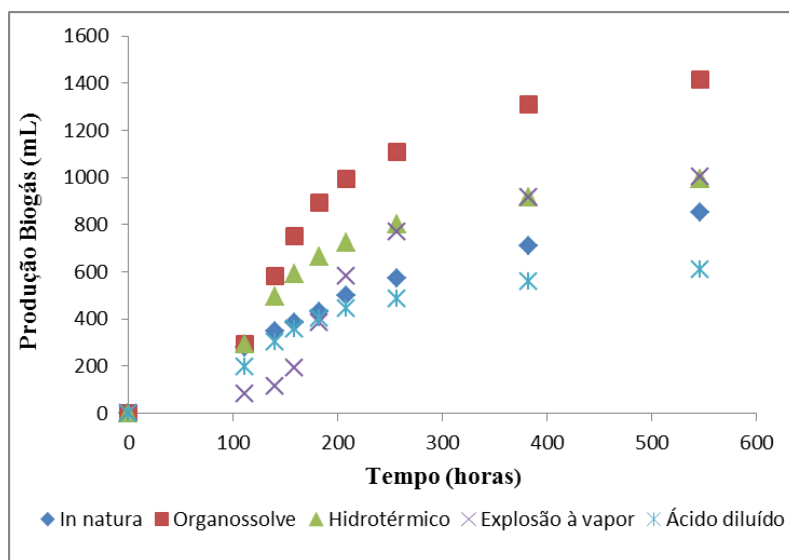
A realização de pré-tratamentos que aumentem a biodegradabilidade do bagaço de cana-de-açúcar é essencial quando deseja-se obter maior produção metanogênica. Dentre os pré-tratamentos testados nesse trabalho, o Organossolve foi o que proporcionou maior produção de biogás e maior produção metanogênica.

### REFERÊNCIAS

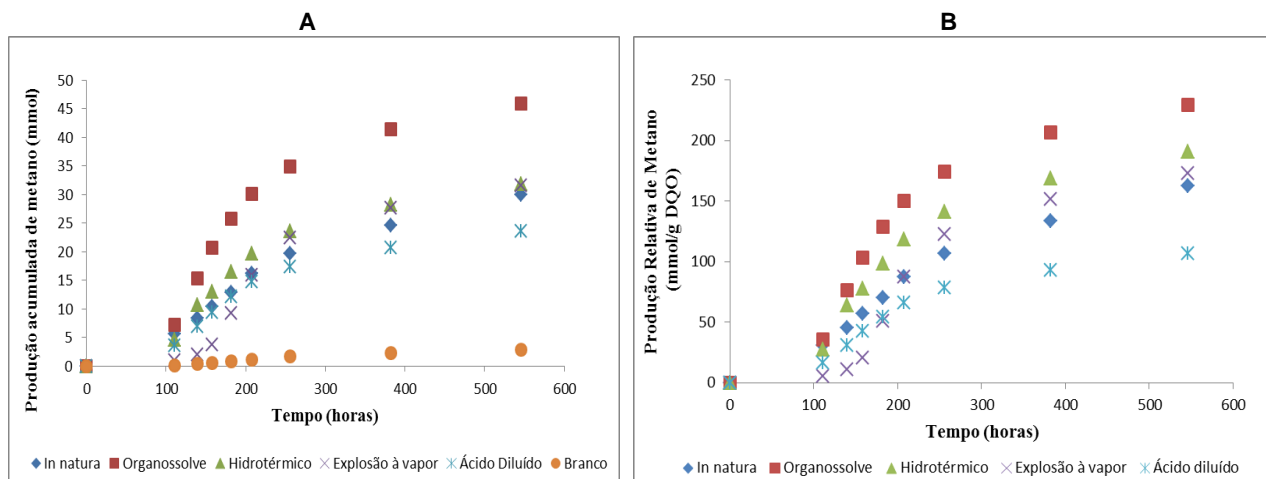
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J.L.; GUWY, A.J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J.B. Defining the biomethane potencial (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*. v.59.5, p.927-934, 2009.
- APHA - American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition., Washington, DC, USA, 1998.
- BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V.L. (Org.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, . p. 415-465, 2006.
- CICHELLO, G. C. V.; RIBEIRO, R.; TOMMASO, G. Characterization and Kinetics of the Anaerobic Treatment of Dairy Wastewaters. Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde, 2013.
- FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 3. Montevideo. Anais..., p.146-149, 1994.
- KAPDI, S.S.; VIJAY, V.K.; RAJESH, S.K.; PRASARD, R. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. Centre of rural Development and Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi 110 016, India, 2004.
- PERLE *et al.* (1995) PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research*, v.29, I.6, p.1549-1554, 1995.
- RABELO, S.C.; ROSSELL, C.E.V.; ROCHA, G.J.M.; ZACCHI, G. Enhancement of the enzymatic digestibility of sugarcane bagasse by steam pretreatment impregnated with hydrogen peroxide. *Biotechnology Progress*, v. 28, p. 1207-1217, 2012.
- SANTORO, D.C.J.; ASSIS, T.; DIONÍSIO, S.R.; IENCZAK, J.L.; RABELO, S.C. Scaling up dilute sulfuric acid pretreatment for sugarcane bagasse bioethanol production. 37<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Biofuels and Chemical, San Diego, USA, 2015.
- SANTUCCI, B.S.; MAZIERO, P.; RABELO, S.C.; CURVELO, A.A.S.; PIMENTA, M.T.B. Autohydrolysis of hemicelluloses from sugarcane bagasse during hydrothermal pretreatment: a kinetic assessment. *BioEnergy Research*, 2015.
- SUN, Y.; CHENG, J. Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.
- SUN, J. X. *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, London, v. 84, n. 2, p. 331-339, 2004.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, Basel, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.
- YU, H.; YOU, Y.; LEI, F.; LIU, Z.; ZHANG, W.; JIANG, J. Comparative study of alkaline hydrogen peroxide and organosolv pretreatments of sugarcane bagasse to improve the overall sugar yield. *Bioresource Technology*. v. 187, p.161-166, 2015.

**Tabela 1.** Composição química dos bagaços de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratados (PT) utilizados.

Bagaço	Composição Bagaço (%)				
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos
<i>In-natura</i>	42,62 ± 0,15	26,20 ± 0,50	22,54 ± 0,32	4,34 ± 0,11	5,30 ± 0,49
PT Explosão à Vapor	57,0 ± 0,30	10,5 ± 0,40	29,2 ± 0,21	3,4 ± 0,75	0,00 ± 0,00
PT Ácido diluído	50,82 ± 0,11	9,54 ± 0,21	28,35 ± 0,13	3,08 ± 0,08	0,00 ± 0,00
PT Hidrotérmico	58,93 ± 0,97	12,86 ± 0,65	24,69 ± 0,27	5,67 ± 0,13	0,00 ± 0,00
PT Organossolve	63,86 ± 0,29	13,97 ± 0,20	21,15 ± 0,56	4,26 ± 0,18	0,00 ± 0,00



**Figura 1.** Produção de Biogás advinda da digestão anaeróbia de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratado.



**Figura 2.** (A) Produção Acumulada de Metano (mmol) pelo tempo de duração do ensaio. (B) Comparação da Produção Relativa de Metano (mmol/ g de DQO) do bagaço *in natura* e pré-tratado.



## PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO RESÍDUO CARVALHO GERADO EM INDÚSTRIA DE AROMAS VISANDO À PRODUÇÃO DE BRIQUETES

Vieceli, M. C.<sup>1</sup>; Sapelini, C.<sup>2</sup>; Uchôa, P. Z.<sup>2</sup>; Marangoni, C.<sup>2</sup>; Souza O.<sup>1,2</sup>; Sellin, N.<sup>\*1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>Mestrado em Engenharia de Processos – UNIVILLE, Joinville/SC, Brasil  
nsellin@yahoo.com.br

**RESUMO:** Visando à produção de briquetes para geração de energia, resíduo de carvalho gerado no processo de extração de uma indústria de aromas foi caracterizado por análises química aproximada e elementar, poder calorífico superior, densidade aparente e suas propriedades viscoelásticas foram avaliadas sob diferentes temperaturas (23 e 60°C) e pressões de compactação (40, 60 e 80 Mpa). O resíduo apresentou alto teor de umidade (33,97%), necessitando de secagem prévia para os ensaios de compactação e uso posterior como briquetes. Devido ao alto teor de materiais voláteis, poder calorífico elevado (17,1 MJ/kg) e baixos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio apresenta grande potencialidade para uso como biomassa combustível. A temperatura e a pressão exerceram efeitos positivos nas propriedades viscoelásticas do carvalho durante a compactação. O módulo de compactação e o volume de vazios diminuíram e foram obtidos briquetes mais densos e de melhor qualidade. Houve um aumento de até 200% na densidade das partículas de carvalho.

**Palavras-chave:** biomassa, compactação mecânica, geração de energia.

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF OAK WASTE FROM AROMA INDUSTRY AIMING BRIQUETTES PRODUCTION

**ABSTRACT:** In order to produce briquettes for energy generation, oak waste from extraction process of an aroma industry was characterized by approximate and elemental chemical analysis, higher heating value, apparent density and its viscoelastic properties were evaluated under different temperatures (23 e 60°C) and compaction pressures (40, 60 and 80 MPa). The residue presents high moisture content (33.97%), requiring previous drying for compaction tests and use as briquettes. The oak waste exhibited great potential for use as biomass fuel due to the high content of volatile matter, high heating value (17.1 MJ/kg) and low levels of ash, sulfur and nitrogen. Temperature and pressure exerted positive effects on the viscoelastic properties of oak during compaction. The compaction modulus and volume of voids decreased and denser briquettes with better quality were obtained. There was an increase of up to 200% in the density of oak particles after compaction.

**Keywords:** biomass, mechanical compaction, energy generation.

### INTRODUÇÃO

A atual crise energética tornou-se uma séria ameaça para a sustentabilidade do planeta. Além disso, com o aumento da população mundial, é necessária a diversificação de fontes de energia, para se evitar a falta de energia. Esses são alguns dos principais fatores que estão motivando diversos países a migrarem para diferentes fontes de energias e mais limpas, como por exemplo, eólica, solar, biocombustíveis e biomassa (MEKHILEF *et al.*, 2011, TOCK *et al.*, 2010).

Dentre as várias fontes de energias renováveis, a biomassa se apresenta como uma das principais e com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Atualmente, no Brasil, a biomassa representa 8% da produção de energia total nacional, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis (JORNAL BIOMASSA BR, 2015).

Segundo Felfli (2003), para a utilização direta da biomassa como combustível existem alguns fatores que dificultam a sua utilização: baixa densidade, alta umidade, baixo poder calorífico, volume muito grande para o transporte, além do alto índice de perdas na armazenagem, pois quando são estocados por um período muito longo, ocorrem processos de

fermentação e decomposição, inutilizando o material. Uma forma de aproveitar a biomassa como fonte de energia é transformá-la em briquete a partir de sua compactação.

No processo produtivo de uma indústria de alimentos, são utilizadas diversas matérias primas de origem vegetal e lignocelulósicas e em grandes quantidades, como o carvalho, de 95 ton/ano. Após o processo de extração de aromas por meio de solventes específicos, uma parte dos resíduos gerados é geralmente armazenada e submetida ao processo de compostagem, sendo usada como adubo orgânico pela própria empresa no cultivo de diversas culturas. Porém, outra parte é encaminhada a aterros industriais. Visando ampliar o aproveitamento e agregar valor ao resíduo carvalho, bem como reduzir o impacto ambiental e o desperdício de matérias primas, este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade do mesmo como biomassa combustível para produção de briquetes e geração de energia a partir da caracterização física e química e de ensaios de compactação mecânica.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

As amostras do resíduo carvalho foram obtidas em uma indústria de aromas após o processo de extração empregando solvente etanol. Antes desse processo, o resíduo havia sido submetido a pré-tratamentos de tostagem e moagem (partículas menores que 3 mm). Em função do alto teor de umidade, as amostras foram previamente secas a 105°C e caracterizadas por análises química aproximada (teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas) e química elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre), poder calorífico superior e densidade energética. Os ensaios de compactação do resíduo foram realizados em um dispositivo (cilindro-pistão), com aquecimento, acoplado a uma máquina universal de ensaios mecânicos, sob diferentes temperaturas (23 e 60°C) e pressões (40, 60 e 80 Mpa) de compactação. As propriedades viscoelásticas (módulo de compactação, índice de porosidade, densidades crítica e final) foram determinadas conforme descrito em estudos de Faborode e O'Callaghan (1986) e Prá (2016).

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química aproximada, teores de umidade (% U), materiais voláteis (% MV), cinzas (%) e carbono fixo (CF%), da análise química elementar (CHNS), do poder calorífico e da densidade aparente antes da compactação das amostras de carvalho. O teor de umidade geralmente recomendado para a briquetagem de biomassa encontra-se na faixa de 8 a 12 % (GONÇALVES, 2010). O resíduo carvalho coletado na indústria apresentou alto teor de umidade, de 33,9 %, e após secagem sua umidade foi de 11,5%. Os altos teores de materiais voláteis e de carbono do carvalho estão relacionados às frações lignocelulósicas. Quanto maiores esses teores, maior a reatividade da biomassa e liberação de energia na combustão. O baixo teor de cinzas observado é favorável, pois estas reduzem a eficiência e podem se acumular no combustor. Os reduzidos teores de nitrogênio e enxofre apresentados ocasionarão baixas emissões de gases poluentes como óxidos de enxofre e nitrosos. O carvalho apresentou poder calorífico superior (de 17,1 MJ/kg) semelhante aos de outras biomassas já empregadas como combustível (PRÁ, 2016).

Na Figura 1 estão apresentadas fotos do resíduo carvalho coletado após a extração do aroma na indústria e dos briquetes obtidos no ensaio de compactação.

As propriedades viscoelásticas do carvalho sob diferentes temperaturas e pressões de compactação estão apresentadas na Tabela 2. Com o aumento da temperatura e da pressão, o módulo de compactação diminuiu, devido à redução no teor de umidade e ao amolecimento da lignina, que melhora a aglomeração das partículas, diminuindo as propriedades elásticas do material e tornando-o mais plástico (TUMULURU et al., 2011; KALIYAN E MOREY, 2009). Verifica-se também um aumento no índice de porosidade, ou seja, diminuição na fração de vazios, para pressões mais elevadas (NDIEMA et al., 2002). Após a compactação, houve um aumento na densidade das partículas do carvalho de aproximadamente 113% para baixas pressão e temperatura. Com o aumento destas, a densidade aumentou aproximadamente 200%. Quanto maior a densidade crítica, melhor será a formação e a qualidade final do briquete. A densidade crítica do carvalho aumentou com temperatura e diminuiu com a pressão de compactação. As propriedades viscoelásticas do carvalho

foram melhores que as obtidas para folha de bananeira e serragem de eucalipto mesmo sob baixas temperatura e pressão, conforme apresentado por Prá (2016).

### CONCLUSÃO

O resíduo carvalho apresentou grande potencialidade para uso como biomassa combustível para geração de energia, devido aos altos teores de sólidos voláteis, carbono fixo e carbono, elevado poder calorífico e baixos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio. No entanto, devido ao seu alto teor de umidade, em função de ser usado solvente no processo de extração do aroma, necessita de secagem prévia à briquetagem e combustão. O aumento na temperatura e pressão de compactação ocasionaram melhoria nas propriedades viscoelásticas do material, diminuindo o módulo de compactação e proporcionando briquetes mais densos devido à diminuição da fração do volume de vazios. As propriedades viscoelásticas do carvalho foram melhores que outras biomassas apresentadas em literatura mesmo em condições mais brandas de pressão e temperatura.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAP/UNIVILLE pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- FABORODE, M. O.; O'CALLAGHAN, J. R. Theoretical analysis of the compression of fibrous agricultural material. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 35, n. 3, p. 175-191, 1986.
- FELFLI, F. F. Torrefação de biomassa, viabilidade técnica e potencial de mercado. 2003. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- GONÇALVES, J. E. Avaliação energética e ambiental de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. 2010. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, SP.
- JORNAL BIOMASSA BR. Biomassa Cresce na matriz energética. *Jornal Brasileiro das Indústrias de Biomassa*, ed. 18, jan/fev 2015.
- KALIYAN, R. N. e MOREY, V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 337-359, 2009.
- MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI A.; MUSTAFFA, W. E. S. B. Biomass energy in Malaysia: Current state and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 3360-3370, 2011.
- NDIEMA, C. K. W.; MANGA, P. N. e RUTTOH, C. R. Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 2157-2161, 2002.
- PRÁ, F. B. **Avaliação do aproveitamento de folhas ressecadas de bananeira na produção de briquetes por extrusão**. 2016. Dissertação (mestrado) – Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC.
- TOCK, J. Y.; LAI, C. L.; LEE K. T.; TAN K.; BHATIA S. Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 798-805, 2010.
- TUMULURU, J. S.; WRIGHT, T. C.; HESS, J. R; e KENNEY, K. L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, p. 683–707, 2011.



**Figura 1.** Fotos das amostras do resíduo carvalho gerado na indústria (a) e dos briquetes após compactação (b).

**Tabela 1.** Parâmetros físicos e químicos do resíduo carvalho.

Parâmetros físicos e químicos	
<b>Análise Aproximada (%)*</b>	
Umidade	33,9 ± 0,02
Materiais voláteis	58,5 ± 0,02
Cinzas	0,30 ± 0,01
Carbono fixo	41,2
<b>Análise Elementar (%)**</b>	
C	46,5 ± 0,03
H	6,40 ± 0,04
N	0,10 ± 0,01
S	0,10 ± 0,02
<b>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</b>	17,1 ± 5,00
<b>Densidade Aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	360,5

\*Amostra in natura; \*\* Amostra seca.

**Tabela 2.** Propriedades viscoelásticas do resíduo carvalho.

Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Módulo de compactação (Mpa)	Índice de porosidade	Densidade crítica (kg/m <sup>3</sup> )	Densidade final (kg/m <sup>3</sup> )
23	40	9,96	0,73	382,41	768,70
	60	7,44	0,67	417,86	1023,58
	80	6,58	0,75	377,00	1031,82
60	40	9,89	0,49	576,07	964,36
	60	7,37	0,72	389,67	1103,92
	80	6,46	0,65	431,39	1111,19

## PRODUÇÃO DE BIOGÁS ADVINDA DA DEGRADAÇÃO DE SUBSTRATO SINTÉTICO A BASE DE LEITE E SORO EM PÓ

Bueno, B. E.\*<sup>1</sup>; Henao, J. C.<sup>1</sup>; Tommaso, G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP, Pirassununga, SP - Brasil, [beatriz.bueno@usp.br](mailto:beatriz.bueno@usp.br),  
[tommaso@usp.br](mailto:tommaso@usp.br)

**RESUMO:** O setor de laticínios é um dos mais importantes da indústria de alimentos em todo o mundo, e a geração de efluente desse setor é imensa. Devido às elevadas concentrações de matéria orgânica presentes nesses resíduos, a biodigestão anaeróbia surge como uma alternativa para o tratamento desses efluentes e, ainda, com possibilidade de produção de biogás, um combustível limpo e renovável. O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência da biodigestão anaeróbia para a produção de biogás utilizando um substrato sintético com concentrações crescentes de soro em pó em sua composição que simula os efluentes gerados por laticínios, e comparar duas biomassas diferentes. O ensaio que possuía maior concentração de substrato foi o que mais produziu biogás ao longo do tempo (534,67 ml), o que teve menor produção (297,75ml) foi o que teve menor concentração de substrato adicionada. A eficiência de remoção de matéria orgânica também foi crescente com as concentrações de substrato adicionadas, 80% para ensaio com maior concentração e 67% para o com a menor concentração. Em relação à biomassa, as duas apresentaram volume de produção próximo, em torno de 370 ml. Porém, verificou-se valor superior de velocidade específica de produção para a biomassa composta,  $3,34 \pm 0,35$  mLbiogás/gSTV.h, em comparação à biomassa granular,  $2,16 \pm 0,12$  mLbiogás/gSTV.h.

**Palavras-chave:** laticínios, digestão anaeróbia, biogas.

## BIOGAS PRODUCTION ARISING FROM THE DEGRADATION OF A SYNTHETIC SUBSTRATE BASED ON MILK AND WHEY POWDER

**ABSTRACT:** The dairy industry is one of the most important sectors in food industry around the world and it's characterized by a huge generation of effluents. Due to its high concentration of organic matter, anaerobic biodigestion appears as an alternative for the treatment of these effluents, offering the additional possibility of producing biogas, a clean and renewable fuel. The objective of this paper was to study the efficiency of biogas production by anaerobic biodigestion of a synthetic substrate with increased concentrations of whey powder to simulate the effluents generated in dairy production lines, and to compare two different biomasses in the system. The assay with higher substrate concentration was the one that produced most biogas over time (534,67 mL), also, the one with lowest substrate concentration presented a lower yield (297,75 mL). The organic matter removal efficiency also increased with the addition of substrate, reaching 80% in the higher concentration assay and 67% in the lowest. Regarding the different biomasses, both presented a similar volume production, around 370 mL. However, a higher specific speed production was observed for the composed biomass,  $3,34 \pm 0,35$  mLbiogas/gSTV.h, compared to the granular biomass,  $2,16 \pm 0,12$  mLbiogas/gSTV.h.

**Keywords:** dairy industry, anaerobic digestion, biogás.

### INTRODUÇÃO

O setor de laticínios no Brasil ocupa o 4º lugar entre as commodities agropecuárias produzidas no país, é o sexto maior produtor de leite do mundo e o primeiro da América do Sul (Siqueira et al., 2010). Porém, devido a grande geração de resíduos são necessárias alternativas sustentáveis de tratamentos para não causar danos ao ambiente. A composição dos resíduos de laticínios está relacionada com componentes do leite e produtos utilizados higienização dos equipamentos, por isso, possuem altos teores de matéria orgânica, lipídeos, nitrogênio e fósforo (Foresti, 1994). Dentre os subprodutos oriundos dos laticínios o soro de queijo merece destaque, em função da elevada concentração de matéria orgânica, e

do volume produzido. Tal subproduto possui inúmeras aplicações na produção de alimentos, todavia, em pequenas unidades produtivas seu aproveitamento pode não ser desejado, possível ou viável economicamente (Santana, 2012).

Para o tratamento de efluentes que possuem altas concentrações de matéria orgânica biodegradáveis, a digestão anaeróbia é considerada a melhor opção (Cichello et al., 2013). Nesse processo um consórcio de microrganismos realiza processos metabólicos em etapas sequenciais, na ausência de oxigênio molecular, e biogás é formado na última etapa, a metanogêneses. O biogás é um biocombustível renovável composto principalmente por metano e dióxido de carbono. A estabilidade desse processo depende de mecanismos autorreguladores decorrentes das interações entre os diversos microrganismos envolvidos. (Cichello et al., 2013; Kapdi et al., 2004). O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência da biodigestão anaeróbia para a produção de biogás utilizando um substrato sintético com concentrações crescentes de soro em pó em sua composição que simula os efluentes gerados por laticínios. Além disso, comparar a utilização de dois tipos diferentes de biomassa.

### MATERIAL E MÉTODOS

**Biomassa:** Foram utilizados dois tipos de biomassa, uma granular proveniente da empresa Ingredion, localizada na cidade de Mogi-Guaçu, no estado de São Paulo, com 66,71 g/L de sólidos totais voláteis (STV) e outra composta de grânulos e de biomassa suspensa proveniente da estação de tratamento do laticínio escola da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, com 18,84 g/L de STV. A determinação do teor de sólidos totais da biomassa utilizada nos ensaios foi realizada de acordo com APHA (1989).

**Substrato:** Utilizou-se efluente sintético constituído por leite em pó e soro de queijo em pó para simular a água residuária de um pequeno laticínio. Foram utilizadas diferentes concentrações do soro de queijo em pó em cada ensaio (Tabela 1). As análises de concentração de matéria orgânica expressa DQO, antes e depois da digestão anaeróbia, assim como também do substrato puro foram realizadas de acordo com APHA (1989). As concentrações de DQO foram crescentes, em função do aumento da concentração de soro, perfazendo cinco condições experimentais. Tal procedimento pretendeu simular quantidades crescentes de soro de queijo juntamente com o efluente da pasteurização de leite que foi simulado com concentrações constantes de leite em pó, com DQO semelhante à verificada por Cichello et al. (2013). As dissoluções de leite e de soro foram realizadas em meio basal tamponado, de acordo com Angelidaki et al. (2009).

**Biodegradabilidade anaeróbia:** Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados de acordo com Angelidaki et al., (2009). A Tabela 1 mostra as quantidades de biomassa e substrato, assim como também a relação A/M e a DQO do substrato obtida de cada de cada ensaio. Os ensaios foram realizados em triplicata. Gás nitrogênio foi fluxionado para retirar o oxigênio dos frascos. Os frascos foram fechados com rolhas de borracha, as quais permitiam a medição do volume de gás produzido, lacrados e transferidos para uma mesa incubadora sob agitação de 100 rpm e temperatura de 37°C. Para controle da produção de biogás, a partir da matéria orgânica presente na biomassa, foram incubados frascos contendo apenas a biomassa e meio basal nas mesmas concentrações adicionadas às amostras. O meio basal foi utilizado na diluição para manter o pH do sistema na faixa de 7,4, e para fornecer nutrientes e vitaminas. O volume de biogás produzido foi medido por seu deslocamento em seringa esmerilhada de 50 mL.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1a apresenta-se a produção acumulada de biogás advinda dos ensaios com biomassa granular. O ensaio 5, com maior concentração de substrato, foi o que mais produziu biogás ao longo do tempo (534,67 ml), e o ensaio 2, com menor concentração de substrato adicionada, foi o que teve menor produção (297,75ml). A Figura 1b apresenta a comparação entre as produções específicas acumuladas de biogás obtidas nos ensaios 1 e 3, que foram realizados com relação F/M semelhantes porém com biomassas diferentes. Os dois ensaios obtiveram produção de biogás semelhante, próxima à 370 mL. No entanto, ao realizar-se o cálculo da produção específica, verificou-se que a biomassa composta, produziu valor acumulado ligeiramente superior. Além disso, ao considerar-se a porção

linear da curva para o cálculo da velocidade inicial de produção de biogás, verificou-se valor superior para a biomassa composta,  $3,34 \pm 0,35$  mLbiogás/gSTV.h, em comparação à biomassa granular,  $2,16 \pm 0,12$  mLbiogás/gSTV.h. Considerando que a biomassa suspensa presente na biomassa composta era advinda de reator tratando efluentes de laticínios, o resultado encontrado está de acordo com Perle *et al.* (1995), que afirmou que a utilização de biomassa adaptada forneceu melhores resultados no tratamento desse tipo de efluente. A Tabela 2 mostra a produção total de biogás de cada ensaio e a eficiência de remoção de matéria orgânica expressa em taxa de DQO. A Figura 1c mostra o comportamento das eficiências obtidas em relação à massa de DQO adicionada. Pôde-se verificar que o aumento da eficiência de deu de maneira exponencial, de acordo com a equação abaixo:

$$y = 3,3 \cdot 10^1 x^{0,1374}$$

### CONCLUSÃO

A eficiência de remoção de matéria orgânica foi crescente com a oferta de substrato disponibilizada em cada ensaio. Assim como também foram as produções acumuladas de biogás, levando-nos a concluir que o soro de leite é um substrato interessante para produção de biogás. Em relação à biomassa, o lodo composto de grânulos e biomassa suspensa produziu volume de biogás próximo ao produzido pelo lodo apenas granular, porém obteve velocidade específica de produção maior. Esse resultado confirma resultados presentes na literatura que afirmam que biomassa adaptada aos efluentes fornece melhores resultados.

### REFERÊNCIAS

- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J.L.; GUWY, A.J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J.B. **Defining the biomethane potencial (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays.** *Water Science & Technology*. v.59.5, p.927-934, 2009.
- APHA - American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th edition., Washington, DC, USA, 1998.
- CICHELLO, G. C. V.; RIBEIRO, R.; TOMMASO, G. **Characterization and Kinetics of the Anaerobic Treatment of Dairy Wastewaters.** Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde, 2013.
- FORESTI, E. **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia.** In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 3. Montevideo. Anais..., p.146-149, 1994.
- KAPDI, S.S.; VIJAY, V.K.; RAJESH, S.K.; PRASARD, R. **Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context.** Centre of rural Development and Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi 110 016, India, 2004.
- PERLE *et al.* (1995) PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. **Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater.** *Water Research*, v.29, l.6, p.1549-1554, 1995.
- SANTANA, R.S.S. **Influência da velocidade ascensional e do regime de alimentação em ASBBR para tratamento de águas residuais de laticínios.** 2012. 102f. Dissertação de Mestrado- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP, Pirassununga, 2012.
- SIQUEIRA, K.B.; CARNEIRO, A.V.; ALMEIDA, M.F. **O mercado lácteo brasileiro no contexto mundial.** *Ciência Técnica – Embrapa*, ISSN 1678-07X, 2010.

**Tabela 1.** Quantidades de biomassa e substrato utilizadas e a composição do substrato.

Ensaio	Biomassa		Composição do substrato				A/M
	Lodo granular (g)	Lodo suspenso (mL)	Volume substrato (mL)	Soro em pó (g/L)	Leite em pó (g/L)	DQO média (mg)	
BA1	25	20	30	8	1	8.083	0,11
BA2	40	0	35	5	1	3.906	0,05
BA3	40	0	35	8	1	7.041	0,09
BA4	40	0	35	12	1	12.684	0,16
BA5	40	0	35	15	1	24.073	0,31

A/M: Relação Alimento/ Microorganismo  
BA: Biodegradabilidade Anaeróbia  
DQO: Demanda Química de Oxigênio

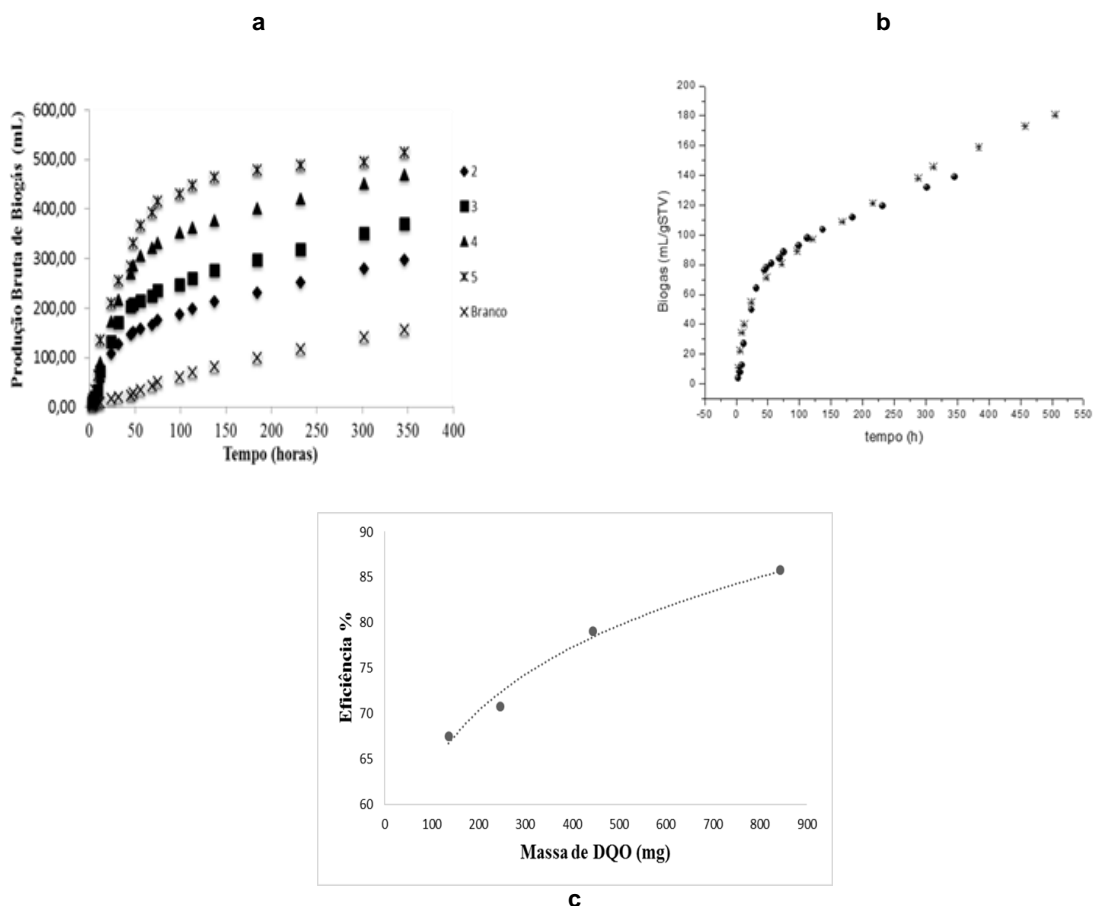
**Tabela 2.** Eficiência na remoção de DQO e a Produção Total de Biogás em cada ensaio

Ensaio	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Eficiência <sup>a</sup> (%)	Produção total de biogás (ml)
1 <sup>b</sup>	8.083	972	70	369
2 <sup>c</sup>	3.906	593	67	298
3 <sup>c</sup>	7.041	959	72	370
4 <sup>c</sup>	12.683	1.239	79	470
5 <sup>c</sup>	24.073	1.599	85	535

<sup>a</sup> Eficiência calculada em relação à DQO adicionada;

<sup>b</sup> Biomassa composta;

<sup>c</sup> Biomassa granular.



**Figura 1.** (a) Produção Bruta de Biogás ao longo do tempo de cada ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. (b) Comparação da produção específica de biogás com diferentes lodos: biomassa composta (\*), biomassa granular (●). (c) Eficiência de remoção da DQO em relação à massa de DQO adicionada.



## MONITORAMENTO DE LAGOA ANAERÓBIA E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO AVÍCOLA

Silveira, N. C. M.<sup>\*1</sup>; Hermes, E.<sup>2</sup>; Vilas Boas, M. A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, Curso de Ciências Biológicas

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas  
nathielymoraes@gmail.com

**RESUMO:** Objetivou-se com esta pesquisa monitorar uma lagoa anaeróbia utilizando o controle estatístico de qualidade e estimar o potencial de produção de biogás e energia elétrica no tratamento de efluente de abatedouro avícola. As amostras foram coletadas em uma agroindústria localizada na região Oeste do Paraná, em dias alternados, totalizando 20 amostras, sendo os pontos de coleta a entrada e saída da primeira lagoa de tratamento. Os parâmetros determinados foram sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e demanda química de oxigênio (DQO) e os valores de eficiência de remoção foram submetidos aos gráficos de controle de qualidade de Shewhart. A estimativa da produção de biogás e energia elétrica foi calculada a partir da DQO removida e da vazão da indústria. Houve grande variação nos dados de entrada e saída e conseqüentemente na eficiência para todos os parâmetros analisados. O valor médio estimado a partir de todas as amostras analisadas foi de 4.201,70 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup> de biogás e 6.000 kwh dia<sup>-1</sup> de energia elétrica, constatando-se a possibilidade de instalação de um biodigestor visando o aproveitamento desta energia pela indústria. PALAVRAS-CHAVE: biogás, gráficos de controle, matéria orgânica

### ANAEROBIC POND MONITORING AND BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL IN THE TREATMENT OF POULTRY SLAUGHTERHOUSE EFFLUENT

**ABSTRACT:** The objective of this research was to monitor an anaerobic pond using statistical quality control and estimate the biogas and electric energy production potential in the treatment of poultry slaughterhouse effluent. The samples were collected in an agroindustry located in the western region of Paraná, on alternate days, totaling 20 samples, the collection points being the input and output of the first treatment pond. The parameters determined were total solids (TS), volatile solids (VS) and chemical oxygen demand (COD), and the removal efficiency values were submitted to Shewhart quality control charts. The estimated of biogas and electric energy production was calculated from the COD removed and the industry flow. There was a large variation in the input and output data and consequently in the efficiency for all analyzed parameters. The estimated average value from all analyzed samples was 4201.70 m<sup>3</sup> day<sup>-1</sup> of biogas and 6000 kWh day<sup>-1</sup> of electrical energy, being verified the possibility of installing a biodigester for the use of this energy by the industry. KEYWORDS: biogas, control charts, organic matter

### INTRODUÇÃO

O efluente de abatedouro avícola apresenta em sua composição principalmente gorduras, sangue, conteúdo visceral e pequenos pedaços de carcaças, além de constituírem fontes de microrganismos patogênicos (Alvarez e Lidén, 2008). Possui grande potencial poluidor, pois o sangue resultante do abate, quando não tratado ou utilizado para produção de subprodutos, é um agente de impacto sobre o ecossistema hídrico, elevando os níveis de DQO e DBO, por se tratar de um excelente meio de cultura para microrganismos (Rabelo et al. 2014).

De acordo com Godoy (2011) um sistema de tratamento de efluentes permite que a água utilizada em um processo industrial retorne ao meio ambiente causando reduzidos impactos. Para a escolha do melhor sistema de tratamento deve-se levar em consideração, os fatores de eficiência na remoção e estabilização da matéria orgânica, exigência de espaço, flexibilidade operacional e custo. Em função disso, as lagoas de estabilização tem sido as mais aplicadas especialmente em regiões onde o custo de área é baixo e o clima favorável.

Visando a redução do impacto ambiental e a recuperação de energia, a digestão anaeróbia demonstra ser um eficiente sistema de tratamento e reciclagem, sendo que os nutrientes contidos no efluente garantem a sobrevivência e reprodução dos microrganismos presentes durante o processo, permitindo que ocorra a degradação da fração orgânica não estável e, portanto, poluente, até a forma estável (Oliveira et al., 2011). Diversos estudos têm verificado a eficiência deste tratamento para o efluente de abatedouro avícola, bem como sua capacidade na produção de biogás (Valladão et al., 2007; Oliveira et al., 2011; Sunada, 2012; Zadinelo et al., 2013).

Os gráficos de controle de qualidade constituem-se em uma técnica baseada em análises estatísticas. Estes consideram que todo processo apresenta variações, e a partir disso é possível determinar parâmetros que informam se o processo está ocorrendo dentro dos limites esperados ou se existe algum evento que o colocará fora de controle (Giron, et al. 2014).

Diante disso, o objetivo deste estudo foi o monitoramento de uma lagoa anaeróbia utilizando o controle estatístico de qualidade e estimativa do potencial de produção de biogás no tratamento de efluente de abatedouro avícola.

### MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina. As amostras foram coletadas em um abatedouro avícola localizado na região Oeste do Paraná, no período de setembro a outubro de 2016, em dias alternados, totalizando 20 amostras, sendo os pontos de coleta a entrada e saída da primeira lagoa de tratamento da indústria, sendo esta uma lagoa anaeróbia.

Os parâmetros determinados na caracterização das amostras foram ST, SV e DQO segundo metodologias descritas pelo APHA (2005). Para avaliação da eficiência de remoção (%) de ST, SV e DQO foram comparados os dados de entrada e saída em todas as amostras coletadas ao longo do tempo.

O gráfico de controle utilizado foi o de Shewhart para medidas individuais com o objetivo de acompanhar o comportamento dos valores de eficiência de remoção de ST, SV e DQO ao longo do tempo. Este tem a finalidade de observar a existência de pontos fora de controle, ou seja, que estão fora dos limites e também avaliar a ocorrência de configurações indesejáveis como tendências, pontos muito próximos dos limites ou da linha média. Os gráficos foram construídos no programa Minitab (versão 16.0).

Para a determinação da estimativa de potencial de produção de metano os valores da DQO removida foram aplicados na equação 1 (Marañón et al., 2009):

$$1 \text{ g CH}_4 \sim 4 \text{ g O}_2 \text{ (DQO)} \sim 1,4 \text{ L CH}_4 \Rightarrow 1 \text{ kg de DQO produz 0,35 m}^3 \text{ CH}_4 \quad (1)$$

Para a estimativa da produção de biogás adotou-se a relação de que em 1 m<sup>3</sup> de biogás há 0,65 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> e para a produção de energia elétrica a relação de 1 kWh = 0,6 m<sup>3</sup> de biogás (Brondani, 2010; Galbiatti, 2010).

A produção total depende fundamentalmente da quantidade de alimento consumido pelas bactérias, ou seja, da quantidade de substrato eliminado no processo. Este substrato costuma ser expresso pela DQO e pelos SV. Para a quantificação levou-se em consideração a vazão da indústria.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nota-se que houve grande variação nos dados de entrada e saída e conseqüentemente na eficiência para todos os parâmetros analisados (Tabela 1). A grande variação nos dados de entrada pode ser justificada pelas variações da carga orgânica decorrente do processo industrial, do tipo de corte realizado e pela quantidade de água utilizada durante o abate do frango (Zadinelo et al., 2013).

A eficiência de remoção média de DQO está abaixo do valor mínimo de 65% requerido para este tipo de lagoa (Von Sperling, 2002), embora algumas das amostras tenham atingindo valores dentro da faixa adequada (65 a 80%).

Com relação aos gráficos de controle (Figura 1), os dados de eficiência de remoção de ST e DQO estão sobre controle estatístico, não havendo configurações indesejáveis e pontos fora dos limites superior e inferior. Destaca-se apenas a amostra 13 que obteve valor de eficiência próximo ao limite inferior. Já os dados de eficiência de remoção de SV não se encontram sob controle, pois a amostra 13 está abaixo do limite inferior de controle, indicando algum evento ou falha no tratamento no momento da coleta desta amostra.

A amostra 15 obteve maior remoção de SV e DQO (86 e 83%), respectivamente e consequentemente maior potencial de produção de biogás ( $14.601,39 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ ) e de energia elétrica ( $20.850,78 \text{ kWh dia}^{-1}$ ), considerando-se a vazão da indústria de  $380 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . O valor médio obtido a partir de todas as amostras analisadas foi de  $4.201,70 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  de biogás e  $6.000 \text{ kWh dia}^{-1}$  de energia elétrica. Zadinelo et al. (2013) estimaram potencial de produção de biogás e de energia elétrica de  $7.129 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e  $10.180 \text{ kWh dia}^{-1}$ , respectivamente em um abatedouro avícola, valores estes acima da média obtida no presente estudo.

### CONCLUSÃO

Houve grande variação nos dados de entrada e saída e consequentemente na eficiência para todos os parâmetros analisados.

A partir dos dados de eficiência obtidos na lagoa anaeróbia constatou-se a possibilidade de sua substituição por um biodigestor para a captação dos gases, reduzindo o impacto ambiental, bem como o aproveitamento desta energia no processo produtivo da indústria.

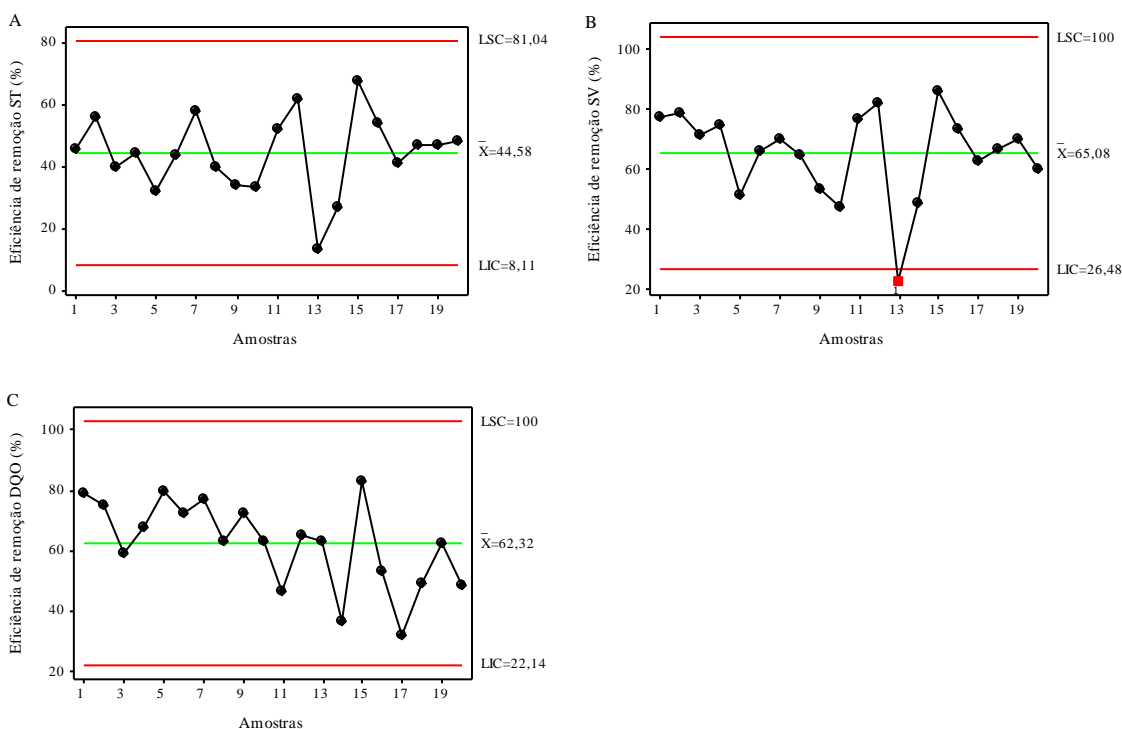
### REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 33, n. 2, p. 726-734, 2008.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington: APHA, 2005.
- BRONDANI, J. C. Biodigestores e biogás: balanço energético, possibilidades de utilização e mitigação do efeito estufa. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2010.
- GALBIATTI, J. A. Estudo quali-quantitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 432-437, 2010.
- GIRON, E; OPAZO, M, A, U; ROCHA, J, W, F. **Aplicação do controle estatístico do processo em uma empresa do setor avícola**. Revista de Administração e Inovação, v. 10, n. 4, p.38-62, 2014.
- GODOY, J. C.; GODOY, P. Tratamento de Efluentes: Prática é obrigatória em abatedouros avícolas para amenizar impacto ambiental. **Produção Animal: avicultura**, v. 50, n. 5, p. 34-39, 2011.
- MARAÑÓN, E., FERNÁNDEZ, Y. CASTILLÓN, L. **Manual de Estado del Arte de la Co-digestión Anaerobia de Residuos Ganaderos y Agroindustriales**. Available at **Proyecto Probiogás**. Disponível em: [www.probiogas.es](http://www.probiogas.es). Acesso em: 13 de junho de 2016.
- OLIVEIRA, A. B. DE M.; ORRICO, A. C. A.; JÚNIOR, O.; PREVIDELLII, M. A., SUNADA, N. D. S.; CENTURION, S. R. Biodigestão anaeróbia de efluente de abatedouro avícola. **Revista Ceres**, v. 58, n. 6, p. 690-700, 2011.
- RABELO, M. H. S.; SILVA, E. K; PERES, A. de P. Análise de Modos e Efeitos de Falha na avaliação dos impactos ambientais provenientes do abate animal. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 79-86, 2014.
- SUNADA, N. da S. **Efluente de abatedouro avícola: processos de biodigestão anaeróbia e compostagem**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados - MS, 2011.
- VALLADÃO, A. B. G.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M.C. Enzymatic pre-hydrolysis applied to the anaerobic treatment of effluents from poultry slaughterhouses. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, p. 219-225, 2007.
- VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. Minas Gerais: Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

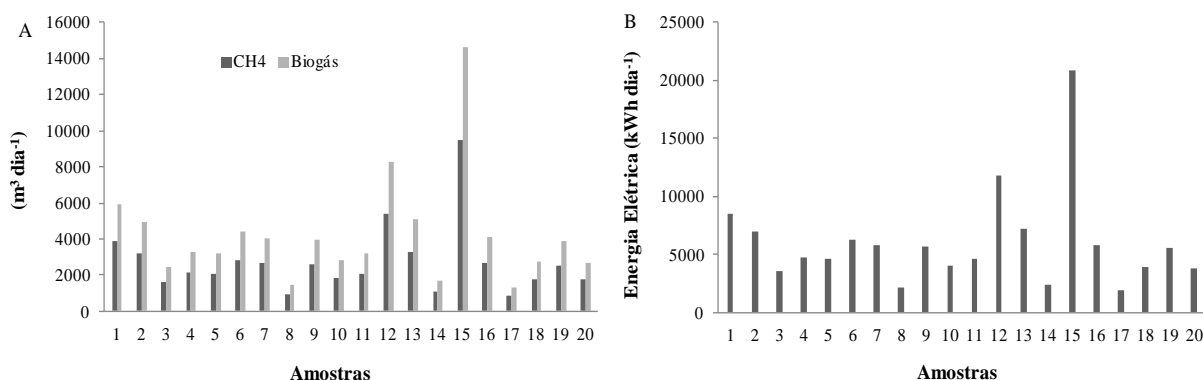
ZADINELO, I. V.; SERENISKI, R. M.; BORIN, R.; FAGNANI, K. C.; STREMEL, D. P.; GOMES, L. F. S. Potencial da produção de biogás a partir de efluente pré-tratado de abatedouro de aves da região Oeste do Paraná. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 61-71, 2013.

**Tabela 1.** Estatística dos dados de entrada e saída e eficiência de remoção de ST, SV e DQO.

Parâmetro		Média (mg L <sup>-1</sup> )	Coefficiente de variação (%)	Mínimo (mg L <sup>-1</sup> )	Máximo (mg L <sup>-1</sup> )
ST	Entrada	1.259,20	24	863,30	2.087,50
	Saída	664,33	5	596,67	746,67
	Eficiência (%)	45	29	14	68,22
SV	Entrada	825,80	35	488,30	1.620
	Saída	258,60	21	160	376,70
	Eficiência (%)	65	23	23	86
DQO	Entrada	1.322	52	473	3.589
	Saída	466	44	171	912
	Eficiência (%)	62	23	32	83



**Figura 1.** Gráficos de controle de Shewhart para a eficiência de remoção de ST (A), SV (B) e DQO (C) na lagoa anaeróbia estudada.



**Figura 2.** Estimativa do potencial de produção de metano e biogás (A) e energia elétrica (B) para a lagoa anaeróbia estudada.

## CRESCIMENTO DO *CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* BR21 USANDO XILOSE COMO FONTE DE CARBONO

Marques, T. S.<sup>1</sup>; Passos, V. F.<sup>1</sup>; Fonseca, B. C.<sup>1</sup>; Reginatto V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, thalitams@usp.br

**RESUMO:** A fermentação acetona-butanol-etanol, também chamada de fermentação ABE representa um dos mais antigos processos industriais de fermentação reconhecido. A fermentação ABE, que ocorre durante a fase solventogênica do crescimento do *clostridium*, é conhecida por gerar, predominantemente, acetona, butanol e etanol em um raio de 3:6:1. Atualmente, o interesse na fermentação ABE está crescendo devido a busca por biocombustíveis a partir de fontes renováveis, como a biomassa lignocelulósica. A biomassa lignocelulósica é composta por cerca de 70% de polisacarídeos, onde a glicose e a xilose são os principais monômeros que a compõem. Espécies de *Clostridium* são notáveis produtores de biocombustíveis, como hidrogênio, etanol, acetona e butanol, através da fermentação de carboidratos. E ainda, essas cepas são capazes de fermentar tanto hexoses como pentoses, que são liberadas de materiais lignocelulósicos após sua hidrólise. A velocidade de crescimento bacteriano do *C. Beijerinckii* Br21 (kt6226859), isolado em nosso laboratório, foi estudada utilizando diferentes meios de cultivo contendo xilose como fonte de carbono, como o RCM (Reinforced Clostridium Medium), o meio P2, CGM (Clostridium Growth Medium), o meio TYA (triptona, yeast extract, acetate) e o meio ANS (anaerobic sugar). Os resultados revelaram o TYA como melhor meio de cultura para o crescimento do *C. Beijerinckii* Br21 utilizando um monossacarídeo componente da biomassa lignocelulósica, a xilose.

**Palavras-chave:** *Clostridium beijerinckii*, biocombustíveis, lignocelulose, xilose.

### ***CLOSTRIDIUM BEIJERINCKII* GROWTH USING XYLOSE AS CARBON SOURCE**

**ABSTRACT:** The acetone-butanol-ethanol fermentation, also called ABE fermentation represents one of the oldest recognized industrial fermentation processes. The ABE fermentation, which occurs during the solventogenic phase of clostridium growth, is known for generate predominantly acetone, butanol, and ethanol in a ratio of 3:6:1. Nowadays the interest in ABE fermentation is increasing because of the search for biofuel production from renewable sources, such as lignocellulosic biomass. The lignocellulosic biomass is composed of about 70% polysaccharide, which glucose and xylose are the mainly monomers. Clostridia species are notable biofuels producers, such as hydrogen, ethanol, acetone, and butanol, through carbohydrates fermentation. In addition, these strains are able to ferment both pentose and hexose sugars, which are release from lignocellulosic materials after hydrolysis. The bacterial growth rate of clostridium beijerinckii br21 (kt6226859), isolated in our laboratory, was analyzed using different growth medium containing xylose as substrate. The media analysed were RCM (Reinforced Clostridium Medium), P2, CGM (Clostridium Growth Medium), TYA (triptona, yeast extract, acetate) and the media ANS (anaerobic sugar). The results revealed TYA as the best media for *C. Beijerinckii* Br21 growth, using a monosaccharide component of the lignocellulosic biomass (xylose) as carbon source.

**Keywords:** *Clostridium beijerinckii*, biofuel, lignocellulose, xylose.

### **INTRODUÇÃO**

A matriz energética mundial ainda é majoritariamente baseada em matérias-primas fósseis, sobretudo no petróleo, no gás natural e no carvão mineral. A utilização destes combustíveis, além de causar o esgotamento dessas matérias-primas, também causa o aumento de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. Tal quadro evidencia a importância de se diversificar a matriz energética atual e investir na geração de energia advinda de fontes renováveis, como diferentes biomassas,

seja para a diminuição dos poluentes emitidos ou, simplesmente, para se reduzir a dependência de matérias-primas não renováveis (GOMES NETO, 2005).

Os combustíveis obtidos a partir de materiais de origem vegetal são denominados de biocombustíveis e representam a possibilidade de geração de energia a partir de matéria orgânica renovável, tal como a biomassa lignocelulósica (PETROBRÁS, 2007). Os biocombustíveis podem ser obtidos por processos químicos e/ou físicos, como o biodiesel e o metanol ou por bioprocessos como o etanol, o metano, o hidrogênio e o butanol. A obtenção dos biocombustíveis por processos fermentativos ou bioprocessos é uma alternativa energética mais favorável, comparada aos processos químicos, pois são, normalmente, realizados a temperatura e pressão ambientes (ANGENENT et al., 2004).

Sabendo que o custo de substratos é um fator importante no impacto econômico na produção de biocombustíveis (LEE et al., 2008), o uso de matérias primas alternativas como materiais lignocelulósicos vem crescendo nos últimos anos por este ser o principal constituinte de resíduos industriais e agroindustriais (ALVIRA et al., 2010). Matérias primas contendo glicose, frutose, manose, sacarose, lactose, amido, xilose ou arabinose apresentam baixo custo e alta disponibilidade, portanto são capazes de manter economicamente a produção de biocombustíveis (KUMAR; GAYEN, 2011).

Entre as espécies de *Clostridium*, o *Clostridium beijerinckii* é conhecido como grande produtor de butanol pela fermentação acetona-butanol-etanol – ABE (BELLIDO et al., 2014). A fermentação ABE representa um dos mais antigos e reconhecidos processos industriais de fermentação. Ela ocorre durante a fase solventogênica do crescimento do clostridium, e é conhecida por gerar predominantemente, acetona, butanol e etanol em um raio de 3:6:1.

O *C. beijerinckii* ainda é capaz de utilizar tanto hexoses como pentoses, que são liberados de materiais lignocelulósicos após hidrólise, para produção de solventes ABE (BELLIDO et al., 2015). A D-xilose é a pentose mais fermentável encontrada em hidrolisados lignocelulósicos, porém, espécies de *Clostridium* apresentam uma baixa eficiência na sua conversão em produtos (GU et al., 2014). Portanto, neste trabalho foi verificado o potencial do *C. beijerinckii* na utilização da xilose para seu crescimento e produção de solventes ABE.

## MATERIAL E MÉTODOS

O crescimento da cepa de *C. beijerinckii* Br 21, isolada e identificada no nosso laboratório (FONSECA; GUARAZZONI; REGINATTO, 2016), foi testada em diferentes meios de cultura, tais como o RCM (*Reinforced Clostridium Medium*), o meio P2, CGM (*Clostridium Growth Medium*), o meio TYA (*triptona, yeast extract, acetate*) e o meio ANS (*anaerobic sugar*), cujas composição estão descritas na tabela 1 (AL-SHORGANI et al., 2016). Os ensaios de fermentação foram realizados em em biorreatores de 500mL, nos quais foram adicionados 200mL de meio de cultura com pH inicial ajustado para 6,5 e 14 mL de pré inóculo de *C. beijerinckii* Br21 (densidade ótica de 0,1 em 540nm) foram adicionados. Gás inerte (Ar) foi borbulhado para garantir a anaerobiose do sistema, e o frasco fechado foi incubado a 35°C com agitação constante por aproximadamente 100 horas. Amostras foram retiradas a cada 4 horas, e foram analisados o pH e a densidade ótica a 600nm para acompanhamento do crescimento celular, por meio de uma curva de calibração previamente construída da massa seca (mg) versus absorvância em 600nm. Amostras periódicas (0, 61 e 100h) foram submetidas a análise por HPLC (coluna Amimnex HPX-87H (300mmx7,8mm), fase móvel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM, vazão de 0,6mL/min e temperatura de 30°C.), onde se acompanhou o consumo do substrato (xilose) e formação de produtos (ácido acético, ácido butírico, ácido láctico, etanol, acetona e butanol).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O crescimento de *C. beijerinckii* nos diferentes meios de cultura se encontra na Figura 1. Observa-se uma lag fase longa de, no mínimo, 28 horas (TYA e RCM) e chegando a durar até 40 horas para o meio CGM e P2. A fase lag é uma fase de adaptação para o microrganismo, pois o *Clostridium* apresenta uma eficiência baixa ao utilizar a xilose como substrato (XIAO et al., 2012). A duração da fase exponencial de crescimento variou nos

diferentes meios, sendo por volta de 25 horas para o meio RCM e CGM e por volta de 15 horas para os demais. Finalmente, a fase estacionária foi atingida após, em média, 55 horas de fermentação.

A maior velocidade de crescimento de *C. beijerinckii* foi observada no meio TYA,  $196,12 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , porém o mesmo apresentou o menor consumo de substrato (6  $\text{mg.L}^{-1}$  xilose) (figura 2) em 100h de fermentação. Já no meio RCM a cepa obteve maior consumo de substrato e uma velocidade de crescimento de  $83,2 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ .

Analisando a velocidade específica de crescimento, observa-se que no meio TYA o microrganismo, obteve maior crescimento ( $\mu=0,17 \text{ h}^{-1}$ ). O meio de cultura que apresentou a menor velocidade específica de crescimento foi o P2, com  $\mu=0.097 \text{ h}^{-1}$ .

O meio RCM é um meio amplamente utilizado no sustento de manutenção de cepas de *clostridium* por ser um meio reforçado com grande quantidade de peptona e extrato de carne, além do extrato de levedura, já o meio TYA, apresenta uma alta concentração de triptona e ainda apresenta extrato de levedura, que podem ter contribuído para a alta velocidade de crescimento do *clostridium* nesses meios.

### CONCLUSÃO

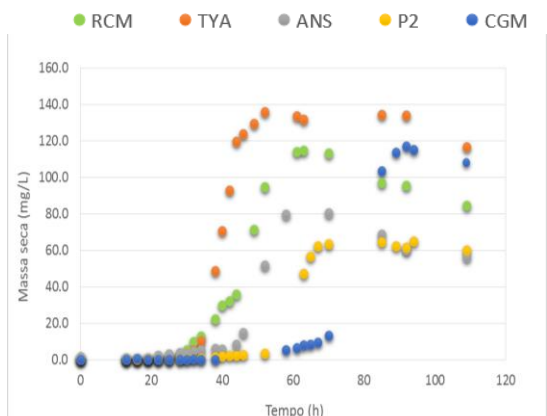
Entre os meios testados, o meio TYA foi o que apresentou maior velocidade de crescimento ( $R_x = 196,12 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) e velocidade específica máxima de crescimento ( $\mu_x=0,17 \text{ h}^{-1}$ ), sendo, portanto, o meios com as melhores combinação de nutrientes para o crescimento do *Clostridium beijerinckii* Br21, em presença de xilose como fonte de carbono. Os resultados serviram para a escolha do meio de cultura que será utilizado na produção de solventes ABE, a partir de xilose como substrato.

### AGRADECIMENTOS

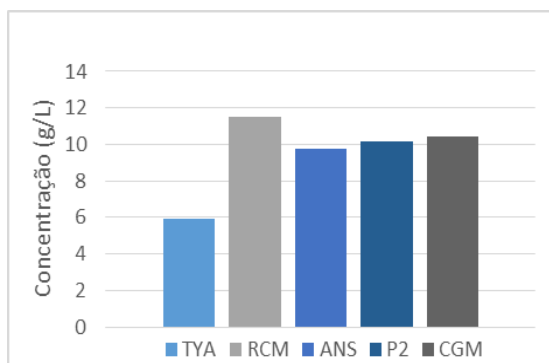
À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa, à CAPES e CNPQ pelo suporte e apoio ao laboratório de pesquisa, LABIORE. E finalmente, ao Departamento de Química USP-RP.

### REFERÊNCIAS

- AL-SHORGANI, N. K. N.; ISA, M. H. M.; YUSOFF, W. M. W.; KALIL, M. S.; HAMID, A. A. Isolation of a *Clostridium acetobutylicum* strain and characterization of its fermentation performance on agricultural wastes. **Renewable Energy**, v. 86, p. 459–465, 2016.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.
- ANGENENT, L. T.; KARIM, K.; AL-DAHMAN, M. H.; WRENN, B. A.; DOMÍGUEZ-ESPINOSA, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. **Trends in Biotechnology**, v. 22, n. 9, p. 477–485, 2004.
- BELLIDO, C.; INFANTE, C.; COCA, M.; GONZÁLEZ-BENITO, G.; LUCAS, S.; GARCÍA-CUBERO, M. T. Efficient acetone-butanol-ethanol production by *Clostridium beijerinckii* from sugar beet pulp. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 332–338, 2015.
- BELLIDO, C.; LOUREIRO PINTO, M.; COCA, M.; GONZÁLEZ-BENITO, G.; GARCÍA-CUBERO, M. T. Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by *Clostridium beijerinckii* from wheat straw hydrolysates: Efficient use of penta and hexa carbohydrates. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 198–205, 2014.
- FONSECA, B. C.; GUARAZZONI, M.-E.; REGINATTO, V. FERMENTATIVE PRODUCTION OF H<sub>2</sub> from different concentrations of galactose by the new isolate *Clostridium beijerinckii* br21. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 1, 2016.
- GOMES NETO, E. H. Hidrogênio, evoluir sem poluir: A era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. **Curitiba: Brasil H<sub>2</sub> Fuel Cell Energy**, 2005.
- GU, Y.; JIANG, Y.; YANG, S.; JIANG, W. Utilization of economical substrate-derived carbohydrates by solventogenic clostridia: pathway dissection, regulation and engineering. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 29, n. 1, p. 124–131, 2014.
- KUMAR, M.; GAYEN, K. Developments in biobutanol production: New insights. **Applied Energy**, v. 88, n. 6, p. 1999–2012, 2011.
- LEE, S. Y.; PARK, J. H.; JANG, S. H.; NIELSEN, L. K.; KIM, J.; JUNG, K. S. Fermentative butanol production by clostridia. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 209–228, 2008.
- PETROBRÁS. Biocombustíveis 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado. Disponível em: <[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1\\_000g7pcetcc02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1_000g7pcetcc02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf)>. Acesso em: 1 jan. 2016.
- XIAO, H.; LI, Z.; JIANG, Y.; YANG, Y.; JIANG, W.; GU, Y.; YANG, S. Metabolic engineering of d-xylose pathway in *clostridium beijerinckii* to optimize solvent production from xylose mother liquid. **Metabolic Engineering**, V. 14, P. 569–578, 2012.



**Figura 1.** Concentração de massa seca (mg/L) em função de tempo (h) nos ensaios de fermentação utilizando diferentes meios de cultura contendo xilose como fonte de carbono.



**Figura 2.** Consumo de xilose ao final dos ensaios de fermentação utilizando diferentes meios de cultura.

**Tabela 1.** Composição de diferentes meios de cultura. RCM (Reinforced Clostridium Medium), meio P2, CGM (Clostridium Growth Medium), TYA (triptona, yeast extract, acetate) e ANS (Anaerobic Sugar). (AL-SHORGANI et al., 2016).

Reagentes	RCM	TYA	ANS	P2	CGM
Xilose	30gl <sup>-1</sup>	30gl <sup>-1</sup>	30gl <sup>-1</sup>	30gl <sup>-1</sup>	30gl <sup>-1</sup>
Peptona	10gl <sup>-1</sup>	---	10gl <sup>-1</sup>	---	---
Extrato de carne	10gl <sup>-1</sup>	---	---	---	---
Triptona	---	6gl <sup>-1</sup>	---	---	---
NaCl	5gl <sup>-1</sup>	---	1gl <sup>-1</sup>	---	1gl <sup>-1</sup>
Acetato de sódio	3gl <sup>-1</sup>	---	---	---	---
Acetato de amônio	---	3g l <sup>-1</sup>	---	---	---
Extrato de levedura	3g l <sup>-1</sup>	2gl <sup>-1</sup>	5gl <sup>-1</sup>	1gl <sup>-1</sup>	5gl <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	---	1gl <sup>-1</sup>	---	---
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	---	---	3gl <sup>-1</sup>	0,5gl <sup>-1</sup>	0,75gl <sup>-1</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	---	0,5gl <sup>-1</sup>	---	0,5gl <sup>-1</sup>	0,75gl <sup>-1</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	1gl <sup>-1</sup>	---	2gl <sup>-1</sup>
Cisteína HCl	0,5gl <sup>-1</sup>	---	---	0,5gl <sup>-1</sup>	---
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	0,3gl <sup>-1</sup>	---	0,4gl <sup>-1</sup>	0,7gl <sup>-1</sup>
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	---	---	0,2gl <sup>-1</sup>	---	---
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	---	---	0,2gl <sup>-1</sup>	---	---
MnSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	---	---	---	0,01gl <sup>-1</sup>	0,01gl <sup>-1</sup>
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	0,01gl <sup>-1</sup>	---	---	0,01gl <sup>-1</sup>
FeSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	---	---	---	0,01gl <sup>-1</sup>	---
Biotina	---	---	---	80 µg l <sup>-1</sup>	---
Ácido4amino benzoico	---	---	---	1mg l <sup>-1</sup>	---
L-asparagina	---	---	---	---	2gl <sup>-1</sup>

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos da fermentação do *C. beijerinckii* Br21 em diferentes meios de cultura. Duração da fase lag ( $\lambda$ ), duração da fase logarítmica de crescimento (fase log), concentração máxima de massa seca ( $X_{máx.}$ ), produtividade celular (Rx), velocidade específica de crescimento celular ( $\mu_x$ ) e fator de conversão de substrato em célula ( $Y_{x/s}$ ).

	RCM	TYA	ANS	P2	CGM
$\lambda$ (h)	30	32	40	52	38
Fase log (h)	28	12	18	15	27
$X_{máx.}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	2464,8	3093,0	1623,5	1312,6	2364,8
Rx (mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	83,2	196,1	88,3	80,9	6,2
$\mu_x$ (h <sup>-1</sup> )	0,09	0,17	0,15	0,11	0,066
$Y_{x/s}$	0,14	0,39	0,11	0,12	0,21



## INFLUÊNCIA DA MISTURA NA GERAÇÃO DE METANO NA CODIGESTÃO DE EFLUENTE DE SUINOCULTURA E CASCA DE ARROZ

Leite, S. A. F.<sup>1</sup>; Leite, B. S.<sup>1</sup>; d'Angelo J. V. H.; Dell'Isola, A. T. P.<sup>1</sup>; Torres G. P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Viçosa - Campus Florestal, MG – Brasil, [sibeleaugusta@ufv.br](mailto:sibeleaugusta@ufv.br); [brennoleite@ufv.br](mailto:brennoleite@ufv.br); [atperet@ufv.br](mailto:atperet@ufv.br); [gabriellaparreirastorres@gmail.com](mailto:gabriellaparreirastorres@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas, SP- Brasil, [dangelo@feq.unicamp.br](mailto:dangelo@feq.unicamp.br)

**RESUMO:** A produção de biogás a partir de resíduos agropecuários é realizada por um processo denominado Digestão Anaeróbia. A compreensão e o controle do biodigestor são de grande importância para melhorar o processo digestão anaeróbia e aumentar a produção de biogás em plantas industriais. Neste cenário, a presença de um sistema de mistura merece maiores investigações para avaliar a influência do mesmo no processo de biodigestão. Neste trabalho, biodigestores operando a 35°C, com e sem agitação, utilizando efluente de suinocultura associado à casca de arroz, foram monitorados por trinta dias. Os resultados de produção de metano demonstram que o perfil e a quantidade de geração do gás são similares para todos os reatores. A presença de agitação não melhorou o desempenho dos biodigestores quanto à qualidade do efluente final e a geração de metano.

**Palavras-chave:** digestão anaeróbia, biodigestores, monitoramento.

## INFLUENCES OF MIXING ON METHANE PRODUCTION DURING CODIGESTION OF SWINE FARM EFFLUENT AND RICE HUSK

**ABSTRACT:** The production of biogas from agricultural residues is carried out by a process called Anaerobic Digestion. Understanding and controlling the biodigester is very important to improve this process and increase biogas production in industrial plants. In this scenario, the presence of a mixing system deserves further investigation to evaluate its influence in the biodigestion process. In this work, biodigesters operating at 35°C, with and without stirring, using swine farm effluent associated to the rice husk, were monitored for thirty days. The results of methane production demonstrated that the profile and amount of gas generation are similar for all reactors. The presence of stirring did not improve the performance of the biodigesters regarding the final effluent quality and neither methane generation.

**Keywords:** anaerobic digestion, biodigester, monitoring.

### INTRODUÇÃO

A produção de biogás a partir de resíduos agropecuários é realizada por um processo denominado Digestão Anaeróbia. Este é um processo de tratamento biológico, realizado na ausência de oxigênio, para fins de estabilização da matéria orgânica. A tecnologia é atrativa visto que, em condições adequadas de funcionamento, produz benefícios ambientais com o tratamento de efluentes e a geração de calor ou energia. Contudo, atenção especial deve ser dada às condições ambientais, tais como pH e temperatura do meio, para que elas sejam favoráveis aos microrganismos e os mesmos possam agir na matéria orgânica, formando os produtos de interesse. Estas são algumas limitações nos processos aeróbios, que somados ao tempo de residência, às condições de mistura e aos tipos de matérias-primas utilizadas, influenciam na produção e nas características do biogás. (Cuadros et al., 2011; Mata-Alvarez et al., 2014; Yadvika et al., 2004).

A compreensão e o controle do biodigestor são de grande importância para melhorar o processo digestão anaeróbia e aumentar a produção de biogás em plantas industriais. Neste cenário, a presença de um sistema de mistura merece maiores investigações. Sabe-se que a aplicação da mistura afeta a geração de biogás, mas não existe um consenso quanto ao melhor tipo e a intensidade mais apropriada (Lindmark et al., 2014). Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da mistura, na faixa de temperatura

mesofílica (35°C) no desempenho e na geração de metano de biodigestores que operam com efluente de suinocultura associado à casca de arroz.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Coleta e preparação das amostras:** A casca de arroz proveniente da espécie *Oryza sativa* foi coletada entre os meses de Maio a Agosto/2016. Foram coletados aproximadamente 500 g de amostra a cada mês. As amostras foram homeogeneizadas, secadas a 105°C e depois foram pulverizada (0.5 – 1.0 mm. As amostras foram armazenadas em recipientes fechados, para posterior uso como cosubstrato nos biodigestores. O efluente foi coletado *in loco*, na suinocultura da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Florestal, na etapa denominada terminação e prontamente levado para o laboratório. Na bombona de coleta, foi homogeneizado e distribuído entre os reatores (700 mL). Em seguida foram adicionadas 120 g de casca de arroz e 50 mL de inóculo. A mistura substrato, cosubstrato e inóculo proporcionou uma alimentação do biodigestor a aproximadamente 67% da sua capacidade volumétrica, de forma a resguardar as saídas de coleta do gás.

**Operação dos biodigestores:** Os experimentos foram realizados em regime batelada, em duplicata, em escala de bancada. Os reatores foram construídos em recipiente de vidro, utilizando kitasatos com a capacidade total de 1200 mL. O gás foi coletado na saída lateral do kitasato com mangueira e direcionado para uma proveta, a fim de realizar a medição do volume de gás metano (CH<sub>4</sub>) mediante o método de deslocamento do volume de água. A proveta foi imersa em um vaso e este sistema foi preenchido com solução de hidróxido de sódio 0,38 mol/L, para borbulhar o gás e garantir a passagem somente do gás metano (Chernicharo, 2007). Os reatores foram operados por trinta dias, tempo de residência recomendado para se chegar ao estado permanente em operação mesofílica (Yadvika *et al.*, 2004). Para manter os reatores a 35°C, foram utilizados banhos com controlador de temperatura. A mistura nos biodigestores foi realizada por barras magnéticas. A mistura foi realizada de forma a homogeneizar todo o sistema, a cada seis horas durante pelo menos 1 minuto.

**Monitoramento do gás e do desempenho dos biodigestores:** As análises físico-químicas Demanda Química de Oxigênio total e solúvel (DQOt/DQOs); Série Sólidos, Totais (ST), Fixos (SF) e Voláteis (SV); Carbono Orgânico (C); Nitrogênio Total Kjeldahl (N) e Análise Imediata (somente para casca de arroz) foram realizadas a fim fornecer dados para avaliar a eficiência do processo (entradas e saídas).

A DQO foi realizada por análise colorimétrica, mediante a quantificação da espécie Cr<sup>6+</sup>, advinda da oxidação da matéria orgânica na presença da espécie Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Nitrogênio foi determinado pelo método da digestão ácida, destilação e titulação indireta da amônia, conhecido como método de Kjeldahl. A série sólidos foi realizada por métodos gravimétrico utilizando estufas de bancada, para a secagem da amostra a 105°C e determinação dos sólidos totais e o forno mufla, para incineração à 600°C e a determinação dos sólidos fixos. Os sólidos voláteis são obtidos pela diferença entre os sólidos totais e fixos. Estas análises foram realizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association (APHA) *et al.*, 1998).

Carbono orgânico foi determinado seguindo o método de Walkey-Black, baseado na oxidação do C pelo íon dicromato e ácido sulfúrico durante 30 minutos, a 150 ° C. O teor de C foi calculado por titulação retroativa com sulfato de amônio e ferro (II) hexahidratado (Silva, 2009). A Análise Imediata foi realizada conforme Rendeiro e Nogueira (2008). O teor de humidade foi determinado pela perda de massa após secagem a 105°C em estufa durante 2 h e o conteúdo em cinzas como o resíduo após a combustão num forno de mufla a 710°C durante 1 h. A matéria volátil foi a fração em massa libertada quando 1,0 g da amostra foi aquecida em uma mufla a 850°C durante 7 min. A porcentagem de carbono fixo (FC) foi a fração que permaneceu após a subtração da cinza e do teor de matéria volátil.

O pH foi medido por leitura direta, utilizando um potenciômetro de bancada. O metano foi quantificado pelo método de deslocamento da água (Cuetos *et al.*, 2011). O volume de gás coletado no experimento foi convertido para o volume nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e apresentado em função da concentração inicial de SV. Para realizar esta conversão, a temperatura ambiente foi monitorada junto ao volume de

gás. A pressão atmosférica foi obtida pelos dados da Estação Meteorológica presente no Campus UFV- Florestal (0,91 atm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização físico-química da casca de arroz e a relação inicial da concentração C/N da casca de arroz, do efluente de suinocultura e do efluente inicial (resultante da mistura de 700 mL de efluente de suinocultura, 12 g de casca de arroz). A casca de arroz apresenta baixo teor de umidade (6,45 %m/m) e alta razão de concentração de C/N (133). Tais parâmetros foram utilizados para definir o uso deste resíduo como cosubstrato na digestão anaeróbia do efluente de suinocultura, visando melhoria no desempenho dos biodigestores. Observa-se que a adição da casca de arroz, a uma concentração de 1,5 %m/v elevou a razão C/N no efluente inicial de 7 para 10 ao ser adicionada ao efluente de suinocultura.

Conforme resultados apresentados na Tabela 2 observa-se que o efluente de suinocultura apresenta alta concentração de matéria orgânica, representada pelos parâmetros SV, DQO e C. O efluente também possui concentração de ST próximo a 5% m/v, que o torna adequado ao processo úmido mesmo com a adição de 1,5% m/v de casca de arroz (Kothari et al., 2014) e pH (6,35) aceitável ao processo de biodigestão (Chernicharo, 2007). O resultado do monitoramento dos parâmetros físico-químicos e da produção de metano dos biodigestores operando a 35 °C, com e sem agitação, por trinta dias, estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 1. Observa-se que o tratamento de digestão anaeróbia proporcionou uma melhoria significativa na qualidade do efluente. Houve a redução da concentração de ST e da matéria orgânica no efluente. O pH está em níveis aceitáveis, porém aumentou provavelmente devido à formação de amônia que aconteceu em função da redução da razão de concentração C/N (KOTHARI *et al.*, 2014).

Os resultados de produção de metano na Figura 1 demonstram que o perfil e a quantidade de geração do gás são similares para todos os reatores. A presença de agitação não melhorou o desempenho dos biodigestores C e D. A geração de metano foi baixa (< 80 mL de CH<sub>4</sub> / g de SV) comparada a estudos que realizam codigestão de efluente de suinocultura e biomassa lignocelulósica, os quais obtiveram resultados em torno de 300 mL de CH<sub>4</sub> / g de SV (Cuetos et al., 2011; Li et al., 2015; Panichnumsin et al., 2010). Pela Figura 1, é possível observar que esta diferença de resultados é provável ao tempo de residência, já que com trinta dias de operação, a geração de gás estava em ascendência.

## CONCLUSÃO

A presença de um sistema de mistura não melhorou o desempenho dos biodigestores e a geração de biogás, na faixa de temperatura mesofílica (35 °C), durante os trinta dias de codigestão do efluente de suinocultura e da casca e arroz.

## AGRADECIMENTOS

Universidade Federal de Viçosa (UFV), Universidade Estadual de Campinas, Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais –FAPEMIG, Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo –FAPESP e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

## REFERÊNCIAS

- CHERNICHARO, C.A. L. Reatores Anaeróbios. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFMG, 2007
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington, DC: [s.n.], 1998.
- CUADROS, F. et al. Recycling, reuse and energetic valuation of meat industry wastes in extremadura (Spain). Resources, Conservation and Recycling, v. 55, n. 4, p. 393–399, 2011.
- CUETOS, M. J. et al. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues. Biotechnology and Bioprocess Engineering, v. 16, n. 5, p. 1044–1052, 2011.
- KOTHARI, R. et al. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 174–195, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>>.

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

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

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

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

RENDEIRO, G. et al. *Combustão e gasificação de biomassa sólida*. Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008. 192p.

SILVA, F.C. *Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2 ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009, 627 p.

YADVIKA et al. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*, v. 95, n. 1, p. 1–10, 2004.

**Tabela 1.** Resultados da caracterização físico-química da casca de arroz e relação inicial da concentração de carbono/nitrogênio (C/N).

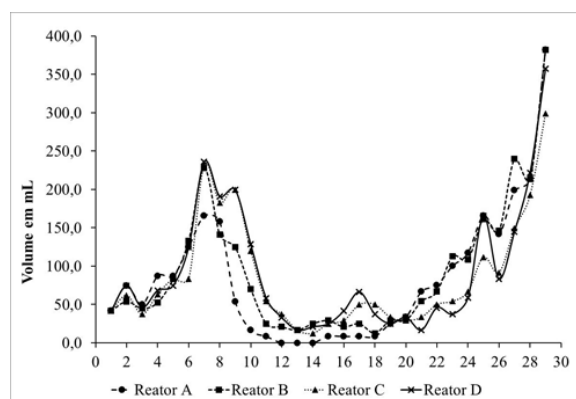
	Análise Imediata (% m/m)						C/N
	Umidade	Cinzas	Material Volátil	Carbono Fixo	C <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>	
Casca de arroz	6.45 ± 0.23	12.75 ± 0.08	74.08 ± 0.63	13.77	50.5±2.7	0.38± 0.02	133
Efluente suinocultura	-	-	-	-	23,09± 7,44	3,1± 0,5	7
Efluente Inicial <sup>2</sup>	-	-	-	-	27,8	2,7	10

1) Resultados expressos em % m/m para casca de arroz e g L<sup>-1</sup> para efluente de suinocultura e efluente inicial; 2) Efluente Inicial: Concentração inicial calculada considerando 700 mL de efluente de suinocultura, 12 g de casca de arroz e 800 mL de volume final.

**Tabela 2.** Caracterização física- química do efluente inicial e final, para os testes realizados a 35 °C, com e sem agitação.

	Série Sólidos							
	ST (g/L)	SF (g/L)	SV (g/L)	DQO <sub>t</sub> (g/L)	DQO <sub>s</sub> (g/L)	C (g/L)	N (g/L)	pH
Efluente suinocultura	50,12 ± 2,11	15,38 ± 1,75	34,73 ± 1,60	20,7 ± 1,8	8,7 ± 2,5	23,09 ± 7,44	3,1 ± 0,5	6,35 ± 0,04
A	10,5 ± 3,5	1,2 ± 0,3	9,4 ± 3,2	9,5 ± 2,0	10,0 ± 1,5	3,8 ± 0,2	2,16 ± 0,03	7,85 ± 0,03
B	15,1 ± 1,2	3,8 ± 1,7	11,4 ± 2,9	14,1 ± 2,3	11,0 ± 0,9	1,7 ± 0,1	2,27 ± 0,06	7,65 ± 0,01
C	14,0 ± 3,1	3,0 ± 1,6	11,1 ± 1,6	11,9 ± 1,1	12,4 ± 0,3	3,7 ± 0,3	2,33 ± 0,03	7,47 ± 0,01
D	14,5 ± 3,1	1,7 ± 0,6	12,8 ± 2,5	18,5 ± 8,7	14,3 ± 6,3	4,1 ± 0,1	2,41 ± 0,09	7,42 ± 0,04

A e B: reatores operando a 35°C sem agitação, C e D: reatores operando a 35 °C com agitação.



**Volume de CH<sub>4</sub> (mL) na CNTP**

Reatores	Volume Bruto	Volume/SV (g)
A	2420,0	71,6
B	2691,1	79,6
C	2490,4	73,7
D	2674,4	79,1

**Figura 1.** Perfil da geração de metano (CH<sub>4</sub>), ao longo de trinta dias de operação dos biodigestores e resultados do volume bruto e volume em função da concentração de sólidos voláteis.

## CHARACTERIZATION OF BIOMASS RESIDUES FOR ENERGY PRODUCTION

Leite, S. A. F.<sup>\*1</sup>; Leite, B. S.<sup>1</sup>; d'Angelo, J. V. H.<sup>2</sup>; Souza, A. E.<sup>1</sup>; Souza, J. C.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universiidade Federal de Viçosa - Campus Florestal, MG - Brasil, sibelegausta@ufv.br; brennoleite@ufv.br; anna.elisa.souza@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas, SP - Brasil, dangelo@feq.unicamp.br

<sup>3</sup>Fiat Automóveis S/A, Engenharia de Materiais e Aplicações, Betim, MG - Brasil, julio.souza@fcagroup.com

**ABSTRACT:** Rice husk, banana stem and swine sewage are potential residues to be used as feedstock in biorefineries. The conversion of biomass has the main objective to transform carbonaceous solid materials into fuels and chemicals. This work presents a physico-chemical characterization of the residues rice husk (*Oryza sativa*), banana stem (*Musa sp*) and swine sewage in order to investigate their potential to be used for energy production, especially focused on combustion, pyrolysis and also as feedstock for an anaerobic digestion process. These biomass residues were analyzed determining the following parameters: total organic carbon, total Kjeldahl nitrogen (TKN), moisture and phosphorous content. Calorimetric measurements and thermogravimetric analysis were also performed for rice husk and banana stem. The results of higher heating value, nitrogen, carbon and moisture content in rice husk and banana stem show that these residues are compatible for combustion application. The low moisture content for the predried raw materials and the temperature range in which the organic matter degradation occurs indicates that they are suitable for fast pyrolysis. Swine sewage is an appropriated biomass for anaerobic digestion since it can provide the main nutrients for the process. However it may be improved using rice husk and banana stem as co-substrates to obtain a higher C / N ratio. This study shows potential possibilities of these agricultural residues which can be used as renewable feedstock for the production of energy.

**Keywords:** banana stem, rice husk, swine sewage, characterization.

### INTRODUCTION

Brazil occupies a prominent position in global agribusiness, producing more than 300 products for domestic consumption and exporting for 200 countries. In 2013, exportations reached almost 100 billion dollars for coffee, sugar/ alcohol, meat and soybeans as the main products. Swine, banana and rice are some products that should be highlighted in the Brazilian agribusiness. Since 2001, Brazil is in the 4<sup>th</sup> position of swine meat production with approximately 10 million tons/year, just behind the Republic of China, the European Union and the United States of America (Dias *et al.*, 2011). Brazil's climate and soil are favorable throughout the whole national territory allowing it to occupy the 5<sup>th</sup> position worldwide in banana production capacity, responsible for 7% of the total production, corresponding to more than 7 million tons. Brazil also occupies the 9<sup>th</sup> position in rice production worldwide and it is the largest producer in South America. In 2015 rice production reached 12 million tons and in the last decade productivity has increased 20% (Inform Economics FNP, 2015).

The growing scenario of these activities contributes to increase the generation of agricultural wastes which should be used more efficiently in order to minimize environmental impacts. It is estimated that 1 ton of rice husk is generated for every 4 tons of gathered rice. In banana production, stem is the largest amount of residue (it bears fruit only once before it dies). These residues are traditionally left on the plantation ground as organic fertilizer, although this usage does not add value to them (Rambo *et al.*, 2011; Tock *et al.*, 2010). In addition, the Brazilian swine production has been mostly carried out in confined systems, which has the disadvantage to generate a great amount of waste and consumes a high amount of water (Souza *et al.*, 2009). Rice husk, banana stem and swine sewage are potential residues to be used as feedstock in biorefineries that integrate conversion processes and unit operations in order to obtain products and generate energy from biomass. This concept is analogous to a petroleum refinery, which produces multiples fuels and products from petroleum. However, a biorefinery has the advantage of using renewable raw materials (Cherubini, 2010).

This work presents a characterization of the residues rice husk (*Oryza sativa*), banana stem (*Musa sp*) and sewage from swine production in order to investigate their potential to be used for energy production, especially focused on combustion, pyrolysis and anaerobic digestion process.

## EXPERIMENTAL

Rice husk and banana stem samples were collected during a period of four months at Minas Gerais State in Brazil. Five samples were taken during this period collecting around 500 g of each residue each time. Then they were pre-dried at 65°C using an oven-dry and cut in a knife mill (Marconi – MA280) to get fibers of 0.5 – 1.0 mm length for future chemical and physical analyses. Swine sewage was collected in four different months, one sample of 2 liters of residue from growing pigs each month, in a period of seven months.

Rice husk, banana stem and swine sewage were characterized by physicochemical analyses determining the following parameters: total organic carbon, total Kjeldahl nitrogen (TKN), moisture and phosphorous content. Calorimetric measurements (higher heating value) and thermogravimetric analysis were also performed for rice husk and banana stem.

Moisture content was determined as the loss of mass after drying at 105°C in an oven for 2 h (APHA; AWWA; WEF, 1998). Total organic carbon was determined following the Walkley-Black method. This is based on the oxidation of the organic carbon by the dichromate ion and sulfuric acid for 30 minutes, at 150°C. The organic carbon content was calculated by back-titration with ammonium iron (II) sulfate hexahydrate (Silva, 2009). Total phosphorous was determined by colorimetry at 725 nm, following the molybdenum blue method. Samples were firstly digested using perchloric acid and then the molybdophosphoric acid was reduced with ascorbic acid resulting in a complex of blue color (Silva, 2009). The total Kjeldahl nitrogen (TKN) was measured after acid digestion; organic nitrogen of many organic materials is converted to ammonium. Samples were distilled with the Kjeldahl analyzer in alkaline medium and absorbed in boric acid. Ammonia content was determined by titration with a standard chloridric acid (APHA; AWWA; WEF, 1998).

To obtain the higher heating value, combustion was carried out in a calorimeter (IKA C200), according to ASTM E 711 (Rambo et al., 2015). Samples were weighted ( $200 \pm 0,2$  mg) directly into the crucible and inserted into the vessel. A cotton thread was attached to the platinum ignition wire and placed in contact with the sample. The vessel was filled with oxygen (99,95%) at 30 bar.

Thermogravimetric analysis curves were performed in a Thermogravimetric Analyzer Model TGA 250, by TA Instruments using a heating rate of 10°C.min<sup>-1</sup>, with air and nitrogen (20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) in the temperature range from 25 to 700°C. Samples ( $10,00 \pm 0,5$  mg) were placed on a platinum pan.

## RESULTS AND DISCUSSION

The decomposition of the biomass is dependent on physical and chemical properties and the chemical composition gives an important information about the biomass as well. The results for moisture, organic carbon, TKN, phosphorous and calorific value are shown in Table 1. Data were compared with vegetal coal values obtained from the literature (García et al., 2012). Rice husk and banana stem have low moisture content, 6,5 wt% and 7,5 wt%, respectively. The results were comparable to vegetal coal (5,3 wt%) and were below 10 wt%, which are expected for pre-dried biomass and favourable to a combustion process. High moisture content can affect both quality and efficiency of the combustion process, since evaporation is an endothermic process (García et al., 2014, 2012). Rice husk and banana stem presented an attractive higher heating value, from 11,5 to 13,7 MJ/kg (Vegetal coal 21,25 MJ/kg). These results are in good agreement with the organic carbon and moisture content. Data obtained by Walkley-Black method pointed out that carbon is the main component of the matter present in the rice husk (50,5 wt%) and in banana stem (64,9 wt%). Carbon is expected to contribute positively for the higher heating value (García et al., 2014). The results for nitrogen content (0,4 wt% rice husk and 0,5 wt% banana stem) are considered satisfactory since it would generate low concentration of oxides and toxic gases during the thermochemical conversion process, which are responsible for environmental impacts (Fernandes et al., 2013).

Practically any kind of biomass can be considered for fast pyrolysis and liquid yield depends on biomass properties. Moisture is desired to be less than 10 wt% in order to minimize water content in the liquid oil product (Bridgwater, 2012). According to moisture and organic carbon content, rice husk and banana stem are also suitable to be used in fast pyrolysis.

On the other hand, swine sewage is not an appropriated biomass for combustion process or fast pyrolysis because of its high moisture content (97,1 wt%). It may be used in anaerobic digestion, for methane production since it can provide the nutrients (carbon, nitrogen and phosphorous) for this biological treatment. Traditionally, animal manures have been used as the main substrate, although they are not the most efficient because of the lower C/N ratio (by mass). In this work swine sewage presented 13,0 g L<sup>-1</sup> of organic carbon and 2,1 g L<sup>-1</sup> nitrogen. These results gave a C/N ratio of around 6, which consists of a deficiency of carbon (C) and the high nitrogen (N) content. During anaerobic digestion microorganisms needs a 1:5-7 ratio of phosphorus to nitrogen (CHERNICHARO, 2007). According to data presented in Table 1, nitrogen and phosphorous concentration (2,1 g L<sup>-1</sup> and 0,6 g L<sup>-1</sup>) in swine sewage gives a P/N ratio (by mass) of 1: 3,5. This results point out that phosphorous is not a limiting nutrient for anaerobic digestion for swine sewage. Banana stem and rice husk may be interesting alternatives to be used as co-substrates for the anaerobic digestion of animal manure once they can improve C/N ratio for the mixture, considering that the desirable value is around 20 (Wu et al., 2010).

In order to corroborate the results of the physicochemical analysis and to evaluate the thermal stability of the samples, Thermogravimetric Analyses (TG) and their derivatives (DTG) were performed under oxidizing and inert atmosphere. Fig. 1 (A) presents TG/DTG curves for banana stem and rice husk under oxidizing atmosphere. For both biomasses, the first stage of decomposition occurs at temperature between 50-100°C and it is attributed mainly to water losses and volatile compounds. According to TG/DTG curves, rice husk presents thermal stability until 200°C and above this temperature mass losses is high. The second and third stage, from 220 until 350°C and between 400-500°C corresponds to the degradation of organic matter (hemicellulose, cellulose, lignin). Banana stem presents a similar behavior, although decomposition of organic matter starts at 150°C. The residue that remains above 500°C may be considered as ash (Fernandes et al., 2013). From Figure 1, it can be observed that mass loss due to readily oxidizable organic matter (cellulose / hemicellulose) occurs on the second stage and amounts to about 60 wt% for banana stem and 50 wt% for rice husk. These results and the residues remained are consistent with organic carbon and moisture content shown in Table 1.

Under inert atmosphere, the samples showed one event less than under an oxidizing atmosphere (Figure 1 B). After the loss of water (below 100°C), the degradation of organic matter occurred in a stage that extended from 200 to 500°C approximately. This degradation corresponds to the main reactions of lignocellulosic pyrolysis: depolymerization, decarboxylation and cracking (Fernandes et al., 2013). Considering the temperature range of the event and the amount of degraded material these residues have great potential to be applied to in fast pyrolysis processes.

## CONCLUSION

The biomasses evaluated in this study are abundant residues of rice, banana and swine production and therefore may be potential feedstock to be used in biorefineries. The analyses performed indicate these residues have a promised use in bioenergy generation field. The results of higher heating value, nitrogen, carbon and moisture content in rice husk and banana stem are compatible with the ones of charcoal, which are important parameters especially for applications in combustion processes. Low moisture content for the predried raw materials and the temperature range in which the organic matter degradation occurs are important parameters to be considered for applications in fast pyrolysis processes. Swine sewage is an appropriated biomass for anaerobic digestion aiming biogas production, since it can provide the main nutrients for the process: carbon, nitrogen and phosphorous. This process may be improved using rice husk and banana stem as co-substrates to higher C / N ratio. In conclusion, this study shows potential possibilities of these agricultural residues which can be used as renewable feedstock for energy production.

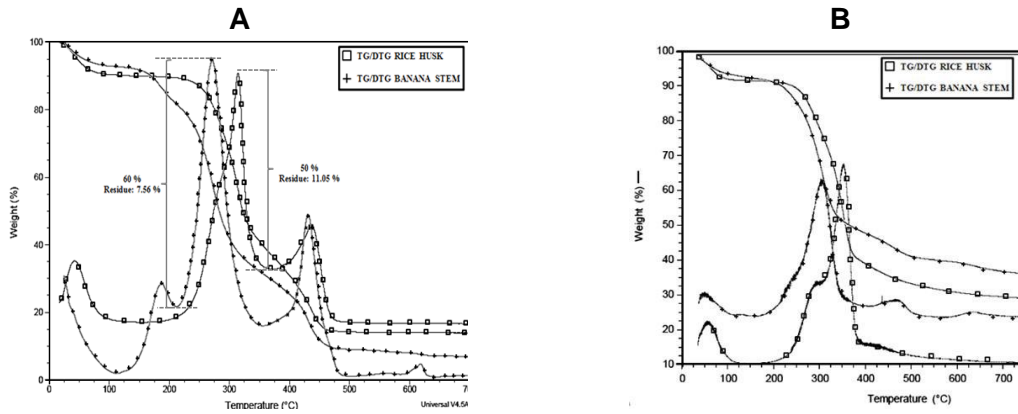
## ACKNOWLEDGEMENTS

Universidade Federal de Viçosa - *Campus* Florestal, Universidade Estadual de Campinas, Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais –FAPEMIG, Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo –FAPESP and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

## REFERERENCES

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington, DC: [s.n.], 1998.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.
- CHERNICHARO, C.A. L. *Reatores Anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFMG, 2007
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>>.
- DIAS A.C., CARRARO B.Z., DALLANORA D., COSER F.J., MACHADO G.S., MACHADO I.P., PINEIRO R., ROHR S.A., 2011, *The Brazilian manual of best Swine production practices*. Brasília, DF: ABCS, MAPA; Concórdia: Embrapa Suínos e Aves
- FERNANDES, E. R. K. et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 603–608, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.008>>.
- GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.
- GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. *Fuel*, v. 117, n. PARTB, p. 1130–1138, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.048>>.
- INFORMA ECONOMICS FNP. *AGRIANUAL 2015: ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA*. SÃO PAULO: INFORMA ECONOMICS FNP CONSULTORIA LTDA. 2015. 472 P.
- RAMBO, M. K. D. et al. Silica from rice Husk Ash as an additive for rice plant. *Journal of Agronomy*, v. 10, n. 3, p. 99–104, 2011.
- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>>.
- SILVA, F.C. *Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2 ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.
- SOUZA C.F., Carvalho C.C.S., Campos J.A., Matos A.T., Ferreira W.P.M., 2009. Characterization of the waste from termination phase of the swine production. *Revista Ceres*
- TOCK, J. Y. et al. Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 798–805, 2010.
- WU, X. et al. Biogas and CH<sub>4</sub> productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 11, p. 4042–4047, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.052>>.





**Figure 1.** TG/DTG curves from rice husk and banana stem under oxidizing atmosphere (A); rice husk and banana stem under inert atmosphere (B).

**Table 1.** Results for moisture, organic carbon, TKN, phosphorous (P) and calorific value for Rice Husk, Banana Stem and Swine Sewage.

Parâmetro	Moisture (wt%)	Organic Carbon <sup>1</sup>	TNK <sup>1</sup>	P (g L <sup>-1</sup> )	Calorific Value (J/g)
Rice Husk	6,5 ± 0,2	50,5±2,7	0,4 ± 0,02	-	13.745
Banana Stem	7,7 ± 0,3	64,9 ± 3,2	0,47 ± 0,03	-	11.497
Swine Sewage	97 ± 2	13,0 ± 10,0	2,1 ± 1,3	0,6 ± 0,2	-
Vegetal Coal <sup>2</sup>	5,29	79,343	0,651	-	29.712

1) Results expressed in wt% for Rice Husk and Banana Stem and g L<sup>-1</sup> for Swine Sewage;

2) Garcia et al., 2012;

3) Results from Ultimate analysis performed with Perkin-Elmer CNH.



# Pecuária



# ***Tecnologias de Tratamento de Resíduos***

## CONTROLE DO pH EM BIODIGESTORES ANAERÓBIOS

Malinowsky, C.\*<sup>1</sup>; Nolasco, H. F. P.<sup>2</sup>; Barbosa, R. Z.<sup>3</sup>; Bonatto, I. C.<sup>1</sup>; Castilhos Junior, A. B.<sup>4</sup>;  
Belli Filho, P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, carimalinowsky@gmail.com

<sup>2</sup>Graduanda de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil

<sup>3</sup>Mestrando Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil

<sup>4</sup>Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil

**RESUMO:** O excesso de resíduos gerados pela população mundial aliado à escassez de local apropriado para o seu tratamento e destinação final faz do resíduo sólido urbano (RSU) um grande problema para o meio ambiente assim como para as entidades governamentais. Uma opção ao tratamento do RSU é a utilização de reatores anaeróbios. A finalidade dos biodigestores é criar um ambiente ideal para o desenvolvimento da cultura microbiana para que a fração orgânica seja degradada, sendo os resultados da fermentação anaeróbia o biofertilizante e o biogás. Um dos grandes problemas da digestão anaeróbia é a acidificação do meio causado pelo excesso de produção de ácidos orgânicos voláteis. O acúmulo deste pode causar desequilíbrio do sistema, redução do pH e paralisação das reações metabólicas em especial das bactérias metanogênicas, que são mais sensíveis ao pH que as bactérias produtoras de ácidos. Isso significa que em um reator anaeróbio a produção de ácidos pode continuar mesmo que a produção de metano tenha sido inibida pelos baixos valores de pH e a manutenção do pH pode ser limitante para o sucesso do processo. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo verificar a melhor técnica para aumentar e manter o pH próximo a neutralidade. As medidas de correção utilizadas foram a interrupção da alimentação, diluições do lodo presente dentro do reator e adição de bicarbonato de sódio. Foi verificado que a técnica mais eficaz para a manutenção do pH em sistemas anaeróbios é a adição de bicarbonato de sódio.

**Palavras-chave:** anaeróbio, pH, bicarbonato de sódio.

## CONTROL OF pH IN ANAEROBIC BIODIGESTERS

**ABSTRACT:** The excess of waste generated by the world population coupled with the scarcity of appropriate place for its treatment and final disposal makes urban solid waste (RSU) a big problem for the environment as well as for government entities. An option to the RSU treatment is the use of anaerobic reactors. The purpose of the biodigestors is to create an ideal environment for the development of the microbial culture so that the organic fraction is degraded, the results of the anaerobic fermentation being the biofertilizer and the biogas. One of the great problems of anaerobic digestion is acidification of the medium caused by excess production of volatile organic acids. The accumulation of this can cause system imbalance, pH reduction and paralysis of metabolic reactions in particular of methanogenic bacteria, which are more sensitive to pH than acid producing bacteria. This means that in an anaerobic reactor the acid production can continue even though methane production has been inhibited by the low pH values and maintaining the pH may be limiting to the success of the process. In this context, this work aims to verify the best technique to increase and maintain pH close to neutrality. The correction measures used were feed interruption, dilution of the sludge present inside the reactor and addition of sodium bicarbonate. It has been found that the most effective technique for maintaining pH in anaerobic systems is the addition of sodium bicarbonate.

**Keywords:** anaerobic, pH, sodium bicarbonate.

## INTRODUÇÃO

Estudos da Organização das Nações Unidas (ONU) e do Banco Mundial estimam que no mundo sejam gerados 1,4 bilhões de toneladas/ano de resíduos sólidos urbanos (RSU) e até 2025 esse valor deva alcançar 2,2 bilhões/ano (PNUMA, 2015). Só o Brasil é responsável pela coleta de 259,5 mil toneladas de RSU diariamente, constituído por 51,4% de material orgânico (IBGE, 2008).

Resíduo sólido orgânico (RSO) entende-se como a fração biodegradável do RSU com um teor de umidade entre 85 e 90%, entretanto a definição de resíduos sólidos orgânicos é algo impreciso devido à variação da composição e características desse material (MATA-ALVAREZ et al. 2000). Para Silva (2009) resíduos sólidos orgânicos são a parte putrescível e não putrescível dos resíduos sólidos urbanos, dos resíduos sólidos rurais ou agrícolas, resíduos gerados de indústrias de alimentos e resíduos gerados de atividades agrícolas, como ração, adubos, restos de colheita, entre outros e de determinados tipos de resíduos indústrias e resíduos provenientes de estações de tratamento de água (ETAs) e esgoto doméstico (ETEs).

A preocupação com a saúde e o meio ambiente faz dos RSO uma opção valiosa na geração de energia. Esse material, ao ser depositado em aterros e/ou lixões produz gases que podem escapar para a atmosfera e poluir o ambiente. A fração orgânica passa pelo processo de bioestabilização gerando percolato com elevada concentração DQO e ácidos graxos voláteis (AGV). Em condições controladas ocorre a degradação em menor tempo do RSO e os subprodutos, o biogás e o biofertilizante, podem ser utilizados (CHARLES et al., 2009).

Uma alternativa à destinação final dos RSU, e que se mostra economicamente viável é a utilização de biodigestores anaeróbios. A finalidade dos biodigestores é criar um ambiente ideal para o desenvolvimento da cultura microbiana (bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas), responsável pela digestão anaeróbia do material orgânico, ou seja, ausência de oxigênio para que o resíduo orgânico seja degradado, tendo como resultado da fermentação anaeróbia o biofertilizante, que apresenta baixa toxicidade, odor agradável, quando comparado aos resíduos em sua condição inicial, e o biogás (COMASTRI FILHO, 1981, FARRET, 1999, CATAPAN e CATAPAN, 2009). Entretanto, os biodigestores anaeróbios são sistemas complexos e um dos grandes problemas da digestão anaeróbia é a acidificação do meio causado pelo excesso de produção de ácidos orgânicos voláteis. O acúmulo deste pode causar desequilíbrio do sistema, redução do pH e paralisação das reações metabólicas em especial das bactérias metanogênicas, que são mais sensíveis ao pH que as bactérias produtoras de ácidos

O valor do potencial hidrogeniônico- pH é um parâmetro importante para o desenvolvimento microbiano. Cada microrganismo apresenta uma faixa de pH ótimo para o seu desenvolvimento e depende também do tipo de substrato. As bactérias produtoras de metano apresentam melhores valores de crescimento em valores de pH entre 6,0 e 8,0 (CHERNICHARO, 2007), desta forma o principal objetivo do controle do pH é evitar a inibição dos microrganismos metanogênicos (HORIUCHI et al., 2002).

Appels et al. (2008) destacam que o pH do sistema é controlado pela concentração do CO<sub>2</sub> na fase gasosa e pela alcalinidade do bicarbonato (HCO<sup>3-</sup>) na fase líquida. Se por um lado a concentração de nitrogênio e alcalinidade elevadas favorecem a estabilização de pH, por outro lado, o elevado teor de nitrogênio poderá ser tóxico, principalmente para as bactérias metanogênicas (REIS, 2012). Para o processo funcionar corretamente a faixa de alcalinidade deve estar entre 1000 e 5000 mg/L (METCALF e EDDY, 2003) e assim manter a capacidade tamponante e evitar mudanças no pH (CHERNICHARO, 2007).

Os ácidos orgânicos voláteis (AOV) são substâncias intermediárias metabolizadas por bactérias fermentativas acetogênicas, os principais são o ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico, ácido valérico, ácido isocapróico e ácido capróico. O acúmulo deste pode causar desequilíbrio do sistema, redução do pH e paralisação das reações metabólicas em especial das bactérias metanogênicas. Isso significa que em um reator anaeróbio a produção de ácidos pode continuar mesmo que a produção de metano tenha sido inibida pelos baixos valores de pH (CHERNICHARO, 1997, WANG et al., 1999, KYMÄLÄINEN et al., 2011), ou seja, a manutenção do pH pode ser limitante para o sucesso da digestão anaeróbia.

Deste modo, em reatores anaeróbios, a manutenção do pH é um fator limitante e este trabalho tem como objetivo mostrar a técnica mais eficiente para o controle do pH em reatores anaeróbios acidificados.

## MATERIAL E MÉTODOS

O biodigestor piloto foi instalado no Restaurante Universitário (RU) - da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), campus Trindade, Florianópolis, Santa Catarina, onde foi realizado o tratamento anaeróbio dos RSO do RU utilizando a co-digestão com resíduos de jardinagem (RJ). O piloto utilizado no estudo conta com sistema de aquecimento e mistura, volume total e útil de 115L e 100L, respectivamente, construída em aço inoxidável, operado em condições mesofílicas de temperatura, ou seja, a 35°C e fluxo semi-contínuo. A mistura no interior do reator ocorria a cada 3 horas por 30 min com potência de 30 RPM.. O TDH utilizado foi de 30 dias e vazão de 3,3 L/d. O tempo de monitoramento do piloto foi de 180 dias.

No momento em que o pH no interior do reator atingiu níveis críticos, chegando próximo a 4, medidas para aumentar e manter o pH próximo a neutralidade foram tomadas. A primeira medida, para evitar maior acúmulo de ácidos voláteis, foi cessar a alimentação durante uma semana, ou seja, não teve entrada de afluentes tampouco a saída de efluente.

A medida seguinte foi fazer uma diluição do lodo presente dentro do reator, para isto, manteve-se a vazão diária, diminuiu-se a carga orgânica aplicada de  $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  para  $0,5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  e aumentou-se o volume de água no afluente aplicado diariamente.

Para acelerar o processo de aumento do pH, bicarbonato de sódio foi adicionado ao reator. A quantidade de bicarbonato de sódio a ser adicionado no reator foi proporcional aos resultados da titulação de 50mL do efluente do reator com o bicarbonato, totalizando 4g/L. A adição foi feita em quatro etapas (4dias), na primeira adicionou-se 70g, na segunda 230g, na terceira 50g e na quarta foi adicionado 50g de bicarbonato de sódio.

Para as análises de pH foi utilizado o método Eletrométrico (Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 20Th – APHA-AWWA-WEF - método 4500 H+ - B).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os desafios no tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos está a estabilidade do pH. Esse resíduo apresenta elevada matéria orgânica e durante as primeiras fases da DA ocorre a formação de grande quantidade de AOV. O acúmulo desses ácidos no reator age diretamente no poder tamponante do meio, o que acarreta em queda do pH. A tabela 1 apresenta os dados relativos à COV aplicada no biodigestor, o pH e as respectivas medidas de correção.

Nos primeiros 70 dias de monitoramento do piloto experimental, o pH manteve-se estável, com média de 8,27, tal estabilidade do pH se deve ao equilíbrio entre as fases da DA e ao poder tampão gerado a partir da elevada alcalinidade no meio, o valor de pH encontrado é condizente com a faixa ótima recomendado por Metcalf e Eddy, (2003).

Ao aumentar a carga orgânica para  $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  o sistema entrou em colapso, ocorrendo a queda do pH para 5. Logo, a queda do pH interfere na fase metanogênica, uma vez que, essa faixa de pH inibe as bactérias metanogênicas enquanto as bactérias produtoras de ácidos mostram-se ativas mesmo em pH abaixo de 4,5 (CHERNICHARO, 2007). Assim temos uma situação onde prossegue a produção e acúmulo de AOV e não há consumo desses ácidos pelas bactérias metanogênicas.

A primeira medida para o controle do pH no reator foi a paralisação da alimentação. Ao cessar a alimentação buscava-se diminuir a formação de AOV e acelerar o processo de consumo dos AOV pelas bactérias metanogênicas, entretanto, segundo Chernicharro (2007), em pH abaixo de 5, as bactérias metanogênicas são inibidas e a recuperação do sistema pode levar um longo tempo.

No 106º dia iniciou-se a lavagem do sistema. Tal medida visava adicionar água, e diminuir a carga aplicada, para diluir a concentração do AOV no interior do biodigestor. Entretanto tal medida não foi suficiente para elevar o valor do pH.

A medida final foi à adição de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Na Tabela 1 é possível observar os valores de adição de  $\text{NaHCO}_3$  e os respectivos pHs. Após a primeira adição o pH manteve-se com valor abaixo de 5. Na segunda etapa foram adicionados 230g  $\text{NaHCO}_3$ , com aumento de pH em 0,2. Na terceira etapa, após adição de 50g, o pH passou de 5,1 para 6,2. A quarta fase, com adição de pH de 50g de  $\text{NaHCO}_3$ , o valor de pH foi de 6,2 para 6,9. O aumento do pH ocorreu devido ao poder tampão do  $\text{NaHCO}_3$  sobre os AOV do reator, visto que, este é um produto final da metanogênese (LOZADA, 2009) não volatiliza e o sistema tende a manter-se em equilíbrio, com valores de pH próximos a 7.

As medidas de correção são semelhantes ao estudo desenvolvido por Duarte (2014), ao observar queda gradativa do pH nos primeiros 15 dias de tratamento anaeróbio de RSU chegando a valores de pH 4 e zero de alcalinidade, foi necessário adicionar  $\text{NaHCO}_3$  na tentativa de estabilizar o meio. Ueno et al. (2013) tratando vinhaça *in natura*, adicionou hidróxido de sódio no ajuste do pH em 6,5 e Ramirez (2002) acrescentou bicarbonato de sódio em reatores UASB tratando dejetos suínos e observou melhor eficiência na remoção de carbono, de modo a reduzir a relação AVT/alcalinidade a valores próximos a 0,30.

Em 2014, Schulz realizou um estudo com digestão anaeróbia em batelada tratando resíduos orgânicos e um dos problemas enfrentados foi a queda do pH e conseqüente diminuição na produção de biogás. Com a finalidade de manter o pH próximo a neutralidade foi adicionado hidróxido de sódio.

## CONCLUSÃO

A paralisação da alimentação e a lavagem do sistema não tiveram efeitos no controle do pH do reator. A adição de bicarbonato de cálcio foi a medida mais eficiente na correção do pH, passando de pH 4,5 para 6,9 após a adição de 400g.

## REFERÊNCIAS

- APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J. E DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, N. 34; P.755–781. 2008.
- CATAPAN, D. e CATAPAN, E. **Aspectos técnicos e operacionais sobre a geração de energia elétrica a partir de dejetos suínos**. Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais Geração de Energia a partir de Resíduos. 2009.
- CHARLES, W.; WALKER, L.; CORD-RUWISCH, R. Effect of pre-aeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. **Bioresour. Technol.** 100, 2329–2335. 2009.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- COMASTRI FILHO, J.A. **Biogás: independência energética do Pantanal Mato-Grossense**. Corumbá: Embrapa, 1981.
- DUARTE, K.L.S. Interferências das condições ambientais e operacionais nas concentrações de biogás em biorreatores de bancada com resíduos sólidos. **Dissertação** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, PB, 2014.
- FARRET, F.A. **Aproveitamento de pequenas fontes de energia elétrica**. Santa Maria: UFSM, 1999.
- HORIUCHI, J.I.; SHIMIZU, T.; TADA, K.; KANNO, T.; KOBAYASHI, M. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. **Bioresour Technology**. 82(3):209-13. May, 2002.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento básico, 2008**. Disponível em <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB\\_2008.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf)>. Acesso em: 05 de maio de 2014.
- MATA-ALVARES, J.; MACÉ, S.; LIBRES, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresour. Technol.** 74. pp. 3–16. 2000.
- PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA), 2015. Disponível em: <<http://www.pnuma.org.br/publicacoes.php>>. Acesso em 27 de abril de 2015.
- SILVA, C.A.B.V. Limpeza e Purificação de Biogás. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal, 2009.
- SCHULZ, F. Biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos São Leopoldo, **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil) -- Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2015.

UENO, C.R.J.; FRARE, L.M.; GIMENES, M.L. E ZANIN, G.M. Influência da adição fracionada de vinhaça na produção de biogás. **Revista brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 11, n. 1, p. 115-118. 2013.

**Tabela 1.** Medidas de correção do pH.

Dias	COV kgSTV·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	pH	Medida adotada
92	4	4,5	Cessamento da alimentação
106	0,5	4,7	Lavagem do sistema
120	0,5	4,9	Adição de 70g de Bicarbonato de sódio
121	0,5	5,1	Adição de 230g de Bicarbonato de sódio
122	0,5	6,2	Adição de 50g de Bicarbonato de sódio
127	0,5	6,9	Adição de 150g de Bicarbonato de sódio
139	1	7,2	Retomada da alimentação com resíduo orgânico.



## USO DA GLICERINA BRUTA COMO UM ADITIVO NA ENSILAGEM DO CAPIM PIATÃ: ALTERAÇÕES NAS POPULAÇÕES MICROBIANAS

Orrico Junior, M. A. P.<sup>1\*</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>; Lucas Junior, J.<sup>3</sup>; Orrico, A. C. A.<sup>1</sup>; Alves, G. P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados, MS - Brasil

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, SP - Brasil

<sup>3</sup>Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Jaboticabal, SP – Brasil, marcojunior@ufgd.edu.br

**RESUMO:** Objetivou-se com esta pesquisa, verificar se a inclusão de glicerol possibilita alterações nas populações microbianas durante a ensilagem do capim Piatã, e em caso afirmativo saber qual a melhor dose para favorecer o processo. O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado com análise do efeito de quatro doses de glicerol (0, 2, 4 e 6% matéria seca ensilada) por meio de modelos ajustados. Foram determinadas as populações de bactérias mesofílicas anaeróbias facultativas e ácido lácticas, e ainda, as populações de leveduras e fungos filamentosos. O glicerol influenciou positivamente no crescimento das bactérias, alcançando 7,58 Log UFC g<sup>-1</sup> silagem de ácido lácticas e 7,77 Log UFC g<sup>-1</sup> de mesofílicas com a adição da 6% de glicerol. O aumento destas bactérias benéficas à fermentação demonstra a efetividade da glicerina em melhorar o processo. Foi observado comportamento quadrático das populações de leveduras e fungos filamentosos em relação às doses de glicerol, com a dose de 3% de glicerol proporcionando o máximo de leveduras, e a dose de 2% causando a maior incidência de fungos filamentosos, porém com a dose de 6% houve queda acentuada de ambas as populações, resultando em 1,27 e 0,00 Log UFC g<sup>-1</sup> de leveduras e fungos filamentosos, respectivamente. Estes valores de leveduras e fungos filamentosos são considerados baixos e comuns em silagens de boa qualidade. O processo de ensilagem de *Urochloa Brizantha* cv Piatã suportou e foi beneficiado pela inclusão do glicerol, com a dose de 6% de glicerol proporcionando melhor adequação do meio para as populações dos micro-organismos avaliados.

**Palavras-chave:** biodiesel, conservação de forragem, silagem.

## USE OF CRUDE GLYCERIN AS AN ADDITIVE IN PIATÃ GRASS SILAGE: CHANGES IN MICROBIAL POPULATIONS

**ABSTRACT:** The objective this research was to verify if the inclusion of glycerol allows changes in the microbial populations during silage of Piatã grass, and if so, to know the best dose to favor the process. The study used a completely randomized design that tested the effect of four doses of glycerol (0, 2, 4, and 6% silaged dry matter ) using adjusted models. The populations of facultative anaerobic mesophilic bacteria, lactic acid bacteria, yeasts, and filamentous fungi were determined. Glycerol positively impacted bacteria growth, reaching 7.58 log CFU. g<sup>-1</sup> silage of lactic acid bacteria and 7.77 log CFU. g<sup>-1</sup> mesophilic bacteria with the addition of 6% glycerol. The increase in these bacteria beneficial to fermentation shows the effectiveness of glycerin in improving the process. A quadratic behavior was observed in the yeast and fungi populations in relation to the glycerol doses, with the dose of 2.56% glycerol leading to the maximum number of yeasts and the dose of 2.31% causing the highest incidence of fungi. However, the dose of 6% led to a marked drop in both populations, resulting in 1.27 and 0 log CFU. g<sup>-1</sup> yeasts and fungi, respectively. Those values of yeasts and fungi are considered low and common in quality silages. The ensiling process of *Urochloa brizantha* cv BRS Piatã supported and benefited from the addition of glycerol waste, with the dose of 6% glycerol leading to the better adequacy of the medium to the microorganism populations assessed.

**Keywords:** biodiesel, forage conservation, silage.

### INTRODUÇÃO

O processo de ensilagem de gramíneas forrageiras é utilizado para garantir o fornecimento de alimento em períodos de pouca oferta a campo, conservando grande parte

do seu valor nutritivo, e permitindo armazenamento por períodos longos (COAN et al., 2007). A ensilagem do excedente de capim *Urochloa brizantha* cv. Piatã mostra-se como alternativa para produtores, pois esta gramínea vem sendo utilizada em decorrência de bons resultados apresentados.

O uso de aditivos com alta concentração de energia pode melhorar o valor nutricional da silagem feita com gramíneas com maior idade de rebrota e pode equilibrar o ambiente para manutenção adequada das populações de micro-organismos. O ingrediente utilizado como aditivo nas ensilagens de capins com alta umidade deve oferecer alto teor de MS para não favorecer o crescimento de leveduras e cooperar com a redução das perdas de efluentes (SANTOS e ZANINE, 2006). De acordo com Reis et al. (2003), silagens feitas com menos de 30% de MS, podem apresentar altas quantidades de efluentes e fermentação por bactérias do gênero *Clostridium*, resultando em perdas consideráveis.

Portanto, o uso de fontes energéticas de baixo custo, como a glicerina bruta (resíduos da produção do biodiesel) pode complementar a composição química da forrageira e assim, auxiliar na conservação da mesma. Desta forma, o uso da glicerina bruta no processo de ensilagem pode ser mais uma alternativa para utilização deste resíduo, já que em 2014 chegou-se a marca de 311,8 mil m<sup>3</sup> de glicerina bruta (ANP 2015) e para 2024 é estimado um excedente de 2,4 bilhões de litros de capacidade (BRASIL, 2015). Além da quantidade produzida este resíduo também preocupa pela alta carga orgânica que pode ser prejudicial ao meio ambiente.

Algumas pesquisas, como a de Martins et al. (2014) observaram melhorias na qualidade nutricional de silagens com aumento dos níveis de carboidratos não fibrosos (CNF) de 36% para 63% na silagem de milho utilizando 45% de glicerol e com a mesma inclusão aumentou em 15% os CNF da silagem de girassol, proporcionando assim incrementos nos valores de nutrientes digestíveis totais. No entanto, faltam pesquisas que caracterizem as populações de micro-organismos nas silagens de capins tropicais com a adição da glicerina bruta.

Nesse contexto, objetivou-se com esta pesquisa, verificar se a inclusão de glicerol possibilita alterações nas populações microbianas durante a ensilagem do capim Piatã, e em caso afirmativo saber qual a melhor dose para favorecer o processo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biomassa do Departamento de Engenharia Rural da FCAV-UNESP campus de Jaboticabal. A glicerina bruta utilizada foi adquirida de uma indústria de biodiesel localizada na região e em sua composição possuía: 4% de umidade, 60% de glicerol, 3% de metanol, 12% de extrato etéreo e 6% de cinzas.

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com 4 doses de glicerol (0, 2, 4, 6% da MS ensilada), com três repetições por tratamento (mini silos). As doses de glicerol foram calculadas de acordo com o teor de glicerol (60%) presente na glicerina bruta utilizada. A forrageira utilizada foi o *Urochloa brizantha* cv. Piatã cultivado em uma área de 0,2 ha. O corte foi feito manualmente a uma altura de 10 cm do solo após a planta atingir os 60 dias de idade e, posteriormente triturada para obter um tamanho de partícula mais uniforme (média de 19 mm). O capim mais a dose de glicerol de cada tratamento foram misturados sobre uma lona plástica e posteriormente colocada nos silos experimentais

A compactação do material foi realizada manualmente com auxílio de bastões de madeira. Após o enchimento os silos foram vedados com lona plástica e fita adesiva, pesados e armazenados no laboratório. Os silos permaneceram por 80 dias vedados e após este período foram abertos para realização das análises.

As análises microbiológicas foram realizadas logo após a abertura dos silos. Uma amostra de 25 gramas de cada silo foi coletada e colocada em erlenmeyers contendo 250 mL de água peptonada estéril (1% de peptona) e agitada durante 10 minutos. A partir do extrato obtido, foram preparadas diluições decimais de 10<sup>-1</sup> a 10<sup>-7</sup> para avaliação das populações de micro-organismos. O número de bactérias mesofílicas anaeróbias facultativas foi determinado em placa contendo Agar Nutriente e incubado a 35°C. As bactérias ácido lácticas foram numeradas em placas contendo o meio de cultivo MRS (Difco) e incubadas em jarras de anaerobiose a 35°C. O meio de cultura DG18 (Dichloran glycerol) foi utilizado para a contagem de fungos filamentosos e o meio YEPD acrescido de 0,4% de

nistatina (para evitar o crescimento para contagem de fungos filamentosos e 48 horas) para contagem de leveduras (Bravo-Martins et al. 2006).

Os resultados foram submetidos à análise de variância, considerando como fontes de variação a dose de glicerol. Contrastes ortogonais foram utilizados para avaliar os efeitos de ordem linear, quadrático e cúbico. As análises foram feitas utilizando o software "R" 2014.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A contribuição das doses de glicerol para a formação da população microbiológica pode ser verificada na Tabela 1. Foram encontradas populações de bactérias ácido lácticas e mesofílicas anaeróbias facultativas de 7,22 e 6,92 Log UFC g<sup>-1</sup> silagem sem a adição de glicerol e 7,58 e 7,77 Log UFC g<sup>-1</sup> silagem com a adição da 6% de glicerol, respectivamente. O aumento destas bactérias demonstra a efetividade da glicerina em melhorar o processo, já que em outros estudos sobre a dinâmica da população de bactérias, como as ácido lácticas avaliadas por Coan et al. (2007) na ensilagem do capim Marandu com adição de polpa cítrica, não obtiveram diferenças no número de bactérias no produto final com as doses de 0, 5 e 10% de polpa cítrica em relação ao capim Marandu e obtiveram média de 6,0 Log UFC g<sup>-1</sup> silagem, valor inferior aos deste trabalho.

Por conseguinte, Silva et al. (2014) considerou que a maior produção de ácido láctico pode levar a menores perdas de MS em silagens, considerando-se que a fermentação láctica resulta em mínimas perdas, ao passo que as fermentações acética e butírica estão associadas a fermentações secundárias e perdas de MS na forma de gases.

O aumento das leveduras com a glicerina não era desejado e não favorece a ensilagem, pois em condição de anaerobiose elas desempenham um papel importante na deterioração da silagem, já que convertem açúcares em etanol, CO<sub>2</sub> e água, gerando consequentemente silagens com baixos teores de ácidos láctico e acético. De acordo com Bravo-Martins et al. (2006), além de prejudicar em anaerobiose, quando a ensilagem é feita de maneira inadequada ou após sua abertura, as leveduras agem com a presença de oxigênio, utilizando os açúcares residuais, ácido láctico e proteína, o que acarreta em aquecimento e perda no valor nutritivo das silagens.

Da mesma forma, não são desejados fungos filamentosos em grandes quantidades, pois em anaerobiose também quebram o açúcar e o ácido láctico pela via normal da respiração, hidrolisando e metabolizando, ainda, a celulose e outros componentes da parede celular. Apesar dos aspectos negativos, a quantidade de fungos filamentosos e leveduras identificada não traz preocupações maiores no que se refere a qualidade nutricional e sanitária das silagens. Foi observado comportamento quadrático das populações de leveduras e fungos filamentosos em relação às doses de glicerol, com a dose de 3% de glicerol proporcionando o máximo de leveduras, e a dose de 2% causando a maior incidência de fungos filamentosos, porém com a dose de 6% houve queda acentuada de ambas as populações, resultando em 1,27 e 0,00 Log UFC g<sup>-1</sup> silagem de leveduras e fungos filamentosos, respectivamente, o que segundo Guim et al. (2002) são valores baixos e comuns em silagens de boa qualidade.

## CONCLUSÃO

A adição de glicerol auxiliou na fermentação do capim Piatã, proporcionando melhorias nas populações bacterianas benéficas e diminuição as populações indesejáveis (leveduras e fungos filamentosos). A dose de 6% de glicerol apresentou os melhores resultados, demonstrando que o processo de ensilagem suporta quantidades superiores deste resíduo gerado pelas usinas de biodiesel. Assim, a utilização de glicerina bruta na ensilagem desponta como alternativa promissora para assimilação deste resíduo.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundect, Capes e CNPq por financiarem execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2015. Documento online. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 26 de dezembro de 2016.

- BRASIL. Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética. Plano Decenal de Expansão de Energia 2024 / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE. 2015.
- BRAVO-MARTINS, C. E. C. et al. Chemical and microbiological evaluation of ensiled sugarcane with different additives. *Brazilian Journal of Microbiology*, v.37, p.499-504, 2006.
- COAN, R. M.; REIS, R. A.; GARCIA, G. R. et al. Dinâmica fermentativa e microbiológica de silagens dos capins tanzânia e marandu acrescidas de polpa cítrica peletizada. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.36, p.1502-1511, 2007.
- GUIM, A. et al. Estabilidade aeróbica de silagens de capim-elefante (*Pennisetum purpureum*, schum) emurcheado e tratado com inoculante microbiano. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.31, p. 2176-2185, 2002.
- MARTINS, A.S. et al. Glycerol inclusion levels in corn and sunflower silages. *Ciência Agrotecnologia*, v.38, p.497-505, 2014.
- REIS, R. A., et al. Volumosos na produção de ruminantes: valor alimentícios de forragens. 1.ed, Jaboticabal: Editora Funep, 2003, 264p.
- SANTOS, E. M.; ZANINE, A. M. Silagem de Gramíneas Tropicais. *Colloquium Agrariae, Presidente Prudente*, v. 2, p. 32-45, 2006.
- SILVA, E. T. P. et al. Nutritional and fermentation parameters of Xaraés grass silage produced with bacterial additive. *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, Maringá, v. 36, n. 3, p. 265-269, jul.-set., 2014.

**Tabela 1.** População microbiana (Log UFC g<sup>-1</sup> de silagem) na silagem de *Urochloa brizantha* cv. Piatã obtida com a inclusão de glicerol ao processo.

Parâmetros	Dose de glicerol (%)				Desvio Padrão	P valor		
	0	2	4	6		Linear	Quadrática	Cúbica
Bactérias mesofílicas anaeróbicas facultativas	6,92	7,22	7,50	7,77	0,36	< 0,001	0,805	0,968
Bactérias ácido lácticas	7,22	7,40	7,52	7,58	0,19	< 0,001	0,231	0,992
Leveduras	0,83	3,94	2,68	1,27	1,72	0,973	< 0,001	0,030
Fungos filamentosos	0,77	1,51	0,92	0,00	1,09	0,058	0,016	0,500

## CONTROLE TÉRMICO PARA INATIVAÇÃO DE PATÓGENOS ENTÉRICOS EM FÓSFORO RECICLADO DE DEJETO SUÍNO

Reimers, M. A.<sup>1\*</sup>; Triques, R. T.<sup>2</sup>; Kossian, I. M.<sup>3</sup>; Viancelli, A.<sup>4</sup>; Kunz, A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Ciências Biológicas - Universidade do Contestado, Concórdia, SC - Brasil. Bolsista FUMDES, \*maikon.andreh@gmail.com

<sup>2</sup>Bióloga – Complexo de Laboratório de Ciência e Tecnologia - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil

<sup>3</sup>Engenheiro Ambiental e Sanitarista - Universidade do Contestado, Concórdia, SC - Brasil

<sup>4</sup>Professora e pesquisadora - Complexo de Desenvolvimento Científico - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brasil

<sup>5</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil

**RESUMO:** A remoção do fósforo presente no dejetos suíno se faz necessária devido ao alto potencial poluidor e agravos ambientais desencadeados por este composto. O fósforo removido pode ser utilizado como biofertilizante ou aditivo alimentar em ração animal. Porém, é necessário conhecer os riscos biológicos relacionados a presença de patógenos. Diante disso, o presente estudo teve por objetivo avaliar a sobrevivência de patógenos entéricos modelo *Salmonella enterica* sorovar typhimurium (*S. Typhimurium*) e *Escherichia coli* (*E.coli*) em fósforo reciclado de dejetos suíno, em diferentes temperaturas de estocagem: 70°C, 37°C, 28°C e 10°C. Para isso foram montados reatores contendo 1L de fósforo reciclado, artificialmente contaminado com patógenos modelos e acomodados nas respectivas temperaturas. Amostras foram coletadas periodicamente até a inativação total dos patógenos. Os resultados mostraram que quando o fósforo foi submetido a temperatura de 70°C, tanto *E. coli* quanto *S. typhimurium* foram eliminadas (5 log<sub>10</sub>) em 24 horas. Para inativar a mesma quantidade de *E. coli* a 37°C e 28°C foram necessários 6 e 8 dias, respectivamente, e para *S. Typhimurium* tanto a 37°C quanto a 28°C foram necessários 28 dias. Quando estocadas a 10°C, ambas tiveram maior estabilidade, sendo necessário para *E.coli* 41 dias para inativação de 5 log<sub>10</sub>, e 36 dias para *S. Typhimurium*. Sendo assim, há indicação de que a variação de temperatura interfere na sobrevivência de bactérias entéricas presentes em fósforo reciclado de dejetos suíno, sugerindo assim, o processo de pasteurização (70°C) para uma rápida eliminação destes patógenos.

**Palavras-chave:** *Salmonella Typhimurium*, *Escherichia coli*, biofertilizantes.

## THERMAL CONTROL FOR INACTIVATION OF ENTERIC PATHOGENS IN RECYCLED PHOSPHORUS OF SWINE WASTE

**ABSTRACT:** Removal of phosphorus present in swine waste is necessary due to the high polluting potential and environmental damages caused by this compound. Phosphorus removed has been widely used as a biofertilizer or feed additive in animal feed. However, it is necessary to know the biological risks of possible pathogen contamination. The objective of this study was to evaluate the survival of enteric pathogen models (*Salmonella enterica* sorovar typhimurium and *Escherichia coli*) in recycled phosphorus of swine waste at different storage temperatures 10°C (winter) 28°C (mild summer), 37°C (intense summer) and 70°C (pasteurization). Reactors containing 1L of phosphorus were artificially contaminated by pathogens models suspension and accommodated in the respective temperatures in the water bath. Samples were collected first daily and later weekly until their total inactivation. Results regarding the behavior of *E.coli* and *S. Typhimurium* showed that both at 70°C required 24 hours for 5 log<sub>10</sub> elimination, in order to inactivate the same amount of *E. coli* at 37°C and 28°C, were necessary 6 and 8 days, respectively. For *S. Typhimurium* at 37°C and 28°C, 28 days were required for inactivation of 5 log<sub>10</sub> and when stored at 10°C, both bacteria had a greater stability, being necessary for *E. coli* 41 days for inactivation of 5 log<sub>10</sub> and 36 days for *S. Typhimurium*. It is suggested that the temperature variation interferes with the stability of the bacteria present in recycled phosphorus of swine waste, thus suggesting the process of pasteurization (70°C) for a rapid elimination of these enteric bacteria.

**Keywords:** *Salmonella Typhimurium*, *Escherichia coli*, biofertilizers.

## INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial gerou forte pressão sobre os setores industrial e agropecuário, forçando-os a produzirem cada vez mais para atender à crescente demanda (Steinmetz et al., 2009). A proteína animal destaca-se como uma das mais consumidas em todo o mundo, e a atividade suinícola no Brasil tem evoluído sensivelmente nas últimas décadas (Kunz et al., 2012). No entanto, a suinocultura é reconhecidamente uma atividade de expressivo potencial poluidor, por produzir resíduos com altas cargas de nutrientes (fósforo e nitrogênio), matéria orgânica, sedimentos e patógenos (Kunz et al., 2005; Kunz et al., 2012; Fongaro et al., 2016).

A remoção do fósforo presente em dejetos de suíno faz-se necessária em virtude dos agravos ambientais desencadeados por este composto (Fernandes et al., 2012; Viancelli et al., 2015). O fósforo reciclado de dejetos de suíno apresenta potencial de reuso tanto como fertilizante, quanto aditivo alimentar em ração animal (Fernandes et al., 2012). No entanto, é necessário conhecer os riscos biológicos decorrentes da contaminação do fósforo por patógenos (Viancelli et al., 2015). Diante disso, o presente estudo teve por objetivo avaliar a sobrevivência de patógenos entéricos modelo (*Salmonella enterica* sorovar Typhimurium e *Escherichia coli*) em fósforo reciclado de dejetos de suíno, em diferentes temperaturas de estocagem típicas da região sul do Brasil, por ser uma região de destacada produtividade suinícola: 37°C (verão intenso), 28°C (verão ameno), 10°C (inverno); e em temperatura alternativa para tratamento: 70°C (pasteurização).

## MATERIAL E MÉTODOS

O fósforo utilizado no presente estudo foi coletado na etapa final de tratamento de dejetos de suíno realizado em uma Estação de Tratamento de Dejetos de Suíno (Kunz et al., 2006). Para os experimentos de sobrevivência foram montados reatores contendo 1L de fósforo, os quais foram alocados e mantidos em diferentes temperatura de estocagem típicas da região sul do Brasil: 37°C (verão intenso), 28°C (verão ameno), 10°C (inverno); e em temperatura alternativa para tratamento: 70°C (pasteurização). O acompanhamento do pH de cada reator foi realizado através de fita indicadora de pH (MACHEREY - NAGEL). A cada reator foram adicionadas suspensões bacterianas contendo *E. coli* e *S. Typhimurium* nas concentrações equivalentes a turvação 0.5 da escala de MacFarland (Remel®). Amostras foram coletadas no tempo zero (T0), diariamente até o nono dia, e na sequência foram amostradas semanalmente até a eliminação total das bactérias. Para quantificação de *E. coli*, as amostras foram submetidas a diluição seriada na base 10, e então semeadas por profundidade em Agar Chromocult® (Finney et al., 2003), com incubação a 37°C por 24h onde, posteriormente foi realizada a contagem de colônias típicas conforme orientação do fabricante. Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colônias (UFC). Para quantificação de *S. Typhimurium* as amostras foram submetidas a diluição seriada na base 10, e então seguiu-se metodologia do número mais provável - NMP (Andrews et al., 2011).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes ao comportamento de *E. coli* (Figura 1), mostraram que quando o fósforo reciclado de dejetos foi exposto a 70°C, foram necessárias 24 h para eliminação de 5 log<sub>10</sub>. Por outro lado, para inativar a mesma quantidade de *E. coli* à 37°C e 28 °C foram necessários 6 e 8 dias, respectivamente. Em temperatura típica do inverno da região sul do Brasil (10°C), *E. coli* teve uma estabilidade maior, sendo necessários 13 dias para inativação de 99,9% (3 log<sub>10</sub>) e 41 dias para inativação de 5 log<sub>10</sub>.

Para as bactérias *S. Typhimurium* (Figura 2), quando expostas a 70°C foram inativados 5 log<sub>10</sub> em 24 h. Já a 37°C foram necessários 8 dias para inativação de 99,9% (3 log<sub>10</sub>) e 28 dias para inativação de 5 log<sub>10</sub>. Quando exposta a 28 °C foram necessários 15 dias para inativação de 99,9% e 28 dias para inativação total. Em temperatura de inverno

(10 °C) a estabilidade foi maior, sendo necessários 34 dias para inativação de 99,9% (3 log<sub>10</sub>) e 36 dias para inativação de 5 log<sub>10</sub>.

Durante o período de inativação das bactérias, o pH manteve-se em 8.0. Este valor de pH pode ser um fator favorável à maior estabilidade dos patógenos (Nyberg et al., 2011).

Elevadas cargas de dejetos suíno depositadas no solo, ou o uso de fósforo reciclado para fins de cultivo, sem o manejo adequado para remoção de patógenos, pode causar danos à saúde pública e sanidade animal, especialmente em regiões de intensa atividade agrícola. Estudo recentes conduzidos na região Oeste do Estado de Santa Catarina, revelaram a contaminação da água superficiais por fezes e bactérias resistentes a antibióticos (Fornari et al., 2016), além da sobrevivência de patógenos por longos períodos no solo e também com potencial de percolação (Dias, 2016), ressaltando a importância do monitoramento de diferentes bioindicadores em dejetos suíno antes da disposição deste no solo.

Os resultados obtidos no presente estudo mostram que a variação de temperatura interfere na estabilidade das bactérias presentes em fósforo reciclado de dejetos de suíno. Essas temperaturas devem ser consideradas quando da estocagem do fósforo, uma vez que em regiões como o sul do Brasil as oscilações são frequentes e de grande amplitude ao longo do ano.

### CONCLUSÃO

- ✓ Para a rápida eliminação de bactérias entéricas presentes em fósforo reciclado de dejetos de suíno, sugere-se o processo de pasteurização (70°C) por no mínimo 24 horas.
- ✓ Em temperaturas típicas de verão (28 a 37 °C) sugere-se a estocagem por no mínimo 15 dias para eliminação de 99,9% das bactérias entéricas.
- ✓ Durante o inverno (10°C) sugere-se a estocagem por períodos mínimos de 34 dias para inativação de 99,9% das bactérias entéricas.
- ✓ O tempo de estocagem dependerá da finalidade de uso do fósforo, pois algumas atividades não necessitam de eliminação total de patógenos.

### AGRADECIMENTOS

Este projeto teve o apoio, por meio de concessão de bolsa de estudo, do programa de bolsas do Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior (FUMDES).

### REFERÊNCIAS

- ANDREWS, W. H., et al. (2011). Salmonella. In: Food and drug administration—bacteriological analytical manual. 9. ed. Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL, 2011. P. 5.01–5.020.
- DIAS, JESSICA ROSA. Comportamento de patógenos entéricos em solo fertilizado com dejetos suínos. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade do Contestado – UnC. Concórdia, SC. 2016.
- FERNANDES, G.W., KUNZ, A., STEINMETZ, R.L.R., SZOGI, A., VANOTTI, M., FLORES, E.M.M., DRESSLER, V.L., (2012). Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. Environmental Technology, 33, 1677–1683.
- FINNEY, M., SMULLEN, J., FOSTER, H. A., BROKX, S., AND STOREY, D. M. (2003). Evaluation of Chromocult coliform agar for the detection and enumeration of Enterobacteriaceae from faecal samples from healthy subjects. Journal of microbiological methods, 54(3), 353-358.

FONGARO, G.; KUNZ, A.; MAGRI, M.E.; SCHISSI, C.D.; VIANCELLI, A.; PHILIPPI, L.S.; BARARDI, C.R.M. (2016). Settling and survival profile of enteric pathogens in the swine effluent for water reuse purpose. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* (Print).

FORNARI, B. F.; NICODEN, L. F.; ROSSI, P.; VIANCELLI, A.; FONGARO, G. Efeito dos antimicrobianos e comportamento de *Escherichia coli* isolada em água superficial na área rural de Jaborá, SC. In: X Jornada de Iniciação Científica - Embrapa / UnC, 2016, Concórdia. Anais da X JINC, 2016.

KUNZ, A., HIGARASHI, M. M., & DE OLIVEIRA, P. A. (2005). Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, 22(3), 651-665.

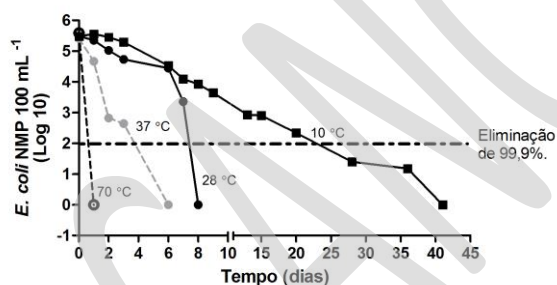
KUNZ, A.; SCHIERHOLD NETO, G.F.; MENOZZO, G.F.; BORTOLI, M.; RAMME, M.; COSTA, R., (2006). Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS) como alternativa para redução do impacto ambiental da suinocultura. Comunicado técnico (CNPISA) 452, 1–6.

KUNZ, A., STEINMETZ, R. L. R., DAMASCENO, S., COLDEBELA, A. (2012) Nitrogen removal from swine wastewater by combining treated effluent with raw manure. *Scientia Agrícola*, 69, 352–356.

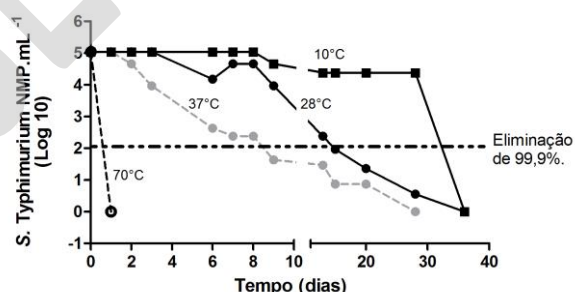
NYBERG, K. A., VINNERÅS, B., LEWERIN, S. S., KJELLBERG, E., & ALBIHN, A. (2011). Treatment with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  for inactivation of *Salmonella* Typhimurium and *Enterococcus faecalis* in soil contaminated with infected horse manure. *Journal of Applied Microbiology*, v. 110, p. 1515-1523.

STEINMETZ, R. L. R., KUNZ, A., DRESSLER, V. L., DE MORAES FLORES, É. M.; FIGUEIREDO MARTINS, A. (2009). Study of metal distribution in raw and screened swine manure. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(3), 239-244.

VIANCELLI A., KUNZ A., FONGARO G., KICH J.D., BARARDI, C.R.M., SUZIN L. (2015) Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. *Water, Air and Soil Pollution*.



**Figura 1.** Perfil de inativação de *E. coli* em fósforo reciclado de dejetos suínos após exposição a diferentes temperaturas.



**Figura 2.** Perfil de inativação de *S. Typhimurium* em fósforo reciclado de dejetos suínos após exposição a diferentes temperaturas.



## ENSAIOS PRELIMINARES VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA EM UM REATOR UASB

Landgraf, A. C. M.<sup>1</sup>; Tomoto, A. L. S<sup>1</sup>; Silva, L. E. F. da<sup>1</sup>; Arantes, E. J.<sup>2</sup>; Castro, T. M. de<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Alunos do curso de Engenharia Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR - Brasil  
analandgraf@ymail.com; arutomoto@hotmail.com; lucas.2013@alunos.utfpr.edu.br

<sup>2</sup>Departamento Acadêmico de Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR - Brasil  
eudesarantes@utfpr.edu.br; thiagocastro@utfpr.edu.br

**RESUMO:** Este trabalho teve como objetivo analisar a eficiência do tratamento de água residuária de suinocultura (ARS) em um reator UASB, realizando sua caracterização antes e após o tratamento no reator por meio de análises físico-químicas. O reator foi operado com dois tempos de detenção hidráulica (TDH), sendo eles de 16 e 20 horas. Para monitorar a eficiência do reator no tratamento da ARS utilizaram-se alguns parâmetros físico-químicos. Com relação aos resultados obtidos, verificou-se que o pH em ambos os tratamentos se encontravam na faixa ideal entre 6,0 e 8,0. Para o reator operando com o TDH de 16h foram observados valores de alcalinidade de 1.908,0 mg L<sup>-1</sup> e 5.220,0 mg L<sup>-1</sup>, para o efluente e afluente, respectivamente, já para o TDH de 20h, os valores foram de 347,33 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> para o afluente e de 315,67 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> para o efluente. Os ácidos voláteis indicaram que o sistema não estava operando em condições ótimas no ensaio com TDH de 16h, porém, para o TDH de 20h, os resultados indicaram boas condições de operação do sistema. Houve baixa remoção de sólidos para o tratamento realizado com TDH de 16h. Apesar dos resultados não terem sido totalmente satisfatórios, principalmente por problemas nos ensaios, como a manutenção da vazão e a qualidade do lodo, o reator UASB possui um alto potencial no tratamento da ARS, havendo assim a necessidade da realização de mais ensaios com condições mais adequadas com relação a partida, controle de temperatura, vazão, etc. para a obtenção de melhores resultados.

**Palavras-chave:** Análises físico-químicas, dejetos suínos, tempo de detenção hidráulica.

## PRELIMINARY TESTS FOR THE TREATMENT OF SUINOCULTURE RESIDUE WATER IN A UASB REACTOR

**ABSTRACT:** The objective of this work was to analyze the efficiency of swine wastewater (SW) treatment in a UASB reactor, performing its characterization before and after the treatment in the reactor by means of physical-chemical analyzes. The reactor was operated with two hydraulic retention times (HRT), being 16 and 20 hours. In order to monitor the efficiency of the reactor in the treatment of SW, some physico-chemical parameters were used. Regarding the results obtained, it was verified that the pH in both treatments was in the ideal range between 6,0 and 8,0. For the reactor operating with 16h HRT, alkalinity values of 1.908,0 mg L<sup>-1</sup> and 5.220,0 mg L<sup>-1</sup> were observed for effluent and effluent, respectively, for the HRT of 20h, values were 347,33 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> for the effluent and 315,67 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> for the effluent. The volatile acids indicated that the system was not operating under optimum conditions in the 16h HRT test, but for the 20h HRT the results indicated good system operating conditions. There was low solids removal for the treatment performed with 16h HRT. Although the results were not completely satisfactory, mainly due to problems in the tests, such as the maintenance of the flow rate and the quality of the sludge, the UASB reactor has a high potential in the treatment of SW, thus requiring more tests with more suitable for starting, temperature control, flow, etc. to obtain better results.

**Keywords:** Physical-chemical analyzes, swine manure, hydraulic retention time.

## INTRODUÇÃO

A suinocultura representa uma das cadeias produtivas que mais se desenvolveu no cenário da economia nacional, possuindo um lugar expressivo no agronegócio, o que pode estar atrelado ao grande número de criadores envolvidos e também ao volume de empregos que são gerados direta e indiretamente (SOUZA, 2010). Entretanto, esta atividade econômica é considerada altamente poluidora, devido aos dejetos líquidos que são geradores no regime de confinamento dos suínos.

Esse tipo de água residuária gerada é composta por matéria orgânica, agentes patogênicos, metais pesados, nutrientes (como o nitrogênio e o fósforo), sólidos em suspensão e dissolvidos e sais diversos, o que justifica seu alto poder poluidor. Por este motivo, o manejo e o tratamento correto dos dejetos suínos devem ser realizados durante o processo produtivo, o que exige a escolha de tecnologia e o nível de tratamento necessário (GONÇALVES, 2012).

Uma opção para o tratamento da água residuária de suinocultura (ARS) são os reatores anaeróbios de fluxo ascendente, que realizam o tratamento biológico dos dejetos líquidos por meio de biomassa dispersa, no qual os compostos orgânicos são biodegradados e digeridos por transformação anaeróbia (RODRIGUES, 2008). O reator UASB (Upflow anaerobic sludge blanket - Reator Anaeróbio de Manta de Lodo) possui fácil operação e geralmente boa eficiência, sendo composto por uma coluna de digestão anaeróbia dividida em leito de lodo, zona de sedimentação e separador de fases.

Tendo em vista o que foi disposto, o objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência do tratamento da água residuária de suinocultura em um reator UASB, caracterizando a ARS antes e após o tratamento no reator por meio de análises físico-químicas.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Engenharia Ambiental (NUPEA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Campo Mourão. O lodo e o efluente utilizados no trabalho foram coletados em uma propriedade rural que realiza a atividade de suinocultura, localizada no município de Mamborê-PR.

O reator UASB utilizado é constituído de uma coluna cilíndrica de *plexiglass*, com volume útil de 21 L e volume total de 22 L, diâmetro interno de 0,15 m e altura de 1,22 m. Por meio de uma bomba da marca DOSAQ, o efluente foi conduzido ao reator para o tratamento.

As amostras de ARS e lodo foram coletadas em dias diferentes para cada um dos ensaios. Para o ensaio com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 16 horas a partida do reator foi realizada com inoculação de 9,8 L de lodo diluído em água (diluição 1/2) e o volume útil foi completado com a ARS, também diluída em água (diluição 1/2). Já para o ensaio com TDH de 20 horas, a inoculação foi realizada com 7,0 L de lodo e o volume útil completado com a ARS também diluída em água. Antes do início do ensaio de 20 horas de TDH, a bomba de alimentação foi desligada e esperou-se uma semana para aclimação da biomassa. Após a partida do reator, iniciou-se a operação, com alimentação contínua e temperatura ambiente nos dois ensaios. Foi realizada a caracterização da ARS, no qual notou-se que as duas amostras apresentaram grande parte de suas características diferentes, como pode ser observado na Tabela 1.

Para o monitoramento da eficiência do reator foram realizadas análises físico-químicas seguindo-se as metodologias propostas por "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (EATON, 1988). Os parâmetros e métodos utilizados para avaliar a eficiência do tratamento estão descritos na Tabela 2. O monitoramento para o TDH de 16h ocorreu dentro de um mês e meio, sem frequência definida, sendo que nos dias de coleta, uma amostra do afluente e efluente do reator eram coletados e posteriormente analisados em duplicatas. Já para o TDH de 20 horas, o monitoramento foi avaliado em cada etapa de operação por meio de determinação sem frequência definida de parâmetros físico-químicos das amostras, realizados em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no estudo de todos os parâmetros analisados estão dispostos na Tabela 3. Os valores de pH encontrados para ambos os tratamentos foram satisfatórios tanto para o afluente quanto para o efluente, uma vez que estão dentro da faixa ideal de 6,0 a 8,0. Esses resultados demonstram que o sistema possui boas condições de tamponamento, ou seja, demonstra a capacidade do meio de neutralizar ácidos, não necessitando de adição de substâncias para este controle, diminuindo assim o custo de operação do reator.

Para o tratamento em que o reator operou com TDH de 20h observou-se valores de alcalinidade de  $347,33 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para o afluente e de  $315,67 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para o efluente, permanecendo praticamente constante, indicando uma boa capacidade de tamponamento do meio. Já os resultados obtidos com o reator operando com um TDH de 16 horas foram de  $7.960,0 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para o afluente e de  $6.600,00 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para o efluente, em que a variação foi maior.

Quando os ácidos voláteis se encontram em equilíbrio demonstram o bom funcionamento do reator UASB. Para Rodrigues (2008), quando os ácidos voláteis estão acima de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  é um indicativo de que o sistema não está operando em condições ótimas. Neste trabalho os valores obtidos para o tratamento com TDH de 20 hs foram de  $55,92 \text{ mg L}^{-1}$  e  $65,60 \text{ mg L}^{-1}$ , para o afluente e efluente respectivamente, enquanto que para o tratamento com TDH de 16h os valores foram de  $1.908,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5.220,0 \text{ mg L}^{-1}$ , para o efluente e afluente respectivamente. No primeiro caso os resultados obtidos encontram-se abaixo de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando boas condições de operação do sistema, ao contrário do segundo caso em que os valores estão acima de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os valores médios de DQO do efluente encontrados por Rodrigues et al. (2009) estão em uma faixa de 9.000 a 18.000  $\text{mg L}^{-1}$ . Essa alta concentração é devido a grande quantidade de sólidos na água residuária. Valores altos também foram obtidos em ambos os tratamentos, e podem ter sido influenciados pela má qualidade do lodo, já que permitiu o aumento de sólidos suspensos na ARS. As concentrações de sólidos no efluente foram elevadas e sua remoção foi baixa para o tratamento realizado com o TDH de 16h, isso ocorreu devido ao aumento da carga de matéria orgânica na saída do reator devido a flotação do lodo, interferindo no tratamento. Já para o outro tratamento, verificou-se concentrações menores de sólido e boa eficiência de remoção para sólidos totais voláteis, o que indica uma possível eficiência na produção de biogás. Com relação ao fósforo e nitrogênio, foi encontrado uma grande concentração destes dois parâmetros no efluente em estudo, para o TDH de 16h. Isso se deve ao fato de que a água residuária de suinocultura é constituída de proteína, carboidratos e lipídeos, que são substâncias ricas em fósforo e nitrogênio.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados preliminares apresentados, pode-se concluir que o tratamento da ARS no reator UASB necessita de algumas adequações e novos estudos, tais como o aumento do tempo de aclimação da biomassa, a manutenção correta da vazão, o reator atingir o estado de equilíbrio dinâmico aparente (EEDA) e o controle da temperatura. No primeiro tratamento realizado, que foi para o TDH de 20h, houve ineficiência devido a má qualidade do lodo, que foi coletado de forma inadequada por um funcionário da propriedade, que possivelmente coletou o que estava flotado na superfície. Ainda, durante o desenvolvimento do estudo ocorreram outros problemas relacionados a manutenção da vazão da bomba, que oscilava em alguns momentos e também relacionados as baixas temperaturas, já que o período em que o estudo foi realizado ocorreu durante o inverno, prejudicando a atividade microbiológica das bactérias anaeróbias, que necessitam de temperaturas superiores a  $20^\circ\text{C}$  para se desenvolverem. No segundo tratamento, operando com TDH de 16h, a baixa eficiência se deu também pela má qualidade do lodo, pois coletou-se o lodo que já estava flotado na própria propriedade, tornando-o mais susceptível a flotação e também por não ter operado o reator em tempo adequado para que fosse atingido o EEDA. Essa baixa eficiência pode ter sido intensificada devido ao pouco tempo de aclimação da biomassa em repouso, provocando o arraste do lodo para a superfície, e/ou pela vazão alta da bomba. Apesar dos resultados insatisfatórios obtidos, o reator UASB no tratamento da ARS possui

um alto potencial, já que é recomendado para o tratamento de efluentes com alta concentração de matéria orgânica, porém as condições em que o estudo foi realizado acabaram prejudicando o seu desempenho, sendo necessário a execução de outros ensaios, utilizando um lodo de melhor qualidade e também um período maior de operação.

### REFERÊNCIAS

- EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. 2005
- Engenharia de São Carlos, USP. DATAR, M.T., BHARGAVA, D.S. Effects of environmental factors on nitrification during aerobic digestion of activated sludge. *Journal of the Institution of Engineering (India), Part EN: Environmental Engineering Division*, v.68, n.2, p.29-35, Feb. 1988.
- GONÇALVES, G. de C. **Desempenho de reator anaeróbio híbrido no tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2012. 83 f. Dissertação (Pós-graduação) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- RODRIGUES, L.S. **Concepção e avaliação de sistema de tratamento com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) e lagoa de polimento para águas residuárias de suinocultura**. 2008. 151 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
- RODRIGUES, L.S.; SILVA, I.J. da; ZOCRATO, M.C.O.; PAPA, D.N.; SPERLING, M.V.; OLIVEIRA, P.R. de. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 1, p.94-100, 02 jul. 2009.
- SOUZA, J.A.R. de; MOREIRA, D.A.; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T. de. Avaliação de frutos de tomate de mesa produzidos com efluente do tratamento primário da água residuária da suinocultura. **REVENG - Engenharia na agricultura**. Viçosa - MG, v. 18, n. 3, mai/jun 2010.

**Tabela 1.** Características da água residuária de suinocultura.

Parâmetros	Resultado TDH de 16 h	Resultado TDH de 20h
Temperatura (°C)	21,25	26,93
pH	8,72	8,76
Alcalinidade a bicarbonato (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	6.850,0	3.320,00
Ácidos voláteis (mgHAc L <sup>-1</sup> )	3.084,0	1.508,52
DQO bruta (mg L <sup>-1</sup> )	20.316,0	6.734,74
DQO filtrada (mg L <sup>-1</sup> )	7.442,36	3.002,47
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	6.780,0	3.451,25
Sólidos Suspensos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	4.970,0	2.461,66
Sólidos Suspensos Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	1,81	1.146,78
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	14.460,0	9.010,50
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	9.284,0	6.016,50
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	5.176,0	2.994,00
NTK (mg L <sup>-1</sup> )	81,76	662,48
NH <sub>3</sub> N (mg L <sup>-1</sup> )	-	476,00
Nitrogênio orgânico (mg L <sup>-1</sup> )	-	186,48
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	-	219,14

**Tabela 2.** Parâmetros analisados e metodologia utilizada na avaliação do comportamento do reator.

Parâmetros	Método de Análise	Referência
pH	Potenciométrico	Eaton et al. (2005)
Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	Eaton et al. (2005)
Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	Ripley et al. (1986)
Ácidos voláteis (mgHAc L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	Dillalo e Albertson (1961)
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	Eaton et al. (2005)
Sólidos Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	Eaton et al. (2005)
Sólidos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	Eaton et al. (2005)
Nitrogênio (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	Eaton et al. (2005)
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	Eaton et al. (2005)

**Tabela 3.** Resultados obtidos no tratamento de água residuária de suinocultura em reator UASB.

Parâmetros	TDH de 16h		TDH de 20h	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	7,9	7,7	7,85	7,67
Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	7.960,0	6.600,0	347,33	315,67
Ácidos voláteis (mgHac L <sup>-1</sup> )	1.908,0	5.220,0	55,92	65,60
Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta (mg L <sup>-1</sup> )	7.998,74	11.072,05	9.963,2	9.299,0
% remoção DQO bruta	-	-38	-	7
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	10.288,0	10.664,0	9.010,50	3.875,60
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	5.164,0	4.536,0	2.994,00	2.093,30
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	5.124,0	6.128,0	6.016,50	1.782,30
% de remoção média Sólidos Totais Voláteis	-	-20	-	70
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	2.720,0	296,0	3.451,25	-
Sólidos Suspenso Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	0,96	0	915,00	-
Sólidos Suspensos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	1.760,0	608,0	3.686,67	-
Nitrogênio (mg L <sup>-1</sup> )	91,84	92,96	-	-
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	0,137	0,98	-	-

## PATHOGENS INACTIVATION KINETICS IN CO-DIGESTION OF SWINE MANURE AND SWINE CARCASS

Tápparo, D. C.<sup>\*1</sup>; Viancelli, A.<sup>2</sup>; Amaral, A. C.<sup>1</sup>; Fongaro, G.<sup>3</sup>; Steinmetz, R. L. R.<sup>4</sup>; Kunz, A.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE/CCET/PGEAGRI Cascavel, PR, Brazil

<sup>2</sup>Complexo de Desenvolvimento Científico - Universidade do Contestado, Concórdia, SC, Brazil

<sup>3</sup>Laboratório de Virologia Aplicada, UFSC, Florianópolis, Brazil

<sup>4</sup>Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC, Brazil

**ABSTRACT:** Swine intensive production increases the necessity of efficient manure management and treatment. Additionally, animal carcasses disposal inside or outside animal rearing farms is under concern and object of discussion because biosecurity protocols. Anaerobic digestion has a potential to convert biodegradable organic carbon into biogas. Swine manure and swine carcass co-digestion could be a feasible alternative to treat these residues and generate a renewable energy source. However, biodigestion has limited capacity to remove pathogenic micro-organisms and this must be studied to minimize the biologic risks and assure safe disposal and use of digestate. Considering this, the objective of this study was to evaluate the *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Salmonella enterica* – serovar Senftenberg (*S. Senftenberg*) inactivation kinetics during swine manure and swine carcass co-digestion. The inactivation experiments were conducted in triplicates, where different inactivation strategies were performed at two temperatures (24°C and 37°C). Two swine carcass/swine manure ratios were studied (3 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub> and 15 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub>). *S. Senftenberg* was total inactivated after 10 days for both temperature and both ratios of swine carcass/swine manure. At 37°C and ratio of 3 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub> *E. coli* was total inactivated after 10 days and at ratio 15 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub> after 8 days. At 24°C it were necessary 25 days and 31 days for relations 15 kg·m<sup>-3</sup> and 3 kg·m<sup>-3</sup> respectively. Digestion temperature influenced the inactivation process being more pronounced for *E. coli*. In batch reactors operating at 37°C it is suggested hydraulic retention time (HRT) greater than 10 days for total elimination of *E. coli* and *S. Senftenberg*, while at 24°C for at least 30 days.

**Keywords:** Animal residues, *E. coli*, *S. Senftenberg*.

### INTRODUCTION

Swine intensive production increases the necessity of efficient manure management and treatment, because the amount of waste produced (Kunz et al., 2012). Additionally, animal carcasses management and disposal are other big challenges to be dealt in modern swine production systems. Recent studies have demonstrated the possible co-digestion of swine manure and swine carcasses (Massé et al., 2008; Rajagopal et al., 2014; Tápparo et al., 2016).

However, as well as swine carcass, swine manure presents numerous pathogenic micro-organisms, including, *Salmonella* sp., PCV2 and others (Viancelli et al., 2012). Studies have identified these microorganisms in swine wastewater after anaerobic digestion at room temperature (Viancelli et al., 2013; Fongaro et al., 2014). Biodigestion has limited capacity to remove pathogenic micro-organisms and this must be studied to minimize the biologic risks and assure safe disposal and use of digestate. Pathogens present in animal manure are a serious issue, once can pose a risk to public and environmental health (Top et al., 2009).

Considering this, the present study aimed to evaluate *E. coli* and *S. Senftenberg* inactivation kinetics during co-digestion of swine manure and swine carcasses at 24°C and 37°C temperatures, and with different proportions of carcass/manure.

### MATERIAL AND METHODS

**Manure and Carcass sampling:** representative manure samples from a gestation sow house were collected on a swine farm in Concórdia, Santa Catarina, Brazil. For swine carcasses, samples were prepared using a representative portion of swine carcass (composted for meat, fat and skin) after grinding < 4mm.

**Inactivation experiments:** conducted using 500 mL glass flasks, with triplicates for each condition. Swine carcass/manure mixture was inoculated with  $10^5$  colonies forming units (CFUs) of *S. Senftenberg* and *E.coli*. Four inactivation strategies were performed using two temperatures (24°C and 37°C) and two swine carcass/swine manure ratios (3 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub> and 15 kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub>). These ratios represent one and five times the swine mortality (7%) and manure production (16.2 L<sub>animal</sub>·d<sup>-1</sup>) in gestation sows house from Brazilian farms (FATMA 2014; MACHADO, 2014).

***E.coli* analysis:** during the experiment 6 mL (liquid and solid fraction) was collected and submitted to tenfold serial dilution in 0.9% saline. Subsequently, *E.coli* cells present in 1 mL of each dilution were quantified using Chromocult® Coliform Agar (Merck, Germany) following the manufacturer's instructions. The results were expressed as colony-forming units (CFUs).

***S. Senftenberg* analysis:** during the experiment 6 mL (liquid and solid fraction) was collected and submitted to tenfold serial dilution in 0.9% saline. Subsequently, *S. Senftenberg* cells were quantified in xylose-lysine-deoxycholate agar (Merck, Germany) as described by Magri et al., 2013. The results were expressed as colony-forming units (CFUs).

**Statistical analysis:** Decimal decay rates (T90 values) and inactivation rate (*k*) were derived from the slopes of the statistical relationships between microbial numbers and time obtained by linear regression analysis (Microsoft's Excel 2010).

## RESULTS AND DISCUSSION

Results are based on the batch digesters (Tápparo et al, 2016). *S.Senftenberg* was totally inactivated after 10 days in both temperatures and both ratios of swine carcass/swine manure.

At 37°C and ratio of 3kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub>, *E.coli* was totally inactivated after 10 days, and at 15kg<sub>carcass</sub>·m<sup>-3</sup><sub>manure</sub> ratio after 8 days. At 24°C were necessary 25 days and 31 days for relations 15kg·m<sup>-3</sup> and 3kg·m<sup>-3</sup> respectively (Figure 1a). According to Pandey et al., (2011) and Franke-Whittle and Insam (2013), temperature is the most important factor which influences the pathogen inactivation during anaerobic digestion. Results from the present study showed that *E. coli* was more resistant than *S. Senftenberg*.

*E.coli* and *S. Typhimurium* inactivation studies on mesophilic anaerobic digestion treating dairy manure, demonstrated that *E.coli* could take about 80 days for total inactivation, while *S. Typhimurium* can be achieved between 30 and 35 days (PANDEY et al., 2016).

Table 1 presents linear regression equation results, with R<sup>2</sup>, inactivation rate (-*k*) and T90 (time necessary for 90% inactivation). The values of T90% for *E.coli* and *S. Senftenberg* did not vary according to the carcass amount for both temperatures, suggesting that the amount of carcass added per m<sup>3</sup> of manure does not influence the time required for inactivation of 1 log. Comparing the *k* values between model microorganisms, *E. coli* at 24 °C were significantly more stable than *S. Senftenberg* and *E. coli* at 37 °C.

## CONCLUSION

Digestion temperature influenced the inactivation process being more pronounced for *E. coli*. This suggested that mesophilic temperature is more indicated than room temperature for pathogen inactivation in swine carcass and swine manure co-digestion, specially for *E. coli*. In batch reactors operating in the 37°C it is suggested hydraulic retention time (HRT) greater than 10 days for total elimination of *E.coli* and *S. Senftenberg*, while at 24°C for at least 30 days.

## ACKNOWLEDGMENTS

Embrapa Swine and Poultry (TEC-DAM Project), Universidade do Contestado and Capes.

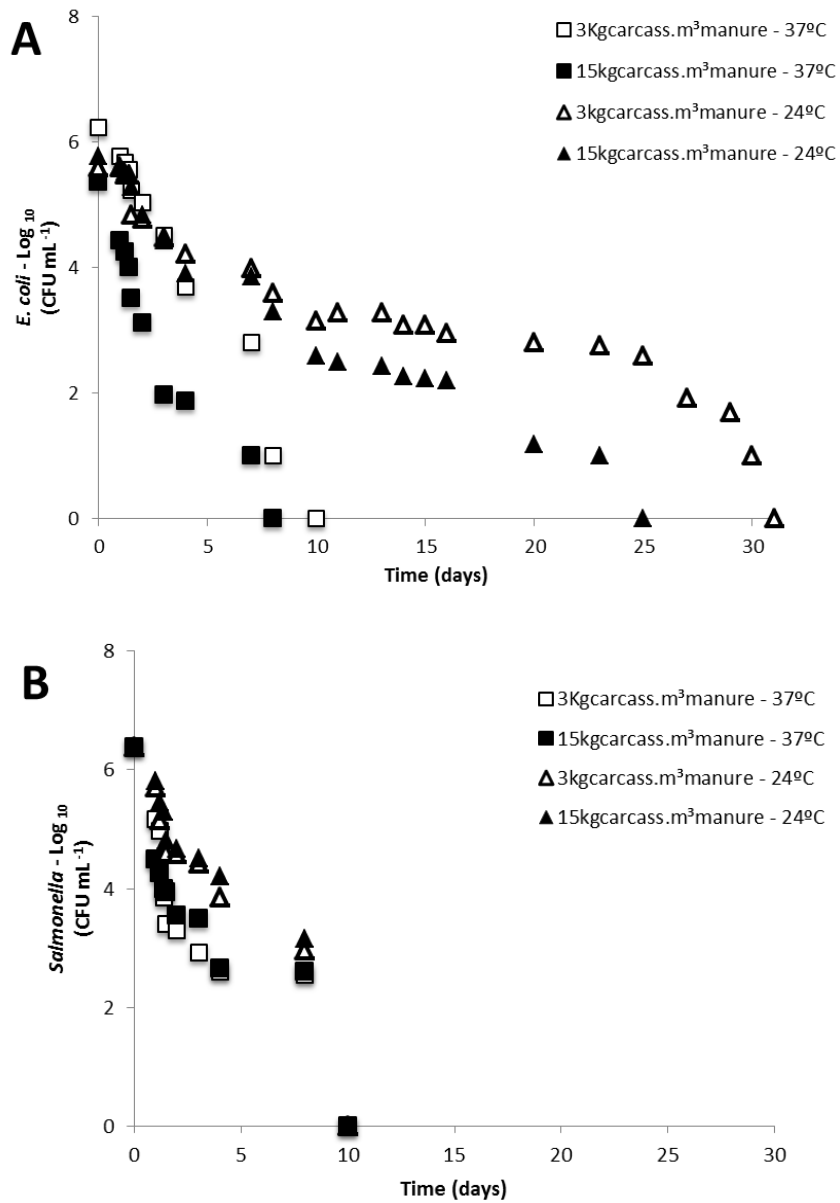
## REFERENCES

- FATMA, 2014. Instrução Normativa IN-11.Portaria Inter setorial n01/04, de 14.11.2014. FATMA, Florianópolis [online] Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/conteudo/instrucoes-normativas>.
- FONGARO, G., VIANCELLI, A.; MAGRI, M. E.; ELMAHDY, E.M.; BIESUS, L. L.; KICH, J. D.; KUNZ, A.; BARARDI, C.R. Utility of specific biomarkers to assess safety of swine manure for biofertilizing purposes. *Science of the Total Environment*, 479, 277–283. 2014.
- FRANKE-WHITTLE, I.; INSAM, H. Treatment alternatives of slaughterhouse wastes, and their effect on the inactivation of different pathogens: A review. *Critical review in Microbiology*, v. 39, p. 139-151, 2013.
- KUNZ, A., STEINMETZ, R. L. R., DAMASCENO, S., AND COLDEBELA, A. Nitrogen removal from swine wastewater by combining treated effluent with raw manure. *Scientia Agrícola*, 69, 352–356. 2012.
- MACHADO, G. Estratégias de descarte de matrizes e reposição de plantéis. In: *Produção de suínos: teoria e prática*. Associação Brasileira de Criadores de Suínos. Brasília, DF. 2014.
- MAGRI, M. E, PHILIPPI, L.S; VINNERÅS, B. Inactivation of pathogens in feces by desiccation and urea treatment for application in urine-diverting dry toilets. *Applied and Environmental Microbiology*.79(7), p. 2156–2163, 2013.
- MASSÉ, D. I.; MASSE, L. HINCE, J. F.; POMAR, C. Psychrophilic anaerobic digestion biotechnology for swine mortality disposal. *Bioresource Technology*, 99, p. 7307-7311.2008.
- PANDEY, P. K.; SOUPIR, M. L. Escherichia coli inactivation kinetics in anaerobic digestion of dairy manure under moderate, mesophilic and thermophilic temperatures. *AMB express*. 2011.
- PANDEY, P.K.; CAO, W.; WANG, Y.; VADDELLA, V.; CASTILLO, A. R.; SOUZA, A.; DEL RIO, N. S. Simulating the effects of mesophilic anaerobic and aerobic digestions, lagoon system, and composting on pathogen inactivation. *Ecological Engineering*, v. 97, p. 633-641, 2016.
- RAJAGOPAL, R.; SAADY, N. M. C. Low-Temperature Anaerobic Co-Digestion of Swine Carcass and Swine Manure: Impact of High Swine Carcass Loading Rate. *Transactions of the ASABE*, v. 57, n. 6, p. 1811–1816, 2014.
- TÁPPARO, D. C.; KUNZ, A.; AMARAL, A. C.; STEINMETZ, R. L. R.; GASPARETO, T. C. Determinação da capacidade de produção de biogás a partir da digestão de carcaça suína e sua codigestão com dejetos suíno. In: *XLV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola-CONBEA*. Florianópolis, SC. 2016.
- TOP, E.; SCOTT, A.; LAPEN, D. R.; LYAUTEK, E.; DURIEZ, P. Livestock waste treatment systems for reducing environmental exposure to hazardous enteric pathogens: some considerations. *Bioresource technology*, v.100, p. 5395-5398. 2009.
- VIANCELLI, A., GARCIA, L. A.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.; ESTEVES, P. A.; BARARDI, C. R. Detection of circoviruses and porcine adenoviruses in water samples collected from swine manure treatment systems. *Research in Veterinary Science*, 93, 538–543. 2012.
- VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; KICH, J. D.; SOUZA, C. K.; CANAL, C. W.; COLDEBELLA, A.; ESTEVES, P. A.; BARARDI, C. R. M. Performance of two swine manure treatment systems on chemical composition and on the reduction of pathogens. *Chemosphere*, 90, 1539-1544. 2013.

**Table 1.** S. Senftenberg and *E.coli* median T90, inactivation rate and R<sup>2</sup> for four different studied strategies.

	T		S. Senftenberg		E.coli		
	(°C)	-k (days)	T90 (days)	R <sup>2</sup>	-k (days)	T90 (days)	R <sup>2</sup>
3kg <sub>carcass</sub> m <sup>-3</sup> <sub>manure</sub>	24	0.4851	2.0	0.8856	0.3310	3.0	0.8452
	37	0.4092	2.5	0.7652	0.6200	1.6	0.9761
15kg <sub>carcass</sub> m <sup>-3</sup> <sub>manure</sub>	24	0.5090	2.0	0.8893	0.3184	3.1	0.9407
	37	0.3902	2.5	0.8616	0.5692	1.6	0.1562





**Figure 1.** a) *E. coli* (CFU mL<sup>-1</sup>); b) *S. Senftenberg* (CFU mL<sup>-1</sup>) inactivation during the swine carcasses and swine manure anaerobic co-digestion at 37°C and 24°C.

## EFICIÊNCIA DE REATORES ABR SEGUIDO DE UASB NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SALA DE ORDENHA

Xavier, R. M. P.<sup>1</sup>; Napoli, M. Y. R.<sup>1</sup>; Borges, T. M. R.<sup>2</sup>; Barçante, B.; Silva, I. J.<sup>3</sup>; Rodrigues, L. S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduando (a) em Aquacultura da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>2</sup>Mestranda em Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil

<sup>3</sup>Professores da Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG - Brasil  
rogeriapazini@hotmail.com

**RESUMO:** O presente trabalho teve como objetivo avaliar um sistema composto por dois reatores anaeróbios compartimentados (ABR), seguido de um reator UASB em “y” alimentado por efluente proveniente do abatedouro de frango. Foi construído sistema piloto composto por dois reatores ABR seguido de reator UASB em Y. Foram realizadas análises físico-químicas do afluente, e dos efluentes do ABR1, ABR2 e reator UASB. Os parâmetros avaliados foram: pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), e sólidos suspensos voláteis (SSV). Os valores médios encontrados para DQO foram: 7523, 5026, 3043 e 1104 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente para o esgoto bruto de entrada e efluente do reator ABR1, ABR2 e UASB. Conclui-se que o emprego do sistema reator ABR seguido de reator UASB apresentou alto desempenho na remoção de sólidos e carga orgânica, com remoção de DQO de 80% e de SST de 50%. Dessa forma, o emprego desse sistema mostra-se uma alternativa viável para o tratamento de efluentes de frigoríficos.

**Palavras-chave:** gado leiteiro, impacto ambiental, saneamento ambiental, tratamento anaeróbico.

## EFFICIENCY REACTOR ABR FOLLOWED BY UASB IN THE TREATMENT OF WASTEWATER RESIDUES OF ORDENHA ROOM

**ABSTRACT:** The present work had as objective to evaluate a system composed of two compartmentalized anaerobic reactors (ABR), followed by a UASB reactor in "y" fed by effluent from the chicken slaughterhouse. It was built a pilot system composed of two ABR reactors followed by UASB reactor in Y. Physicochemical analyzes of the effluent of the ABR1, ABR2 and UASB reactor were carried out. The parameters evaluated were: pH, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), and volatile suspended solids (SSV). The average values for COD were: 7523, 5026, 3043 and 1104 mg L<sup>-1</sup> respectively for the incoming raw sewage and reactor effluent ABR1, ABR2 and UASB. It was concluded that the use of the ABR reactor system followed by the UASB reactor showed high performance in the removal of solids and organic load, with removal of COD of 80% and SST of 50%. Thus, the use of this system is a viable alternative for the treatment of effluents from refrigerators.

**Keywords:** Anaerobic treatment, dairy cattle, environmental sanitation, environmental impact.

### INTRODUÇÃO

A atividade agropecuária brasileira é conhecida pela sua magnitude, desde pequenos produtores rurais à grande latifundiários, em todo o território nacional encontramos o desenvolvimento da atividade. E se tratando de um território vasto, com diferentes regiões, climas, vegetação e solos, diferentes tipos atividades agropecuárias são possíveis

Dentre as inúmeras atividades desenvolvidas no país, a criação de gado leiteiro é uma das que mais se destaca. Atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores de leite do mundo e a fim de ganhar cada vez mais espaço no mercado a tendência é que a produção aumente cada vez mais. Conseqüentemente, aumentando também os efluentes gerados.

O desenvolvimento e aprimoramento das ações de saneamento em empreendimentos agrícolas, se fazem cada vez mais necessárias. Visto que nesses sistemas o uso da água é

indispensável e em grande abundância. O uso do sistema simplificado de tratamento de efluentes surge então, como a saída para minimizar o impacto gerado por essas atividades.

Segundo Moraes et al.(2004), o interesse pelo tratamento anaeróbio tem crescido na agroindústria, devido a vantagens significativas quando comparado aos sistemas aeróbios empregados. Nos tratamentos anaeróbios não há a necessidade de equipamentos sofisticados, há um baixo custo energético e uma baixa produção de lodo, podendo haver o reaproveitamento do metano gerado no processo. Mesmo que recente a aplicação de tratamentos anaeróbios, o potencial de aplicabilidade do processo pode ser avaliado a partir das características do despejo a ser tratado. A partir dessa avaliação, pode-se escolher o processo mais adequado a conduzir o tratamento.

O reator compartimentado ou de chicanas (ABR) é resultante de uma modificação do reator UASB, no qual, por meio de chicanas força o líquido a fluir ascende e descendente possibilitando assim o maior contato entre o afluente e os microrganismos que degradam a matéria orgânica (NOUR, 1996). Dentre suas vantagens, destacam-se sua simplicidade construtiva e a habilidade de separar a fase acidogênica e a metanogênica, permitindo assim, que diferentes populações dominem cada compartimento além da sua alta capacidade de retenção de sólidos (KUSÇU & SPONZA, 2005). Diante dos fatos, tem-se uma necessidade do aprimoramento do tratamento, a fim de melhorar a eficiência dos reatores anaeróbios no tratamento de efluentes agroindustriais como o do abate de frango.

Sendo assim, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar um sistema composto por dois reatores anaeróbios compartimentados (ABR), seguido de um reator UASB em “Y” alimentado por efluente proveniente de sala de ordenha.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

O sistema piloto de tratamento constitui-se de dois reatores ABR em série (reator ABR1 e reator ABR2) seguido de um reator UASB em formato de “y”. O afluente foi coletado em uma sala de ordenha da Fazenda Experimental Dr. Hélio Barbosa e colocado em um galão de 20 Litros. A alimentação do sistema foi realizada por meio de bomba peristáltica, acionada por meio de timer.

Foram realizadas análises físico-químicas do afluente, e dos efluentes dos dois ABRs e do reator UASB. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Escola de Veterinária da UFMG. Os parâmetros avaliados foram: pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), e sólidos suspensos voláteis (SSV).

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 1 são mostrados as médias dos parâmetros físico-químicos do estudo. Observa-se que há uma tendência no aumento do pH ao longo da passagem pela sistema de tratamento ETE, nos dois ensaios. Diferentemente do que ocorreu para a relação AI/AP, evidenciando que o reatores ABR1, ABR2 e UASB operaram de forma estável.

Com base nos dados foi possível observar que ocorreu redução nos ácidos voláteis totais, o que exemplifica o aumento do valor do pH, evidenciando o consumo dos ácidos nas fases anaeróbias anteriores a metanogênese. Fato que complementa a ação das arqueias metanogênicas e o aumento da alcalinidade observada ao longo do processo.

Observou-se alta remoção do parâmetro DQO com valores superiores a 80%, e remoção de SST de 50%. O que evidencia que o sistema reator ABR seguido de UASB é promissor no tratamento de efluentes de bovinocultura leiteira.

### **CONCLUSÃO**

O sistema reator ABR seguido de reator UASB apresentou alta eficiência de remoção de DQO e sólidos tanto no ensaio 1 como no ensaio 2.

As condições operacionais impostas com variação do TDH nos dois ensaios não interferiram no desempenho do sistema.

### AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao O Conselho Nacional De Desenvolvimento Científico E Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

KUSÇU, O. P.; SPONZA, D. T. Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) treating synthetic wastewater containing p-nitrophenol. *Enzyme and Microbial Technology*, n. 36, p. 888-895, 2005.

MORAES, L. M.; Paula Júnior, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. *Engenharia Agrícola*, v.24, n.2, p.445-454, 2004.

NOUR, E.A.A. Tratamento de esgoto sanitário empregando-se reator compartimentado. São Carlos: USP, 1996, 266p. Tese Doutorado

OLIVEIRA, R.A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura.** 1997. 359 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola De Engenharia De São Carlos, Universidade De São Paulo, São Carlos, 1997.

**Tabela 1.** Valores médios ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de pH, relação AI/AP, DQO, SST e SSV no afluente e efluentes do reator ABR1, reator ABR2 e reator UASB.

Parâmetros	EB	ABR1	ABR2	UASB
pH	6,76	6,90	7,01	7,60
Relação AI/AP	0,43	0,21	0,21	0,20
DQO	7523	5026	3043	1104
SST	4630	4570	2335	2392
SSV	2725	2730	1136	1209

EB: Esgoto Bruto

## AVALIAÇÃO DE UM NOVO SISTEMA DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA DESTINAÇÃO DE CARÇAÇAS E DEJETOS SUÍNOS

Bes, K.<sup>\*1</sup>; Brisola, M. C.<sup>1</sup>; Crecencio, R. B.<sup>1</sup>; Vanzetto, S.<sup>2</sup>; Stefani, L. M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mestrandas e Professora no Programa de Pós-Graduação em Zootecnia – CEO/UEDESC, Chapecó, SC - Brasil  
karenbes55@gmail.com; maiarabrisola@yahoo.com.br; regibc@gmail.com; borruchia@hotmail.com

<sup>2</sup>Professora da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS – Brasil  
suelen.van@hotmail.com

**RESUMO:** O crescimento exponencial da população humana e sua consequente demanda por proteínas animais de elevada qualidade e baixo custo, estão causando progressivos impactos ambientais como, por exemplo, o destino inadequado de carcaças de animais mortos e dejetos. O digestor de carcaças suínas apresenta-se como uma alternativa válida em substituição a compostagem e/ou outros métodos de disposição final de animais mortos, por ser um processo de fácil manejo, eficiente e sanitariamente seguro. Ainda, contribui para o desenvolvimento de energias renováveis e reaproveitamento de resíduos, fatores indispensáveis para o desenvolvimento sustentável na agricultura e pecuária brasileiras. Diante disto, este projeto teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção de carga orgânica e microorganismos patogênicos no processo de co-digestão anaeróbia de carcaças suínas inteiras e dejetos suínos, em um tempo de retenção hidráulica de 30 dias. Apesar de promissores, os resultados demonstram que é necessário um pós-tratamento do lodo após o processo de sugerido para garantia da sanidade ambiental ao dispô-lo no ambiente.

**Palavras-chave:** digestor de carcaças suínas, digestão anaeróbia, biogás, suinocultura.

## EVALUATION OF A NEW ANAEROBIC CO-DIGESTION SYSTEM FOR DESTINATION OF PIG CARCASSES AND MANURE

**ABSTRACT:** The exponential growth of human population and its consequent demand for high quality, low-cost animal protein, are causing progressive environmental impacts, such as inadequate disposal of dead animal carcasses and manure. The pig carcass digester is a valid process to substitute composting and other disposal methods for dead animals, since it is easy to handle, efficient and promotes health security by being hermetically sealed. It also contributes to the development of renewable energies and waste reuse, key factors for sustainable development in Brazilian agriculture and livestock. Hence, the aim of this project was to evaluate the removal efficiency of organic matter and pathogenic microorganisms in the process of anaerobic co-digestion of whole swine carcasses and swine manure, in a hydraulic retention time of 30 days. The results demonstrate that post-treatment of the sludge is required after the suggested procedure, to assurance environmental sanitation.

**Keywords:** pig carcass digester, anaerobic digestion, biogas, swine breeding.

### INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de alimentos de origem animal, exportando para diversos países do mundo produtos de alta qualidade como leite, carne e seus derivados. Uma das consequências indesejáveis desta produção é a geração de um grande volume de dejetos e animais mortos, proporcionando um risco evidente à segurança ambiental e sanitária, principalmente nas áreas de intensa produção animal.

O constante manuseio, transporte, acondicionamento e tratamento inadequado destes dejetos, principalmente das carcaças, geram um grande transtorno à cadeia produtiva. O produtor rural tem grandes dificuldades em destinar adequadamente estes resíduos e são poucas as alternativas disponíveis. Dentre as existentes, a compostagem é a mais utilizada em ampla escala territorial, porém diversos parâmetros devem ser considerados para que a compostagem ocorra com eficiência, tais como: pH, temperatura e taxa de aeração.

Devido à carência de instruções técnicas pelos órgãos nacionais e a lacuna nas legislações que definem com clareza a destinação de carcaças em propriedades rurais e a

insalubridade e problemática ambiental relacionada com outros métodos, a biodigestão anaeróbia evidencia-se como uma solução apta a adequar-se como um dos métodos mais eficazes para a disposição final de carcaças.

Desta forma, o desafio encontra-se na busca por um tratamento eficiente para destinação de carcaças suínas, que se adeque a realidade brasileira. A biodigestão anaeróbia destaca-se como um processo amplamente utilizado no tratamento de efluentes da pecuária e devido ao seu potencial de degradação de altas cargas de matéria orgânica pode ser aplicada para destinação correta de carcaças. Os benefícios gerados nas esferas econômica, ambiental e social são indiscutíveis: o processo é de fácil controle e manuseio, além de ser vedado hermeticamente, o que promove a biossegurança dos trabalhadores e ambiente; ainda, há geração de co-produtos com valor econômico agregado, como o biofertilizante e energia renovável (biogás), garantindo sua consolidação no mercado e promovendo a sustentabilidade em pequenas propriedades rurais. Diante do exposto, este projeto teve por objetivo avaliar a eficiência da remoção de carga orgânica e microrganismos patogênicos de um co-digestor anaeróbio em escala comercial.

### MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido na propriedade particular denominada Granja RA Fontana, localizada em Gaurama, RS, nas coordenadas de 27°33'55,22" S e 52°06'00,32 O. A granja suína produz efluentes e resíduos de carcaças de animais mortos referentes a 2.000 matrizes, em unidade de produção crechário. Analisou-se uma unidade de co-digestor de carcaças e dejetos, de dimensões 21x7x3 metros, no formato de lagoa coberta, revestida com geomembrana em polietileno de alta densidade (PEAD) e sistema de agitação automatizado de oito válvulas. A quantificação dos efluentes e resíduos gerados na granja foi calculada conforme os parâmetros descritos por Oliveira (2004) e Amaral (2006), totalizando 166 kg dia<sup>-1</sup> de carcaças e 35 l dia<sup>-1</sup> de efluentes. Os animais mortos são inseridos da câmara de digestão integralmente, sem desmembramento, juntamente com o dejeito suíno, onde o processo de biodigestão anaeróbia ocorreu por 30 dias.

Para alcançar os objetivos deste estudo foram realizadas análises físico-químicas do efluente não tratados e na saída dos digestores de carcaças, a fim de verificar a eficiência quanto à remoção da carga poluidora do sistema de digestão. As análises microbiológicas foram realizadas somente na saída do digestor. Os afluentes e efluentes do sistema de tratamento foram caracterizados segundo as metodologias descritas na Tabela 1. Além disso, as análises foram executadas de acordo com a metodologia apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW (APHA, 2005).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à complexidade de avaliar as características físico-químicas das carcaças suínas sem descaracterizar o processo foram avaliados inicialmente, neste estudo preliminar, os parâmetros físico-químicos apenas do dejeito suíno que, por conseguinte, apresentaram valores menores que os parâmetros analisados após o tratamento do efluente (Tabela 2). Apesar disto, a DBO<sub>5</sub> de 1.430 mg l<sup>-1</sup> e sólidos totais de 7.316 mg l<sup>-1</sup> são cargas orgânicas possíveis de serem removidas posteriormente por sistema de tratamento sanitário por lagoas.

A literatura para digestão anaeróbia de carcaças animais ainda é limitada, todavia alguns estudos vem demonstrando o potencial da digestão anaeróbia: o estudo desenvolvido por Massé et al. (2008), que investigou a digestão anaeróbia psicrófila em reatores em batelada sequencial de carcaças suínas trituradas e misturadas ao dejeito, obteve até 83 % de redução de DQO e produção de metano de 0,3 g l<sup>-1</sup> de DQO removida; Dai et al. (2015) obtiveram 68% de redução de sólidos totais em um co-digestor anaeróbio de escala laboratorial para carcaças suínas e resíduos de vinhaça; Xia et al. (2015) investigou a co-digestão anaeróbia de dejetos e cascos suínos, em 25°C, por 90 dias, onde os resultados apresentaram conversão de 73% dos cascos em CH<sub>4</sub>. Apesar de promissores, as atuais investigações avaliaram processos em escala laboratorial e com pré-tratamentos das carcaças requisitados, o que os torna inviáveis economicamente em escalas maiores e em pequenas propriedades.

Concordando com os resultados apresentados nos experimentos de Côté, Massé e Quessy (2006) de digestão anaeróbia de dejetos suínos a 20°C com fluxo intermitente de 20 dias, obteve-se níveis indetectáveis de enterovírus, helmintos e cepas de *Salmonella spp.*, nas análises microbiológicas realizadas (Tabela 3). Em função da elevada carga orgânica do resíduo tratado neste experimento, não houve reduções significativas de coliformes termotolerantes. Porém, houve 98% de eficiência de remoção de coliformes totais e 99% de populações de *Escherichia Coli* no estudo de Côté, Massé e Quessy (2006), evidenciando a digestão anaeróbia como um método promissor para redução de indicadores e populações de microrganismos patogênicos de dejetos suínos.

Segundo a NBR 10.004 que caracteriza os resíduos sólidos, conclui-se que apesar do resíduo tratado não apresentar características de patogenicidade (Tabela 3), o sistema de tratamento por lagoas é indispensável para melhoria dos parâmetros e conseqüente lançamento no solo em áreas de reflorestamento. A eficiência do processo tende a dobrar inserindo lagoas anaeróbias e de maturação, além de reduzir significativamente os patógenos, caso haja presença. Diferentemente de lagoas de estabilização, cujo principal objetivo é a estabilização da matéria orgânica, o de lagoas de polimento é a remoção de organismos patogênicos (VON SPERLING, 1996). Elas caracterizam-se por ter profundidades menores que 1 m, propiciando a incidência de radiação UV, o que esteriliza os patógenos; enquanto a lagoa anaeróbia aumenta a eficiência da redução de matéria orgânica e nutrientes.

### CONCLUSÃO

Sistemas de destinação final de carcaças de suínos que agreguem valor e favoreçam manejos eficientes e cabíveis as leis ambientais, têm sido um dos grandes desafios do setor. Através do desenvolvimento e ampliação deste projeto almeja-se adequar os parâmetros da digestão anaeróbia como solução - ambientalmente segura, economicamente viável e socialmente justa - para disposição final de carcaças suínas. Além da produção de coprodutos de valor econômico agregado, o sistema oferece outras vantagens como proporcionar bem-estar animal, melhora na qualidade de vida nos centros produtores de suínos e permanência das carcaças na propriedade, garantindo a biossegurança no processo produtivo.

Ao destinar as carcaças adequadamente na propriedade, a disseminação de patógenos gerada pelo transporte é evitada, contribuindo com a segurança do processo produtivo. Entretanto, para a consolidação deste novo produto faz-se necessário um monitoramento contínuo do sistema de tratamento, sendo indispensável a utilização de lagoas sequencias ao tratamento no digestor de carcaças. Propõe-se também, a utilização de sistema de aquecimento do lodo tratado a fim de promover a eficiência de eliminação de possíveis organismos patogênicos e aumentar os níveis de produção de biogás.

### REFERÊNCIAS

- AMARAL, A. L. do. et al. **Boas práticas de produção de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. 60 p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 50).
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.
- COTÉ, C.; MASSÉ, D. I.; QUCESSY, S. Reduction of indicator and pathogenic microorganisms by psychrophilic anaerobic digestion in swine slurries. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 686-691, 2006.
- DAI, X.; CHEN, S.; YONGGANG X.; DAI, L.; LI, N.; TAKAHASHIA, J. Hygienic treatment and energy recovery of dead animals by high solid co-digestion with vinasse under mesophilic condition: feasibility study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 320-328, 2015.
- MASSÉ, D.I.; MASSE, L.H.; HINCE, J.F.; POMAR, C. Psychrophilic anaerobic digestion biotechnology for swine mortality disposal. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7307-7311, 2008.
- OLIVEIRA, P. A. V. de. Produção e aproveitamento do biogás. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos**. Manual de boas práticas. Concórdia: Gestão Integrada de Ativos Ambientais, 2004. p.42-55.
- VON SPERLING, Marcos. **Lagoas de Estabilização**. 2 ed. Belo Horizonte: Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 1996b. vol. 2, 220p.

XIA, Y. et al. Anaerobic digestibility of beef hooves with swine manure or slaughterhouse sludge. **Waste Management**, v. 38, p. 443-448, 2015.

**Tabela 1.** Análises físico-químicas e microbiológicas para caracterização do efluente.

Origem da amostra	Descrição do ensaio	Norma e/ou procedimento
Efluente digestor de carcaças suínas	Coliformes totais	Placa 3M™ Petrifilm™
	Coliformes termotolerantes	Placa 3M™ Petrifilm™
	Demanda Biológica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	SMEWW – Método 5210 D
	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Refluxo Fechado Hach. PO 003
	Enterovírus	Cetesb I5.502 e 503
	Nitrogênio amoniacal	Espectrofotometria UV/VIS
	Nitrogênio total	
	NMP <i>Escherichia Coli</i>	Colilert® PO 022
	Óleos e graxos	SMEWW – Método 5520 D
	Ovos Viáveis de Helmintos	Microscopia
	Oxigênio dissolvido	
	Fósforo	Espectrofotometria UV/VIS
	Patogenicidade	ABNT NBR 10004
	Pesquisa de <i>Salmonella spp</i>	SMEWW - Método 9260 D
	Sólidos sedimentáveis	SMEWW– Método 2540 B
	Sólidos suspensos	SMEWW – Método 2540 E
Sólitos totais	SMEWW – Método 2540 B	

**Tabela 2.** Análises físico-químicas da entrada e saída do co-digestor anaeróbio de carcaças e dejetos suínos

Parâmetro	Resultado entrada (mg l <sup>-1</sup> )	Resultado saída (mg l <sup>-1</sup> )
Coliformes termotolerantes	Maior 1,6 x 10 <sup>5</sup>	Maior 1,6 x 10 <sup>5</sup>
DBO <sub>5</sub>	1.020	1.430
DQO	3.795	5.660
Fósforo	-	76,44
Nitrogênio amoniacal	1.872,50	1.430
Nitrogênio total	1.956,50	5.660
Óleos e graxos	-	17,30
Oxigênio dissolvido	1,68	1,71
pH	7,78	7,85
Sólidos sedimentáveis	7	60
Sólidos suspensos	900	2.090
Sólidos totais	5.705	7.316

**Tabela 3.** Análises microbiológicas na saída do co-digestor anaeróbio de carcaças e dejetos suínos.

Parâmetro	Resultado saída
NMP de <i>Escherichia coli</i> (NMP/100 ml)	11x10 <sup>6</sup>
Enterovírus	Negativo
Ovos viáveis de helmintos	Ausência
Pesquisa de <i>Salmonella spp.</i>	Ausência
Patogenicidade	Ausência



## ELECTRO-OXIDATION AS AN ALTERNATIVE IN THE REMOVAL OF AMMONIA FROM SWINE WASTEWATER PRETREATED BY ELECTROCOAGULATION

Mores, R.<sup>\*1</sup>; Kunz, A.<sup>2,3</sup>; Chini, A.<sup>3</sup>; Steffens, J.<sup>1</sup>; Dallago, R. M.<sup>4,1</sup>

<sup>1</sup>Erechim, Erechim, RS – Brazil, rubiamores@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brazil

<sup>3</sup>UNIOESTE, Cascavel, PR - Brazil

**RESUMO:** O presente estudo trata da aplicação da eletro-oxidação como uma alternativa de remoção da amônia que permanece no efluente da suinocultura pré-tratada por eletrocoagulação. O efluente utilizado nos testes de eletro-oxidação foi gerado pelo sistema de eletrocoagulação em fluxo contínuo, utilizando eletrodos de ferro. O reator de eletro-oxidação foi em sistema descontínuo utilizando eletrodos DSA<sup>®</sup> Ti/Ru<sub>2</sub>. Um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> foi utilizado para avaliar os efeitos da densidade de corrente (28-50 mA.cm<sup>-2</sup>) e a concentração de NaCl (0 a 10 g.L<sup>-1</sup>) no processo de remoção da amônia e a produção de nitrato e nitrito. A condição de 39 mA.cm<sup>-2</sup> e a concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> de NaCl removeu 1,435 mg L<sup>-1</sup> (76%) de amônia e gerou 61 mg L<sup>-1</sup> de nitrato em um tempo de operação de 6 horas. O consumo de energia nesta melhor condição foi de 150 kWh.L<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** planejamento fatorial, densidade de corrente, eletroquímica.

**ABSTRACT:** The present study addresses the application of electro-oxidation as an alternative to removal of ammonia that remains in swine effluent pre-treated by electrocoagulation. The effluent used in the electro-oxidation tests was generated in a continuous flow electrocoagulation system using iron electrodes. The electro-oxidation reactor was in a batch system and Ti/Ru<sub>2</sub> DSA<sup>®</sup> electrodes. A 2<sup>2</sup> factorial design was used to evaluate the effects of current density (28-50 mA.cm<sup>-2</sup>) and concentration of NaCl (0 to 10 g.L<sup>-1</sup>) in the process of removal of ammonia and production of nitrate and nitrite. The condition of 39 mA.cm<sup>-2</sup> and concentration of 5 g.L<sup>-1</sup> NaCl removed 1435 mg.L<sup>-1</sup> (76%) ammonia and generated 61 mg.L<sup>-1</sup> nitrate in an operating time of 6 hours. The energy consumption in this best condition was 150 kWh.L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Factorial design, current density, electrochemical

### INTRODUCTION

Among the biological processes, anaerobic digestion is predominantly applied as an alternative to minimize the contamination of soil, water and air by the swine wastewater, for being a simple and convenient method of stabilization of organic matter and generation of biogas. However, the anaerobic treatment does not provide a solution for the removal of ammonia, this system increases the concentration of ammonia dissolved due to degradation of organic matter containing nitrogen (both soluble and suspended), which after its digestion releases NH<sub>3</sub> into wastewater (Lahav et al., 2013).

Recent studies show that electrocoagulation is an alternative in the removal of turbidity, phosphorus, total organic carbon using metals such as Al and Fe as electrode material (Mores et al., 2016 a,b). However, these electrode materials are not capable of carrying out the oxidation of ammonia, so the use of the electro-oxidation system is an electrochemical alternative of oxidation of ammonia (Mahvi et al., 2011).

During electro-oxidation, two oxidation mechanisms can occur: direct anodic oxidation and indirect oxidation (Anglada et al., 2009). Direct anodic oxidation occurs at the anode surface and its transformation reactions of ammonia into other forms by direct oxidation of nitrogen during the electrochemical process (He et al., 2015). The indirect oxidation occurs via a mediator oxidizing agent electrochemically generated to effect oxidation (Anglada et al., 2009). Free chlorine is a strong oxidizing agent that reacts with many compounds present in the wastewater (Zhenhai et al., 2011; Kim et al., 2005).

The present study evaluated the process of ammonia electro-oxidation as a wastewater ammonia removal alternative of swine effluent, pre-treated by electrocoagulation, evaluating the variables current density and concentration of sodium chloride.

## MATERIAL AND METHODS

**Swine wastewater:** Samples was collected from the output of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB), the swine manure treatment system was located at Embrapa Swine and Poultry, Concordia, Santa Catarina, Brazil and pretreated an electrocoagulation reactor in continuous flow (Mores, 2016b).

### Experimental procedure

**Reactor electro-oxidation:** The experiments were performed in a cylindrical shape batch reactor with working volume of 1L. The system was equipped with a magnetic stirrer, in order to maintain the system homogeneous. The current density applied in the reactor was controlled by DC power supply FA-3005 Instrutherm. The Ti/Ru<sub>2</sub> DSA® anode and the cathode (130 mm x 70 mm) were provided by De Nora Brazil. Electrodes were installed vertically with 2 cm distance between electrodes. Samples were collected at 0, 2, 4 and 6 hours, to analysis the ammonia, nitrate, nitrite and pH.

**Analytical techniques:** The concentrations of ammonia, nitrite and nitrate were analyzed by flow injection analysis system (FIA lab 2500 Bellevue, WA, USA) equipped with an auto sampler following the equipment manufacturer recommendations and according to the official methods APHA 4500-NH<sub>3</sub> H nitrogen (ammonia), 4500-Nitrite nitrogen (Nitrite) and APHA 4500-Nitrate nitrogen (Nitrate) described by the American Public Health Association (APHA, 2012). The pH was directly determined using a glass combined electrode connected to a pH meter, Marconi PA200. The conductivity was determined by direct measurement of conductivity Hanna HI 255.

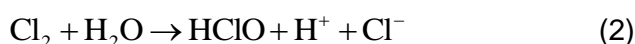
## RESULTS AND DISCUSSION

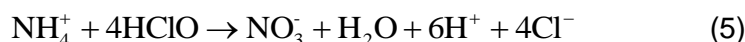
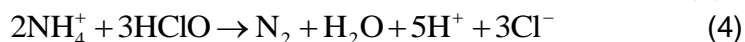
The EC presented removal efficiencies only 1% of ammonia. Thus, additional techniques are needed to improve the quality of the wastewater, and therefore electro-oxidation is the alternative proposed in this work. Table 1 shows the matrix of the 2<sup>2</sup> factorial design where the independent variables were current density (CD) and the concentration of NaCl and the results of the dependent variables (responses) final ammonium concentration, nitrate and nitrite and energy consumption values are presented.

The relative significance of the main effects and their interactions are shown on the Pareto diagram (Figure 1). The values that exceed a reference line, that is, those that correspond to 95% confidence interval, are significant values. According to Figure 1, the current density (CD) variable exerted effect on the ammonia removal process and in nitrate generation process, while the variable NaCl concentration and the interaction between the CD x NaCl represent a significant effect on the ammonia removal only.

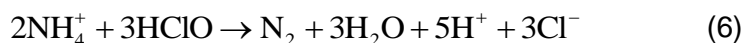
The condition of 39 mA.cm<sup>-2</sup> and concentration of 5 g.L<sup>-1</sup> NaCl (Table 1) showed the best removal of ammonia with about 76% and also increased production of nitrate, with approximately 61 mg.L<sup>-1</sup>. In relation to nitrite production the amounts were insignificant. Figure 2 shows the evolution of the removal of ammonia and nitrate production for different current densities (28 to 39 mA.cm<sup>-2</sup>) and different doses of sodium chloride (0 to 10 g.L<sup>-1</sup>) as a function of operating time. Regarding the power consumption, this increased with the increase in CD from 28 to 39 mA.cm<sup>-2</sup>. The power consumption values ranged from 116 to 155 kWh.L<sup>-1</sup>.

The ammonia removal occurred steadily for assays with 5 and 10 g.L<sup>-1</sup> NaCl, whereas for the assays without NaCl, ammonia removal did not occur. The concentration of nitrate increased from 0 to 63 mg.L<sup>-1</sup> with the operating time, and the largest increase was the assay with the CD of 39 mA.cm<sup>-2</sup> and NaCl concentration of 5g.L<sup>-1</sup>. The ammonia present in the solution is converted to different forms of nitrogen, as represented in Equations 1-6, which shows the set of reactions that occur in the electrochemical process of ammonia removal (Kim et al., 2006).





Overall reaction:



In the assay without NaCl, ammonia removal did not occur, this indicates that the Ti/Ru2 DSA® electrodes are not suited for direct electrochemical oxidation, due to the dependence of the oxidation rate of ammonia on the catalytic activity of the anode (Chen et al., 2011). The assays with a concentration of 5 g.L<sup>-1</sup> and 10 g.L<sup>-1</sup> resulted in the removal of 76% and 67%, respectively.

These results indicate that removal of ammonia by electro-oxidation process takes place through the indirect oxidation mechanism and the NaCl concentration plays a vital role during the electrochemical oxidation of ammonia using the Ti/Ru2 DSA® electrodes. In the indirect oxidation mechanism, the generated molecular chlorine is hydrolyzed to form hypochlorous acid (HOCl) as shown in Equation 4 which is sequentially changed to the hypochlorous ion (OCl<sup>-</sup>), this reaction is pH dependent. The hypochlorous acid and hypochlorous ion can decompose ammonia to nitrogen gas (Equations 3-7) due to its high oxidative potential (Gendel et al., 2012; Zhenhai et al., 2011; Kim et al., 2005).

The pH decreases to approximately 3.85 after 6 hours treatment, only for the assays with NaCl concentrations 5 and 10 g.L<sup>-1</sup> independent of the current density. The change of basic pH to acidic pH states that the ammonia removal reaction is the indirect oxidation (Eq. 6 and 7). The low pH allows to control the production of nitrate during the process of electro-oxidation of ammonia (Yao et al., 2016), this control can be seen by comparing the assay of CD 28 mA.cm<sup>-2</sup> and NaCl concentration of 0 g.L<sup>-1</sup> where the final pH was 7.7 and during the oxidation of ammonia under this condition, nitrate production was 32 mg.L<sup>-1</sup> compared to CD 28 mA.cm<sup>-2</sup> and NaCl 10g.L<sup>-1</sup>, where the final pH was 3.91, producing 26 mg.L<sup>-1</sup> nitrate.

The current density (CD) determines the ammonia removal rate in the electro-oxidation process by speeding up the oxidation reaction (Diaz et al., 2011). The ammonia removal and nitrate production was influenced by the CD increase from 28 mA.cm<sup>-2</sup> to 39 mA.cm<sup>-2</sup>, due to increased electrochemical generation of chlorine, there was an increase in the production of hypochlorite acid (Eq. 1-9) which is responsible for the oxidation and ammonia removal (Deng & Englehardt, 2007).

However, when increasing the CD to 50 mA.cm<sup>-2</sup>, heating of the system occurred (51°C) in only 1 h 33 min. The same happened to the two assays performed in this CD, regardless of the NaCl concentration (Conductivity test 2 - 19.21mS and Conductivity test 4 - 25.02mS). This heating occurred due to high conductivity (11.5 mS), characteristic of wastewater swine. In this context, in the present study, CD increase negatively affected the process of electro-oxidation.

## CONCLUSION

The present study proposed electro-oxidation as the ammonia oxidation alternative from the electrocoagulation effluent of wastewater from swine farming and the system obtained a removal of 76% during an operating time of 6 hours. The factorial design showed that the extreme conditions of current density and NaCl concentration do not favor the process of electro-oxidation and that with these variables, the current density ranges should be 28-39 mA.cm<sup>-2</sup> and NaCl concentration next to 5 g.L<sup>-1</sup>. The process of electro-oxidation proved to be a good alternative to the removal of ammonia from swine wastewater pre-treated by electrocoagulation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge URI-Erechim, CAPES, Embrapa Swine and Poultry, CNPq and De Nora of Brazil for donation of the Ti/Ru2 DSA® electrode.

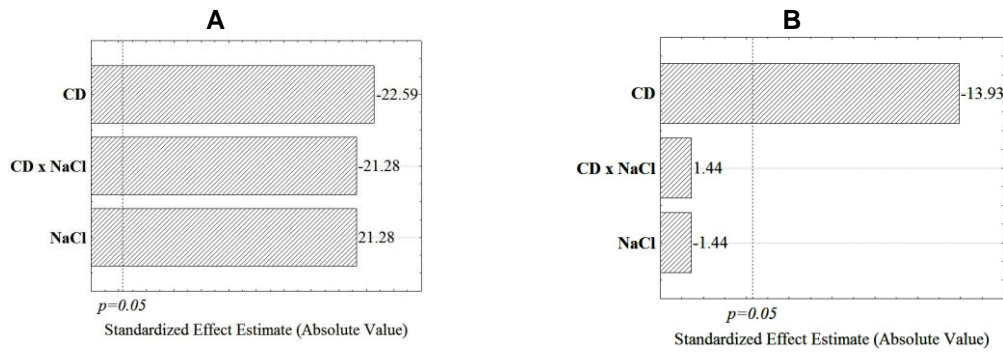
## REFERENCES

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters. 22nd ed. 2012. Nitrogen (Nitrite) (APHA 4500-Nitrite), 4-120.
- ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 84, p.1747–1755, 2009.
- CHEN, J.; SHI, H.; LU, J. 2007. Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 1137–1144, 2011.
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment. *Waste Management*. v. 27, p. 380-388, 2007.
- GENDEL, Y.; LAHAV, O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation, *Electrochimica Acta*. v. 63, p. 209– 219, 2012.
- KIM, K.; KIM, Y.; KIM, I.; PARK, G.; LEE, E. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water Research*, v. 40, p. 1431 – 1441, 2006.
- KIM, K.W.; KIM, Y.J.; KIM, I.T.; PARK, G.I.; LEE, E.H. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO<sub>2</sub> anode. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 4356-4364, 2005.
- LAHAV, O.; SCHWARTZ, Y.; NATIV, P.; GENDEL, Y. Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, v. 218, p. 214–222, 2013.
- MAHVI, A.H.; EBRAHIMI, S.J.A.; MESDAGHINIA, A.; GHARIBI, H.; SOWLAT, M.H. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1267–1274, 2011.
- MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R.M.; BENAZZI, T. L.; , AMARAL, A. C. DO. Swine manure digestate treatment using electrocoagulation. *Scientia agricola*, v.73, p. 439-443, 2016a.
- MORES, R.; TREICHEL, H.; ZAKRZEWSKI, C.A.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R.M. Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation and Purification Technology*, v. 171, p. 112–117, 2016b.
- YAO, J.; ZHOU, M.; WEN, D.; XUE, Q.; WANG, J. Electrochemical conversion of ammonia to nitrogen in non-chlorinated aqueous solution by controlling pH value. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 776, p. 53–58, 2016.
- ZHENHAI, L.; SU, L.; WENQIAN, G.; CAIMEI, F. The kinetics for electrochemical removal of ammonia in coking wastewater. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19, p. 570–574, 2011.

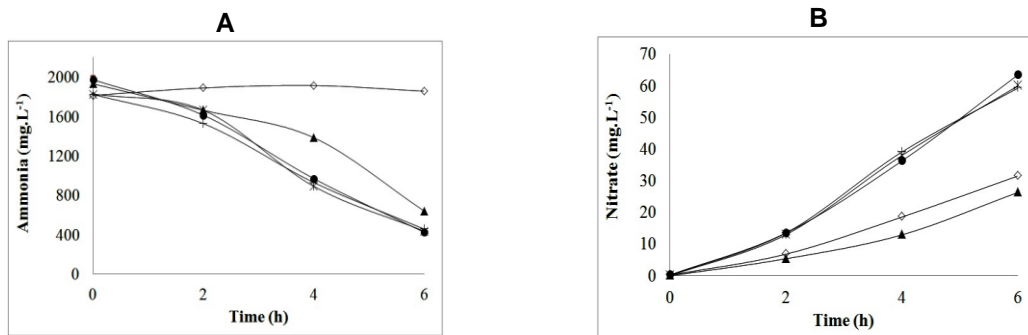
**Table 1.** 2<sup>2</sup> factorial design matrix with coded values (real) and the responses of the final ammonia concentration, nitrate and nitrite and energy consumption values.

Test	CD (mA.cm <sup>-2</sup> )	NaCl (g)	Responses			
			Final concentration (mgN.L <sup>-1</sup> )			Energy consumption kWh.L <sup>-1</sup>
			Ammonia	Nitrate	Nitrite	
1	-1 (28)	-1 (0)	1857	32	2	116
*2	+1 (50)	-1 (0)	1991	0	0	0
3	-1 (28)	1 (10)	641	26	1	84
*4	+1 (50)	1 (10)	1944	0	0	0
5	0 (39)	0 (5)	437	60	1	155
6	0 (39)	0 (5)	425	63	0	145
7	0 (39)	0 (5)	458	59	0	151

\* The system was shut down after 1 h and 33 min due to temperature increase (51 °C) and the emergence of the boiling process of the residual water present in the system was observed.



**Figure 1.** Pareto diagrams for the effects of CD and NaCl concentration for the removal of ammonia (A) and nitrate generation (B).



**Figure 2.** Evolution of ammonia concentration (a) and nitrate concentration (b) in the solution during electro-oxidation; where (◇)  $28 \text{ mA.cm}^{-2} + 0 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ , (▲)  $28 \text{ mA.cm}^{-2} + 10 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$  and (□, ●, -)  $39 \text{ mA.cm}^{-2} + 5 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

## STRUVITE CRYSTALLIZATION MITIGATES REACTIVE N LOSSES FROM SWINE MANURE IN-VESSEL COMPOSTING

Nicoloso, R. S.<sup>\*1</sup>; Higarashi, M. M.<sup>1</sup>; Oliveira, L. V.<sup>2</sup>; Dalla Costa, M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pesquisadores da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil; rodrigo.nicoloso@embrapa.br; martha.higarashi@embrapa.br;

<sup>2</sup>Mestranda em Ciências Ambientais, UDESC, Lages, SC - Brasil

<sup>3</sup>Graduanda em Agronomia, FACC, Concórdia, SC - Brasil

**ABSTRACT:** We assessed the addition Mg and P salts to promote struvite crystallization and mitigate reactive N losses from a rotating drum (12 m<sup>3</sup>) used for in-vessel composting of swine manure. The tested treatments were: mixture of sawdust and swine manure (baseline) and the same mixture with the addition of magnesium sulfate and phosphoric acid (MgSO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Struvite crystallization decreased NH<sub>3</sub>-N and TN losses by 96.5 and 46%, respectively. Higher N<sub>2</sub>O-N emissions were related with resolubilization of the struvite under lower pH conditions. Further research is needed to assess strategies for the stabilization of struvite crystals, minor N losses and increasing nutrient concentration value of the organic compost.

**Keywords:** ammonia, nitrous oxide, methane, carbon dioxide.

### INTRODUCTION

Composting is an emerging technology for swine manure management in large confined animal feeding operations in Southern Brazil (Kunz et al., 2009). Unfortunately, during composting processes relevant nitrogen (N) losses may occur (up to 60% of N input) contributing to potential greenhouse gases (GHG) emissions (El Kader et al., 2007; Angnes et al., 2013). For instance, NH<sub>3</sub>-N and N<sub>2</sub>O-N emissions may represent 15 and 5%, respectively, of the total N losses during the composting process (Angnes et al., 2013). Thus, several strategies to mitigate reactive N losses from swine slurry composting have been evaluated in lab-scale with promising results, including nitrification inhibition (Luo et al., 2013), and struvite crystallization (Jiang et al., 2016). We investigated the effect of the addition of magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) and phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in order to promote struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) crystallization and mitigate reactive N losses in field-scale rotating drums used for in-vessel composting of swine manure.

### MATERIAL AND METHODS

This study was conducted with a rotating drum (RAC-120, Agrobona, Matelândia, PR) used for in-vessel composting of swine manure with sawdust as bulking agent. The equipment consisted of a 12 m<sup>3</sup> cylindrical vessel (1.75 m x 5 m; diam. x L) insulated with 50 mm polystyrene sheets. The swine manure was obtained from a fattening farm at Embrapa Swine and Poultry (Concordia, Brazil: 27°18'46"S, 54°59'16"W) and processed through a screw-press (Fornari Indústria, Concórdia, SC) for the separation of the solid phase that was used in this study. We mixed 660 kg of swine manure (1 m<sup>3</sup>) with 200 kg of sawdust (1 m<sup>3</sup>) in order to achieve an estimated C/N ratio within the 25-30 ranging for the composting material (Table 1). The weight and volume of the mixture was measured (860 kg, 2 m<sup>3</sup>) and the material was loaded to the rotating drum (day 0). The procedure was repeated at days 3 and 7 when the maximum loading capacity of the equipment was achieved (6 m<sup>3</sup>), totaling 2,560 kg of composting material. The experiment was carried out for 21 days and two treatments were tested: mixture of swine manure and sawdust without additives (baseline) and addition of fertilizer grade magnesium sulfate (14.5 kg MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 9%S) and phosphoric acid (1.7 kg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%) for every 860 kg of the mixture of swine manure and sawdust (MgSO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). The application of Mg and P salts were calculated in order to provide 0.09 and 0.06 mol kg<sup>-1</sup> swine manure DM (dry matter) of MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectively, which were determined as the better application rates in a previous lab-scale assessment (Sardá et al., 2016). The rotating drum was equipped with an axial blower providing a

continuous air flow of  $212 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  or 1.7 air changes per minute and was controlled by an analogical timer set for 150 minutes stationary and 30 minutes revolving cycles ( $\sim 0.15 \text{ rpm}$ ).

Samples of swine manure, sawdust and compost material were collected on triplicates every 2-3 days for physical-chemical characterization. DM content was determined by weight ( $105^\circ \text{ C}$  overnight). Total organic Carbon (C), Kjeldahl nitrogen (TKN), ammonium-nitrogen ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), nitrate- ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) and nitrite-nitrogen ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), pH as well as total phosphorus (P) and potassium (K) were analyzed by standard protocols (APHA, 2005). Total and organic N (TN and Org-N) were then calculated (Angnes et al., 2013). Non-volatile P and K inputs and recovery on compost samples were used to check the mass balance within the piles. The average errors determined for P and K mass balance ( $<5\%$  for P and  $<10\%$  for K, Table 2) was low in comparison to similar studies (El Kader et al., 2007; Angnes et al., 2013). Gaseous C and N losses either as carbon dioxide ( $\text{CO}_2\text{-C}$ ), methane ( $\text{CH}_4\text{-C}$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O-N}$ ) and ammonia ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) were monitored every 2 min using a multipoint gas sampler INNOVA 1309 connected to an infrared photoacoustic gas analyzer INNOVA 1412 (Lumasense Technologies, Denmark). Emissions rates were calculated as follow (Angnes et al., 2013):

$$E = Q \times (C_o - C_i) \quad (\text{Equation 1})$$

where, E is emission rate ( $\text{mg h}^{-1}$ ) of a particular gas ( $\text{CO}_2\text{-C}$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  or  $\text{N}_2\text{O-N}$ ); Q is the air flow ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ); and  $C_o$  and  $C_i$  were the concentrations of the measured gases in the outlet and inlet air sample ( $\text{mg m}^{-3}$ ), respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

The cumulative  $\text{CO}_2\text{-C}$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , and  $\text{N}_2\text{O-N}$  losses from different treatments are shown in Fig 1. No differences were observed for  $\text{CO}_2\text{-C}$  losses from composting material receiving Mg and P salts ( $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$ ) in relation to the baseline treatment (Fig. 1a). Total C losses during the composting process were 26 and 24.8% for baseline and  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatments, respectively (Table 2). Thus, these additives had no effect over the aerobic microbial communities responsible for decomposition and stabilization of the composting material. The  $\text{CH}_4\text{-C}$  losses were negligible accounting for  $<0.3\%$  of the measured  $\text{CO}_2\text{-C} + \text{CH}_4\text{-C}$  losses (Fig. 1b). This result indicates that rotating drum turning regime (150/30 min. stationary/revolving cycles) provided continuous oxygen supply for the composting material. For comparison,  $\text{CH}_4\text{-C}$  losses in swine slurry composting piles mixed twice a week achieved 4.2% of total  $\text{CO}_2\text{-C} + \text{CH}_4\text{-C}$  losses (Angnes et al., 2013). Nonetheless,  $\text{CH}_4\text{-C}$  increased significantly after day 7 in  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatment and was probably related with the lower dry matter content of the swine manure in comparison with the baseline treatment ( $271$  and  $243 \text{ g kg}^{-1}$ , respectively) and hygroscopicity of both Mg salt and struvite.

$\text{NH}_4\text{-N}$  content increased in the composting material treated with  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  in comparison with the baseline treatment (Fig. 2a), thus indicating effective crystallization of struvite (Jiang et al., 2016). Struvite crystals ( $\sim 2 \text{ mm}$ ) were indeed visually identifiable within the composting material in the  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatment. A previous study confirmed struvite crystallization in a lab-scale assessment by using scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction techniques (Sardá et al., 2010). The  $\text{NH}_4\text{-N}$  immobilization as struvite decreased measured  $\text{NH}_3\text{-N}$  emission by 96.5% in the  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatment in comparison with the baseline (Fig. 1d). The application of  $\text{MgO+H}_3\text{PO}_4$  (molar basis equivalent of 15% of initial N) to promote struvite crystallization during swine manure composting was already reported to decrease  $\text{NH}_3\text{-N}$  losses by 46% (Jiang et al., 2016).

However,  $\text{NH}_4\text{-N}$  content in  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatment decreased significantly after day 15. This was concomitant with the decreasing pH (from 7.5 to 6.8) of the composting material in the  $\text{MgSO}_4\text{+H}_3\text{PO}_4$  treatment (Fig. 2b). Struvite is insoluble in neutral/alkaline conditions but the solubility of struvite crystals increases with decreasing pH (Jiang et al., 2016). The  $\text{NH}_4\text{-N}$  consumption would be mostly attributed to nitrification as inferred by a spike of  $\text{NO}_2\text{-N}$  content in the composting material at day 20 (data not shown) and increased  $\text{N}_2\text{O-N}$  emission (Fig. 1c). Nitrification and denitrification were already reported to be the main catabolic pathways favoring N losses, either as  $\text{N}_2\text{O}$  or  $\text{N}_2$ , during swine manure composting (Angnes et al., 2013).  $\text{N}_2\text{O-N}$  emissions are augmented under low C/ $\text{NO}_2\text{-N}$  ratios due to the lack of bioavailable C to support complete denitrification (Mezzari et al., 2013).  $\text{N}_2\text{O-N}$  losses

would be controlled either by supplying additional bioavailable C (Mezzari et al., 2013), application of nitrification inhibitors (i.e., dicyandiamide; Jiang et al., 2016) and preferably by regulating the pH of the composting material to avoid the solubilization of struvite crystals.

Nonetheless, TN losses decreased by 46% on the comparison of  $MgSO_4+H_3PO_4$  with the baseline treatment (21.3 and 9.7% of initial N, respectively) either by increasing N immobilization as org-N (156%) or decreasing  $NH_4$ -N losses (30%). As a result, the application of  $MgSO_4+H_3PO_4$  resulted in a composted material with lower C/N ratio (21.3) in comparison with the baseline compost (25.7). A previous study already reported that the application of  $MgO+H_3PO_4$  decreased TN losses by 51% on the comparison of treated and untreated (22.3 and 43.9% of initial N, respectively) swine manure composting lab-scale bioreactors (Jiang et al., 2016). However, TN losses observed in our study were much lower (~55%), probably due to differences on composting systems (in-vessel composting with high turning frequencies x static piles composting with forced aeration and intermittent turnings).

### CONCLUSION

The application of  $MgSO_4+H_3PO_4$  promoted the crystallization of struvite and the immobilization of  $NH_4$ -N in the composting material, decreasing  $NH_3$ -N (96.5%) and TN (46%) losses from rotating drums used for in-vessel composting of swine manure. However,  $N_2O$ -N emissions were increased due to the solubilization of struvite crystals promoted by decreasing pH of composting material. Further research is needed to assess strategies for the stabilization of struvite crystals, minor N losses and increasing nutrient concentration value of the organic compost.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the BiogásFert Research Network from Embrapa/Itaipú (02.12.08.004) and CNPq (401196/2016-0) for their financial support to this research.

### REFERENCES

- ANGNES, G., NICOLOSO, R.S., DA SILVA, M.L.B., OLIVEIRA, P.A.V., HIGARASHI, M.M., MEZZARI, M.P., MILLER, P.R.M. Correlating denitrifying catabolic genes with  $N_2O$  and  $N_2$  emissions from swine slurry composting. *Bioresour. Technol.* 140:368–375, 2013.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>st</sup> Ed. American Public Health Association. Washington, DC, 2005.
- EL KADER, N.A., ROBIN, P., PAILLAT, J.-M., LETERME, P. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. *Bioresour. Technol.* 98:2619-2628, 2007.
- JIANG, T., MA, X., TANG, Q., YANG, J., LI, G., SCHUCHARDT, F. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the  $NH_3$  and  $N_2O$  emissions during composting. *Bioresour. Technol.* 217:210-218, 2016.
- KUNZ, A., MIELE, M., STEINMETZ, R.L.R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresour. Technol.* 100:5484–5489, 2009.
- LUO, Y., LI, G., LUO, W., SCHUCHARDT, F., JIANG, T., XU, D. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on  $NH_3$ ,  $N_2O$  and  $CH_4$  emissions during composting. *J. Environm. Sci.* 25:1338-1345, 2013.
- MEZZARI, M.P., DA SILVA, M.L.B., NICOLOSO, R.S., IBELLI, A.M.G., BORTOLI, M., VIANCELLI, A., SOARES, H.M. Assessment of  $N_2O$  emission from a photobioreactor treating ammonia-rich swine wastewater digestate. *Bioresour. Technol.* 149:327-332, 2013.
- SARDÁ, L.G. Efeito do Uso de Aditivos Químicos no Processo de Compostagem de Dejetos Suínos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado, 89p.



**Table 1.** Characterization of sawdust and swine manure used in this study.

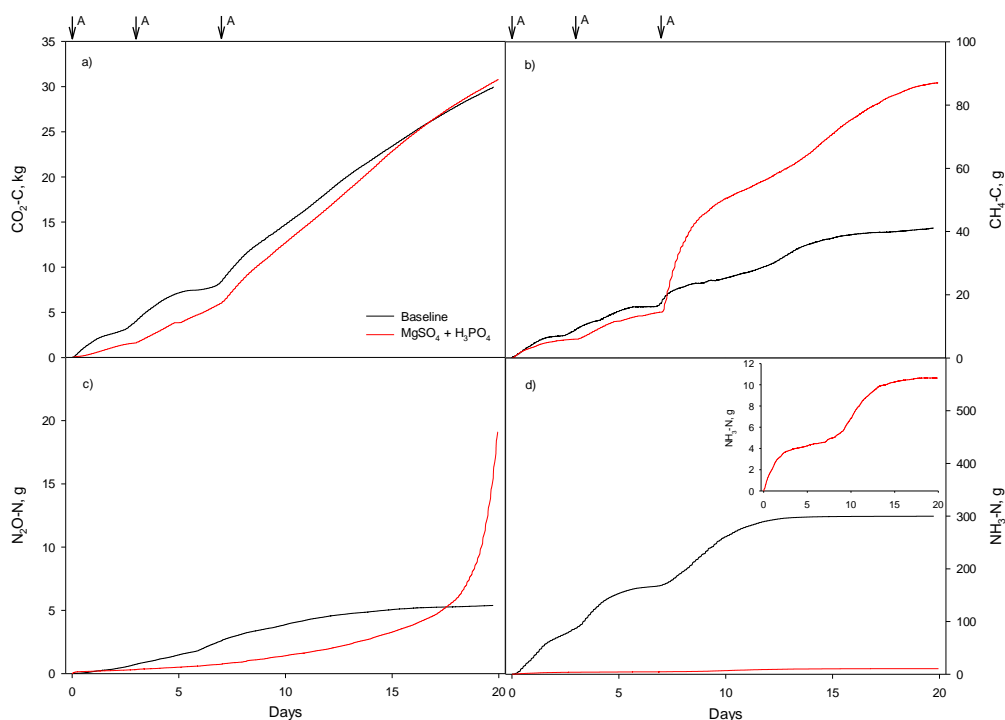
Parameter	Baseline			MgSO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
	Sawdust	Swine manure	Mixture <sup>1</sup>	Sawdust	Swine manure	Mixture
Dry matter (DM)	593±36 <sup>a</sup>	271±31	346±23	645±19	243±33	330±29
C	465±75	411±16	433±11	468±48	413±13	437±95
TN	1,052±118	25,711±885	15,839±337	1,140±201	30,061±2,039	17,107±635
Org-N	1,052±118	18,301±82	11,408±569	1,140±201	21,502±3,070	12,352±1,305
NH <sub>4</sub> -N	0±0	7,410±913	4,431±322	11±20	8,560±1,035	4,755±764
P	563±240	12,084±2,678	7,431±1,274	491±155	13,397±2,200	9,239±1,403 <sup>b</sup>
K	1154±80	6,437±531	4,318±271	1,216±174	6,940±365	4,378±257
C/N ratio	445±53	16±1	27±1	421±86	14±1	26±1

<sup>1</sup>Calculated for a mixture of 200 kg of sawdust and 660 kg of swine manure (wet weight); <sup>a</sup>Mean±sd; <sup>b</sup>Input of 457 mg of P-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for every 860 kg of composting material.

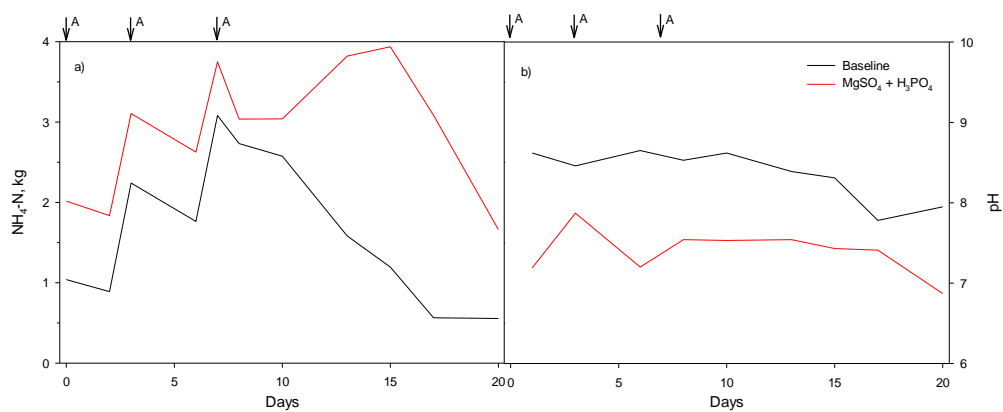
**Table 2.** Mass balance for swine manure in-vessel composting with or without the addition of magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) and phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Parameter	Baseline				MgSO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
	Inlet <sup>1</sup>	Outlet <sup>2</sup>	Mass balance	%	Inlet	Outlet	Mass balance	%
Wet weight	2,580	1,302	-1,278	-49.5	2,628 <sup>a</sup>	1,732	-897	-34.1
H <sub>2</sub> O	1,687	592	-1,095	-64.9	1,759	925	-835	-47.4
Dry matter	893	711	-182	-20.4	869	807	-62	-7.1
C	387	287	-101	-26.0	380	286	-94	-24.8
TN	14.1	11.1	-3.0	-21.3	14.9	13.4	-1.5	-9.7
Org-N	10.2	10.6	0.4	3.7	10.7	11.7	1.0	9.5
NH <sub>4</sub> -N	3.9	0.5	-3.4	-85.9	4.2	1.7	-2.5	-60.1
P	6.6	6.9	0.3	4.8	8.1	8.0	-0.1	-0.8
K	3.8	3.6	-0.2	-6.4	3.8	3.4	-0.4	-10.0
C/N ratio	27.4	25.7	-1.6	-6.0	25.6	21.3	-4.3	-16.9

<sup>1</sup>Inlet material: sum of sawdust and swine manure added to bioreactors at days 0, 3 and 7; <sup>2</sup>Outlet material: composted material at day 20; <sup>a</sup>48.6 kg from MgSO<sub>4</sub> (43.5 kg) and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5.1 kg).



**Figure 1.** Cumulative carbon dioxide (a), methane (b), nitrous oxide (c), and ammonia (d) losses from swine manure in-vessel composting with or without the addition of magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) and phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Arrows indicate the addition of composting material to bioreactors.



**Figure 2.** Ammonium-N (a) and pH (b) during swine manure in-vessel composting with or without the addition of magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) and phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Arrows indicate the addition of composting material to bioreactors.

## CO-COMPOSTAGEM DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE INCUBATÓRIO E DEJETOS OVINOS

Orrico, A. C. A.<sup>\*1</sup>; Lopes, W. R. T.<sup>1</sup>; Orrico Jr. M. A. P.<sup>1</sup>; Vargas Jr. F. M.<sup>1</sup>; Borquis, R. R. A.<sup>1</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade de Ciências Agrárias, Dourados, MS - Brasil

<sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias, Campus de Botucatu, Botucatu, SP - Brasil  
anaorrico@ufgd.edu.br

**RESUMO:** A compostagem dos dejetos de ovinos é uma eficiente forma de tratar os resíduos e produzir fertilizante orgânico. O resíduo sólido de incubatório (RSI) é produzido no final do período de incubação e contém restos de aves e cascas, apresentando em sua composição elevados teores de N, que se conservados durante a compostagem podem originar um fertilizante de melhor qualidade. Com o objetivo de proporcionar melhores condições do meio em digestão e preservar os teores de N no composto, este trabalho foi conduzido com base na hipótese de que a inclusão de até 50% do RSI na compostagem dos dejetos de ovino resultará em melhores condições de degradação do material orgânico, maior eliminação de coliformes. Foram utilizadas doses crescentes de RSI (0, 10, 20, 30, 40 e 50% em relação a massa fresca enleirada) adicionadas aos dejetos de ovinos, com leiras mantidas em compostagem por sete semanas. As temperaturas desenvolvidas durante a co-compostagem ocorreram de forma similar entre os diferentes níveis de adição da RSI, com manutenção dos valores na faixa termofílica por 10 dias ou mais. As reduções de coliformes totais e termotolerantes foram de 100% em todos os níveis de RSI. As degradações dos constituintes sólidos e FDN foram intensificadas com a inclusão do RSI, assim como as maiores concentrações de N no composto (acima de 5,00%), que ocorreram com as inclusões de RSI entre 20 e 30%, sendo, portanto, estas doses as recomendadas para condução da co-compostagem com os dejetos de ovinos.

**Palavras-chave:** coliformes, composto, nitrogênio, sólidos.

## CO-COMPOSTING OF SOLID HATCHERY RESIDUES AND SHEEP MANURE

**ABSTRACT:** Composting sheep manure is an efficient way of treating residues and producing organic fertilizer. Solid hatchery residue (SHR) is produced at the end of the incubation period and contains bird and eggshell remains, with high N contents in its composition, which can yield higher quality fertilizer if preserved during composting. Aiming to provide better medium conditions during digestion and preserve the N contents in the compost, this study was carried out based on the hypothesis that adding up to 50% SHR to the composting of sheep waste will result in better conditions for the breakdown of the organic material and higher elimination of coliforms. Increasing doses of SHR (0, 10, 20, 30, 40, and 50% in relation to the fresh mass in the windrows) were added to the sheep manure with windrows composted for seven weeks. The temperatures developed during the co-composting occurred similarly among the different levels of SHR addition, with values maintained in the thermophilic range for ten days or more. 100% reduction in total and thermotolerant coliforms occurred at all SHR inclusion levels. The breakdown of the solid constituents and NDF was intensified with the addition of SHR, as did the higher N concentrations in the compost (above 5.00%), which occurred with SHR inclusions between 20 and 30%. These doses are therefore recommended for the co-composting with sheep manure.

**Keywords:** coliforms, compost, nitrogen, solids.

## INTRODUÇÃO

Os resíduos de incubatório podem ser caracterizados por uma fração sólida e outra líquida, que geralmente são separadas nos incubatórios devido as características de composição diferenciadas (principalmente restos de aves e cascas de ovos, na fração sólida

e restos de conteúdos de ovos e água de limpeza, na líquida). Segundo Glatz et al (2011) os resíduos de incubatório (frações sólida e líquida, em conjunto) possuem elevados teores de proteína e extrato etéreo (33,1 e 29,0%, respectivamente), além de consideráveis teores de matéria mineral (21,5%).

A compostagem é uma das técnicas de reciclagem de resíduos mais antiga e que devido à sua simplicidade de execução pode ser recomendada em inúmeras situações. As elevadas temperaturas desenvolvidas durante o processo são determinantes para a redução e/ou eliminação de patógenos, além de auxiliarem na degradação de compostos mais resistentes, como as fibras e lignina, resultando assim em um fertilizante orgânico de superior qualidade. Na produção de ovinos a compostagem é uma das alternativas mais viável para a reciclagem dos dejetos, sobretudo no sistema de criação de animais em confinamento, visto que não exige a coleta diária dos resíduos e que pode ser desenvolvida com um grande volume de material. Apesar da facilidade de condução da compostagem a partir destes resíduos, há limitação na degradação do material orgânico durante o processo devido aos conteúdos de fibra e lignina nos dejetos.

Conforme destacado por Glatz et al (2011) os resíduos sólidos de incubatório apresentam em sua composição alguns componentes com resistência à degradação como as membranas das cascas dos ovos e as cascas dos ovos. Existem ainda as carcaças de pintainhos e sangue, que são ricos em nitrogênio e podem retardar o processo de degradação, visto que as elevadas concentrações causam um desbalanço da relação C:N. Estas características de composição, quando somadas, podem representar um limitante para a degradação do material orgânico em digestão, sendo que a mistura destes resíduos com outros que gerem o efeito de complementariedade é benéfica e assim determinante para o sucesso da compostagem.

Esta pesquisa foi conduzida a partir da hipótese: a inclusão de até 50% do resíduo sólido de incubatório na compostagem dos dejetos de ovino resultará em melhores condições de degradação do material orgânico, maior eliminação de coliformes e melhor qualidade do composto originado.

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no município de Dourados, MS, Brasil (latitude 22°11'55" S, longitude 54°56'7" W e 452 m de altitude). Segundo a classificação climática de Köppen, o clima da região é úmido mesotérmico - Cwa, apresentando média de temperatura e precipitação entre 20 e 24°C e 1250 e 1500 mm, respectivamente.

Para a condução do experimento adotaram-se delineamento inteiramente casualizado, sendo os tratamentos experimentais definidos pelos níveis de adição do resíduo sólido de incubatório (0, 10, 20, 30, 40 e 50% em relação a massa fresca enleirada) aos dejetos de ovinos, e cinco repetições (leiras).

Os dejetos de ovinos foram coletados diretamente do piso de alvenaria das baias, sem a adição de água e considerando-se os resíduos excretados em no máximo 24 horas de armazenamento. O resíduo sólido de incubatório correspondeu ao material de descarte na eclosão dos ovos (cascas e restos de pintinhos), sendo coletado no momento de descarte, sem armazenamento.

Para formação das leiras os dejetos foram misturados aos resíduos de incubatório, segundo as doses especificadas, sendo cada leira confeccionada individualmente e homogeneizada manualmente. Este material foi acondicionado em recipientes de PVC, denominados micro-leiras e compostos por canos com 0,25 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento, vedados na parte inferior, sendo esta estrutura correspondente à uma leira ou unidade experimental. Cada leira foi formada por aproximadamente 17kg de massa fresca em compostagem, sendo que para manter as condições aeróbias do processo foram controladas diariamente as temperaturas e semanalmente os teores de sólidos totais (ST). A frequência destes revolvimentos foi a cada dois dias durante os primeiros 15 dias de compostagem, a cada três dias durante os 15 dias seguintes e a cada cinco dias 20 dias restantes.

As leiras foram mantidas em compostagem por sete semanas, sendo utilizada a estabilização da perda de massa como parâmetro para finalização do processo. Durante o período experimental foram acompanhados as temperaturas e massas das leiras, com

coleta de material para determinação dos teores de sólidos voláteis (SV), FDN (fibra em detergente neutro), FDA (fibra em detergente ácido) e hemicelulose, além dos números mais prováveis de coliformes totais e termo tolerantes e teores de N.

As análises de pH, ST, SV, coliformes totais e temotolerantes, foram realizadas segundo metodologia descrita pela APHA (2005). Os teores de FDN, FDA, hemicelulose e N foram avaliados como descrito por Silva e Queiroz (2006). As temperaturas foram mensuradas todos os dias, às 8:00, utilizando termômetro digital do tipo espeto inserido no centro das leiras.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e contrastes ortogonais foram utilizados para avaliar os efeitos de ordem linear, quadrático e cúbico sobre as doses do RSI, sendo as análises realizadas pelo software R (versão 3.1.0 for Windows).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As temperaturas desenvolvidas durante a co-compostagem dos dejetos de ovinos e RSI (Figura 1) ocorreram de forma similar entre os diferentes níveis de adição da RSI, com manutenção dos valores na faixa termofílica por 10 dias ou mais. Este aumento de temperatura é recomendado para que haja a inativação de micro-organismos patogênicos, além de auxiliar na degradação dos resíduos, elevando assim as reduções de constituintes sólidos.

Os números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes no início da compostagem oscilaram entre  $1,1 \times 10^{11}$  e  $5,3 \times 10^8$ , no entanto, após as sete semanas de condução do processo estes valores foram zerados para todos os tratamentos experimentais, independente da quantia de inclusão do RSI. É importante destacar que durante todo o período de compostagem as leiras apresentaram pH na faixa alcalina (média de 8,7 no início e 9,2 no final do processo), o que também pode ter colaborado para a formação de um ambiente hostil aos coliformes. Os efeitos da temperatura e pH provavelmente determinaram a redução de coliformes nas leiras, e também podem ter auxiliado a degradação do material orgânico por actinobactérias, que possuem atuação favorecida quando o pH permanece em faixa neutra ou levemente alcalino (até 9,0) e as temperaturas estão próximas de 45°C (Diaz et al. 2007).

As degradações dos constituintes sólidos e FDN foram intensificadas com a inclusão do RSI (Tabela 1), sendo este comportamento desejável para o tratamento dos resíduos, visto que há o consumo dos constituintes poluentes e maior qualidade do composto obtido. As inclusões de RSI entre 20 e 30% beneficiaram as reduções ocorridas nas leiras, sendo, portanto, recomendáveis para condução da compostagem. As frações FDA e hemicelulose não sofreram influência da inclusão de RSI.

A retenção de N durante a compostagem dos resíduos é determinante para que a compostagem seja considerada eficiente na reciclagem de nutrientes, visto que juntamente com outros componentes de valor agrônômico, como P e K, determinarão a qualidade do fertilizante orgânico. Em resíduos com elevados teores de N esta é uma preocupação relatada como essencial há anos (Eiland et al., 2001), já que em condição de pH alcalino e maior intensidade da fase termofílica podem ocorrer elevadas perdas, com formação de amônia, que facilmente será volatilizada, roubando N da massa de compostagem. De acordo com os resultados de perdas de N (Tabela 1) é possível interpretar que o RSI foi eficiente na sua retenção durante a compostagem, visto que houve decréscimo das perdas conforme se adicionaram RSI nas leiras. Outro resultado complementar e determinante para a indicação de inclusão do RSI durante a compostagem dos dejetos de ovinos se refere à concentração de N no composto (Tabela 1), que alcançou concentrações acima de 5,00% em adições de RSI entre 20 e 30%, enquanto que no composto que não recebeu RSI este valor de 3,06%.

## CONCLUSÃO

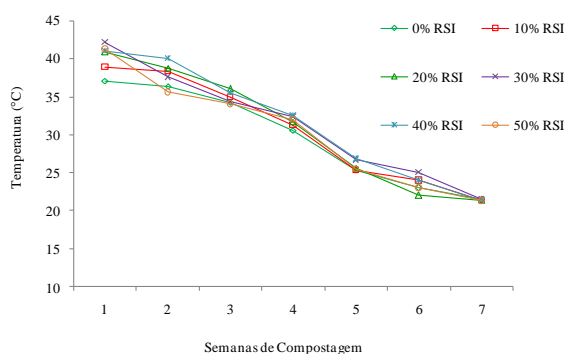
A inclusão de RSI nas doses entre 20 e 30% maximizou as reduções de sólidos e FDN durante a co-compostagem com os dejetos de ovinos, além de resultar em compostos com maiores concentrações de N.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (Fundect), além de bolsa de estudos, nível de mestrado, concedida pela Capes.

## REFERÊNCIAS

- APHA. American Public Health Association, 2005. Standard methods for examination of water and wastewater. 21th ed. Washington: American Water Works Association, 1.368 p.
- DIAZ, L. F.; BERTOLDI, M.; BIDLINGMAIER, W.; STENTIFORD, E. 2007. Compost Science and Technology Waste Management Series, 8 th ed. 364 p.
- EILAND, F.; LETH, M.; KLAMER, M.; LIND, A. M.; JENSEN, H. E. K.; IVERSEN, J. J. L. 2001. C and N Turnover and Lignocellulose Degradation During Composting of *Miscanthus* Straw And Liquid Pig Manure. Compost Science & Utilization 9: 186-196.
- GLATZ, P.; MIAO, Z.; RODDA, B. 2011. Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review. Sustainability 3: 216-237. doi:10.3390/su3010216.
- SILVA, D.J.; QUEIROZ, A.C. 2006. Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. 3.ed. Viçosa: Editora Universitária. 166 p.



**Figura 1.** Temperaturas médias semanais durante a compostagem dos dejetos de ovinos e RSI (resíduo sólido de incubatório).

**Tabela 1.** Constituintes sólidos, fibrosos e N no início e final do processo de co-compostagem dos dejetos de ovinos e resíduo sólido de incubatório.

RSI (%)	Período	ST %	ST kg	SV %	SV kg	FDN %	FDN kg	FDA %	FDA kg	Hemic %	Hemic kg	N %	N kg
0	Inicial	43,21	3,65	35,41	1,29	75,29	2,75	43,68	1,60	31,62	1,15	2,27	0,08
	Final	43,94	1,78	27,89	0,50	67,48	1,20	48,47	0,86	19,02	0,34	3,06	0,05
	Red (%)	-	51,36	-	61,68	-	56,41	-	46,03	-	70,74	-	34,41
10	Inicial	45,38	6,30	35,03	2,21	72,76	4,58	43,68	2,75	29,08	1,83	2,41	0,15
	Final	51,05	2,55	31,12	0,79	73,05	1,86	54,92	1,40	18,13	0,46	4,05	0,10
	Red (%)	-	59,59	-	64,10	-	59,43	-	49,19	-	74,80	-	31,94
20	Inicial	46,99	5,72	37,29	2,13	64,41	3,68	42,99	2,46	21,42	1,22	2,50	0,14
	Final	40,39	2,00	25,90	0,52	75,58	1,51	62,03	1,24	13,55	0,27	5,11	0,10
	Red (%)	-	65,10	-	75,75	-	59,05	-	49,64	-	77,92	-	28,78
30	Inicial	54,89	6,55	44,06	2,89	69,03	4,52	42,29	2,77	26,74	1,75	2,62	0,17
	Final	42,11	2,48	25,26	0,63	69,08	1,71	55,52	1,37	13,56	0,34	5,03	0,12
	Red (%)	-	62,19	-	78,33	-	62,16	-	50,36	-	80,83	-	27,47
40	Inicial	56,77	6,91	42,49	2,93	65,44	4,52	48,91	3,38	16,53	1,14	3,07	0,21
	Final	46,79	2,83	25,01	0,71	70,02	1,98	56,54	1,60	13,48	0,38	4,70	0,13
	Red (%)	-	59,02	-	75,88	-	56,15	-	52,63	-	66,57	-	37,20
50	Inicial	44,04	5,31	34,64	1,84	64,34	3,41	46,64	2,48	17,70	0,94	3,34	0,18
	Final	50,32	2,38	27,83	0,66	72,33	1,72	62,30	1,48	10,03	0,24	4,14	0,10
	Red (%)	-	55,16	-	63,98	-	49,59	-	40,11	-	74,59	-	44,37
p-valor	Linear												
	Quadrática		***		***		***		NS		NS		***
	Cúbica												
	CV (%)		4,89		3,10		7,82		13,26		11,69		15,39

RSI: resíduo sólido de incubatório, ST: sólidos totais, SV: sólidos voláteis, FDN: fibra em detergente neutro, FDA: fibra em detergente ácido, Hemic: hemicelulose, N: nitrogênio, Red: Redução.

\*\*\* P<0.001; \*\*P<0.01; \*P<0.05; NS=não significativo, CV: coeficiente de variação.

## RELAÇÃO HEMICELULOSE:LIGNINA NA ESTIMATIVA DAS REDUÇÕES DE SÓLIDOS DURANTE A COMPOSTAGEM DA CAMA DE OVINOS

Orrico Junior, M. A. P.<sup>1</sup>; Orrico, A. C. A.<sup>1</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados, MS - Brasil

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, SP - Brasil  
marcojunior@ufgd.edu.br

**RESUMO:** A análise dos teores de matéria orgânica compostável e resistente a compostagem sempre foram os parâmetros mais utilizados para prever a redução de sólidos das leiras de compostagem, no entanto esses fatores nunca foram um consenso entre os pesquisadores. O objetivo do trabalho foi encontrar quais são as frações da matéria orgânica que mais interferem na taxa de degradação durante a compostagem e propor modelos para explicar as principais alterações dos parâmetros da compostagem. Para isso foram compostadas 24 camas de ovinos de diferentes localidades e com composição variada, afim de assegurar a representatividade da amostra. Foram montadas três leiras para cada tratamento, totalizando 72 parcelas experimentais. Os modelos encontrados para redução de sólidos totais e voláteis em função dos teores de matéria orgânica compostável e matéria orgânica resistente a compostagem não foram significativos. O fracionamento da fibra permitiu identificar que a lignina e sua proporção em relação à celulose e hemicelulose são as principais responsáveis pela regulação da degradação. A relação Hemicelulose:Lignina foi o parâmetro que apresentou os modelos mais significativos.

**Palavras-chave:** carbono, hemicelulose, lignina, meio ambiente, metodologia.

## RELATIONSHIP HEMICELLULOSE:LIGNIN IN THE ESTIMATION OF SOLID REDUCTIONS DURING THE COMPOSTING

**ABSTRACT:** The analysis of the levels of compostable and resistant to composting organic matter have always been the most commonly used parameters to predict the reduction of solid in composting, however these factors were never a consensus among researchers. This study aimed to find out which fractions of organic matter are the most correlated to the rate of degradation during composting and then estimate models to explain the major modifications on the parameters of composting. Thus, 24 sheep litters were collected from different sites and three windrows were piled up from each litter, totalizing 72 experimental plots. The models estimated for reduction of total and volatile solids according to the levels of compostable organic matter and decomposition-resistant compounds were not statistically significant. Fractionation of fiber allowed identifying that lignin and its ratios to cellulose and hemicellulose are primarily responsible for regulating the degradation. The relationship hemicellulose:lignin was the parameter that presented the most significant models.

**Keywords:** carbon, hemicellulose, lignin, environment, methodology

### INTRODUÇÃO

Para o tratamento e reciclagem dos resíduos sólidos provenientes da produção animal, a compostagem é uma das técnicas mais utilizadas e difundidas no Brasil (Orrico et al. 2012). A compostagem é, na maioria das vezes, desenvolvida com a participação de agentes fibrosos (maravalha e palhas), em associação com dejetos de animais (Cayuela et al. 2012). A utilização destes agentes traz como principais vantagens: a redução das emissões de gases de efeito estufa durante a compostagem, redução das perdas de nitrogênio (relação C/N), facilidade de coleta (por serem sólidos), baixa emissão de odores e ainda, por apresentarem baixas concentrações, ou nenhuma, de componentes tóxicos (Paradelo et al. 2013).

Apesar de todas as vantagens citadas, os agentes fibrosos possuem algumas desvantagens, dentre elas a maior resistência à degradação. Orrico Junior et al. (2012) observaram que o tipo de material fibroso utilizado como base para confecção da cama

pode proporcionar maior ou menor degradação do material durante a compostagem. Durante muitos anos no Brasil as análises de matéria orgânica compostável (MOC) e matéria orgânica resistente a compostagem (MORC) descritas por Kiehl (1985), foram utilizadas para prever a proporção do material de fácil e difícil degradação durante a compostagem. No entanto, recentes estudos vêm demonstrando que o fracionamento da fração fibrosa em celulose, hemicelulose e lignina seria a maneira mais segura de prever a facilidade ou a dificuldade de degradação que um determinado material de origem vegetal. Segundo Orrico et al. (2012) leiras de compostagem formadas por camas de aviário com maiores teores de lignina apresentaram menores reduções de volume e de sólidos totais, sendo necessários um maior tempo para maturação do composto.

Na literatura ainda não estão claras, quais são as frações da matéria orgânica que mais interferem na velocidade de degradação da matéria orgânica, por isso este trabalho foi desenvolvido com objetivo de encontrar quais são as frações da matéria orgânica que mais se correlacionam com a taxa de degradação durante a compostagem e propor modelos que expliquem as principais alterações dos parâmetros da compostagem de camas de ovinos

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida a partir das diferentes camas coletadas em confinamentos de ovinos do estado do Mato Grosso do Sul, Brasil. As camas foram coletadas em 24 fazendas diferentes para garantir uma maior representatividade dos dados e variabilidade na composição das camas, que se devem as diferentes dietas, quantidade de resíduo depositada, tempo que os animais ficaram no confinamento entre outros fatores (Tabela 1). A base de todas as camas foi a maravalha de madeira (material absorvente) e os resíduos (fezes, urina e restos de alimento) que foram depositados sobre a cama durante o confinamento.

Para início do experimento estabeleceu-se uma quantia de aproximadamente 200 quilos de cama para a formação das leiras, sendo que para cada local de coleta foram feitas três leiras, totalizando 72 parcelas. O processo de compostagem foi conduzido em um pátio com piso de concreto, declividade de 2% para escoamento da umidade excessiva e cobertura plástica, para proteger da incidência solar direta e chuvas.

A temperatura das leiras foi mensurada diariamente por meio de um termômetro digital de espeto, inserido no centro da leira. A umidade das leiras foi controlada semanalmente (teores de sólido total), sempre com o intuito de manter a umidade entre 50 e 60%. Também foi monitorada semanalmente a massa total das leiras, para que fosse possível acompanhar a redução de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) durante o processo. Os revolvimentos foram feitos semanalmente juntamente com o a pesagem das leiras. Os teores de carbono (C), nitrogênio (N), relação C:N, matéria orgânica compostável (MOC), matéria orgânica resistentes a compostagem (MORC), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), celulose, hemicelulose e lignina foram quantificados no início e final do processo (78 dias de avaliação).

Os teores de ST e SV das amostras coletadas durante o ensaio de compostagem foram determinados de acordo com metodologia descrita por APHA (2005). Os teores de C orgânico MOC e MORC foram estimados conforme proposto por Kiehl (1985). As concentrações de nitrogênio total, celulose, hemicelulose e lignina foram determinadas conforme metodologia descrita por Silva e Queiroz (2006).

Os dados foram analisados com o auxílio do pacote computacional R (versão 2.15.2 for Windows), submetidos aos testes de Shapiro Wilk para verificar a normalidade dos resíduos e Bartlett para homogeneidade entre as variâncias. Também foi verificada a presença de dados discrepantes (*outliers*). Todas as características estudadas atenderam as pressuposições do modelo. Após as análises preliminares, foram realizadas análises de regressão entre os teores da composição da cama de ovinos (variáveis independentes) e as características do processo de compostagem (variáveis dependentes). O coeficiente de correlações de Spearman (pacote agricolae, versão 1.1-4) foi utilizado para avaliar a associação entre os teores da composição da cama de ovinos (variáveis independentes) e as características do processo de compostagem (variáveis dependentes), com nível de significância de 95%.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observadas importantes correlações entre a composição da cama de ovinos e a eficiência do processo de compostagem. Dentre as diversas frações que compõem o material inicial a que mais respondeu positivamente foi hemicelulose e negativamente a lignina. Por isso, a relação hemicelulose:lignina (Hemi/lig) foi utilizada como um parâmetro do processo, o qual apresentou as correlações mais significativas (acima de 0,91). Os modelos encontrados para redução de ST e SV em função dos teores de MORC e MOC não foram significativos ( $P > 0,05$ ) embora tenham sido observadas correlações significativas com esses fatores. Apesar de muito utilizadas para caracterizar um resíduo que será compostado a MORC e a MOC não apresentaram modelos que explicassem o comportamento da redução de ST e SV das leiras, desta forma o uso MORC e MOC para prever a degradação de resíduos ricos em fibra tem pouca acurácia, não sendo indicada sua utilização.

O fracionamento da fibra permitiu identificar que a lignina e sua proporção em relação às demais frações da fibra são as principais responsáveis pela regulação da degradação do material a ser compostado (Figura 1). Francou et al. (2008) também chegaram à conclusão de que dentro da fração fibrosa a lignina é a principal responsável por retardar a decomposição da matéria orgânica, sendo que a velocidade da biodegradação de um material orgânico depende da quantidade de lignina presente no mesmo.

A lignina apresentou efeito negativo sobre as reduções de ST e SV, no entanto o modelo mais significativo e com maior valor de  $R^2$  foi o que relacionou a redução de ST e SV com relação Hemi/lig. Esta variável também apresentou os melhores coeficientes de correlação sendo neste caso a mais indicada para estimar a degradação do material utilizado neste trabalho. Orrico et al. (2012) ao estudarem o processo de compostagem com diferentes camas de frango, observaram que as maiores reduções de celulose e de hemicelulose (77 e 74% respectivamente), foram obtidas pelas camas que apresentaram os menores teores de lignina. Este dado está de acordo com o estudo realizado por Perez et al. (2002) no qual constataram que a lignina além de ser um composto de difícil degradação, também contribui para retardar a biodegradação da celulose e hemicelulose do material vegetal, pois atua como uma barreira física e protege essas fibras do ataque dos micro-organismos celulolíticos e hemicelulolíticos. Desta forma acredita-se que parte da hemicelulose e celulose passíveis de degradação não foram hidrolisadas durante a compostagem devido a resistente proteção da lignina.

## CONCLUSÃO

Dentre as diversas frações orgânicas dos resíduos vegetais a relação Hemi/lig é a principal responsável por influenciar a temperatura nas leiras e as reduções de sólidos e nitrogênio das camas de ovinos, sendo considerada a característica mais importante do material a ser compostado.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundect, Capes e CNPq por financiarem execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

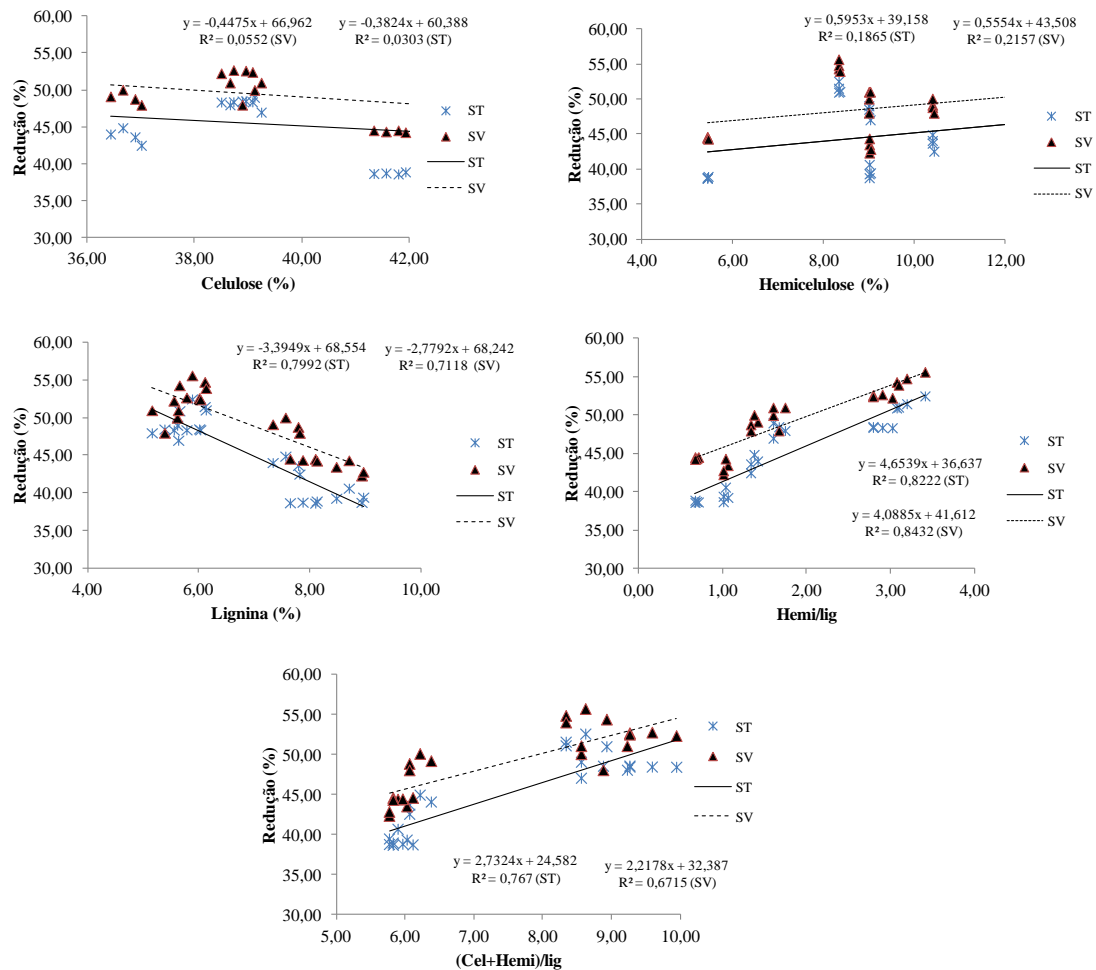
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Water Works Association, 2005. 1368p.
- CAYUELA, M. L. et al. Biochemical changes and GHG emissions during composting of lignocellulosic residues with different N-rich by-products. **Chemosphere**, v. 88, p. 193-203, 2012.
- FRANCOU, C. et al. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 3, p. 8926-8934, 2008.
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1985. 492p.
- ORRICO JUNIOR, M. A. P. et al. Compostagem dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, p. 1301-1307, 2012.

ORRICO, A. C. A. et al. Effect of different substrates on composting of poultry litter. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, n. 7, p. 1764-1768, 2012.

PARADELO, R. et al. "Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes", **Journal Environmental Manage**, v. 116, p. 18-26. 2013.

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

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2006. 166p.



**Figura 1.** Comportamento das reduções de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) em função dos teores celulose ( $P_{st}=0,082$  e  $P_{sv}=0,077$ ), hemicelulose ( $P_{st}=0,052$  e  $P_{sv}=0,051$ ), lignina ( $P_{st}=0,002$  e  $P_{sv}=0,002$ ) e das relações Hemi/lig ( $P_{st}<0,001$  e  $P_{sv}=0,001$ ) e (celulose+hemicelulose)/lignina ( $P_{st}=0,002$  e  $P_{sv}=0,003$ ).

## INFLUENCE OF TWO DIFFERENT SOLID-LIQUID SEPARATION PROCESSES ON THE SETTLING CHARACTERISTICS OF SWINE EFFLUENT

Hollas, C. E.<sup>1</sup>; Bortoli, M.<sup>3</sup>; Antes, F. G.<sup>2</sup>; Chini A.<sup>1</sup>; Pereira Neto, S.<sup>1</sup>; Kunz, A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Western Paraná State University, Cascavel, PR - Brazil, [kamilayster@hotmail.com](mailto:kamilayster@hotmail.com)

<sup>2</sup>Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brazil

<sup>3</sup>Federal University of Technology Paraná, Francisco Beltrão, PR - Brazil

**ABSTRACT:** Solid-liquid separation (SLS) in swine manure treatment is an important step due to a substantial amount of organic and inorganic solids that can be removed from liquid wastewater. The aim of this study was to evaluate the efficiency of two mechanical separation processes (screw press and rotary screen) followed by settling and to analyze the composition of liquid fractions. In this sense, total solids (TS), volatile solids (VS), fixed solids (FS), total phosphorous (TP), total Kjeldahl nitrogen (TKN) and total organic carbon (TOC) were analyzed. By combining mechanical separation with settling, the average of TS, VS and FS removal was 75%, 80% and 69%, respectively. Phosphorus removal reached 86%, and TKN achieved a reduction up to 45%. There was no statistical difference among the results obtained using SLS by screw press and rotary screen. It was possible to conclude that SLS process with mechanical devices, followed by settling, generates a suitable effluent to be used on nitrification and denitrification process, producing an effluent with a C/N ratio of 2.6, and the solid fraction is useful to anaerobic digestion.

**Keywords:** nitrification/denitrification, mechanical separation, settling process.

### INTRODUCTION

The world population growth made a strong pressure over agricultural and industries sectors, obligating them to produce more to attend products demand. As an outcome of this, the environment management of residues must be considered (KUNZ et al., 2005).

Swine chain is well known for its polluter potential, due to high organic loads, nutrients (mainly nitrogen and phosphorus), pathogens, heavy metals, sediments, antibiotics and hormones. Therefore, the treatment of wastewater to reduce these pollutants is widely recommended when soil support capacity is exceeded (HUTCHINGS et al., 2013). The high animal concentration in concentrated animal feeding operation (CAFOs) also increase the waste generation per area and point out a very intensive environmental contamination (TORRES et al., 2013).

The presence of high nitrogen loads in swine manure can cause severe damages to the environment. Nitrification and denitrification by Lutzack-Ettinger modified process is an efficient process used for nitrogen removal. However, high organic loads could cause interferences in this process and, therefore, a raw manure pretreatment step is necessary, usually, a solid-liquid separation (SLS) (RIANO & GARCÍA-GONZÁLEZ, 2014).

SLS technologies can be applied to improve wastewater treatment, mainly for total or suspended solids reduction (JØRGENSEN & JENSEN, 2009). The SLS technology is a strategy used as a first step in advanced treatment processes, aiming to produce a suitable affluent for subsequent treatment processes (HJORTH et al., 2010).

Depending on the SLS technology used, there will have significant differences in the physical and chemical properties of the solids and resulting liquid effluent. Furthermore, other factors have direct relation to these properties, as manure storage conditions and animals diet (BURTON, 2007).

The present study aims to compare SLS efficiency on swine manure using rotary screen and screw press followed by settling, to pretreat an affluent for subsequent nitrogen removal process.

### MATERIAL AND METHODS

The swine manure used in this study was collected at the experimental system of the Embrapa Swine and Poultry in Concórdia, Santa Catarina State, Brazil (27°18'S, 51°59'W). Samples of fresh manure from farrowing sows house were collected directly from the

reception pits, after treatment by rotary screen (2 mm) and screw press (2 mm). For comparison of results, a sample before mechanical separation process (raw manure) was also collected.

Samples of raw manure and after treatment by rotary screen and screw press were settled in an Imhoff cone during 1h30min (APHA, 2012), for settleable solids determination and to test separation efficiency. The supernatant phase was taken for further characterization analysis as described below. Considering that each step of swine production generates manure with different characteristics and volumes (supernatant and sludge), manure samples from gestation sows house, nursery house and farrowing sows house were also collected for settleable solids determination and results were compared.

For liquid fractions characterization, the following parameters were analyzed: total solids (TS), volatile solids (VS), fixed solids (FS) (APHA, 2012). Additionally, total Kjeldahl nitrogen (TKN) was determined by titration after samples digestion and distillation, and total phosphorus (TP) was determined by spectrophotometry (APHA, 2012). Total organic carbon (TOC) was determined in supernatant samples of screw press and rotary screen using an elemental analyzer (Multi C/N 2100, Analytik Jena) equipped with a module for liquid samples analysis. The other samples used in this work (raw manure, after rotary screen, after screw press, raw manure supernatant) could not be analyzed for TOC determination due to their high solid content.

## RESULTS AND DISCUSSION

Results of samples characterization after SLS are shown on Table 1. TS in raw manure was of  $17.33 \text{ g L}^{-1}$ , and after settling (raw manure supernatant) TS was of  $5.80 \text{ g L}^{-1}$ , corresponding to 67% of reduction. There was no significant difference (student test,  $p < 0.005$ ) on TS among samples after rotary screen and screw press in both cases: without and after sedimentation. In the same way, there was no significant difference on results of VS, FS, TKN, TP obtained for samples of rotary screen and screw press.

The mechanical separation (screw press and rotary screen) followed by sedimentation, resulted on a reduction of TKN up to 45% compared to raw manure. According to Jørgensen et al. (2009), the nitrogen removal in SLS processes basically comprehends the organic nitrogen, while ammonium stills remains on the supernatant, highlighting the importance to treat this fraction.

The FS content in swine manure could cause problems in treatment systems. In this study, a good reduction of FS was obtained (up to 69%). Volatile solids could be considered as a rough approximation of the amount of organic carbon. In this work, VS were used to predict carbon reduction efficiency, once TOC was determined only on supernatant samples of rotary screen and screw press, making impossible the comparison with samples without solids separation. According to the results showed on Table 1, a reduction of VS up to 80% was obtained after mechanical separation processes (screw press and rotary screen) followed by settling (compared to raw manure). Results for TOC in supernatant after sedimentation samples of screw press and rotary screen were of  $2.56 \text{ g L}^{-1}$  and  $2.89 \text{ g L}^{-1}$ , and are in agreement with VS in the same samples, showing that our approximation could be considered as true.

The carbon for subsequent wastewater treatment by conventional process of nitrogen removal (nitrification and denitrification) is important, once denitrification efficiency is related to the biodegradable amount of substrate available (carbon/nitrogen ratio, C/N). Considering that the TOC and TKN results in samples of screw press and rotary screen supernatant were not statistically different, the calculated C/N ratio is about 2.6 in both supernatant samples (screw press and rotary screen).

The ideal C/N ratio for total nitrification/denitrification is variable and different values are reported in literature. The reactor configuration and carbon biodegradability are factors which has direct influence in the C/N ratio for nitrogen removal (WEF, 2010). Bortoli (2010) evaluated a system for nitrogen removal from swine wastewater based on Lutzak-Ettinger modified process and obtained 96.4% and 90.3% efficiency of carbon and nitrogen removal, respectively, using C/N ratio of 2.5. Therefore, it is expected that the SLS method proposed in this work would be suitable to be combined with a subsequent nitrogen removal step based on Lutzak-Ettinger modified process. It is important to point out that this kind of

effluent have a relatively high carbon content compared to sanitary wastewater, for example, which is an advantage in modified Lutzak-Ettinger process because in this case the addition of an external source of organic carbon is not necessary.

Regarding to TP, the comparison of results obtained for supernatant of mechanical separation processes with raw manure, showed that it was a phosphorus reduction of 86%, and, again it was no significant difference ( $p < 0,005$ ) between both mechanical processes evaluated. This high phosphorus removal efficiency is due to the fact that most of it is suspended and not dissolved in the raw manure, since the phosphorus solubilizes according that degrades the raw manure (KUNZ et al, 2010).

As mention before SLS processes results in two fractions: liquid fraction, which may be treated for nitrogen removal (nitrification and denitrification), and solid fraction, that could be treated by anaerobic digestion. Amaral et al. (2016) studied SLS strategies at effluents of different swine production phases, aiming to verify the potential of biogas production. They showed that solids from effluents such as that ones used in this work have a potential for biogas production of  $0.476 \text{ m}^3_{\text{N CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{SV add}}^{-1}$  while solids from rotary screen and raw manure have a potential for biogas production of  $0.534 \text{ m}^3_{\text{N CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{SV add}}^{-1}$  and  $0.479 \text{ m}^3_{\text{N CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{SV add}}^{-1}$ , respectively. These results proved the feasibility of using SLS, since it is possible to treat the different fractions for nitrogen removal and still having a potential energy use.

The swine production phase has a direct influence over solid characteristics, as can be observed below (Figure 1). The settling process behavior is different as well as the sludge volume, consequently gas production and nutrients concentration in supernatant are variable as already reported by Amaral et al. (2016). In this context, for the perfect scaling of effluents treatment systems these factors must be carefully observed (BURTON, 2007).

The results obtained in this work are according to the results observed in literature, with the advantage that the use of additives is not necessary. Kunz et al. (2010) evaluated phase separation efficiency on a SLS system treating raw manure with addition of organic coagulants. In another work, Riaño & García-González (2014) monitored a swine waste treatment plant with screw press followed by a float decantation to removal the solids fraction. In these works, chemical additives were used to improve solid settling and in the present study the settling process occurs just with gravity action. Therefore, it is possible to have a decrease in treatment system costs and improve operational handling (BURTON, 2007).

## CONCLUSION

High efficiency was observed in the solids removal by the gravity action, which entails lower costs in the construction and operation of a wastewater treatment plant in comparison with the use of chemical additives. The TKN and carbon reduction obtained applying SLS would result in oxygen economy and reduces the reactor silting risk, increasing the system efficiency. The C/N ratio obtained and effluents after SLS (screw press or rotary screen) followed by sedimentation could be considered suitable for subsequent treatment by Lutzak-Ettinger modified process, based on previous work, indicating that these processes could be used ahead of nitrification and denitrification process to CAFOs wastewater treatment. Additionally, the solid fraction that become from SLS presents potential for biogas production through anaerobic digestion.

## REFERENCES

- AMARAL, A. C.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; SCUSSIATO, L. A.; TAPPARO, D.C.; GASPARETO, T.C. Influence of solide-liquid separation strategy on biogas yield from a stratified swine production system. *Journal of Environmental Management*, v.168, p. 229-235, 2016.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association and Water Environment Federation, 22st ed. American Public Health Association, Washington, D.C. 2012.
- BORTOLI, M. Partida, operação e otimização de um sistema de nitrificação/desnitrificação visando a remoção de nitrogênio de efluente da suinocultura pelo processo Ludzack-Ettinger modificado. 2010. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

BURTON, C.H. The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *Livestock Science*, v.112, p. 208–216, 2007.

HJORTH, M., CHRISTENSEN, K.V., CHRISTENSEN, M.L., SOMMER, S.G., Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review. *Agron. Sustain. Dev*, v.30, p.153-180, 2010.

HUTCHINGS, N. J.; HOEVE, M. D.; JENSEN, R.; BRUUN, S.; SOTOFT, L. F. Modelling the potential of slurry management technologies to reduce the constraints of environmental legislation on pig production. *J. Environ. Manag.*, v.130, p.447-456, 2013.

JØRGENSEN, K.; JENSEN, L.S. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource Technology*, v.100, p.3088–3096, 2009.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M. OLIVEIRA, P.A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, v. 22, n.3, 651-665, 2005.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; BORTOLI, M. Separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.11, p.1220–1225, 2010.

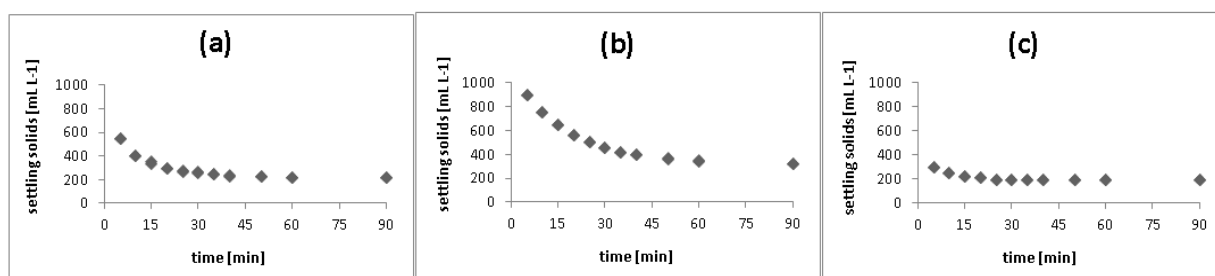
RIAÑO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.C. On-farm treatment of swine manure based on solid-liquid separation and biological nitrification-denitrification of the liquid fraction. *J. Environ. Manag.*, v.132, p.87-93, 2014.

TORRES, D. A. P.; LIMA FILHO, J. R.; BELARMINO, L. C. Ed. Tec. Competitividade de cadeias agroindustriais brasileiras. Brasília: Embrapa, 2013.

Water Environment Federation. Nutrients removal: WEF manual of practice nº. 34. Mc Graw Hill: Alexandria, 2010.

**Table 1.** Swine wastewater characteristics after different solid-liquid separation processes.

	TS (g L <sup>-1</sup> )	VS (g L <sup>-1</sup> )	FS (g L <sup>-1</sup> )	TKN (g L <sup>-1</sup> )	TP (g L <sup>-1</sup> )
Raw manure	17.33	11.65	5.68	1.60	0.44
After rotary screen	11.14	6.60	4.55	1.33	0.35
After screw press	10.30	6.63	3.66	1.15	0.27
Raw manure supernatant	5.80	3.41	2.38	1.16	0.085
Rotary screen supernatant	4.45	2.52	1.93	0.94	0.059
Screw press supernatant	4.10	2.33	1.76	0.88	0.063



**Figure 1.** Settling curves of the raw manure after mechanical separation. (a) Gestation sows house (b) Nursery house (c) Farrowing sows house.

## AVALIAÇÃO DE DICIANODIAMIDAS COMERCIAIS COMO ADITIVOS DA CO-COMPOSTAGEM DE DEJETOS SUÍNOS

Oliveira, L. V.<sup>1</sup>; Higarashi, M. M.<sup>2</sup>; Nicoloso, R. S.<sup>2</sup>; Dalla Costa, M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Ciências Ambientais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC - Brasil

<sup>2</sup>Pesquisadores da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil

<sup>3</sup>Graduanda em Agronomia, Faculdade de Concórdia, Concórdia, SC - Brasil  
lili17ane@hotmail.com

**RESUMO:** A co-compostagem é uma das alternativas para o tratamento de dejetos suínos que vêm ganhando impulso no Brasil em decorrência do recrudescimento das leis ambientais. Apesar das inúmeras vantagens comparadas ao manejo tradicional de armazenamento dos dejetos em esterqueiras, a compostagem, quando mal manejada, pode resultar na emissão de gases nocivos, dentre os quais o N<sub>2</sub>O, um gás de efeito estufa (GEE) 298 vezes mais potente que o CO<sub>2</sub>. A dicianodiamida (DCD) atua como inibidor da nitrificação/desnitrificação, principal via de formação do N<sub>2</sub>O durante a compostagem, sendo que o produto já é amplamente empregado para a preservação da uréia em solos adubados, prolongando sua biodisponibilidade a diferentes culturas. O objetivo do presente estudo foi, portanto, avaliar a influência de duas formulações comerciais de DCD (sólida e líquida) em três dosagens [0,25; 0,50 e 1,00% (m/m) M.S.] na emissão de N<sub>2</sub>O e na conservação do N no composto durante a co-compostagem da fração sólida de dejetos suínos com serragem. Os resultados mostraram que a formulação líquida foi mais eficiente na inibição da emissão de N<sub>2</sub>O atingindo redução > 90% na dose 3, enquanto a sólida reduziu 50% na mesma dosagem. Com relação a conservação do nitrogênio no composto, todos os tratamentos apresentaram teores de nitrogênio superiores ao controle. Apesar dos resultados promissores, também foi constatado que o efeito inibidor do DCD é temporário e proporcional às dosagens empregadas, sendo portanto necessário avaliar técnica e economicamente a viabilidade de se realizar reaplicações do aditivo ao longo do tratamento.

**Palavras-chave:** suinocultura, tratamento de dejetos, composto, nitrogênio, DCD.

## COMMERCIAL DICIANDIAMIDES AS ADITIVE FOR SWINE MANURE CO-COMPOSTING

**ABSTRACT:** Co-composting is an alternative for swine manure treatment that is beginning to be adopted in Brazil due to stricter environmental laws being implanted. Beside the advantages of this technology compared to traditional slurry deposit storage, composting when not properly managed can result in emissions of harmful gases, such as N<sub>2</sub>O which is a greenhouse gas (GHG) 298 times worse than CO<sub>2</sub>. Dicianodiamide (DCD) inhibits the nitrification/denitrification, the main route of N<sub>2</sub>O production during composting. DCD is commercially used to preserve urea in fertilized soils, thus extending its bioavailability period for the crops. Therefore the aim of this study was to assess the influence of two commercial formulations of DCD (liquid and solid) in three doses [0.25; 0.50 and 1.00% (w/w) D.M.] in the emission of N<sub>2</sub>O and N conservation in the compost during the co-composting of the solid fraction of swine manure with sawdust. Results showed that the liquid formulation was more efficient on inhibit the emission of N<sub>2</sub>O, the decrease reached up to 90% at dose 3 whereas the solid decreased 50% at the same dosage. Concerning the nitrogen preservation in the compost, all treatments have higher nitrogen content compared to control. Although the promisor results, it was also observed that the inhibitor effect of DCD is temporary and proportional to the dose added therefore it is necessary to assess the technical and economic feasibility of additive reapplications throughout the treatment.

**Keywords:** swine production, manure treatment, compost, nitrogen, DCD.

## INTRODUÇÃO

O setor suinícola gera em seu processo produtivo, efluentes que podem impactar diretamente o meio ambiente, sobretudo se forem descartados incorretamente. Os dejetos animais em grande volume e concentrado em pequenas áreas, sob condições ambientais favoráveis, desencadeiam reações químicas, podendo gerar gases nocivos e odores desagradáveis. Dentre esses gases, a amônia ( $\text{NH}_3$ ), o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e os que intensificam o efeito estufa, tais como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ); o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ) (Campos et al., 2015).

Uma das alternativas encontradas para a diminuição dos impactos ambientais causados pela suinocultura é realizar o manejo dos dejetos suínos na forma sólida, com concentração de matéria seca superior a 60%, através do processo de compostagem (Oliveira e Higarashi, 2006; Sardá et al., 2010).

A compostagem de dejetos de suínos tem como resultado um produto sólido, com relevante redução de massa e, por conseguinte, vantagens significativas relacionadas à gestão, transporte e redução de impacto ambiental (Chiumenti, 2015). Além da redução de volume e de odores, quando comparado ao manejo na forma líquida, a compostagem produz maior quantidade de  $\text{CO}_2$  e menor de  $\text{CH}_4$ , o que é relevante considerando que o  $\text{CH}_4$  é um gás de efeito estufa mais efetivo que o  $\text{CO}_2$  (Sardá, 2009). No entanto, mesmo sendo um processo com várias vantagens quando comparada aos processos convencionais de manejo, a compostagem também impacta o meio ambiente por criar condições que favorecem a formação de gases nocivos como o  $\text{NH}_3$  e Gases de Efeito Estufa (GEE) como  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3$  (Zhong et al., 2013). Ressalta-se que as perdas de nitrogênio durante a compostagem interferem na qualidade do composto produzido, uma vez que o nitrogênio é um importante nutriente para as plantas (Sardá et al., 2015).

Devido a geração de GEE, dentre eles o  $\text{N}_2\text{O}$ , durante a compostagem, estudos vem sendo desenvolvidos com o intuito de diminuir essas emissões. Uma alternativa promissora é o uso de aditivos durante o tratamento, visando também aumentar o teor de N no composto.

A DCD atua como um inibidor do processo de nitrificação/desnitrificação, reduzindo a disponibilidade de amônia livre que poderia ser emitida tanto pela volatilização de  $\text{NH}_3$  como pela formação de  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  no processo (Mattei et al, 2015). É um bacteriostático, em vez de bactericida, sendo considerada um dos inibidores de nitrificação mais benigno ambientalmente, uma vez que não apresenta efeito significativo sobre organismos não-alvos (O'Callaghan et al., 2010).

Sendo assim, este estudo teve como objetivo realizar um comparativo da eficiência do aditivo DCD nas formulações líquida e sólida tanto na redução das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  durante a compostagem como na preservação do N no composto. Os testes foram realizados com três doses de DCD.

## MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no campo experimental da Embrapa Suínos e Aves, localizada no município de Concórdia (SC). Realizou-se por 30 dias o monitoramento da emissão do gás  $\text{N}_2\text{O}$  na compostagem de dejetos suínos, a qual foi desenvolvida em reatores tubulares de PVC ( $\varnothing = 250$  mm;  $h = 1$  m e  $V = 49$  L). Os dejetos de suínos passaram por um processo de separação física (sólido-líquido) e utilizou-se a fração sólida. O processo de compostagem ocorreu a partir da mistura de 4,91 kg de serragem com 16,20 kg de dejetos de suínos. O experimento foi conduzido em duplicata e composto de seis tratamentos mais a testemunha, sendo que, os tratamentos consistiram na adição de Dicianodiamida (DCD) líquida e DCD sólida com as seguintes quantidades: DCD líquida, doses 1, 2 e 3 respectivamente = 3,33; 6,66 e 13,33 mL DCD.kg de dejetos<sup>-1</sup> e DCD sólida doses 1, 2 e 3 respectivamente = 1,06; 2,13 e 4,26 g DCD.kg de dejetos<sup>-1</sup>. As doses 1, 2 e 3, tanto na formulação sólida como líquida, correspondem a 0,25; 0,5 e 1,0% (m/m) M.S., respectivamente.

As emissões em cada reator foram medidas diariamente utilizando-se câmara estática. Para a coleta dos gases na câmara foi utilizado um conjunto de seringas de 120mL (duas seringas de 60mL unidas por válvulas de três vias "Luer-lock"). Foram coletadas amostras nos tempos: 0; 2,5 e 5,0 min.



As amostras foram analisadas em um analisador de gases espectrômetro de infravermelho fotoacústico INNOVA 1412 (Lumasense Tech., Dinamarca). A concentração do gás no reator, expressa em N-N<sub>2</sub>O, foi obtida pela equação (1):

$$C_2 = \frac{(C_1 \times M) \times (P \times V)}{T \times R} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: C<sub>2</sub> é a concentração de gás em mg.câmara<sup>-1</sup>, C<sub>1</sub> é a concentração do gás em ppm, M é massa molar do gás (g.mol<sup>-1</sup>), P é a pressão atmosférica (atm), V é o volume da câmara (L), T temperatura (K) e R constante dos gases perfeitos (atm.L<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>). O fluxo de gás (mg.câmara<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>) foi calculado a partir da equação da reta, y=m×x+b, onde y é o C<sub>2</sub> e x é o tempo em minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as emissões acumuladas de N-N<sub>2</sub>O no período de 30 dias. Todos os tratamentos apresentaram reduções nas emissões quando comparados ao tratamento sem o uso do DCD (Controle). Em relação ao controle, as perdas totais de N<sub>2</sub>O nos tratamentos com DCD líquida nas doses 1, 2 e 3 foram reduzidas de 39%, 53% e 92% respectivamente. Para os tratamentos com DCD sólida as reduções nas emissões foram de 8%, 40% e 50% para as doses 1, 2 e 3 respectivamente. Em estudos realizados por Luo et al, (2013) com adição de DCD a uma taxa de 0,2% de matéria seca, também foram observados reduções notáveis na redução das emissões de N<sub>2</sub>O. Para estes mesmos autores a redução na emissão de N<sub>2</sub>O deve-se ao fato da DCD reduzir a atividade das bactérias amônio-oxidantes durante o processo de compostagem.

A Tabela 1 apresenta a porcentagem de nitrogênio total em base seca do composto orgânico, observou-se que todos os tratamentos com DCD ao final do experimento apresentaram maior teor de nitrogênio em relação ao controle, sendo que a dose líquida 3 apresentou maior concentração de NT em base seca (2,60%) .

As doses líquidas e sólidas tinham quantidades do aditivo equivalentes, sendo assim os resultados obtidos neste estudo mostram que a DCD comercializada líquida é mais eficiente como inibidora do processo de nitrificação e que na faixa testada, quanto maior a dose de DCD líquida adicionada maior a quantidade de N no composto final e menores as emissões de N<sub>2</sub>O. No entanto, observou-se que a partir do 18º dia o efeito inibidor da DCD é reduzido, mostrando que é necessário reaplicar o produto durante o processo de compostagem, o mesmo foi observado em estudos realizados por Mattei et al. (2015).

## CONCLUSÃO

O aditivo DCD tanto na formulações sólida como líquida inibem a nitrificação/desnitrificação na co-compostagem da fração sólida dos dejetos suínos com serragem, reduzindo assim, a emissão de N<sub>2</sub>O e aumentando o teor de N no composto. Entretanto, a ação do produto é temporária e proporcional à dose aplicada.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Rede Biogásfert pelo apoio técnico e financeiro e à CAPES pela bolsa de mestrado da primeira autora.

## REFERÊNCIAS

- CAMPOS, G.; LEITÃO, F. O.; RIBEIRO, H. J.; SILVA, M. A. da; SILVA, W. H. da. **A produção mais limpa na suinocultura do Distrito Federal**. In: 53º CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, João Pessoa-PB, 16p. 2015.
- CHIUMENTI A. Complete nitrification–denitrification of swine manure in a full-scale, non-conventional composting system. **Waste Management**. v. 46, p. 577-587, jul. 2015.
- MATTEI, R.M.; SARDÁ, L.G.; FALKOSKI, C.; RIBEIRO, S.M.S.; HIGARASHI, M.M.; NICOLOSO, R.S.; SOARES, H.M. **Eficiência da dicianodiamida (DCD) na redução de emissão dióxido nitroso durante o processo de compostagem de dejetos de suínos**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EMISSIONS OF GAS DUST FROM LIVESTOCK, Florianópolis-SC, 4p. 2015.
- O'CALLAGHAN, M.; GERARD, E. M.; CARTER, P. E.; LARDNER, R.; SARATHCHANDRA, U.; BURCH, G.; GHANI, A.; BELL, N. Effect of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) on microbial communities in a pasture soil amended with bovine urine. **Soil Biology & Biochemistry**. v. 42, p. 1425-1436, 2010.

OLIVEIRA, P. A. V. de.; HIGARASHI, M. M. **Unidade de compostagem para o tratamento dos dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2006. 39p. (Embrapa Suínos e Aves. Documentos, 114).

SARDÁ, L. G. **Compostagem como alternativa de tratamento de dejetos suínos e a redução da emissão de gases poluentes**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

SARDÁ, L.G.; FALKOSKI, C.; RIBEIRO, S.M.S.; HIGARASHI, M.M.; NICOLOSO, R.S.; MATTEI, R.M.; MEZZARI, M.P.; SILVA, M.L.B.; SOARES, H.M. **Efeito da utilização de aditivo na emissão de GEE durante o processo de compostagem de dejetos de suínos**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EMISSIONS OF GAS DUST FROM LIVESTOCK, Florianópolis-SC, 4p. 2015.

SARDÁ, L. G.; HIGARASHI, M. M.; MULLER, S.; OLIVEIRA, P. A.; COMIN, J. J. Redução da emissão de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S através da compostagem de dejetos suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.9, p.1008–1013, 2010.

ZHONG, J.; WEI, Y.; WAN, H.; WU, Y.; ZHENG, J.; HAN, S.; ZHENG, B. Greenhouse gas emission from the total process of swine manure composting and land application of compost. **Atmospheric Environment**. v. 81, p. 348-355. 2013.

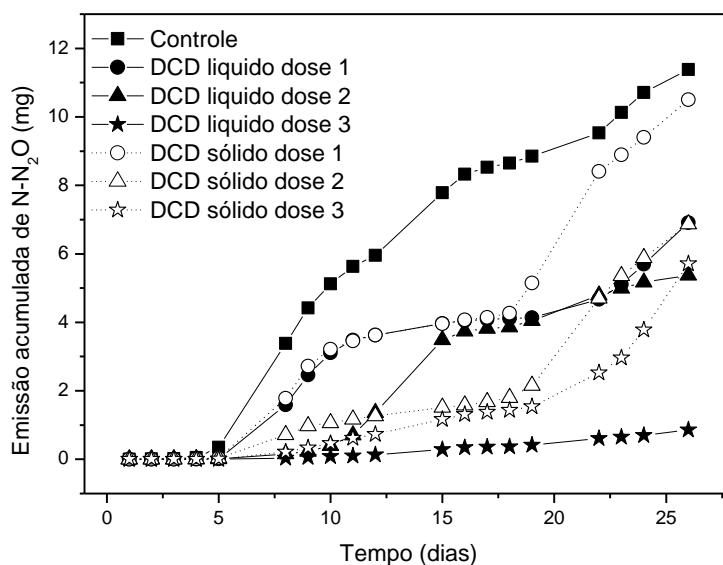


Figura 1. Emissões acumuladas de N-N<sub>2</sub>O durante a compostagem para os diferentes tratamentos.

Tabela 1. Concentração de NT dos compostos orgânicos resultantes dos tratamentos.

Tempo (dias)	NT em base seca (%)						
	Controle	DCD L-d1	DCD L-d2	DCD L-d3	DCD S-d1	DCD S-d2	DCD S-d3
1	1,12	1,27	1,42	1,72	1,27	1,42	1,72
5	1,30	1,35	1,62	1,74	1,52	1,57	1,71
8	1,36	1,34	1,50	1,76	1,49	1,83	1,79
12	1,39	1,54	1,81	1,98	1,72	1,77	1,95
16	1,42	1,67	1,91	2,05	1,71	1,79	1,93
18	1,39	1,62	1,98	2,29	1,84	1,89	2,07
19	1,48	1,77	2,14	2,31	1,86	1,97	2,10
22	1,41	1,64	1,94	2,31	1,85	1,70	2,08
24	1,48	1,80	2,44	2,39	1,81	1,92	2,29
29	1,48	1,78	2,34	2,60	1,92	1,86	2,19



# ***Uso dos Resíduos Como Fertilizante***

## FORMAS DE FÓSFORO COMPARANDO ÁREAS COM E SEM USO DE DEJETOS ANIMAIS

Seganfredo, M. A.<sup>1</sup>; Bissani, C. A.<sup>2</sup>; Sá, E. L. S. de<sup>2</sup>; Barioni Junior, W.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil, milton.seganfredo@embrapa.br

<sup>2</sup>Professor Associado, Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS - Brasil, carlos.bissani@ufrgs.br  
enilson.sa@ufrgs.br

<sup>3</sup>Pesquisador da Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP - Brasil, waldomiro.barioni@embrapa.br

**RESUMO:** Em áreas adubadas com dejetos animais ampliam-se a frequência da poluição por P e os relatos de aumentos nas proporções de suas formas mais facilmente disponíveis, essas mais vulneráveis à movimentação no ambiente. O objetivo do trabalho foi avaliar as alterações nos teores, formas e disponibilidade de P em áreas com e sem uso de dejetos animais. Para a determinação das formas de P predominantes no solo amostrou-se áreas com uso de dejetos suínos por mais de 10 anos, independentemente do tipo de dejetos utilizados no período anterior e áreas adjacentes sem uso. No fracionamento químico do solo para P, os extratores e respectivas frações foram: água destilada (F1) NaHCO<sub>3</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> pH 8,5 (F2); NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (F3); HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (F4) e digestão nítrico-perclórica (F5). Nas etapas F2, F3 e F4 determinou-se P total (PT), P inorgânico (Pi) e P orgânico (Porg). A predominância de cada forma foi calculada pela sua proporção sobre o total de P das cinco frações. A eficiência de recuperação foi avaliada comparando-se o total de P das frações com o P total obtido após digestão sulfúrica (P-Sulf). Nas áreas com uso de dejetos animais predominaram as formas de P mais facilmente disponíveis, cujos teores geralmente superaram em 25% àqueles das áreas sem dejetos. As consequências práticas desses resultados são de que nas áreas com uso de dejetos animais aumenta a facilidade de dessorção de P e isso torna necessário controlar sua movimentação no perfil e o transporte via escoamento superficial.

**Palavras-chave:** criações intensivas, extrações sequenciais, fontes difusas

## FHOSPHORUS FORMS COMPARING AREAS WITH AND WITHOUT ANIMAL MANURES

**ABSTRACT:** In animal manured areas it has been noticed an increasing frequency of pollution due to phosphorus (P). The objective of the research was to assess the changes in the P content, forms and availability comparing areas with and without animal manures. Areas with at least 10 years of animal manures use and adjacent areas with no use were sampled in the 0-20 cm top layer and analysed for the total P and the prevailing forms of P. For the soil chemical fractionation for P the sequence of extractors and respective fractions were distilled water (F1), NaHCO<sub>3</sub> 0.50 mol L<sup>-1</sup> pH 8,5 (F2), NaOH 0.10 mol L<sup>-1</sup> (F3), HCl 1.0 mol L<sup>-1</sup> (F4) and nitric perchloric acid digestion (F5). In the F2, F3 and F4 extracts total P (PT), inorganic P (Pi) and organic P (Porg) were analysed. The prevalence of each form of P was assessed by calculating its proportion in relation to the pool of the extracted forms. The extraction recovery efficiency was assessed by comparing the pool of the extracted forms to the total soil P extracted by sulphuric acid digestion (P-sulf). The results showed that in manured areas prevailed the more easily available P forms whose differences were generally higher than 25% when compared to the non manured areas. The practical meaning of the results is that the more easily dessorption of soil P in manured areas imposes the need for the control of the P movement in the soil profile and specially the transport via runoff.

**Keywords:** intensive husbandry, sequential extractions, diffuse sources

## INTRODUÇÃO

O potencial fertilizante dos dejetos animais e sua capacidade como substituto dos adubos minerais para culturas anuais e pastagens já foi demonstrado para as principais

regiões agrícolas brasileiras (Konzen, 2003; Benedetti et al., 2009; Scherer et al., 2010; Cassol et al., 2012).

Entretanto, a premissa de que os dejetos animais seriam um insumo de baixo custo e seu uso como fertilizantes uma prática segura sob o ponto de vista ambiental está em dessintonia com os crescentes casos de poluição dos recursos hídricos (Berto, 2004; Scherer et al., 2010; Beegle et al., 2014; Craig and Roberts, 2015). Expressiva literatura sobre o tema demonstra que, além do acúmulo de P no solo, os dejetos animais aumentam a proporção das formas mais facilmente disponíveis, que são aquelas mais vulneráveis às transferências via escoamento superficial e subsuperficial (Giroto et al., 2010; Scherer et al., 2010; Jarvie et al., 2013). As formas de P e sua disponibilidade no curto e no longo prazo podem ser conhecidas utilizando-se métodos de extração seletiva, nos quais a mesma amostra de solo é submetida sequencialmente a soluções de poder de extração progressivamente maior. Esses procedimentos, também denominados fracionamentos ou extrações sequenciais, removem primeiramente as formas mais facilmente disponíveis e, na sequência, aquelas mais estáveis (Tiessen and Moir, 1993). Realizando-se o fracionamento químico do solo para o P torna-se possível estimar as quantidades de P orgânico e inorgânico de acordo com a estabilidade química dessas formas e então associá-las à disponibilidade para as plantas ou facilidade de movimentação no ambiente, tanto via deslocamento superficial quanto subsuperficial (Sharpley et al., 2004).

Entre os esquemas de fracionamento de P, um dos mais utilizados é aquele proposto por Tiessen and Moir (1993), constituído de seis etapas de extração, sendo elas: (i) resina aniônica; (ii)  $\text{NaHCO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ; (iii)  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (iv)  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (v)  $\text{HCl}$  concentrado a quente e a última etapa (vi) digestão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, para a extração do P inorgânico remanescente, constituído de formas altamente estáveis. Para as etapas (ii) a (v), ainda poderão ser individualizadas as frações inorgânicas e orgânicas. Dependendo dos objetivos e praticidade operacional desejada, tem sido acrescentadas ou suprimidas etapas, como, por exemplo, a dispensa da extração com resinas aniônicas, por ser trabalhosa, e a etapa (v)  $\text{HCl}$  concentrado a quente, pelo risco de exposição dos laboratoristas aos gases desse reagente químico (Tiessen and Moir, 1993). O objetivo deste trabalho foi avaliar alterações nos teores, formas e disponibilidade de P em áreas com e sem uso de dejetos animais.

## MATERIAL E MÉTODOS

O fracionamento químico do solo para P foi realizado em amostras de solo coletadas em quatro propriedades na microbacia do Lajeado Fragosos em Concórdia-SC, em áreas de lavouras com uso durante mais de 10 anos de dejetos suínos, independente do uso anterior de outros tipos de dejetos. Numa das propriedades amostrou-se uma área sem dejetos e quatro com dejetos, em duas delas uma área sem dejetos e três com dejetos e na quarta propriedade, duas áreas sem dejetos e cinco com dejetos, totalizando 20 amostras. Após a coleta na camada 0-20 cm com pá-de-corte o solo foi secado ao ar e processado em moinho de facas equipado com peneira 2 mm, passando a denominar-se terra fina seca ao ar (TFSA). Para o fracionamento químico do solo para a determinação das formas de P realizou-se um procedimento adaptado de dos métodos de Tiessen e Moir (1993), Kuo (1996) e Sharpley et al. (2004) sendo sendo os extratores e respectivas frações obtidas as seguintes: água destilada (F1);  $\text{NaHCO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  pH 8,5 (F2);  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (F3);  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (F4); digestão nítrico-perclórica (F5). Para frações F2, F3 e F4 foram determinados o P total,  $\text{P}_i$  e  $\text{P}_{org}$ . Todos os extratos foram centrifugados a 6000 rpm, filtrados em 2-4  $\mu\text{m}$  e, para a F2, também em filtro de seringa 0,45  $\mu\text{m}$ . As determinações do P foram feitas a 882 nm, usando-se a técnica do ácido ascórbico (Murphy e Riley, 1962) para os extratos da F1, F2, F4 e  $\text{P}_i$  da F3. Para o P total das etapas F3 e F5 o P foi determinado a 660 nm, após reação em meio fortemente ácido, conforme Tedesco et al. (1995). A predominância de cada forma foi calculada pela sua proporção sobre o total de P recuperado na soma das cinco frações (F1+F2+F3+F4+F5). A eficiência de recuperação foi avaliada comparando-se o total de P obtido na soma das cinco frações com o P total obtido por digestão sulfúrica (P-Sulf). Foi considerado como P de formas reativas, aquele obtido nas frações F1, F2 e F3 (P-reativo) e como P de formas recalcitrantes, aquele obtido nas frações F4 e F5 (P-recalcitrante).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No seu conjunto, os resultados da Figura 1 confirmam Hountin et al. (2000) e Giroto et al. (2010) sobre a predominância de formas mais facilmente disponíveis em relação àquelas menos disponíveis, quando da comparação de áreas com e sem dejetos animais, e renovam os alertas sobre a necessidade de que o uso desses resíduos como fertilizantes do solo siga um plano de manejo de nutrientes (Beegle et al., 2014). Com o aumento das formas reativas em relação àquelas recalitrantes, aumentam os riscos ambientais, pela maior facilidade de transferência de P aos recursos hídricos. A importância dessas relações e sua interpretação pode ser demonstrada na análise dos resultados da propriedade 4, na qual as proporções do P residual e do reativo foram pouco diferentes quando comparados tanto os locais com dejetos (GOC1 e GOC2) quanto aqueles sem dejetos (GOS1 e GOS2). Entretanto, sob a ótica de nutrição de plantas e, principalmente, de riscos ambientais relacionados ao P, o foco da análise deve estar nas proporções de P reativo das formas inorgânicas e seus teores em relação ao total de P recuperado na soma das frações em cada local, pois foram expressivamente maiores nas áreas com dejetos (Figura 1). Além disso, embora a proporção do P extraído por água (F1) tenha sido baixa em relação ao total de P recuperado do solo na soma das frações, em todas as áreas com dejetos animais (VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2) os valores estiveram muito acima daquele considerado como de risco ambiental, que é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  P na solução do solo (Nair and Harris, 2004; Nair et al., 2010). Nesta pesquisa, o menor valor para áreas com dejetos animais foi de  $236 \mu\text{g L}^{-1}$  P para a área GOC1 (dados não mostrados).

## CONCLUSÕES

Nas áreas com uso de dejetos animais predominaram as formas de P mais facilmente disponíveis quando comparadas às áreas sem dejetos, sendo as diferenças geralmente maiores que 25%.

## REFERÊNCIAS

- BEEGLE, D.B, WELD, J.L.; GBUERK, W.J. et al. Appendix 5: Phosphorus index, version 2. In: The Pennsylvania State Conservation Commission. The Pennsylvania Act 38 Nutrient Management Program Technical Manual. University Park: The Pennsylvania State University/ USDA-ARS-PSWMRU, 2014. p.89-133.
- BENEDETTI M.P.; FUGIWARA T.A.; FACTORI, M.A. et al. Adubação com cama de frango em pastagem. In: Anais do Zootec 2009; 18-22 maio 2009. Águas de Lindóia: 2009.
- BERTO, J.L. Balanço de nutrientes em uma sub-bacia com concentração de suínos e aves como instrumento de gestão ambiental. 2004. 199f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- CASSOL, P.C.; COSTA, A.C.; CIPRANDI, O. et al. Disponibilidade de macronutrientes e rendimento de milho em latossolo fertilizado com dejetos suíno. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 36:1911-1923, 2012.
- GIROTO, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:955-965, 2010.
- CRAIG, R.K.; ROBERTS, A.M. When will governments regulate nonpoint source pollution?: a comparative perspective. Boston College Environmental Affairs Law Review, 42:1-64, 2015.
- HOUNTIN, J.A.; KARAM, A.; COUILLARD, D. et al. Use of a fractionation procedure to assess the potential for P movement in a soil profile after 14 years of liquid pig manure fertilization. Agriculture Ecosystem and Environment, 78:77-84, 2000.
- JARVIE, H.P.; SHARPLEY, A.N.; WITHERS, P.J.A. et al. Phosphorus mitigation to control river eutrophication: murky waters, inconvenient truths and 'post-normal' science. Journal of Environmental Quality, 42:295-304, 2013.
- KONZEN, E.A. Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2003. (Circular Técnica, 31).

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

NAIR, V.D.; HARRIS, W.G. A capacity factor as an alternative to soil test phosphorus in phosphorus risk assessment. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 47:491-497, 2004.

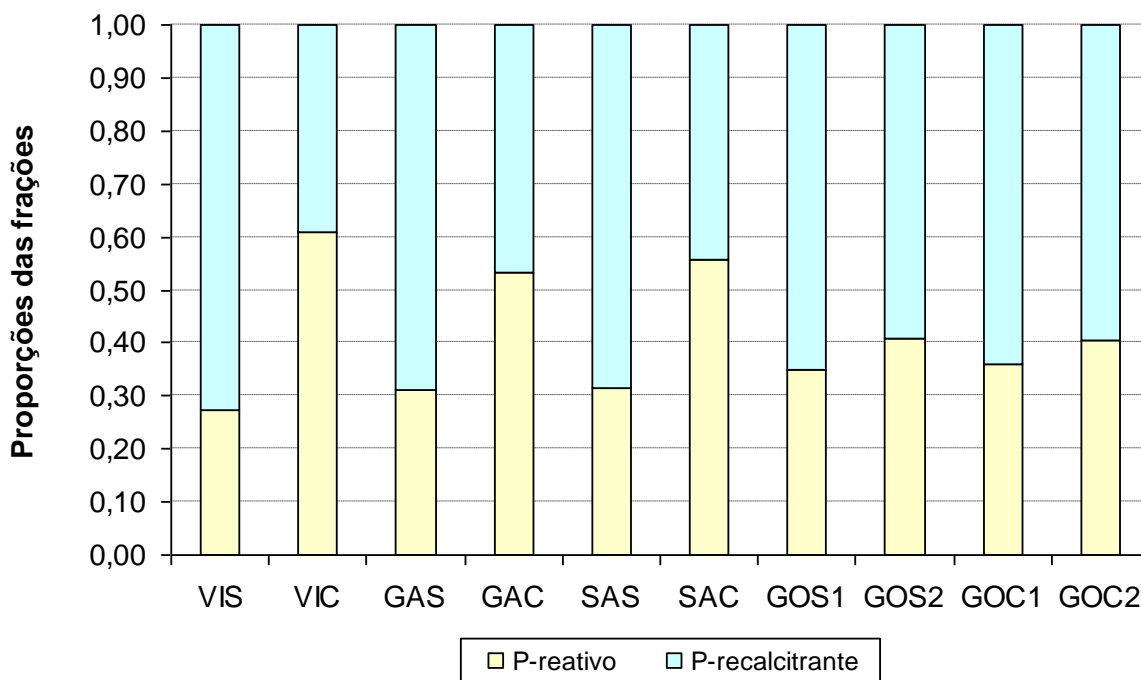
NAIR, V.D.; HARRIS, W.G.; CHAKRABORTY, D. An indicator for risk of phosphorus loss from sandy soils. Gainesville: University of Florida Institute of Food and Agricultural Sciences. 2010.

SHARPLEY A.N.; McDOWELL, R.W.; KLEINMAN, P.J.A. Amounts, forms, and solubility of phosphorus in soils receiving manure. *Soil Science Society of America Journal*, 68:2048-2057, 2004.

SCHERER, E.E.; NESI, C.N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:1375-1383, 2010.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1995. (Boletim Técnico, 5).

TIESSEN, H.E.; MOIR, J.O. Characterization of available phosphorus by sequential extraction. In: Carter MR. (ed.). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p.75-86.



**Figura 1.** Proporções de P nas formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo de áreas com e sem dejetos animais.

## FRACIONAMENTO QUÍMICO DO ZINCO DE SOLOS COM E SEM USO DE DEJETOS ANIMAIS

Seganfredo, M. A.<sup>1</sup>; Bissani, C. A.<sup>2</sup>; Sá, E. L. S. de<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil, [milton.seganfredo@embrapa.br](mailto:milton.seganfredo@embrapa.br)

<sup>2</sup>Professor Associado do Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS – Brasil, [carlos.bissani@ufrgs.br](mailto:carlos.bissani@ufrgs.br),  
[enilson.sa@ufrgs.br](mailto:enilson.sa@ufrgs.br)

**RESUMO:** Usar dejetos animais como fertilizantes do solo em excesso ou continuamente nas mesmas áreas poderá causar o acúmulo de alguns metais, como zinco (Zn), devido à desproporção entre quantidades adicionadas e removidas pelas plantas. O objetivo desta pesquisa foi determinar as formas de Zn predominantes em áreas com e sem uso de dejetos animais, visando associá-las à sua disponibilidade para as plantas e sua mobilidade no ambiente. Analisou-se amostras de solo de quatro propriedades com longo histórico de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo. Para as análises de Zn, o solo foi amostrado na camada 0-20 cm e na TFSA extraiu-se sequencialmente o Zn de formas reativas e recalcitrantes. Iniciou-se com o nitrato de estrôncio ( $\text{SrNO}_3$ )<sub>2</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> (ZnF1) seguido do hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH 8,5 e aquecimento a 90-95 °C (ZnF2) e, na terceira etapa, pelo oxalato de amônio acidificado com ácido oxálico para pH 3,0 (ZnF3). Para a determinação das formas recalcitrantes, os resíduos remanescentes da extração com oxalato de amônio foram submetidos à extração com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, obtendo-se a fração ZnF4, e, na sequência, à digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1), obtendo-se a fração ZnF5. As formas predominantes de Zn em ambas as situações com e sem dejetos animais foram as recalcitrantes, porém, nas áreas com dejetos houve aumento nos teores e nas proporções das formas mais facilmente disponíveis, com os valores ultrapassando aqueles interpretados como "alto" em diagnósticos de fertilidade do solo.

**Palavras-chave:** metais no solo, poluição difusa, qualidade ambiental.

## ZINC CHEMICAL FRACTIONATION IN SOIL WITH AND WITHOUT ANIMAL MANURING

**ABSTRACT:** Applying animal manures in excess of crop needs or either in the long-term may result in the accumulation of some metals in the soil, especially Zn. The objective of the research was the assessment of the prevailing forms of Zn in areas with and without animal manuring intending to relate them to the Zn amounts available either to plants or water and sediment runoff. The soil was sampled in the 0-20 cm top layer in areas with long-term use of animal manuring and adjacent areas with no use of manuring or fertilizers. The soil Zn chemical fractionation was carried out in sequence as follows: Fraction 1 (ZnF1) was extracted with 0.10 mol L<sup>-1</sup> strontium nitrate ( $\text{SrNO}_3$ )<sub>2</sub>; Fraction 2 (ZnF2) was extracted in water bath at 90-95 °C with sodium hypochlorite (NaClO) 5.0% after pH adjusted to 8.5; Fraction 3 (ZnF3) was extracted with 0.20 mol L<sup>-1</sup> ammonium oxalate acidified to pH 3.0 with oxalic acid. The recalcitrant forms ZnF4 and ZnF5 were extracted respectively with HCl 6.0 mol L<sup>-1</sup> and with aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) in digestion block. The results showed that in both areas with and without animal manuring the prevailing forms of Zn were the recalcitrant ones (ZnF4 and ZnF5) but soil manuring clearly increased the total Zn content and the proportion of easily available forms of Zn which far surpassed the limit defined as "high" for soil fertility and plant nutrition purposes.

**Keywords:** soil metals, nonpoint pollution, environmental quality.

## INTRODUÇÃO

A aplicação dos dejetos animais na condição de fertilizantes do solo tem sido a principal forma de reciclagem desses resíduos, especialmente nas regiões de criações intensivas, como as regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil.



Apesar do seu potencial de suprimento de nutrientes para as plantas, no entanto, os dejetos animais quando usados continuamente nas mesmas áreas agrícolas poderão causar o acúmulo de alguns elementos, estando o Zn entre aqueles de maior risco, principalmente em zonas de produção de aves e suínos em sistemas confinados. Evitar esse acúmulo se torna uma tarefa complexa, devido à desproporção entre as quantidades de Zn existentes nos dejetos animais e aquelas removidas pelas plantas (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Similarmente a outros metais, a disponibilidade de Zn tanto para as plantas quanto sua movimentação no ambiente está relacionada às quantidades presentes na solução do solo, e essas são determinadas pelas reações de equilíbrio com os componentes sólidos do solo (Camargo et al., 2001). A disponibilidade de Zn dependerá, portanto, do balanço dos efeitos exercidos pela intensidade, quantidade e poder tampão do solo durante um período considerado (Abreu et al., 2007; Hooda, 2010). No caso do Zn, a parte disponível dependerá, principalmente, das quantidades adsorvidas aos minerais da fração argila e daquelas complexadas por compostos orgânicos solúveis (Tedesco et al., 1995). No entanto, o solo é um sistema dinâmico no qual algumas práticas de manejo, como as adubações com dejetos animais, poderão alterar as formas e disponibilidade de metais, como o Zn (Giroto et al., 2010; Hooda, 2010).

O objetivo do trabalho foi determinar as formas químicas de Zn predominantes em áreas com e sem uso de dejetos animais, visando associá-las à sua disponibilidade às plantas e mobilidade no ambiente.

### MATERIAL E MÉTODOS

Analisou-se 10 amostras de solo de quatro propriedades de uma microbacia hidrográfica de Concórdia SC, identificando-se, na Tabela 1, o tipo de uso do solo, as amostras e o respectivo número da propriedade. As características predominantes dos solos são pH baixo a muito baixo; textura argilosa; médios a altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis e de matéria orgânica, teores médios de  $\text{K}^+$  trocável; alta capacidade de troca de cátions a pH 7,0 e valores de saturação por bases muito baixos a médios. Para as análises de Zn, o solo foi amostrado na camada 0-20 cm, com pá-de-corte, secado ao ar, moído e peneirado em malha 2 mm, passando a denominar-se terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA, determinou-se os teores de Zn de formas reativas ( $\text{ZnF1}+\text{ZnF2}+\text{ZnF3}$ ) e de formas recalcitrantes ( $\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$ ), seguindo-se o método de Ahnstrom and Parker (1999), adaptado por Silveira et al. (2006) para solos tropicais. O ZnF1 foi extraído com nitrato de estrôncio ( $\text{SrNO}_3$ )<sub>2</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>; O ZnF2 com hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH ajustado para 8,5 e aquecimento em banho-maria a 90-95 °C e o ZnF3 com oxalato de amônio acidificado para pH 3,0 com ácido. Para a obtenção da fração recalcitrante ( $\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$ ) os resíduos remanescentes da extração com oxalato de amônio foram submetidos à extração com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> sob agitação por 24 h a 120 oscilações por minuto, obtendo-se ZnF4 (Silveira et al., 2006). Na sequência, os resíduos da extração com HCl foram submetidos à digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1), conforme McGrath and Cunliffe (1985), obtendo-se ZnF5. Os detalhes de todas as etapas de extração encontram-se em Seganfredo (2013).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores absolutos do Zn das frações reativas ( $\text{ZnF1}+\text{ZnF2}+\text{ZnF3}$ ) e recalcitrantes ( $\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$ ) e do total de todas as frações (ZnT) encontram-se na Tabela 2 e seus valores relativos, na Figura 1.

As formas de Zn predominantes foram as recalcitrantes, com mais de 50 %, exceto na área com dejetos SAC com 33 % (Figura 1). O fato de 67 % do Zn da área SAC estar nas frações mais reativas se deve ao tipo de dejetos utilizados na mesma, oriundos de instalações para suínos até 60 dias. Nessa fase de crescimento, os teores de Zn nas rações podem atingir até 4.500 mg Zn kg<sup>-1</sup> (Arantes et al., 2007). Outro aspecto a destacar na Figura 1 é o contraste entre áreas com e sem dejetos, evidenciando-se assim, que o uso desses resíduos como fertilizantes do solo pode alterar as formas de Zn no solo, aumentando as proporções daquelas mais facilmente disponíveis. Os resultados desta pesquisa estão de acordo com Giroto et al. (2010), que ao realizarem o fracionamento

químico de um solo Argissolo Vermelho distrófico arênico, cultivado com e sem dejetos suínos, verificaram expressivo aumento das formas mais facilmente disponíveis de Zn em relação àquelas recalcitrantes.

Os altos teores de Zn encontrados nas áreas sem dejetos são devidos à predominância de rochas basálticas com altos teores de Zn nos solos da região amostrada (Matias, 2006). Ainda que em nove das 10 áreas apenas cerca de 30% do Zn total tenha sido determinado em formas potencialmente reativas, em todas as áreas, com ou sem dejetos, os valores dessa fração extrapolaram o valor de  $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ , que é o limite crítico da classe "alto" de disponibilidade de Zn para o desenvolvimento da maioria das plantas de interesse comercial (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Ainda que os métodos de extração não sejam os mesmos, a comparação se mostra útil para fins ambientais, pois a soma do Zn da fração reativa ( $\text{ZnF1} + \text{ZnF2} + \text{ZnF3}$ ), além de incorporar a fração mais prontamente disponível, representa as formas potencialmente disponíveis durante um ciclo de cultivo e também aquelas dessorvíveis para o ambiente (Camargo et al., 2001; Hooda, 2010). A partir da repetição do padrão de aumento das formas de Zn mais facilmente disponíveis nas áreas com uso de dejetos, comparativamente àquelas sem dejetos (Giroto et al., 2010), e tendo-se em conta o conceito de biodisponibilidade (Hooda, 2010), a alternativa de menor risco ambiental quando do uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo é limitar as quantidades de Zn aplicadas, àquelas removidas pelas plantas (Beegle et al., 2000; USDA, 2009). Além disso, deve-se monitorar periodicamente os teores existentes no solo, de maneira que não se atinjam os limites de risco às plantas e organismos do solo e aquáticos não adaptados às altas concentrações desse metal (USDA, 2009).

### CONCLUSÃO

As formas de Zn predominantes no solo foram as recalcitrantes, tanto nas áreas com quanto naquelas sem dejetos, mas nas áreas com dejetos aumentaram as proporções das formas mais facilmente disponíveis, cujos teores extrapolaram os limites da classe "alto" definidos para solos agrícolas.

### REFERÊNCIAS

- ARANTES, V.M.; THOMAZ, M.C.; KRONKA, R.N. et al. Níveis de zinco na dieta de leitões recém-desmamados sobre o perfil de parâmetros sanguíneos. *Ciência Animal Brasileira*, 8:193-205, 2007.
- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; FONTES, R.L.F. et al. ed. *Fertilidade do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.645-736.
- AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63:1650-1658, 1999.
- BEEGLE, D.B.; CARTON, O.T.; BAILEY, J.S. Nutrient management planning: justification, theory, practice. *Journal of Environmental Quality*, 29:72-79, 2000.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. et al. ed. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/Fapesp/Potafos, 2001. p.89-124.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO-RS/SC. Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: SBCS-NRS, 2004. 394 p.
- EPA. United States Environmental Protection Agency. Aquatic life ambient freshwater quality criteria - copper. Washington: EPA, 2007. 48p. Disponível em: <[http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/copper/upload/2009\\_04\\_27\\_criteria\\_copper\\_2007\\_criteria-full.pdf](http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/copper/upload/2009_04_27_criteria_copper_2007_criteria-full.pdf)>. Acesso em 15 mar. 2013.

GIROTTO, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:955-965, 2010.

HOODA, P.S. Assessing bioavailability of soil trace elements. In: HOODA, P.S. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p.229-265.

MATTIAS, J.L. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. 2006. 165f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 36:794-798, 1985.

SEGANFREDO, M.A. Fósforo, cobre e zinco em solos submetidos à aplicação de dejetos animais: teores formas e indicadores ambientais. 2013. 137f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. et al. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938, 2006.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 5).

**Tabela 1.** Tipo de uso do solo e identificação das amostras coletadas em quatro propriedades em áreas com e sem uso de dejetos animais.

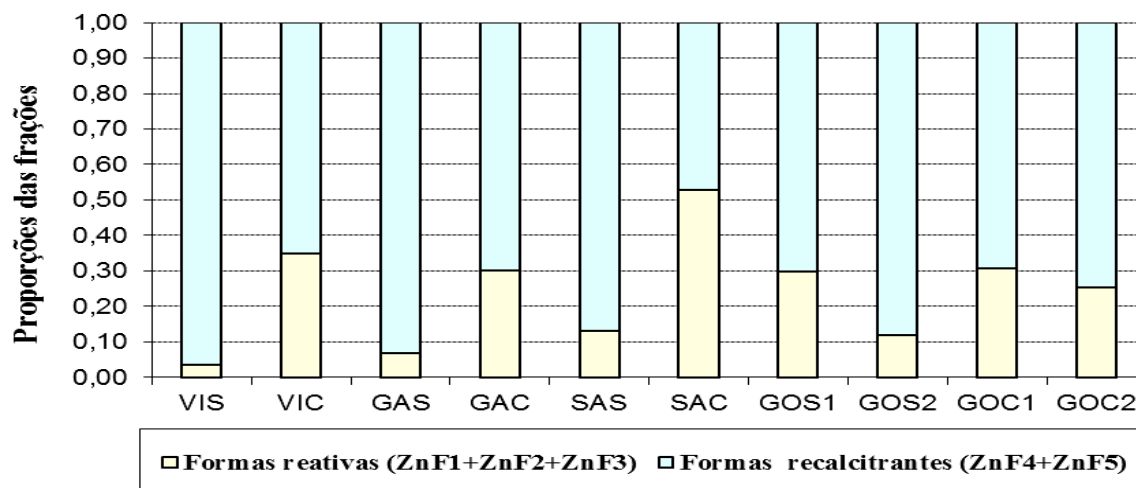
Nº da propriedade	Amostra#	Tipo de uso do solo
1	VIS	Mata secundária
1	VIC	Milho silagem, adjacente à área VIS
2	GAS	Pastagem de <i>Axonopus spp.</i>
2	GAC	Milho silagem, adjacente à área GAS
3	SAS	Mata secundária
3	SAC	Milho grãos, adjacente à área da SAS
4	GOS1	Mata primária
4	GOS2	Mata secundária
4	GOC1	Milho grãos, adjacente à área GOS2
4	GOC2	Milho grãos, adjacente à área GOS2

# Final S representa as áreas sem dejetos animais e final C, com dejetos.

**Tabela 2.** Teores de Zn obtidos no fracionamento químico e de Zn total de solo de áreas com e sem dejetos animais.

Área#	ZnF1+ZnF2+ZnF3	ZnF4+ZnF5	ZnT
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
VIS	4,71	127	132
VIC	68,2	127	195
GAS	11,1	152	164
GAC	65,0	151	216
SAS	26,1	176	202
SAC	172	154	326
GOS1	59,3	140	200
GOS2	19,1	142	161
GOC1	63,2	142	205
GOC2	60,8	178	239

# Final S representa as áreas sem dejetos animais e final C, com dejetos.



**Figura 1.** Formas reativas (ZnF1+ZnF2+ZnF3) e recalcitrantes (ZnF4+ZnF5) do Zn e suas proporções em relação ao Zn obtido na soma das frações.

## FORMAS DE ZINCO NO SOLO E SEU USO COMO ÍNDICES AMBIENTAIS EM ÁREAS ADUBADAS COM DEJETOS ANIMAIS

Seganfredo, M. A.<sup>\*1</sup>; Bissani, C. A.<sup>2</sup>; SÁ, E. L. S. de<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil, milton.seganfredo@embrapa.br

<sup>2</sup>Professor Associado do Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS - Brasil, carlos.bissani@ufrgs.br;  
enilson.sa@ufrgs.br

**RESUMO:** Em regiões de criações animais intensivas, onde os dejetos são usados como fertilizantes do solo continuamente ou em excesso, pode ocorrer expressivo acúmulo de zinco (Zn) no solo. O objetivo deste trabalho foi determinar a relação entre o Zn de formas de diferente estabilidade química no solo e seu potencial de uso para fins ambientais, aplicáveis às áreas com uso de dejetos animais. Foram analisadas 22 amostras da camada 0-20cm de áreas com e sem uso de dejetos animais localizadas em Concórdia SC. Foram determinados o Zn total (ZnT) após digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) e o Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD). O Zn reativo, representado pelo pool do Zn trocável (ZnF1), Zn ligado à matéria orgânica (ZnF2) e Zn adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (ZnF3) foi extraído, respectivamente, com nitrato de estrôncio, hipoclorito de sódio 5,0 % pH 8,5 sob aquecimento a 90-95°C e oxalato de amônio acidificado. As formas recalcitrantes de Zn foram extraídas com HCL 6,0 mol L<sup>-1</sup> (ZnF4) e digestão com água régia (ZnF5). Os teores de ZnD e também a relação ZnD/ZnT correlacionaram-se fortemente com a soma das formas reativas de Zn obtidas na extração sequencial e também com o ZnT. A partir dos resultados da pesquisa concluiu-se que o ZnD e a relação ZnD/ZnT apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais em áreas com e sem uso de dejetos animais.

**Palavras-chave:** criações intensivas, extrações seletivas, metais no solo.

## ZINC FORMS IN THE SOIL AND ITS POTENTIAL AS ENVIRONMENTAL INDICES IN ANIMAL MANURED AREAS

**ABSTRACT:** In regions of intensive animal husbandry where the excreta are used as soil fertilizers either in the long-term or in excess of crop needs it may occur an undesirable zinc (Zn) accumulation in the soil due the imbalance between the nutrient input via excreta and the output via plant extraction. The objective of this research was to assess the relationship between Zn forms of different chemical stability in the soil and its potential as indices for environmental purposes in animal manured areas. Samples in a total of 22 collected in the 0-20cm top layer from areas with and without animal manuring in the rural region of Concórdia SC - Brazil were analysed for total Zn (ZnT) after digestion with aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) and available Zn extracted with HCl 0.10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD). The reactive forms of Zn were assumed to be the pool of the exchangeable Zn forms (ZnF1), the Zn bound to the organic matter (ZnF2) and the Zn adsorbed to the poorly cristalized iron (Fe) and aluminum (Al) hydrous oxides (ZnF3). The recalcitrant forms of Zn were assumed to be those extracted with HCl 6.0 mol L<sup>-1</sup> (ZnF4) and aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) (ZnF5). The results showed that ZnD and the ratio ZnD/ZnT strongly correlated to the reactive forms of Zn as well as to the ZnT. It was concluded that both ZnD and the ratio ZnD/ZnT might be used as Zn indices for environmental purposes in areas either with or without animal manures.

**Keywords:** intensive husbandry, sequential extractions, soil metals.

### INTRODUÇÃO

Em regiões de criações animais intensivas, onde os dejetos são usados como fertilizantes do solo continuamente ou em excesso, pode ocorrer significativo acúmulo de zinco (Zn) no solo, em função do desbalanço entre adições e remoções.

Entretanto, o solo é um sistema dinâmico no qual ocorrem mudanças no curto prazo, como alterações na umidade, pH e estado de oxi-redução, além de progressivas mudanças

em resposta a fatores ambientais e de manejo do solo. Essas variações de condições no ambiente solo exercem grande influência nas formas e disponibilidade dos metais potencialmente poluentes (MPP) como o Zn, e deverão ser consideradas quando da tomada de decisões sobre o manejo de solos contaminados e/ou a deposição de resíduos contendo MPP (Alloway, 1995).

A disponibilidade dos MPP, tanto às plantas quanto aos organismos do solo e ao ambiente de forma geral, depende de sua presença na solução do solo, sendo essa determinada pelas reações de equilíbrio com os componentes sólidos do solo (Camargo et al., 2001). Embora a solução do solo seja o compartimento onde ocorrem todos os processos químicos importantes e de onde as plantas absorvem os nutrientes e de onde esses podem ser mobilizados para os recursos hídricos, a maior parte das formas de MPP está associada à fase sólida (Alloway, 1995; Hooda, 2010).

Quando se deseja conhecer todas as formas existentes nas fases sólida e líquida do solo para fins ambientais, a digestão com água régia (mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  em proporções de 1:2 a 1:4) tem sido uma das alternativas mais frequentemente utilizadas, pois, embora não dissolva os silicatos, libera a maioria dos MPP ligados à fase sólida do solo, justificando, portanto, seu uso como um método de referência (McGrath and Cunliffe, 1985; Laing, 2010). Apesar dos teores totais de MPP serem informativos para fins ambientais, são insuficientes para uma avaliação mais ampla sobre os riscos potenciais dos MPP ao ambiente (Hooda, 2010). Para isso, tornam-se necessárias determinações específicas de uma fração ou conjunto de frações de um determinado MPP na matriz do solo, possibilitando estimar seu grau de disponibilidade (Camargo et al., 2001; Laing, 2010).

Para a determinação das frações de um determinado MPP são usados extratores seletivos em ordem de crescente reatividade, de maneira que as sucessivas frações obtidas correspondam a formas cada vez menos móveis de MPP (Camargo et al., 2001; Laing, 2010). As extrações seletivas fornecem informações importantes sobre a origem, modo de ocorrência, mobilidade, disponibilidade biológica e físico-química e têm se mostrado uma maneira conveniente de se determinar os MPP associados às principais frações em solos e sedimentos (Laing, 2010).

A fração biodisponível, para fins práticos, inclui todas as formas de MPP presentes nas fases sólida e líquida do solo, potencialmente disponíveis às plantas e para a absorção pelos organismos residentes no solo (Hooda, 2010). No caso do Zn, a parte disponível engloba as frações solúvel, adsorvida aos minerais da fração argila e mais aquela complexada por compostos orgânicos solúveis (Tedesco et al., 1995). A extração com  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , embora desenvolvida para avaliar a disponibilidade de Zn para as plantas, recentemente tem sido utilizada na identificação do solo como fonte potencial de poluição difusa devido aos excedentes de Zn de origem antrópica (Giroto et al., 2010). Seguindo-se o princípio de que as quantidades de nutrientes que excedem a classe ótima para o desenvolvimento das plantas deixam de ser benéficas, para se tornarem fontes potenciais de poluição difusa, este método configura-se como de interesse ambiental. A validade dessa abordagem confirma-se a partir do fato de que os riscos de difusão dos MPP no ambiente aumentam com suas concentrações no solo (Hooda, 2010).

O objetivo do trabalho foi determinar a relação entre os teores de Zn de formas de diferente estabilidade química e seu potencial de uso para fins ambientais em áreas com e sem uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 22 amostras coletadas na camada 0-20 cm de dois locais em Concórdia SC. No local 1, amostrou-se três áreas de mata secundária, uma de mata primária, uma de campo naturalizado e cinco em áreas adjacentes de lavouras com uso durante mais de 10 anos de dejetos suínos, independente do uso anterior de outros tipos de dejetos. No local 2, amostrou-se uma de área de mata secundária, uma de área de antiga lavoura e mais dez pontos em área adjacente que recebeu dejetos suínos durante mais de 10 anos e, ocasionalmente, também dejetos de aves. As características predominantes dos solos são pH baixo a muito baixo; textura argilosa; médios a altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis e de matéria orgânica; médios de  $\text{K}^+$  trocável; alta capacidade de troca de cátions a pH 7,0 e valores de saturação por bases muito baixos a médios. Para as análises de Zn, o

solo foi amostrado na camada 0-20 cm, com pá-de-corte, secado ao ar, moído e peneirado em malha 2 mm, passando a denominar-se terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA, determinou-se os teores de Zn total (ZnT) após digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) conforme McGrath and Cunliffe (1985) e de Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD) conforme Tedesco et al. (1995), com modificações descritas em Seganfredo (2013). Para a determinação do Zn reativo (ZnF<sub>1,2,3</sub>), formado pela soma do Zn trocável extraído por nitrato de estrôncio (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, com o Zn ligado à matéria orgânica (ZnF<sub>2</sub>) e o Zn adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (ZnF<sub>3</sub>), seguiu-se a proposta de Ahnstrom and Parker (1999), adaptada por Silveira et al. (2006) para solos tropicais. Primeiramente, procedeu-se à extração com hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0% com pH ajustado para 8,5 e aquecimento em banho-maria a 90-95°C e, na sequência, após remoção dos extratos, com oxalato amônio com pH ajustado para 3,0 com ácido oxálico. Os detalhes e ajustes metodológicos encontram-se em Seganfredo (2013). Visando determinar o grau de relacionamento das diferentes formas de Zn entre si, foram estabelecidos dois grupos de variáveis, sendo um para as variáveis preditivas (X) e o outro para as variáveis de resposta (Y). No estudo de correlação formou-se um banco único de dados com os resultados analíticos dos locais 1 e 2.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variáveis analíticas, suas legendas e respectivas condições de preditivas e/ou de resposta nos estudos de correlação, encontram-se na Tabela 1, enquanto a amplitude de valores das diferentes formas de Zn na Tabela 2 e os resultados das correlações, na Tabela 3.

Na Tabela 3 verifica-se que o Zn da fração trocável (ZnF<sub>1</sub>), que representa as formas mais facilmente disponíveis obtidas por extração seletiva não se correlacionou fortemente com nenhuma das outras variáveis. Entretanto, apesar do baixo valor de "r" do ZnF<sub>1</sub> com os demais indicadores das frações de Zn mais reativas do solo (ZnD, ZnF<sub>2</sub> e ZnF<sub>3</sub>), a presença de expressivas quantidades de Zn na fração F<sub>1</sub> é de grande relevância sob o ponto de vista ambiental, devido ao extrator Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usado na F<sub>1</sub> ser um sal neutro, cujos valores extraídos se aproximam daqueles dessorvíveis para a solução do solo no mais curto prazo (Ahnstrom and Parker, 1999). Também é importante destacar que nas quantidades de MPP disponíveis para fins ambientais deverão ser incluídas, além das formas prontamente dessorvíveis como é o caso daquelas extraídas por sais neutros como o Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, também as formas potencialmente disponíveis no curto prazo, como aquelas extraídas pelo HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Assim, tendo-se que os resultados da pesquisa indicaram forte correlação do ZnD com a soma das formas reativas de Zn (ZnF<sub>1</sub>+ZnF<sub>2</sub>+ZnF<sub>3</sub>) obtidas por extrações seletivas e também com o Zn total do solo, considera-se que o ZnD e sua proporção em relação ao Zn total do solo (ZnD/ZnT) apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais.

### CONCLUSÕES

A pesquisa indicou que Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e também sua proporção em relação ao total de Zn extraído do solo por água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais.

### REFERÊNCIAS

- AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63:1650-1658, 1999.
- ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. Londres: Blackie, 1995. p.11-31.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. et al. ed. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/Fapesp/Potafos, 2001. p.89-124.

GIROTTO, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:955-965, 2010.

HOODA, P.S. Assessing bioavailability of soil trace elements. In: HOODA, P.S. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p.229-265.

LAING, G.D. Analysis and fractionation of trace elements in soils. In: HOODA, P. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p. 51-.80.

McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 36:794-798, 1985.

SEGANFREDO, M.A. Fósforo, cobre e zinco em solos submetidos à aplicação de dejetos animais: teores formas e indicadores ambientais. 2013. 137f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. et al. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938, 2006.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 5).

**Tabela 1.** Formas de Zn de diferente estabilidade química no solo de áreas de cinco localidades e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta.

Variável analítica	Variável preditiva (X) Variável de resposta (Y)	Legenda
ZnD	X e Y	Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup>
ZnF1	X e Y	Zn extraído por nitrato de estrôncio (SrNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup>
ZnF2	X e Y	Zn extraído por NaClO 5,0 %, pH ajustado para 8,5 e aquecimento a 90-95 °C
ZnF3	X e Y	Zn extraído por oxalato de amônio acidificado pH 3,0
ZnT	X e Y	Zn total extraído por água régia (HCl:HNO <sub>3</sub> - 3:1)
ZnD/ZnT	X e Y	Relação entre Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> e Zn extraído por água régia (%)

**Tabela 2.** Teores de Zn em diferentes frações em solo de áreas com e sem uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

Fração	Áreas sem dejetos	Áreas com dejetos
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
	----- Local 1 -----	
ZnF1	0,78 a 3,90	0,67 a 11,3
ZnF2	1,94 a 50,9	53,8 a 161
ZnF3	1,24 a 4,52	1,99 a 5,49
ZnD	2,01 a 15,1	8,92 a 22,0
ZnT	121 a 176	162 a 239
	----- Local 2 -----	
ZnF1	0,33 a 2,91	0,72 a 30,1
ZnF2	18,1 a 26,3	13,0 a 200
ZnF3	1,89 a 2,18	1,02 a 7,56
ZnD	5,19 a 6,43	4,03 a 96,1
ZnT	172 a 196	104 a 332

**Tabela 3.** Coeficientes de correlação "r"<sup>#</sup> entre variáveis analíticas relativas às formas de Zn de diferente estabilidade química, para áreas de cinco localidades.

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X) <sup>#</sup>			
	ZnD	ZnF1+ZnF2+ZnF3	ZnT	ZnD/ZnT
ZnD	1,0000	0,8575	0,8314	0,9678
ZnF1	0,0779	0,1591	0,1387	0,1489
ZnF1+ZnF2+ZnF3	0,8575	1,0000	0,8962	0,8224
ZnT	0,8314	0,8962	1,0000	0,7509
ZnD/ZnT	0,9678	0,8224	0,7509	1,0000

<sup>#</sup> Todos os coeficientes de correlação foram significativos (P ≤ 0,0001) pelo teste t, exceto para a variável ZnF1.



## EFEITOS FITOTÓXICOS DA CHORUME EM GERMINAÇÃO E ESTÁGIOS INICIAIS DA CRESCIMENTO DE DUAS FORRAGEIRAS ANUAIS

Sardi, G. M. I.; Carbó, L. I.; Volpe, S.; Gutiérrez, G.; Herrero, M. A.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Veterinarias, Bases Agrícolas, Buenos Aires, Argentina  
\*aherrero@fvvet.uba.ar

**RESUMO:** A fertilização com efluente pecuário salinizado poderia produzir efeitos fitotóxicos sobre crescimento inicial de espécies forrageiras. O objetivo foi avaliar os efeitos de soluções de efluente bovino com diferentes condutividade elétrica na germinação e nos estádios inicial de crescimento em *Avena sativa* y *Sorghum vulgare* var. *Sudanense*. Dois ensaios foram realizados *in vitro* dispostos em um esquema fatorial, 2 x 5, onde se trabalho com uma solução de água (0% DM) e chorume da instalação de ordenha (5% DM), com cinco níveis diferentes de condutividade elétrica (EC ms.cm-1= 0, 5, 10, 15 e 20). A germinação (G) foi realizada em placas de Petri (Protocolos standard), adicionando 4 ml de solução de tratamento (TrSn) no momento da sementeira e foram incubadas a 22 °C±2 e 8h de luz. O bioensaio de plântulas (P) foi feito em frascos contendo um substrato de areia, CO<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>, caulino e turfa, irrigando à sementeira (20 ml) de TrSn e incubou-se 22 dias. Avaliou-se para G e P: germinação relativa (RG%) e comprimento da parte aérea (SL) e de raízes (RL) para a colheita, e G índice de germinação 72 horas (GI) como um indicador de fitotoxicidade, que liga RL e %G com controle. Os maiores efeitos foram observados com salinidade superior a 10 mS.cm<sup>-1</sup> para ambas as espécies, e seu impacto mais notável foi na RL, com um fator negativo para crescimento das plantas. Na argentina, não seria aconselhável a utilização de chorume com alta salinidade nas fases iniciais de crescimento de aveia e sorgo.

**Palavras-chave:** chorume, explorações leiteiras, reutilização, aveia, sorgo.

## PHYTOTOXIC EFFECTS OF SLURRY IN GERMINATION AND EARLY GROWTH STAGES OF TWO ANNUAL FORAGES

**ABSTRACT:** Dairy slurry with saline groundwater in its composition could produce phytotoxic effects on germination and early growth of forage species, becoming a limitation in Argentina. The objective was to evaluate the effects of slurry solutions with different electrical conductivity in germination and early stages of two annual forages. Experiments were carried out on germination and early stage of growth in *Avena sativa* and *Sorghum vulgare* var. *Sudanense*. A factorial design with water (0% DM) and slurry, prepared with milking parlour manure (5% DM), with five levels of electrical conductivity (EC:mS·cm<sup>-1</sup> = 0, 5, 10, 15 and 20) was used. Germination (G), in Petri dishes according to standard protocols, with addition of 4 ml of each solution along the seeding and incubation at 22°C±2, 8h lighting. The seedling bioassay (P) in flasks, with a sand, CO<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>, kaolin and peat substrate, incubated for 22 days and irrigated with 20 ml of treatment solution. In G and P were recorded: Relative germination (RG%) and at harvest Shoot length (SL) and root length (RL), and in G germination index at 72hs (GI) as indicator of phytotoxicity, where RL and % G are related with control (0%DM-0CE). For both species the highest phytotoxic effects were observed on RL with salinities greater than 10 mS.cm<sup>-1</sup>. This can be a negative aspect for crop development. In Argentina it would not be advisable to use slurry with high salinity in early stages of growth.

**Keywords:** slurry, dairy farms, reuse, oat, sorghum.

### INTRODUCTION

Dairy production intensification enhances the environmental problems associated with manure and slurry accumulation near the milking facility. One of the possible ways to avoid

this is to reuse them as fertilizers for forages and crops (Menzi, 2002), taking advantage of the nutrients in them for plant growth. There is a growing interest on the application of slurry on annual forage crops in Argentina. As a general rule, during its application only climate (rainfall) or water excess in soil are taken into account. However, the salinity of the groundwater available in the Dairy Basins of Argentina, used for washing the milking facility and ends up in the slurry, is an important factor that could limit its application on soils. As concentrations as high as 17 g of salt per liter of water have been registered (Herrero et al, 2002), there could be phytotoxic effects for forages.

Plant species tolerance to salinity during germination is a hereditary trait used for species selection. As salts that concentrate in the first layers of soil affect seeds and seedlings, different methods to evaluate seeds during germination are used as indicator of salt tolerance (Layne-Garsaball et al., 2008).

The objective was to evaluate the effects of slurry solutions with different electrical conductivity in germination and early growth stages of two annual forages.

### MATERIALS AND METHODS

Two different experiments, with Oats (*Avena sativa*) and forage sorghum (*Sorghum vulgare* var *Sudanense*), one during germination, according to standard protocols (ISTA, 2003), and another during the early stages of growth (seedling), prior to tillering, according to phytotoxicity bioassay protocol in early growth for contaminated soils (ETC, 2005). A Factorial design, with 2 levels of Dry matter (%DM= 0, 5) combined with 5 levels of electrical conductivity (EC (mS.cm<sup>-1</sup>): 0, 5, 10, 15, and 20), with 5 repetitions for germination and 4 for seedling.

Slurry solutions (TrSn) were prepared with manure collected from the milking facility (homogenized and dried at 60°C), to which deionized water and sodium chloride (pro-analysis) was added. TrSn 0%DM and 0EC was considered the control (C). Slurry solutions were analyzed by standard methods to determine %DM, pH, EC, nitrogen, phosphates, and ammonia.

Germination was carried out in Petri dishes (10 seeds for oats and 6 for sorghum), using a double layer of filter paper over water saturated cotton, with 4 ml of TrSn. Incubation was in cultivation stove set at 22°C±2, and light for 8h. A seed was considered germinated (GS) with a root ≥5mm. Number of GS were registered at 72h, to calculate the percentage of relative germination RG% and at standard germination for the species (GP) at 10 days, to calculate the percentage of relative germination in GP (RGP%). At 72h and at 10 days (GP), root and shoot lengths were measured with a digital caliber. With GP values the shoot-root ratio (SRR<sub>10</sub>) was calculated. The germination index (GI) was calculated with 72h values. GI= (RG%·RRL%)·100<sup>-1</sup>, where RG% = ( N° TrSn GS)·(C mean N° GS)·100<sup>-1</sup>, and RRL% (Relative Root Length)= (TrSn Root Length)·(C mean Root Length)·100<sup>-1</sup>. Values equal to 100 shows that the solution has no impact on germination.

The seedling bioassay was carried out in sterile glass containers (350cc), placing 10 oats seeds or 6 sorghum seeds on a sterile substratum composed of sand, CO<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>, kaolin, and peat. The containers were placed on a work table with natural light and at room temperature (days 24±3°C and night 15±3°C) and watered with 20 ml of TrSn. Deionized water was added in equal quantities to all treatments, according to seedling requirements. On day 22, seedlings were extracted and % of Relative Emergence (REE%) determined. Shoot and Root Rength (mm) with digital caliber to calculate RRL<sub>22</sub>% and SRR<sub>22</sub>%.

Results were analyzed with an ANOVA and multiple comparisons with the Bonferroni method (α=0.05).

### RESULTS AND DISCUSSION

In germination, RGP% values for both species show no significant differences (p>0.05) between treatments. In the case of oats, mean values ranged from 94% to 106%, whereas in sorghum they varied between from 91% to 104%. No negatives were detected either in the higher EC or with the amount of slurry applied (%DM). These results were higher than those established by Mer *et al.* (2000) on barley and wheat in soils in which salinity affected germination with EC of 6 mS\*cm<sup>-1</sup>, and from values presented by Laynez-Garzaball *et*

*al.*(2008), in corn, in which salinity impacts on germination were variable and in association with genetic characteristics of the varieties under study.

In the seedling bioassay, significant differences were found in oats for %REE between 5%DM-0EC (mean value $\pm$ SD: 109% $\pm$ 6) and 5%DM-20EC (35% $\pm$ 19), but none of the other treatments differed. In sorghum, no significant differences were found, and values ranged from 118% to 88%.

When considering the phytotoxic effects in the GI (Table 1), in oats, values found show that the greater impacts were present in 0%DM-20EC. In 5%DM, the effects start to show a lower EC (10mS.cm<sup>-1</sup>) (p<0.05). Similar finding were detected in sorghum (Table 2) with the lowest values of GI in 0%DM-20EC (p<0.05). However, in 5%DM, even when there are numerical decreases as salinity increases, it appears as if slurry softens the phytotoxic effects of the saline solution. In both species, sensitivity, expressed by GI, was less than the one detected in horticultural species evaluated in bioassays with municipal composted residues (Rivero *et al.*, 2015). The phytotoxic effect of salinity was also observed in RRL<sub>10</sub>% of oats in germination (Table 1), in which length was reduced starting from 10 mS.cm<sup>-1</sup> in 0 and 5%DM, but with greater effects with 20 mS.cm<sup>-1</sup>. In sorghum (Table 2) a reduction of root length was also evident in 0%DM, with the lowest value present in 0%DM-20mS EC (p<0.05). In both species the reduction observed in GI values, for salinities over 10 mS.cm<sup>-1</sup>, could be explained by RRL<sub>10</sub>%, but not by RG%, and could have a negative effect on crop growth.

In oat seedlings, there is a reduction of RRL<sub>22</sub>% when EC increases, both in 0% and 5%DM, and the least affected treatment is 5%DM-0EC (p<0.05). In sorghum, during seedling in 0 and 5%DM, there is no evident tendency of RRL<sub>22</sub>% with different EC values (Table 2). Laynez-Garzaball *et al.*, (2008), describe how salinity stress induces a significant decrease in root length, due to root damage, and consequently a decrease in lateral root numbers and increase of root diameter in order to prevent water loss. These effects were observed in both species, but with a greater impact on oats than in sorghum.

In SRR% in oat germination, similar values were determined for different levels of EC, in the case of 0%DM (0.84-0.91) and for 5% DM (0.71-0.94). In the seedlings, values were exceedingly low, reaching 0.41 in 0%DM-20EC, 0.02 in 5%DM-15EC, and 0.004 in 5%DM-20EC, these low values were mostly due to the lack of shoots in the seedlings. On the other hand, the higher shoot values were in 0%DM with 5, 10, and 15 EC (1.23-1.35). In sorghum, both in germination as in seedling, the situation differed, as there are only significant differences between treatments and C. As a rule, similar SRR% values, that along with a reduction of RR%, show that the sot growth is affected. These results were observed in corn by Laynez-Garsabal *et al.* (2008) showing that salinity affects aerial and root growth in this summer annual. Results show that different effects are present according to species and stage. Even when RGP% would not be affected by applying slurry at 5%DM, here could be a phytotoxic effect in the seedling. Other authors have observed that cultivars tolerant to salinity during the germination stage may not be so during later stages of growth (Laynez-Garsabal *et al.*, 2008). On the other hand, Rivero, *et al.* (2015) determined that when slurry is used, its mineralization releases ammonia during the first 30 days from its application, and that this could affect the seedling stage.

## CONCLUSIONS

High salinity in slurry affected root growth in sorghum and oats. This latter species showed to be more sensibility during early growth stages. It is important to further study the impacts during more advanced plant stages and with different doses of slurry application.

## AKNOWLEDGEMENTS

To the financial support from the UBACYT Program, project 498BA-2014-2017 from the Universidad de Buenos Aires

## REFERENCES

ETC (ENVIROMENTAL TECHNOLOGY CENTRE ), Environment Canada Report, 2005. EPS1/RM/45,131p.

HERRERO, M. A.; IRAMAIN, M. S.; KOROL, S.; BUFFONI, H.; FLORES, M.; FORTUNATO, M. S. Calidad de agua y contaminación en tambos de la cuenca lechera de Abasto Sur, Buenos Aires, Argentina. *Revista Argentina de Producción Animal*, v.22(1), p. 61-70, 2002.

ISTA (INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION).. *Handbook on Seeding Evaluation*. 3rd Edition, Bassersdorf, 2003, 500 p. LAYNEZ-GARSABALL,J.; MENDEZ-NATERA, J.R.; MAYZ-FIGUEROA, J. Efecto de la salinidad y del tamaño de la semilla sobre la germinación y crecimiento de plántulas de maíz (*Zea mays L.*) bajo condiciones de laboratorio. *Revista especializada en Ciencias Químico-Biológicas.*, v. 11(1), p.17-25, 2008.

MENZI, H.. Manure management in Europe, results of a recent survey. In proceedings of the 10 th. Ramiran international conference of the Fao/Scorena network on the recycling of agricultural municipal and industrial residues in agriculture (RAMIRAN, May, 2002,). **Electronic Records** Strbske Pleso, Slovak Republic, (pp. 93-102) Available in <http://www.ramiran.net/doc/b2.pdf>. Accessed 15/11/2011

MER, R.K.; PRAJITH, P.K.; PANDIA, D.H.; PANDEY, A.N. Effect of salts on germination of seeds and growth of young plants of *Hordeum vulgare*, *Triticum aestivum*, *Cicer arietinum* and *Brassica juncea*. *Journal Agronomy & Crop Science Blackwell wissenschafts-Verlag*, Berlín, v. 185,p 209-217, 2000.

RIVERO, G.; GALIZIO, R.; MUGNOLO, A.; MESTELAN, S.; LETT,L. Comparación de bioensayos com espécies hortícolas para la evaluación de la madurez de compost derivados de residuos sólidos municipales. *Horticultura Argentina* v. 34 (85), p.5-13, 2015

**Table 1.** Effect of different levels of slurry salinity on germination and early growth stages on Oats (*Avena sativa*)

EC mS*cm <sup>-1</sup>	Germination				Early growth	
	GI <sub>72</sub>		RRL <sub>10%</sub>		RRL <sub>22%</sub>	
	0 DM%	5 DM%	0 DM%	5 DM%	0 DM%	5 DM%
0	-	137.1 <sup>b</sup> ± 39.8	-	101 <sup>bc</sup> ± 30.5	-	107 <sup>a</sup> ± 71.9
5	189.8 <sup>a</sup> ± 36.7	132.7 <sup>b</sup> ± 28.6	143 <sup>a</sup> ± 30.0	112 <sup>b</sup> ± 42.7	75 <sup>abc</sup> ± 70.2	86 <sup>ab</sup> ± 68.2
10	114.2 <sup>bc</sup> ± 26.9	98.3 <sup>bcd</sup> ± 28.2	94 <sup>bcd</sup> ± 32.0	74 <sup>cd</sup> ± 26.3	52 <sup>bc</sup> ± 56.5	75 <sup>abc</sup> ± 45.4
15	114.7 <sup>bc</sup> ± 29.9	67.3 <sup>cd</sup> ± 20.5	91 <sup>bcd</sup> ± 29.6	71 <sup>cd</sup> ± 19.9	48 <sup>bc</sup> ± 55.3	37 <sup>bc</sup> ± 34.1
20	60.1 <sup>d</sup> ± 45.0	61.3 <sup>d</sup> ± 35.2	67 <sup>d</sup> ± 32.2	64 <sup>d</sup> ± 28.7	37 <sup>bc</sup> ± 33.7	21 <sup>c</sup> ± 18.6

DM%: Dry Matter, GI<sub>72</sub>: Germination Index (measured at 72 hs.), RRL<sub>10</sub>: Relative Root Length measured on day 10, RRL<sub>22</sub>: Relative Root Length measured on day 22. Different letters under the same heading show significant differences by Bonferroni method (p<0.05)

**Table 2.** Effect of different levels of slurry salinity on germination and early growth stages on Sorghum (*Sorghum vulgare* var. *Sudanense*).

EC mS*cm <sup>-1</sup>	Germination				Early growth	
	GI <sub>72</sub>		RRL <sub>10%</sub>		RRL <sub>22%</sub>	
	0 DM%	5 DM%	0 DM%	5 DM%	0 DM%	5 DM%
0	-	77.7 <sup>bc</sup> ± 13.1	-	74 <sup>bc</sup> ± 11.8	-	61 <sup>b</sup> ± 9.8
5	-	98.2 <sup>a</sup> ± 26.9	87 <sup>ab</sup> ± 22.2	97 <sup>a</sup> ± 18.8	65 <sup>b</sup> ± 20.9	45 <sup>b</sup> ± 20.1
10	60.8 <sup>cd</sup> ± 17.6	85.0 <sup>ab</sup> ± 26.1	66 <sup>cd</sup> ± 17.9	83 <sup>abc</sup> ± 22.6	108 <sup>a</sup> ± 57.6	63 <sup>b</sup> ± 16.9
15	73.4 <sup>bc</sup> ± 16.4	76.6 <sup>abc</sup> ± 29.2	70 <sup>bc</sup> ± 10.2	85 <sup>abc</sup> ± 28.2	62 <sup>b</sup> ± 21.7	52 <sup>b</sup> ± 20.2
20	49.5 <sup>d</sup> ± 22.2	72.7 <sup>bcd</sup> ± 19.9	54 <sup>d</sup> ± 14.3	73 <sup>bc</sup> ± 16.6	64 <sup>b</sup> ± 22.3	58 <sup>b</sup> ± 24.5

DM%: Dry Matter, GI<sub>72</sub>: Germination Index (measured at 72 hs.), RRL<sub>10</sub>: Relative Root Length measured on day 10, RRL<sub>22</sub>: Relative Root Length measured on day 22. Different letters within the same heading show significant differences by Bonferroni method (p<0.05)

## MINERALIZAÇÃO DE ESTRUME EM TRÊS SOLOS DIFERENTES DE ARGENTINA

Carbó, L. I.; Volpe, S.; Herrero, M. A.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Veterinarias, Bases Agrícolas, Buenos Aires, Argentina  
\*aherrero@fvvet.uba.ar

**RESUMO:** O fornecimento de nutrientes às plantas por mineralização de esterco requer diferentes fatores, incluindo temperatura, propriedades do solo, propriedades químicas e atividade microbiana. O objetivo foi determinar a dinâmica da mineralização do nitrogênio (N) de esterco de bovinos lácteos, em solos com diferente textura da região de Buenos Aires por um período de seis meses. Para esta finalidade, um ensaio in vitro foi realizado com design um desenho fatorial ((n= 5) de 2x3x5)). O N de mineralização de dois tratamentos (Tr) foi avaliado. Os tratamentos foram: esterco de currais de ordenha (M) e controle (C), em três solos de diferente textura (Tex) em bandejas incubados sob condições controladas cinco vezes (D = dias): D<sub>0</sub>(24 h), D<sub>35</sub>(35d), D<sub>60</sub>(60d), D<sub>90</sub>(90d) e D<sub>180</sub>(180d). O azoto mineralizado (NM) foi analisado a partir de azoto orgânico, como nitratos (NO<sub>3</sub>-N) por reflectometria, e Amônio (NH<sub>4</sub>-N) por espectrofotais, no solo (S) e nos sacos de mineralização (MB). ANOVA e comparações múltiplas por Test de Bonferroni foram realizados. O conteúdo de NM foi aumentado ao longo do tempo, mostrando diferenças significativas para M a partir de D<sub>90</sub>M (p<0,05) y chegando a 38 g.kg<sup>-1</sup> em D<sub>180</sub>, sendo valores 10 vezes superiores que D<sub>0</sub> e quatro vezes que D<sub>180</sub>C. Observou-se um aumento de N-NH<sub>4</sub> (efeito fitotóxico) somente em D<sub>0</sub> (P <0,05). Não foram observadas diferenças entre Tex (p>0,05). Foi alcançada uma melhor compreensão da dinâmica da mineração do esterco e disponibilidade de nutrientes para melhorar a possibilidade de que se proporcionem nutrientes quando as necessidades dos cultivos são maiores.

**Palavras-chave:** nitrogênio, fazendas leiteiras, disponibilidade de nutrients, reúso de esterco.

## MANURE MINERALIZATION IN THREE DIFFERENT SOILS IN ARGENTINA

**ABSTRACT:** Nutrient provision by manure mineralization for plants requires different factors, among which are temperature, soil properties, chemical characteristics and microbial activity. The objective was to determine the dynamics of nitrogen (N) mineralization of dairy cattle manure, in soil of different textures coming from Buenos Aires Province, during a six month period. An in vitro study was carried out. It consisted of a 2x3x5 factorial design (n=5). N mineralization was evaluated in two treatments (Tr): milking parlor manure (M) and control (C), in three soils of different textures (Tex) placed on trays and incubated in controlled conditions, and five sampling dates (D=days): D<sub>0</sub>(24 h) y D<sub>35</sub>(35d), D<sub>60</sub>(60d), D<sub>90</sub>(90d), and D<sub>180</sub>(180d). The mineralized nitrogen (MN), from organic nitrogen, was analyzed by determining nitrates (N-NO<sub>3</sub>), by reflectometry, and ammonia (N-NH<sub>4</sub>), by spectrophotometry, both in soil (S) and mineralization bag (MB). Data was analyzed by an ANOVA and multiple comparisons with the Bonferroni method. The NM increased along time, showing significant differences in M from D<sub>90</sub>M (p<0.05), reaching 38 g.kg<sup>-1</sup> in D<sub>180</sub>. These values are 10 times over the D<sub>0</sub> value and 4 times over D<sub>180</sub> of C. A significant increase of N-NH<sub>4</sub> (phytotoxic) was determined in D<sub>0</sub> (p<0.05). No significant differences between Tex were found (p>0,05). By understanding the mineralization dynamics of manure we increase our knowledge of how nutrient availability progresses and therefore improves the possibility of timing of the application to provide nutrient when crop needs are greater.

**Keywords:** nitrogen, dairy farms, nutrient availability, manure reuse.

## INTRODUCTION

Manure has been used as fertilizer and a way to improve soil for crops and forage crops since ancient times. Among its greatest benefits is the possibility of providing nutrients to crops to which it has been applied. There are different chemical characteristics to animal organic residues (manure, slurry, compost), especially in relation to the forms of nitrogen available in each. These differences increase the affect the availability of ammonia increasing its transformation to nitrates, readily absorbed by plants. Nitrogen in manure is found most in organic form, and must be mineralized for it to become available (Eghball et al, 2002). The mineralization of these fractions allows the adjustment of the dose of application to increase its use by plants and avoid environmental contamination processes due to leaching of soluble nitrogen fractions that are not used by plants. Processes that affect mineralization are dependent of temperature, soil properties, manure characteristics and microbial activity (Pederson et al, 2002; Wu y Powell, 2007)

The objective was to determine the dynamics of nitrogen (N) mineralization of dairy cattle manure, in soil of different textures coming from Buenos Aires Province, during a six month period.

## MATERIALS AND METHODS

An in vitro study was carried out. It consisted of a 2x3x5 factorial design (n=5). N mineralization was evaluated in two treatments (Tr): milking parlor manure (M) and control (C), in three soils of different textures (Tex) placed on trays and incubated in controlled conditions, and five stages (D=days): D<sub>0</sub> (24 h) y D<sub>35</sub> (35d), D<sub>60</sub> (60d), D<sub>90</sub> (90d), and D<sub>180</sub> (180d). Texture types were: Sandy loam (Tex1), sandy clay loam (Tex2) y clay loam (Tex3).

Fresh manure was obtained in a dairy farm, in which feed is pastured based with supplementation. It was homogenized, analyzed and stove dried at 20°C to constant weight. Soils were obtained in georeferenced farms and air dried, strained and incubated for 2 weeks. Then they were washed with deionized water to remove nutrients mineralized during that period. They were dried again and weighed. Tex was determined by standard techniques.

Within each sample tray (21cm x 14cm x 4.6 cm) two layers of soil (S), of 50g each, a mineralization bag (MG) containing 25g of manure (in M) or soil (in C) between them. These sample trays were randomly placed in stackable plastic baskets. These were stacked and rotated within the stacks, and stacks were rotated within the incubation room. Samples were kept at field capacity, in darkness and under controlled temperature and humidity conditions.

During each D, duplicate S and MB samples were obtained. Nitrates (N-NO<sub>3</sub>) and ammonia (N-NH<sub>4</sub>) was analyzed. The rest of the sample was weighed and dried at 60°C to constant weight, to determine percentage of dry matter (%DM) to establish the dry basis of MB and S samples. Nitrates (N-NO<sub>3</sub>) were determined by reflectometry and ammonia (N-NH<sub>4</sub>) by spectrophotometry.

Mineralization was established calculating the weighted average between S and MB, for N-NO<sub>3</sub> and N-NH<sub>4</sub>, which were then added in order to obtain the mineralized nitrogen (MN). The proportion of each of these within the MN was also calculated. Normality was determined by Shapiro-Wilks, then an ANOVA for factorial design was performed and multiple comparisons by Bonferroni method ( $\alpha=0.05$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

No interactions between the three factors were found, nor between Tex and D or Tex and Tr. No significant differences were found between the different Tex during the study period ( $p>0.05$ ).

Interaction between D and Tr were found. A significant increase in the MN was determined in M beginning at D<sub>90</sub>, in relation to C. This increase is even bigger than the MN found in D<sub>180</sub> in C. Between sampling dates within each Tr, significant increments start in D<sub>90</sub> in M, but this increment is only observed in D<sub>180</sub> in C. Results are presented in Table 1. These results are in accordance with finding of Hartz *et al* (2000) that determined an immobilization in the mineralization process in manure during the first four weeks, with negligible mineralization until weeks 8 to 12. These researchers did not find marked differences between different soil textures (although no statistical results were presented in their study).

Result for the relative proportion of N-NO<sub>3</sub> and N-NH<sub>4</sub>, within MN, significant differences were detected for D, but not among Tr, showing significant differences only on D<sub>0</sub>, date showing a marked increase in N-NH<sub>4</sub>. This increase is the first step to the passage to N-NO<sub>3</sub> (Figure 1) (Egball *et al.*, 2002). This increase in ammonia concentration, could produce phytotoxic effects, and therefore should be taken into consideration when these residues are applied near seeds or seedlings in order to avoid these adverse effects.

### CONCLUSIONS

By understanding the mineralization dynamics of manure we increase our knowledge of how nutrient availability progresses and therefore improves the possibility of timing of the application to provide nutrient when crop needs are greater.

### AKNOLEDGEMENTS

To the financial support from the UBACYT Program, project 498BA from the Universidad de Buenos Aires

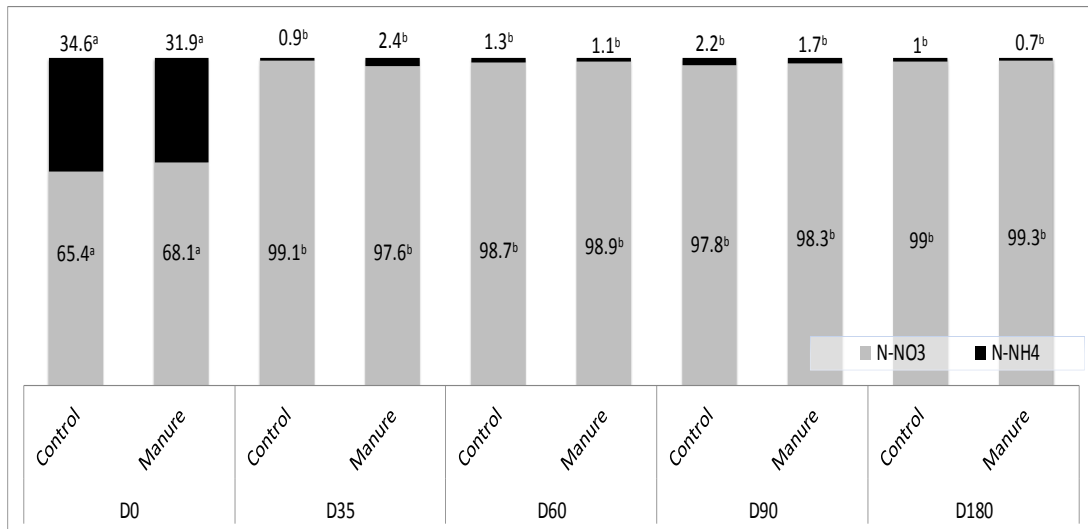
### REFERÊNCIAS

- EGHBALL, B., WIENHOLD, B.J., GILLEY, J.E., EIGENBERG, RA. Mineralization of manure nutrients. *Journal of Soil and Water Conservation*, v. 57, p. 470-473, 2002.
- HARTZ, T.K., MITCHELL, J.P., GIANNINI, C. Nitrogen and carbon mineralization dynamics of manures and composts. *Horticultural Science*, v. 35, n. 2, p. 209–212, 2000.
- PEDERSON, G.A., BRINK, G.E., FAIRBROTHER, T.E. Nutrient uptake in plant parts of sixteen forages fertilized with poultry litter: nitrogen, phosphorus, potassium, copper, and zinc. *Agronomy Journal*, v 94, p. 895–904, 2002.
- WU, Z., POWELL, J.M.. Dairy manure type, application rate, and frequency impact plants and soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 71, p. 1306-1313, 2007

**Table 1.** Mean values ( $\pm$ SD) of mineralized nitrogen ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ordered by sampling (D= days) and treatment.

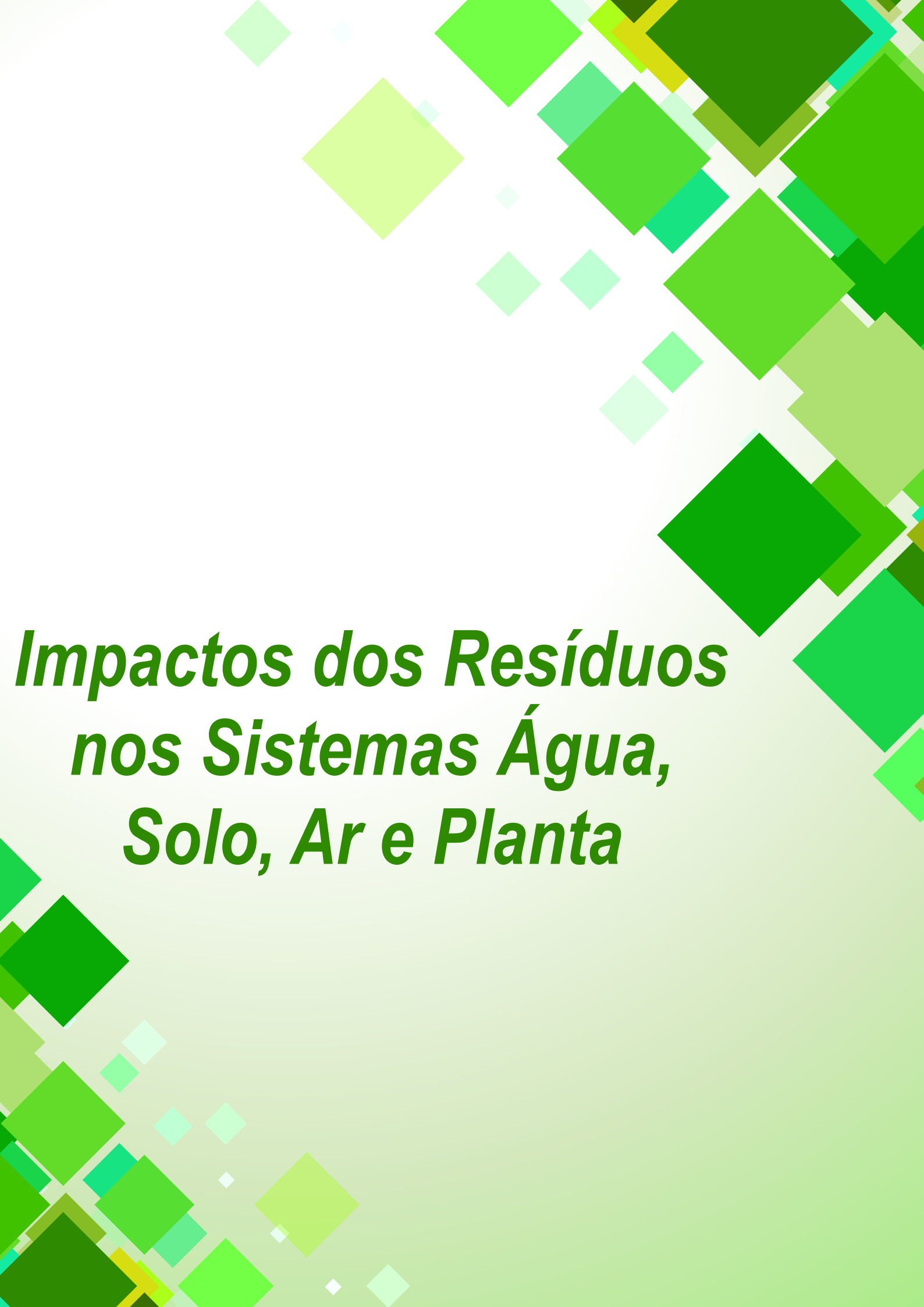
Day Treatment	D <sub>0</sub>	D <sub>35</sub>	D <sub>60</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>180</sub>
Control	2.0 $\pm$ 1.0 <sup>e</sup>	4,0 $\pm$ 2,4 <sup>de</sup>	5,8 $\pm$ 3,1 <sup>de</sup>	7,3 $\pm$ 2,4 <sup>cd</sup>	10,6 $\pm$ 3,2 <sup>c</sup>
Manure	3,8 $\pm$ 1,9 <sup>de</sup>	6,1 $\pm$ 3,7 <sup>d</sup>	7,5 $\pm$ 2,9 <sup>cd</sup>	15,1 $\pm$ 2,3 <sup>b</sup>	38,3 $\pm$ 7,5 <sup>a</sup>

Different letters show significant differences among treatments and sampling dates ( $p < 0,05$ )



**Figure 1.** Relative Proportion of N-NO<sub>3</sub> y N-NH<sub>4</sub> concentration in the mineralized nitrogen order by treatment and sampling date (D).





***Impactos dos Resíduos  
nos Sistemas Água,  
Solo, Ar e Planta***

## EFFECT OF NITROGEN RATE AND TEMPERATURE ON AMMONIA VOLATILISATION FOLLOWING THE APPLICATION OF DAIRY SLURRY AND UREA TO A GRASSLAND VOLCANIC SOIL

Salazar, F.<sup>\*1</sup>; Alfaro, M.<sup>\*1</sup>; Nicul, J.<sup>\*1</sup>; Misselbrook, T.<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>INIA-Chile

<sup>2</sup>Rothamsted Research-UK  
fsalazar@inia.cl

**ABSTRACT:** Within agriculture, one of the most important pathways following cattle slurry or fertiliser application to soil is due to ammonia (NH<sub>3</sub>) losses, which represents an important source the emission of this gas from agriculture. The objective of this study was to evaluate the effect of different nitrogen application rates and sources (urea or dairy slurry) on the ammonia losses volatilisation on a grassland volcanic soil of Southern Chile. A set of three experiments were carried out using dynamic chambers and small soil lysimeters collected from a grassland volcanic soil, comparing N application rates (equivalent to 0-25-50-75 and 100 Kg N ha<sup>-1</sup>), two N sources: dairy slurry and urea and three temperatures T10°C, T20°C and T30°C. Experiments showed that there was an effect of the N source and application rate on the pattern and amount of NH<sub>3</sub> losses. Experiments carried out at 10°C and 20°C showed similar emission rates and cumulative NH<sub>3</sub> losses. However, when the temperature was 30°C both dairy slurry and urea showed higher emission rates and NH<sub>3</sub> losses than experiments using lower temperature. Ammonia losses can be high in volcanic soils when using urea or dairy slurry as the N fertilizer source, which is affected in magnitude and loss pattern according to N rate and N source applied. Higher losses were observed with dairy slurry application compared to urea at T30°C, however, for T10°C and T20°C higher losses were obtained in urea treatments. For dairy slurry and urea high N rate increase NH<sub>3</sub> volatilisation loss at three temperatures evaluated.

**Keywords:** ammonia volatilisation, dairy slurry, nitrogen losses.

### INTRODUCTION

Within agriculture, livestock production, especially problems arising from inadequate manure management practices, have been associated with pollution problems. One of the most important pathways following cattle slurry or fertiliser application to soil is due to ammonia (NH<sub>3</sub>) losses, which represents an important source the total emission of this gas from agriculture. Ammonia is the most important gaseous losses generated from agriculture and animal production systems, related to the formation of acid rain, acid particulate matter, and smelly odours (e.g. Luo et al., 2007), being also indirectly linked to N<sub>2</sub>O and global warming. There are many factors that affect NH<sub>3</sub> loss, among then one of the most important are temperature, N application rate and N source (e.g. Webb *et al.*, 2014). Recent studies have shown that NH<sub>3</sub> volatilization would be the main pathway for N losses in volcanic soils of Southern Chile (Salazar et al., 2014).

The objective of this study was to evaluate the effect of different nitrogen application rates and sources (urea or dairy slurry) on the ammonia losses volatilisation on a grassland volcanic soil of Southern Chile.

### MATERIAL AND METHODS

Intact soil cores (0-15 cm) were collected in small PVC lysimeters for gas measurements (9.7 cm internal diameter, 20.0 cm height). Soil was collected from a grassland site with no N application in the last years, in a volcanic soil located in the South of Chile at Remehue Research Centre (40°39' S 73°21' W) of the National Research Institute in Chile.

A set of three of identical experiment with different temperatures (T10°C, T20°C and T30°C) were carried out. Eight N treatments were tested, with N rates equivalent to 25, 50, 75 and 100 kg N-NH<sub>4</sub> ha<sup>-1</sup> using urea or dairy slurry as N source. Also, a Control treatment (N-0) was included. Fertilizer granules and dairy slurry were overcast in the grass surface

immediately afterwards at target rates. Treatments were distributed on a randomized block design ( $n=3$ ) and evaluated under controlled conditions (80% water field pore space, 20°C). Soil moisture was maintained constant by gravimetric water balance adding deionized water over time, when required. Plants in all lysimeters were allowed to grow normally during the 28 days, but forage production was not analysed due to low dry matter production.

A dynamic chamber with a transparent PVC lid was set on the top of each gas lysimeter to allow plants photosynthesis (e.g. Chadwick et al., 2001). This lid had two inlets and two outlets that were connected to a vacuum pump with a constant air flow of 4L min<sup>-1</sup>. Air flowing into the chambers inlet was first scrubbed clean of NH<sub>3</sub> by bubbling through 100 mL of 0.02 M orthophosphoric acid. The air leaving the chamber (outlet) was then passed through another similar trap to capture NH<sub>3</sub> from the different treatments. The acid traps were changed at 6h and 24h for the first week, and then every 2-3 days until the end of the study. Aliquots from the outlet ammonia traps were stored (3-4°C) until analysed for ammonium content using automated colorimetry (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands). Ammonia loss was calculated as the product of the total airflow and the difference between NH<sub>3</sub> concentrations in the air leaving and entering the chamber. Fluxes and cumulative NH<sub>3</sub> emissions were analysed by ANOVA. Means comparison was done using a Least Significant Difference Test (LSD).

## RESULTS AND DISCUSSION

Under the experimental conditions, the soil with no N addition had low NH<sub>3</sub> fluxes with daily cumulative losses <6.6 kg N-NH<sub>3</sub> ha<sup>-1</sup>. For all temperatures, most of NH<sub>3</sub> losses were concentrated in the first three days following N application (Figure 1). In this period, between 59%-71%, 44%-79), and 51%-82% was loss for T10°C, T20°C and T30°C. For manures emission rates were higher than urea in the first days, with very high emission rates under T30°C compared to T10°C and T20°C, and urea treatments. Highest NH<sub>3</sub> peaks were observed in the 2-3 day for urea (Figure 1). For all N sources and temperatures emission rates went low, being similar to the control treatment from day 5. Results showed in this study are similar to other carried out before where most of the NH<sub>3</sub> loss occurs in the first hours following dairy slurry application and within 48h for urea. Therefore, mitigation options, for reducing NH<sub>3</sub> losses, should be focussing in early periods after N application to be more effective.

Cumulative NH<sub>3</sub> emissions after urea application varied from 6.3 to 29.2, 6.9 to 29.2 and 14.1 to 39.2 at T10°C, T20°C and T30°C, respectively. For dairy slurry NH<sub>3</sub> losses varied from 3.5 to 17.7, 4.6 to 14.1 and 16.0 to 69.2 at T10°C, T20°C and T30°C, respectively (Table 1). Ammonia losses were higher in dairy slurry than urea treatment at T30°C, however, for lower temperatures N losses were lower for dairy slurry than urea treatments. Higher temperatures increase the rate of hydrolysis and the transfer of NH<sub>3</sub> dissolved in the soil solution to the air (Sommer et al., 1991). In addition, higher losses were observed when increasing N application rates for urea and dairy slurry treatments, which is similar to data reported by Webb *et al.* (2014). Previous studies has also shown that rainfall will increase the infiltration of fertilizer compounds, or dissolved the NH<sub>3</sub> gas into the soil matrix, lowering the rate of volatilization in comparison to that one left at the soil surface, which could explain lower losses of NH<sub>3</sub> with the diluted dairy slurry applied, characteristic of Chilean farms, compared to urea under T10°C and T20°C. A combination of low temperatures and significant rainfall after a fertilizer application or dairy slurry could therefore significantly reduce the rate of volatilization independently of the N applied source (Sommer *et al.*, 2004).

Experiments showed that there was an effect of the N source and application rate on the pattern and amount of NH<sub>3</sub> losses. Experiments carried out at 10°C and 20°C showed similar emission rates and cumulative NH<sub>3</sub> losses. However, when the temperature was 30°C both dairy slurry and urea showed higher emission rates and NH<sub>3</sub> losses than experiment using lower temperature

Results showed that ammonia emissions can be important in volcanic soils of southern Chile, where management practices should be implemented to reduce the risk of pollution to air, specially immediately following dairy slurry and urea application. Therefore, good management practices on these swards should target the reduction of losses through

volatilisation. Low emission slurry application equipment is now available (e.g. Chambers *et al.*, 1999) but, it is necessary to increase the adoption of these 'environmentally friendly' technologies by farmers. In addition, it is important to take into account that the use of this equipment could represent an increase in the application cost for farmers.

### CONCLUSIONS

Ammonia losses can be high in volcanic soils when using urea or dairy slurry as the N fertilizer source, which is affected in magnitude and loss pattern according to N rate and N source applied. Higher losses were observed with dairy slurry application compared to urea at T30°C, however, for T10°C and T20°C higher losses were obtained in urea treatments. For dairy slurry and urea increasing N rate increase NH<sub>3</sub> volatilisation loss under three experimental temperatures evaluated. Mismanage of fertiliser or dairy slurry could be an important pathway for N losses in Southern Chile, where N fluxes could be affected on pristine temperate forest. However, incorporation of Best Management Practices (e.g. use of more efficient equipment) could reduce N losses through NH<sub>3</sub> volatilisation and increase dry matter yields due to more efficient use of available nitrogen.

### ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank to FONDECYT (Chile) project N° 1151078 for supporting this research. Rothamsted Research is supported by the UK Biotechnology and Biological Sciences Research Council.

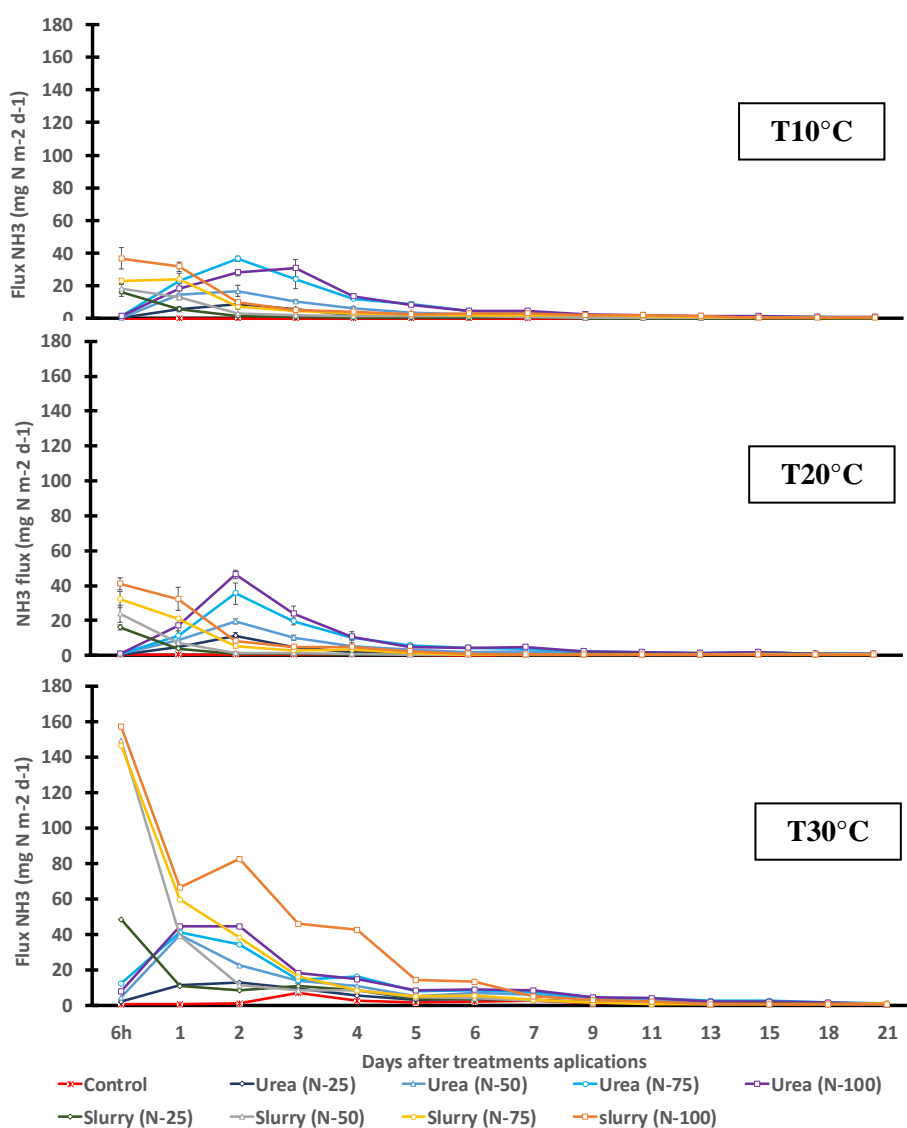
### REFERENCES

- CHAMBERS, B.J., F. NICHOLSON, K. SMITH, K., B. PAIN, T. CUMBY, I. SCOTFORD. 1999. Managing livestock manures: Spreading systems for slurries and solid manures (Booklet 3). Ministry of Agriculture, UK (MAFF).
- LOYON, L., BURTON, C.H., MISSELBROOK, T., WEBB, J., PHILIPPE, F.X., AGUILAR, M., DOREAU, M., HASSOUNA, M., VELDKAMP, T., DOURMAD, J.Y., BONMATI, A., GRIMM, E. AND SOMMER, S.G. Best available technology for European livestock farms: availability, effectiveness and uptake. *Journal of Environmental Management* 166, 1-11.
- LUO, C., ZENDER, C., BIAN, H., METZGER, S., 2007. Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions. *Atmospheric Environment* 41, 2510–2533.
- SALAZAR, F., MARTÍNEZ-LAGOS, J., ALFARO, M., MISSELBROOK, T., 2014. Ammonia volatilization following application of dairy slurry, urea and urea with a urease inhibitor to permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 95, 591-597.
- SOMMER S., OLESEN J., AND B. CHRISTENSEN B. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science* 117, 91-100.
- WEBB, J., THORMAN, R., FERNANDA-ALLER, M., AND D. JACKSON. 2014. Emission factors for ammonia and nitrous oxide emissions following immediate manure incorporation on two contrasting soil types. *Atmospheric Environment* 82, 280-287.

**Table 1.** Cumulative N-NH<sub>3</sub> losses (kg N ha<sup>-1</sup>) for the different application rates and N sources to a grassland on a volcanic soil.\*

Treatments	T10°C	T20°C	T30°C
Control N-0	0.3 (±0.11) e	1.3 (±0.57) f	6.6 (±2.30) c
Urea N-25	6.3 (±1.06) de	6.9 (±0.32) de	14.1 (±2.41) bc
Urea N-50	14.3 (±1.52) b	15.0 (±1.80) c	26.9 (±3.26) bc
Urea N-75	28.2 (±1.60) a	24.7 (±0.44) b	35.7 (±5.45) b
Urea N-100	29.2 (±1.46) a	29.2 (±0.17) a	39.2 (±1.13) b
Slurry N-25	3.5 (±0.67) de	4.6 (±0.73) ef	16.0 (±2.80) bc
Slurry N-50	7.1 (±1.11) cd	5.3 (±0.37) def	27.2 (±1.44) bc
Slurry N-75	13.4 (±2.16) bc	9.3 (±0.38) d	38.7 (±7.37) b
Slurry N-100	17.8 (±1.18) b	14.1 (±1.58) c	69.2 (±10.20) a

\*Different letters in columns shown significant differences among treatments (p≤0.05). Values between parenthesis are standard errors of the mean.



**Figure 1.** Cumulative N-NH<sub>3</sub> losses (kg N ha<sup>-1</sup>) for the experimental period following the application of different N rates and sources to a grassland on a volcanic soil at 10°C (T1), 20°C (T2) and 30°C (T3).

## THE USE OF DAIRY SLURRY AS AN ESTRATEGY OF FERTILIZATION IMPROVES SOIL QUALITY INDICATORS

Pegoraro, V. R.<sup>1</sup>; Ortiz, J.<sup>1</sup>; Briacchi, M. B.<sup>2</sup>; Faggioli, V. S.<sup>1</sup>; Cazorla, C. R.<sup>1</sup>; Sosa, N.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>EEA INTA Marcos Juárez, Environmental Management Group. Marcos Juárez, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>Student of Lic. In Natural Resources, National University of Rosario, Santa Fe, Argentina

<sup>3</sup>EEA INTA Manfredi, Area of Agricultural Mechanization, Manfredi, Córdoba, Argentina

\*pegoraro.vanesa@inta.gob.ar

**RESUMO:** Os dejetos são geralmente considerados como resíduos, de modo que não é reduzida a quantidade de fertilizantes minerais quando utilizados. O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da aplicação de dejetos líquidos de bovino de leite com fertilizante nitrogenado sobre a matéria orgânica particulada (POM) e propriedades microbiológicas do solo. Os tratamentos foram doses de dejetos (0, 30 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) e doses de N minerais (uréia) (0, 50, 100 e 150 kg N ha<sup>-1</sup>). Foi determinada a respiração microbiana (MR), carbono da biomassa microbiana (MBC) e fosfatase ácida (Pac) em 0-10 cm, e POM e N anaeróbio (Nan) 0-10 e 10-20 cm. Houve uma interação significativa dejetos x uréia para as variáveis POM e Nan somente aos 0-10 cm de profundidade. O POM mostrou um incremento de 36%, 33% e 34%, com doses de 30 m<sup>3</sup> x 0 kg N ha<sup>-1</sup>, 60 m<sup>3</sup> x 50 kg N ha<sup>-1</sup> e 60 m<sup>3</sup> x 150 kg N ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Isto pôde ser devido à aplicação de dejetos ou pelo aumento da produção das culturas. Por sua parte, a dose de 30 m<sup>3</sup> x 0 kg N ha<sup>-1</sup> teve maior Nan, respondendo à contribuição de N pelos efluentes orgânicos. Enquanto 60 m<sup>3</sup> x 150 kg ha<sup>-1</sup> apresentou os menores valores de Nan, o que pode ser explicado pelo elevado teor de N inorgânico fornecido (uréia). Quanto a MBC, MR e Pac não se detectaram diferenças. Portanto, a aplicação de dejetos líquidos de bovino de leite como estratégias de fertilização alcança a melhoria da qualidade do solo. Porém, esses benefícios devem ser ponderados com os potenciais impactos ambientais.

**Palavras-chave:** nitrogênio anaeróbio, esterco bovino, matéria orgânica particulada, fertilidade do solo.

**ABSTRACT:** Dairy slurries are merely considered as a waste, so the amount of mineral fertilizers is not decreased when used. The objective of this investigation was to evaluate the impact of the application of dairy slurry with nitrogen fertilization on soil particulate organic matter and microbiological properties of soil. The treatments were dairy slurry doses (0, 30 and 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) and dose of mineral N (0, 50, 100 and 150 kg N ha<sup>-1</sup>). Microbial respiration (MR), microbial biomass carbon (MBC) and acid phosphatase (Pac) were measured at 0-10 cm depth, and particulate organic matter (POM) and anaerobic N (Nan) at 0-10 and 10-20 cm. At depth 0-10 cm a significant interaction (p <0.001) dairy slurry x urea was observed for the variables POM and Nan. The POM presented increases of 36%, 33% and 34% with the doses 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 0 kg n ha<sup>-1</sup>, 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 50 kg N ha<sup>-1</sup> and 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 150 kg N ha<sup>-1</sup>, respectively. This could be due to a direct effect of the application of effluent or indirect by the increase of the crop biomass. In turn, the dose of 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 0 kg N ha<sup>-1</sup> had higher Nan, responding to the contribution of organic N of the dairy slurry. While 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 150 kg N ha<sup>-1</sup> presented the lowest values of Nan, which may be due to the high inorganic N content contributed to the soil (urea). As for MBC, MR and Pac, it was not possible to detect differences due to the application of dairy slurry nor urea. Therefore, the application of dairy slurry in the fertilization strategies management improved the quality of the soil. However, such benefits need to be balanced with potential environmental impacts.

**Key words:** anaerobic nitrogen, cattle manure, labile organic matter, soil fertility.

### INTRODUCTION

The intensification of cattle production generates a considerable volume of solid and liquid wastes. It constitute a potential environmental risk due to their accumulation in reduced areas and the uncontrolled applications on soil surface. In addition, the leakage of nutrients

from these wastes constitutes not only a pollutant but also an unwanted loss of valuable nutrients (Cervantes et al., 2007). Dairy slurry are a valuable source of nutrients, mainly nitrogen (N), which can fully or partially substitute mineral fertilization (Matsi, 2011, Biau et al., 2012). On the other hand, the dairy slurry contain high concentrations of soluble C providing labile fractions for soil microorganisms (Bolinder et al., 1995). Thus, the agronomic use of dairy slurry can contribute to keep the microbial activity in the soil (N'dayegamiye and Côté 1989). Therefore, the use of mineral fertilizers in combination with animal manures might improve crucial soil functions. Unfortunately, in Argentina dairy slurry are merely considered as a residue and the rate of mineral fertilizer is not decreased when slurry are applied together, resulting in an over fertilization of N and unknown effect on soil quality. Meanwhile, despite the cited benefits of cattle wastes in combination with mineral fertilizers on nutrient dynamics, the impact on soil quality indicators remains poorly understood. Thus, the objective of this investigation was to evaluate the impact of the application of dairy slurry with N fertilization on the soil particulate organic matter and microbiological properties of soil.

### MATERIAL AND METHODS

A field trial was performed in Rafaela - Santa Fe, Argentina- following a randomized complete block design with three replicates. The soil type was an Typic Argiudoll (USDA, 2015). The main factor consisted in the volume of dairy slurry application: 0 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> and 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. The second factor was the mineral nitrogen rate: 0, 50, 100 and 150 kg N ha<sup>-1</sup> applied as urea (46% N). The average dairy slurry composition was: 8,43% total solids, 9,16% volatile solids (dry basis), pH 7,41, EC 7,93 ms cm<sup>-1</sup>, 1,31 g l<sup>-1</sup> N total, 0,44 g l<sup>-1</sup> ammonium N and 0,08 g l<sup>-1</sup> total P. Each experimental unit consisted of a plot of 90 m<sup>2</sup>. The dairy slurry distribution was performed by the single nozzle spray method for 3 consecutive years, prior to planting the crops, on a corn-soybean-wheat / soybean rotation. Total dry matter (DM), organic matter (OM), total N and P contributed with the dairy slurry, in each doses and moments are presented in Table 1.

Soil sampling was carried out in 2015 after soybean harvest. Soil samples, composed of 10 subsamples, were taken at 0-10 and 10-20 cm depth. At 0-10 cm, microbial biomass carbon (MBC; Vance et al., 1987), microbial respiration (MR; Jenkinson and Powlson, 1976), and acid phosphatase enzyme activity (Pac; Alef and Nannipieri, 1995) were quantified. At both depths, particulate organic matter at 106 µm (POM; Cambardella and Elliott, 1993) and anaerobic N (Nan; Keeney and Nelson, 1982) were determined. Results were analysed by mixed model analysis using Infostat Professional software (Di Rienzo et al., 2016) with the LSD Fisher comparison test (p≤0.05).

### RESULTS AND DISCUSSION

Results showed a significant interaction (p <0.001) dairy slurry x urea for the variables POM and Nan only at 0-10 cm depth (Figure 1 and 2). POM represent the labile fraction of soil organic matter, being a source of nutrients for plants and microorganisms (Carter, 2002). It was increased by 36%, 33% and 34% with the doses of 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 0 kg N ha<sup>-1</sup>, 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 50 kg N ha<sup>-1</sup> and 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 150 kg N ha<sup>-1</sup>, respectively (Figure 1). Similar results were reported by Yagüe et al. (2012), they found an increase of 34% in the labile fraction of soil organic matter when they applied 90 Mg ha<sup>-1</sup> of pig slurry. Such increases could be due to a direct effect of the application of dairy slurry (organic matter input) (Table 1) or indirect by the increase in the biomass of the crops causing more roots and stubble on soil surface.

Nan reflects the amount of biologically active N in soil (Drinkwater et al., 1996), which can be progressively mineralizable by microorganisms, and available for crops. The Nan increased significantly when only 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of dairy slurry was applied, whereas it decreased with the rate of 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> x 150 kg N ha<sup>-1</sup> (Figure 2). These contrasting results can be attributable to the fact that the highest dose had higher inorganic N, mainly in the form of urea. However, the increase in N mineralization may not necessarily be beneficial. This will depend on the time of release of N. If N is released under a growing crop the requirement of N fertilizer will be reduced, but if soil is under fallow season the mineralized N could contribute to leaching of nitrates or emissions of nitrous oxide (Bhogal et al., 2009).

Regarding MBC, MR and Pac, differences were not observed due to the application of dairy slurry nor mineral fertilization (data not shown). Similar results were reported by Biau et

al. (2012) who also did not observe differences in the same variables after two years of experiment. Other studies showed, however, that continued application of manure had a significant impact on MR and general soil biological activity (Liu et al., 2010; Kirchner et al., 1993).

## CONCLUSIONS

The application of dairy slurry in the fertilization strategies management contributed to the improvement of the soil quality. However, benefits in soil quality need to be balanced with potential environmental impacts, such as nitrate leaching.

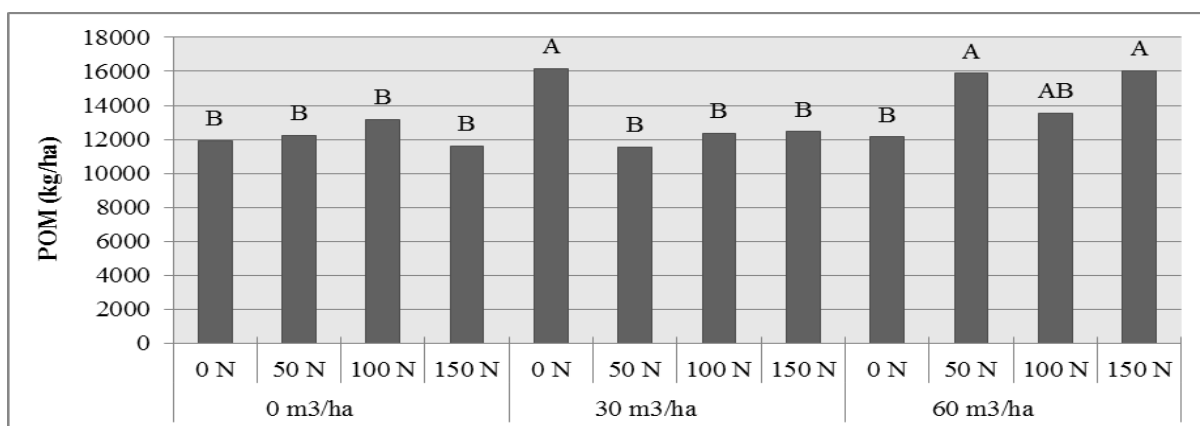
## REFERENCES

- ALEF K.; NANNIPIERI, P.; TRAZAR-CEPEDA, C. 1995. Phosphatase activity. In: Methods in applied soil microbiology and biochemistry. Alef, K. and Nannipieri, P. (Eds). Academic Press, London, pp. 335-344.
- BHOGAL, A.; NICHOLSON, F.A.; CHAMBERS, B. J. 2009. Organic carbon additions: effects on soil bio-physical and physico-chemical properties. *European Journal of Soil Science* 60(2): 276-286.
- BIAU, A.; SANTIVERI F.; MIJANGOS, I.; LLOVERAS, J. 2012. The impact of organic and mineral fertilizers on soil quality parameters and the productivity of irrigated maize crops in semiarid regions. *European Journal of Soil Biology* 53: 56-61.
- BOLINDER, M. A.; ANGERS, D. A.; CÔTÉ, D. 1995. Agriculture management effects on carbon sequestration in eastern Canada: report for Québec 1994/95. Green plan greenhouse gases initiative. Agriculture and agri-food Canada, Charlottetown, PE, STE-FOY, QC, and Ottawa. 22 pp.
- CAMBARDELLA C. AND ELIOTT E. 1993. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. *Geoderma* 56: 449-457.
- CARTER, M.R., 2002. Soil quality for sustainable land management: organic matter and aggregation interactions that maintain soil functions. *Agronomy J.* 94: 38–47
- CERVANTES F.; SALDÍVAR-CABRALES J.; YESCAS, J. 2007. Estrategias para el aprovechamiento de desechos porcinos en la agricultura. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 3(1): 3-12.
- DI RIENZO J.; CASANOVES F.; BALZARINI M.; GONZALEZ L.; TABLADA M.; ROBLEDO, C. Infostat versión 2016. Grupo Infostat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- DRINKWATER, L.E.; CAMBARDELLA, C.A.; REEDER, J.D.; RICE, C. W. 1996. Potentially mineralizable nitrogen as an indicator of biologically active soil nitrogen. *Anonymous American Society of Agronomy*. pp: 217-230.
- JENKINSON D AND POWLSON D. 1976. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. *Methods for measuring soil biomass. Soil Biology and Biochemistry* 8: 209-213.
- KIRCHNER, M.J.; WOLLUM, A.G.; KING, L.D. 1993. Soil microbial populations and activities in reduced chemical input agroecosystems. *Soil Science Society of America Journal*. 57(5): 1289-1295.
- LIU, E.; YAN, C.; MEI, X.; HE, W.; BING, S.H.; DING, L.; LIU, Q.; LIU, S.; FAN, T. 2010. Long-term effect of chemical fertilizer, straw, and manure on soil chemical and biological properties in northwest China. *Geoderma* 158: 173-180.
- MATSI, T. 2011. Liquid cattle manure application to soil and its effect on crop growth, yield, composition, and on soil properties. *Soil fertility improvement and integrated nutrient management—a global perspective*. 97 p.
- MIJANGOS, I.; ALBIZU, I.; GARBISU, C. 2010. Beneficial effects of organic fertilization and no-tillage on fine-textured soil properties under two different forage crop rotations. *Soil Sci* 175 (4):173-185.
- N'DAYEGAMIYE, A.; CÔTÉ, D. 1989. Effect of long-term pig slurry and solid cattle manure application on soil chemical and biological properties. *Can. J. Soil sci.* 69: 39–47.
- USDA. 2015. Soil Survey Staff, Natural Resources Conservation Service. [Http://websoilsurvey.nrcs.usda.gov/](http://websoilsurvey.nrcs.usda.gov/).
- VANCE, E.D.; BROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass. *C. Soil Boil. Biochem.* 19: 703-707.
- YAGÜE, M. R.; BOSCH-SERRA, À. D.; ANTÚNEZ, M.; BOIXADERA, J. 2012. Pig slurry and mineral fertilization strategies' effects on soil quality: Macroaggregate stability and organic matter fractions. *Science of the Total Environment*. 438: 218-224.

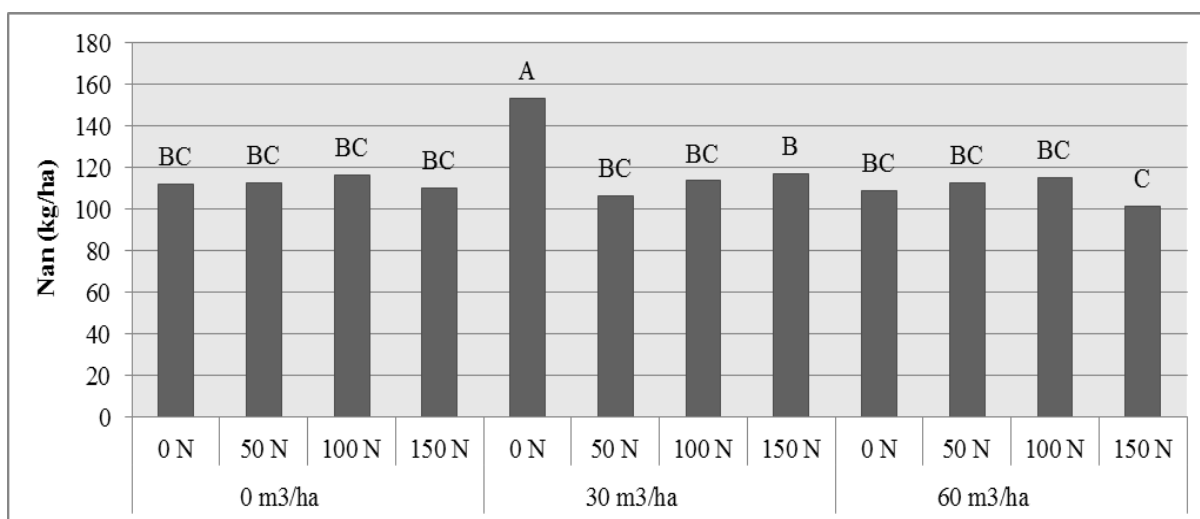


**Table 1.** Dry matter (DM-kg ha<sup>-1</sup>), organic matter (OM- kg ha<sup>-1</sup>), total nitrogen (NT-kg ha<sup>-1</sup>) and phosphorus (P-kg ha<sup>-1</sup>) provided by experimental doses of dairy slurry.

Crops	Dose of dairy slurry application							
	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>				60 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>			
	DM	OM	TN	P	DM	OM	TN	P
Corn (2012-2013)	381	123	13,2	0,6	762	246	26,4	1,2
Soybean (2013-2014)	3315	1200	78,6	0,6	6630	2400	157,2	1,2
Wheat (2014)	1887	549	29,4	0,3	3774	1098	58,8	0,6
Soybean (2014-2015)	4530	9120	35,7	8,1	9060	18240	71,4	16,2
Average	2528	2748	39	2	5057	5496	78	5



**Figure 1.** Particulate organic matter (POM, kg ha<sup>-1</sup>) at 0-10 cm depth. Different letters indicate statistical significant differences at 0,05%.



**Figure 2.** Anaerobic nitrogen (Nan, kg ha<sup>-1</sup>) at 0-10 cm depth. Different letters indicate statistical significant differences at 0,05%.

## O AUMENTO DA DECLIVIDADE OU DOSE DE DEJETO SUÍNO ELEVA A PERDA DE FÓSFORO POR ESCOAMENTO SUPERFICIAL

Dall'Orsoletta, D. J.<sup>1\*</sup>; Gatiboni, L. C.; Schmitt, D. E.; Smyth, T. J.; Bonfada, E. B.; Drabach, L.

<sup>1</sup>Doutorando em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC – Brasil.  
dani.orsoletta@gmail.br

**RESUMO:** A adição de dejetos líquidos de suínos (DLS) ao solo pode aumentar as perdas de fósforo (P) para ambientes aquáticos, aumentando os riscos de eutrofização. Assim, objetivou-se avaliar o efeito da declividade e da aplicação de doses de DLS, na quantidade de P solúvel em água perdida por escoamento superficial em solos com teores de argila contrastantes. Dois experimentos foram conduzidos, sendo um em Campos Novos, SC sobre um Nitossolo com 65% de argila e outro em Rio do Sul, SC sobre um Cambissolo com 25% de argila. Os tratamentos foram quatro doses de  $P_2O_5$  (0, 50, 110 e 220 kg ha<sup>-1</sup>) aplicados na forma de DLS sobre pastagem e três declividades (10, 20 e 30% em Campos Novos; 15, 25 e 35% em Rio do Sul). O delineamento utilizado foi o de blocos ao acaso dispostos em faixas de declividade, com três repetições. Coletou-se o escoamento superficial das parcelas durante seis meses a partir de janeiro de 2016. Em Campos Novos, o aumento da dose de DLS foi responsável pelo aumento da perda de P na primeira amostragem posterior a aplicação, não havendo efeito nas amostragens subsequentes. Em Rio do Sul, o aumento da declividade incrementou as perdas de P após a aplicação, não havendo efeito nas demais amostragens. Em solo arenoso o aumento da declividade eleva as perdas de P enquanto em solo argiloso esse aumento é atribuído ao aumento da dose de DLS.

**Palavras-chave:** dejetos de suínos, eutrofização, teor de argila.

## THE INCREASE OF SLOPE OR RATE OF PIG SLURRY RAISES PHOSPHORUS LOSS BY SURFACE RUNOFF

**ABSTRACT:** The addition of pig slurry (DLS) to the soil can raise the losses of phosphorus (P) to aquatic environments, increasing the risks of eutrophication. The aim of this study was to evaluate the effect of slope on the amount of P lost by surface runoff after application of DLS in soils with contrasting clay content. For that two experiments were conducted, one in Campos Novos, SC on a Nitosol with 65% clay and another in Rio do Sul, SC on a Cambisol with 25% clay. The treatments were four rates of  $P_2O_5$  (0, 50, 110 and 220 kg ha<sup>-1</sup>) applied as DLS on pasture and three slopes (10, 20 and 30% in Campos Novos, 15, 25 and 35% in Rio do Sul). The experimental design was the randomized blocks arranged in slope bands, with three replications. The surface runoff of the plots was collected for six months from January 2016. In Campos Novos, the increase of the DLS rate was responsible for the rise of the losses of P in the first sampling after the application, with no effect on the subsequent samplings. In Rio do Sul, the increase in slope increased P losses after application, and there was no effect on the other samplings. In sandy soil, the increases of the slope rise P losses while in clayey soils, this increment is attributed to the growth of the DLS rate.

**Keywords:** swine manure, eutrophication, clay content.

### INTRODUÇÃO

A aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS) ao solo como fertilizante orgânico é a principal forma de descarte deste resíduo. O DLS apresenta concentração média de 2,8, 2,4 e 1,5 kg m<sup>-3</sup> de N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$ , respectivamente (CQFS-RS/SC, 2016), além de outros nutrientes, o que justifica essa prática. No entanto, as regiões produtoras de suínos de Santa Catarina (SC) apresentam declividade elevada, o que aliado a aplicações frequentes e superficiais de DLS, potencializam a transferência de nutrientes para recursos hídricos, via o escoamento superficial. Nesse sentido, maior atenção é dada a transferência de fósforo

(P) que por ser limitante nos ambientes aquáticos pode ser precursor do processo de eutrofização (Wang et al., 2016; Zhou et al., 2016).

Entre os fatores ligados ao processo de transferência de P se destacam, o teor de argila do solo, a declividade do terreno, a dose aplicada e a distância da área ao corpo hídrico receptor (Drewry et al., 2011; Wang et al., 2016b). Estudando a relação entre o teor de argila e a disponibilidade do P no solo Gatiboni et al. (2015) definiram o modelo de limite crítico ambiental de P (LCA-P) para os solos de SC. Contudo, esse modelo leva em consideração apenas as características químicas do solo, havendo a necessidade de aprimoramento do LCA-P, adicionado a esse, variáveis ligadas ao processo de transferência de P.

Entre as principais variáveis ligadas a transferência de P a declividade se destaca, pois está diretamente correlacionada com a velocidade de infiltração de água no solo e com o escoamento superficial (Buchanan et al., 2013; Bouraima et al., 2016; Dodd & Sharpley, 2016). No entanto, a maior ou menor propensão a perda de P por escoamento superficial pode ser relacionada também à textura do solo, visto que solos arenosos apresentam maior macroporosidade. Ou ainda, a dose de DLS aplicada, devido esta ser a principal fonte de P utilizada nas regiões produtoras de suínos.

Deste modo, nossa hipótese é que em áreas mais declivosas onde são aplicadas doses elevadas de DLS há aumento das perdas de P. E ainda, em solos argilosos, devido a maior capacidade de adsorção, as perdas de P são menores que em solos arenosos. Assim, objetivou-se avaliar as perdas de P solúvel em água por escoamento superficial em áreas que receberam doses de DLS, com teores de argila contrastantes e diferentes declividades.

## MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi constituído de dois experimentos, um em Campos Novos, SC sobre um Nitossolo (EMBRAPA, 2013) com 65% de argila e nível médio de P e outro em Rio do Sul, SC sobre um Cambissolo (EMBRAPA, 2013) com 25% de argila e nível baixo de P. Antes da implantação dos experimentos os solos eram utilizados como área de cultivo de grãos e pastagem nativa em Campos Novos e Rio do Sul, respectivamente. Em ambos os locais houve aplicação de calcário para elevar o pH a 5,5 (CQFS-RS/SC, 2016) e posteriormente implantou-se pastagem de Tifton 85 (*Cynodon* spp).

Três faixas de declividade (10, 20 e 30% em Campos Novos; 15, 25 e 35% em Rio do Sul) foram selecionadas e quatro doses de  $P_2O_5$  (0, 55, 110 e 220  $kg\ ha^{-1}$ ) foram distribuídas no delineamento blocos ao acaso dentro de cada faixa, com três repetições. O total de P aplicado, na forma de DLS, foi dividido em duas aplicações iguais em janeiro e abril de 2016. As aplicações ocorreram logo após o corte da pastagem a 10 cm de altura.

As parcelas com 4,25  $m^2$  foram limitadas por chapas galvanizadas cravadas ao solo para direcionar todo o escoamento gerado para coletores instalados na base das parcelas. Regularmente foi medido o volume total escoado e amostras foram conduzidas ao laboratório, para análise da concentração de fósforo solúvel em água (Murphy & Riley, 1962). Para o presente estudo utilizou-se os dados dos primeiros 6 meses de amostragem, até junho de 2016, sendo que os experimentos continuam em condução.

Dois conjuntos de dados foram analisados. O somatório das perdas de P da primeira amostragem após cada aplicação de DLS, e o somatório das perdas de P das demais amostragens. Os dados obtidos foram submetidos ao teste de normalidade Shapiro-wilk e quando necessário transformados pela função logarítmica. Realizou-se análise de variância ANOVA ( $P < 0,05$ ) sendo as declividades comparadas pelo teste de média de Tukey ( $P < 0,05$ ) e as doses por regressão. Empregou-se para análise estatística dos dados o software SISVAR (Ferreira, 2014).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A perda de P solúvel na água escoada, aumentou com o aumento da dose de  $P_2O_5$  aplicada em Campos Novos (Figura 1A) e com o aumento da declividade em Rio do Sul (Figura 1B), apenas nas amostragens imediatamente posteriores a aplicação de DLS, não havendo efeito nas demais amostragens.

Em Campos Novos, as perdas de P passaram de 6 para 92 g de P  $ha^{-1}$ , nas doses 0 e 220  $kg\ de\ P_2O_5\ ha^{-1}$ , respectivamente. Já em Rio do Sul, a dose de DLS não apresentou

efeito sobre a perda de P, provavelmente pelo baixo teor inicial no solo. O efeito da dose sobre as perdas de P seria esperado após a saturação de parte dos sítios de adsorção desse no solo e elevação de seu teor acima do LCA-P (Gatiboni et al., 2015).

No entanto, em Rio do Sul, a perda de P solúvel na água escoada, aumentou com o acréscimo da declividade. Nesse local, a declividade de 35% apresentou maior perda de P na água escoada que a declividade de 15%, passando de 12 para 36 g de P ha<sup>-1</sup>. Por outro lado, em Campos Novos, a declividade não influenciou as perdas de P.

A presença de resposta apenas nas coletas imediatamente posteriores a aplicação de DLS, destaca a importância do período de aplicação. Estudando a perda de P em pastagem fertilizadas com DLS McConnell et al. (2013), encontraram maiores perdas logo após o corte da pastagem que em períodos posteriores. Ainda, aplicações realizadas em períodos muito chuvosos ou seguidas por eventos extremos, podem potencializar a transferência de P (Simpson et al., 2011). A distinção dos resultados encontrada para Rio do Sul e Campos Novos, salienta também, a importância do entendimento dos fatores ligados a transferência de P nas condições de campo. Assim, a dose de DLS aplicada ao solo, bem como as legislações específicas ao descarte deste resíduo, devem considerar a priori a capacidade de suporte da área, evitando o aumento excessivo de transporte de P para os recursos hídricos.

Apesar da quantidade de P solúvel perdida por hectare parecer pequena, deve-se lembrar a princípio da extensão das áreas agrícolas que estariam contribuindo com essa quantidade. Nesse sentido, essas áreas funcionam como fontes difusas de poluição, sendo está a mais difícil e onerosa para ser controlada (Bailey et al., 2013). Ainda, neste trabalho estão sendo considerado apenas o P solúvel e por isso, prontamente disponível para a utilização microbiana (Darch et al., 2014), ao considerarmos também as formas de menor labilidade essa perda e por consequência seus efeitos deletérios podem ser ainda maiores.

Assim, maiores esforços devem ser feitos para construir modelos capazes de prever as perdas de formas de P a partir de variáveis de campo. Ainda, futuros trabalhos devem focar na determinação da capacidade de suporte dos recursos hídricos em receber nutrientes, antes de atingirem um nível prejudicial ao equilíbrio desses ambientes.

## CONCLUSÃO

O aumento da declividade em solo arenoso eleva a perda de fósforo solúvel em água pelo escoamento superficial.

Em solo argiloso, o aumento da dose de fósforo é responsável pelo acréscimo da perda de fósforo solúvel em água pelo escoamento superficial.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Grupo de Estudo do Fósforo em Solos Catarinenses – GFOSC da UDESC, Lages, SC, pela condução dos experimentos. A UNOESC, Campos Novos, SC e ao IFC, Rio do Sul, SC pela concessão das áreas de estudo. A CAPES e CNPq, pelo financiamento do projeto.

## REFERÊNCIAS

- BAILEY, A. et al. Determining the cost of in-field mitigation options to reduce sediment and phosphorus loss. *Land Use Policy*. 30:234-242, 2013.
- BOURAIMA, A. K. et al. Runoff, nitrogen (N) and phosphorus (P) losses from purple slope cropland soil under rating fertilization in three gorges region. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23:4541-4550, 2016.
- BUCHANAN, B. P. et al. A phosphorus index that combines critical source areas and transport pathways using a travel time approach. *J. Hydrol.* 486:123-135, 2013.
- CERETTA, C. A. et al. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. *Pesqui. Agropecuária Bras.* 45:593-602, 2010.
- CQFS-RS/SC. Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 11<sup>a</sup>. ed. SBCS-Núcleo Regional Sul. Frederico Westphalen. 376p. 2016.
- DARCH, T. et al. A meta-analysis of organic and inorganic phosphorus in organic fertilizers, soils, and water: implications for water quality. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 44:2172-2202, 2014.
- DODD, R. J. & SHARPLEY, A. N. Conservation practice effectiveness and adoption:

unintended consequences and implications for sustainable phosphorus management. *Nutr. Cycl. Agroecosystems*. 104:373-392, 2016.

DREWRY, J. J. et al. Index models to evaluate the risk of phosphorus and nitrogen loss at catchment scales. *J. Environ. Manage.* 92:639-49, 2011.

EMBRAPA, Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3ª ed. Brasília, EMBRAPA, 2013. 353p.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. *Ciênc. Agrotec.* 38:109-112, 2014

GATIBONI, L. C. et al. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo.* 39:1225-1234, 2015.

GBLER, L. et al. Fósforo reativo: arraste superficial sob chuvas simuladas para diferentes coberturas vegetais. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 16:99-107, 2012.

LOURENZI, C. R. R. et al. Forms of phosphorus transfer in runoff under no-tillage in a soil treated with successive swine effluents applications. *Environ. Monit. Assess.* 187:187-209, 2015.

MCCONNELL, D. A. et al. The impact of herbage re-growth interval on phosphorus losses in runoff post slurry application. *Agric Ecosyst Environ.* 178:100-1008, 2013.

MORBIDELLI, R. et al. Laboratory investigation on the role of slope on infiltration over grassy soils. *J. Hydrol.* 2016.

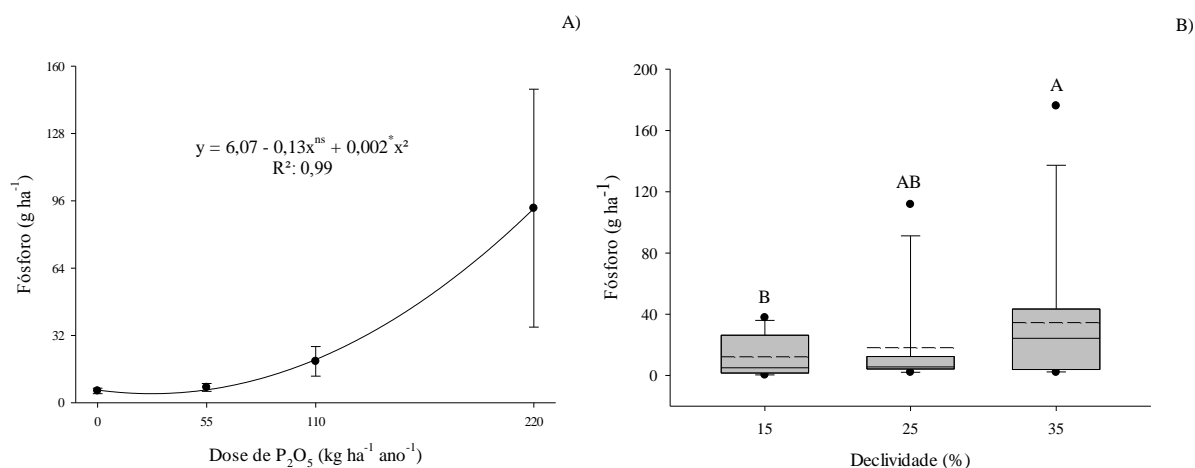
MURPHY, J. & RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27:31-6, 1962.

SIMPSON, R. et al. Strategies and agronomic interventions to improve the phosphorus-use efficiency of farming systems. *Plant Soil.* 349:89-120, 2011.

WANG, C. et al. Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents. *Sci. Total Environ.* 557-558:479-488, 2016.

WANG, Y. T. et al. A phosphorus sorption index and its use to estimate leaching of dissolved phosphorus from agricultural soils in ontario. *Geoderma.* 274:79-87, 2016.

ZHOU, B. et al. Effects of land use change on phosphorus levels in surface waters - a case study of a watershed strongly influenced by agriculture. *Water Air Soil Pollut.* 227:160, 2016.



**Figura 1.** Fósforo solúvel em água perdido pelo escoamento superficial de áreas que receberam doses de P em Campos Novos, SC (a) e áreas com diferentes declividades em Rio do Sul, SC (b) após a aplicação de DLS. Linhas descontinúas representam a média; Barras representam o erro padrão das observações; Letras iguais não diferem pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

## **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL DE UM ESTABELECIMENTO FAMILIAR DA REGIÃO OESTE CATARINENSE COM PRODUÇÃO CONFINADA DE ANIMAIS**

**Miranda, C. R.<sup>1</sup>; Seganfredo, M.<sup>1</sup>; Matthiensen, A.<sup>1</sup>; Monticelli, C. J.<sup>1</sup>; Guaresi, L.<sup>2</sup>; Lando, E. B.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Pesquisadores da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil*

<sup>2</sup>*Acadêmico de Engenharia Agrônoma da Faculdade Concórdia, estagiário na Embrapa Suínos e Aves*

<sup>3</sup>*Doutorando Engenharia Ambiental UFSC*

**RESUMO:** A avaliação do desempenho ambiental dos estabelecimentos que se dedicam a produção confinada de animais é muito importante, haja vista os impactos potenciais que esta atividade pode provocar no ar, água ou solo. Existem diversos métodos para realização destas avaliações, estando entre os mais utilizados aqueles que empregam indicadores de sustentabilidade. O presente artigo aborda um estudo de caso de utilização do sistema APOIA-NovoRural para a avaliação do desempenho ambiental de um pequeno estabelecimento rural familiar, localizado na mesorregião Oeste de Santa Catarina, que se dedica a produção confinada de suínos e aves. Neste estudo, além do desempenho ambiental do estabelecimento, buscou-se avaliar a adequação desta metodologia para as condições de estabelecimentos com tais características e que se localizem em regiões com grande concentração de animais. O desempenho ambiental do estabelecimento (índice = 0,81) mostrou-se compatível com a linha de base de sustentabilidade do sistema APOIA-NovoRural (definida em 0,70). Por sua vez, a metodologia demonstrou-se adequada para as condições referidas, mas torna-se recomendável complementá-la com a utilização de um balanço de nutrientes simplificado, quando a forma predominante de uso dos dejetos animais destinar-se a fertilização dos solos.

**Palavras-chave:** desempenho ambiental, avicultura, gestão ambiental.

### **EVALUATION OF ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF A FAMILY ESTABLISHMENT OF THE WEST CATARINENSE REGION WITH CONFINED ANIMAL PRODUCTION**

**ABSTRACT:** The evaluation of the environmental performance of establishments engaged in confined animal production is very important, given the potential impacts this activity may cause on air, water or soil. There are several methods to perform these evaluations, being among those most used those that employ sustainability indicators. This paper presents a case study of the use of the APOIA-Novo Rural system to evaluate the environmental performance of a small family farm located in the western region of Santa Catarina, which is engaged in the confined production of swine and birds. In this study, in addition to the environmental performance of the establishment, we sought to evaluate the suitability of this methodology for the conditions of establishments with such characteristics and that are located in regions with high concentration of animals. The environmental performance of the establishment (index = 0.81) was compatible with the sustainability baseline of the APOIA-NovoRural system (defined as 0.70). In turn, the methodology proved to be adequate for the mentioned conditions, but it is advisable to complement it with the use of a simplified nutrient balance, when the predominant form of animal waste is destined to the fertilization of the soils.

**Keywords:** Environmental performance, poultry farming, environmental management.

### **INTRODUÇÃO**

O uso sustentável dos recursos naturais é um grande desafio, no Brasil e no mundo, principalmente pela necessidade crescente de estratégias que permitam aumentar a produtividade agropecuária, sem prejudicar os demais serviços que a sociedade recebe dos ecossistemas. No que concerne à pecuária intensiva, a crescente demanda por produtos de origem animal tem provocado aumento expressivo no rebanho alojado, gerando, no âmbito

de alguns municípios e regiões do Brasil, um desequilíbrio entre o número de animais e a capacidade-suporte do ambiente, bem como comprometendo o potencial de prestação de serviços ambientais de uma determinada paisagem rural.

Entre os impactos ambientais que a produção intensiva de animais provoca destacam-se: i) prejuízos à fauna silvestre e redução da biodiversidade, pelo uso de fertilizantes artificiais e agrotóxicos, na produção intensiva de alimentos e; ii) contaminação de rios, lagos, águas subterrâneas e do mar, prejudicando a vida vegetal e animal, pelos nutrientes excedentes das granjas de escala industrial. Em função destes aspectos a produção intensiva de animal está sob permanente escrutínio dos órgãos ambientais encarregados do seu licenciamento, bem como de outros países que demandam ou concorrem como o Brasil no mercado mundial de proteína animal. Por isso, a avaliação de indicadores de desempenho é um aspecto fundamental para este segmento da produção agropecuária, pois ela permite que processos sejam controlados, compreendidos, demonstrados e, enfim, aperfeiçoados.

O presente estudo avaliou o desempenho ambiental de uma propriedade rural familiar localizada na mesorregião oeste de Santa Catarina, por meio do emprego da metodologia APOIA-NovoRural (RODRIGUES, 2003).

### MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia APOIA-NovoRural objetiva analisar as condições de manejo das atividades produtivas, assim como assessorar produtores e tomadores de decisão, contribuindo para o desenvolvimento local sustentável. O sistema é composto por um conjunto de planilhas eletrônicas que integram 62 indicadores de sustentabilidade das atividades produtivas no âmbito de um estabelecimento rural. Estes indicadores são agrupados em cinco dimensões: I) Ecologia da Paisagem; II) Qualidade do Compartimentos Ambientais (Água, Solo e Atmosfera); III) Valores Socioculturais; IV) Valores Econômicos e V) Gestão e Administração (RODRIGUES, 1998, 2003). O preenchimento das matrizes para estudo do desempenho ambiental, avalia o período anterior e posterior ao da implantação de uma determinada atividade ou de modificações ocorridas dentro do estabelecimento rural. Na planilha do APOIA-Novo Rural, cada um dos parâmetros recebe uma nota que varia entre 0 e 1. Por sua vez, o valor 0,7 é considerado a linha de conformidade, ou seja, indica que a atividade apresenta um desempenho ambiental sem causar impactos negativos.

No presente estudo avaliou-se o estabelecimento considerando-se modificações decorrentes do aumento de escala da produção de frangos de corte e de transformações das instalações do sistema convencional para o sistema *dark house*. A propriedade localiza-se na comunidade de São Miguel, interior do município de Jaborá, SC.

As informações para preenchimento das planilhas de ponderação foram realizadas por meio de visitas à propriedade, realizada no mês de abril do ano de 2016, oportunidade a qual se aplicou um questionário e colheram-se amostras de solo e água. As referidas amostras foram encaminhadas para o laboratório onde foram analisadas e utilizadas para o preenchimento das planilhas do sistema APOIA-NovoRural.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Caracterização do estabelecimento:** O estabelecimento possui uma área total de 55,6 hectares, distribuídas em três glebas separadas, mas próximas entre si. As principais atividades desenvolvidas são: produção de suínos na modalidade terminação, produção de frangos de corte e culturas anuais de milho e trigo. A produção de frangos de corte, principal fonte de renda da propriedade, no ano de 2011 foi modernizada, passando de três aviários convencionais (dois aviários de 75x12 m e um de 50x12 m), com uma capacidade total de 30 mil aves, para dois aviários de 100 x12 metros no sistema "*dark house*" automatizados e mantido o aviário menor (50x12 m) no sistema convencional. Esta transformação representou um aumento de aproximadamente 40% no total de aves alojadas e, em consequência, maior consumo de matérias primas para alimentação das aves, água e energia para o aquecimento e resfriamento do ambiente, bem como aumento na geração de dejetos e outros resíduos.

**Ecologia da paisagem:** No âmbito da dimensão “ecologia da paisagem” o índice médio de desempenho foi de 0,75, ou seja, uma avaliação geral positiva. Do total dos 13 itens analisados, apenas quatro obtiveram índice menor que 0,7, quais sejam: a fragmentação dos corredores ecológicos, a diversidade de paisagem, diversidade produtiva e incidência de focos de vetores de doenças endêmicas. Os indicadores que mais contribuíram para a elevação da média geral desta dimensão foram o cumprimento dos quesitos relacionados à averbação da área de reserva legal e o avanço da regeneração da vegetação nas áreas de preservação permanente, aspectos estes que aconteceram como exigência para a obtenção do licenciamento ambiental dos novos aviários.

**Valores econômicos:** Nesta dimensão são considerados seis indicadores: renda líquida do estabelecimento, diversidade das fontes de renda, distribuição da renda, nível de endividamento, valor da propriedade, qualidade da moradia. O índice médio de desempenho desta dimensão foi de 0,84. Três indicadores alcançaram desempenho máximo 1,0, foram eles: renda líquida, valor da propriedade e qualidade da moradia. O aumento da renda líquida foi uma relação direta da ampliação do número de aves e da melhoria do desempenho zootécnico, aspectos estes que proporcionaram aumento, estabilidade e maior segurança econômica ao estabelecimento. Em consequência o valor da propriedade também refletiu esta tendência, pois mais que dobrou o valor das benfeitorias existentes na propriedade. A qualidade da moradia também recebeu o índice de desempenho máximo, pois atendeu a todos os itens de qualidade e conforto previstos neste indicador.

O quesito distribuição da renda entre os membros da família alcançou desempenho 0,77, valor este obtido graças a uma melhor distribuição de renda no estabelecimento, aspecto que pode ser constatado, inclusive, pelo pagamento de um curso superior para o filho mais velho, bem como pela aquisição de diversos bens de conforto para os diferentes membros da família.

No entanto, o indicador endividamento da propriedade foi o que recebeu menor valor de todos (índice = 0,5), haja vista os elevados recursos investidos na ampliação e melhoria dos aviários.

**Valores socioculturais:** Nesta dimensão entram em consideração oito indicadores: acesso à educação e serviços básicos; padrão de consumo, acesso a esporte e lazer, conservação do patrimônio histórico/ artístico/ arqueológico/ espeleológico, qualidade do emprego, segurança e saúde ocupacional, oportunidade de emprego local qualificado.

O índice médio foi de 0,78, tendo-se observado valores abaixo de 0,7 apenas para os indicadores acesso a esporte e lazer, e saúde ocupacional, haja vista que a ampliação do aviário influenciou em termos de menor tempo para lazer e maior tempo de exposição aos riscos ocupacionais.

**Gestão/administração do estabelecimento:** A metodologia utiliza para análise da gestão do estabelecimento um conjunto de cinco indicadores: dedicação e perfil do responsável, condição de comercialização, reciclagem de resíduos, gestão de insumos químicos e relacionamento institucional. O índice médio de desempenho nessa dimensão foi de 0,75, o que demonstra a preocupação dos responsáveis com as questões administrativas e ambientais do estabelecimento.

No item dedicação e perfil do responsável a matriz de ponderação para este item atingiu o valor de 0,67, levemente abaixo da linha base desejável de 0,7, isto devido ao fato do estabelecimento não possuir nem sistema contábil e nem um modelo formal de planejamento.

Os indicadores disposição de resíduos e gestão dos insumos químicos alcançaram valores de 0,83 e 0,80, respectivamente, indicando uma responsabilidade adequada com estas duas fontes potenciais geradoras de impacto ambiental.

O indicador relacionamento institucional avalia a existência de assistência técnica formal, grau de associativismo, a filiação tecnológica nominal, sistema de certificação, assessoria legal (vistorias), treinamento periódico. No presente estudo o estabelecimento alcançou neste indicador o valor 0,71, ou seja, muito próximo do valor de referência do sistema APOIA-NovoRural.

**Qualidade ambiental:** A dimensão “qualidade dos compartimentos ambientais” abrange alterações na qualidade da atmosfera, da água e do solo, conforme influenciadas pela implantação da atividade em avaliação.



No aspecto qualidade ambiental da atmosfera recebeu a nota de 0,76, mantendo a propriedade dentro da linha de conformidade. O aumento do consumo de lenha proporcionado pelo aumento do número de aves alojadas não chegou a afetar significativamente o desempenho do estabelecimento, pois a ampliação da área de reflorestamento permitiu o abatimento integral do aumento do CO<sub>2</sub> emitido pela ampliação do aviário. Em relação aos odores, aspecto sempre presente nos estabelecimentos que se dedicam à produção animal, o valor resultante foi de 0,87, podendo ser considerado bastante positivo. Contribuiu para tal aspecto o fato do odor nas instalações avícolas e seus arredores ter sido considerado de fraca severidade e, na maior parte do tempo, de abrangência pontual, ou seja, restrito ao ambiente interno e próximo às instalações. Em relação aos demais indicadores (óxido de enxofre e óxido de nitrogênio) a atividade em avaliação não proporcionou alterações significativas e, portanto, os valores permanecem inalterados e, neste caso, a pontuação permanece com os valores da linha de base.

Para a água qualidade da água superficial a metodologia estabelece os seguintes parâmetros: concentração e oxigênio dissolvido, estimativa de coliformes fecais, demanda bioquímica de oxigênio, pH, concentrações de nitrato e fosfato, turbidez, clorofila- *a*, condutividade, poluição visual e impacto potencial de pesticidas. Para a água subterrânea, os parâmetros solicitados são: estimativa de coliformes fecais, concentração de nitrato e condutividade.

Os resultados das análises da qualidade da água alcançaram índice médio de 0,92, tendo sido o compartimento ambiental de desempenho mais elevado, pois todos os indicadores atenderam integralmente a legislação para padrões oficiais de qualidade de água.

A nota média da dimensão qualidade ambiental do solo foi de 0,76, tendo sido constatado um leve aumento do índice de fertilidade do solo, haja vista maior disponibilidade da cama aviária para ser empregada como fertilizante orgânico das áreas de lavoura.

No entanto, considerando-se que os excessos de P no solo são as principais causas de poluição difusa no meio rural, torna-se importante que além de se avaliar se o solo possui ou não teores de P suficientes para o ótimo desenvolvimento das plantas, sejam esses teores comparados com valores de referência de P estejam relacionados aos seus riscos ambientais, especialmente em áreas de uso intensivo de fertilizantes fosfatados e/ou dejetos animais.

**Avaliação geral do estabelecimento:** O desempenho ambiental geral do estabelecimento (índice = 0,81), conforme demonstrado na FIGURA 1, mostrou-se compatível com a linha de base de sustentabilidade do sistema APOIA-Novorural (definida em 0,70), demonstrando que o estabelecimento encontra-se em uma condição bastante positiva. Todavia, os aspectos a serem melhorados estão relacionados à necessidade da adoção de medidas gerenciais, especialmente a adoção de um sistema formal de planejamento, bem como a implementação de sistema contábil e nem um modelo formal de planejamento do estabelecimento. Além disso, merece especial atenção o manejo da qualidade do solo, pois apesar do resultado da análise dos valores de utilidade dos indicadores de qualidade ambiental do compartimento solo ter sido 0,84, o solo encontra-se com excedentes de K trocável e P disponível.

## CONCLUSÕES

A propriedade analisada, levando-se em conta as modificações que aconteceram a partir da ampliação e modernização da avicultura de corte, apresenta um índice de desempenho ambiental considerado positivo, em que pese à existência de parâmetros que podem ser melhorados.

Por meio deste estudo constatou-se que a metodologia APOIA–Novo Rural revela-se uma importante ferramenta de apoio ao processo de gestão ambiental dos estabelecimentos que se dedicam a produção animal, tendo o seu ponto forte a possibilidade de uma avaliação mais integrada e abrangente do desempenho ambiental de uma determinada atividade ou mesmo do estabelecimento rural como um todo.

## REFERÊNCIAS

RODRIGUES, G. S. **Avaliação de impactos ambientais em projetos de pesquisas: fundamentos, princípios e introdução à metodologia.** Jaguariúna, SP. Embrapa-CNPMA. 66 p. 1998.

RODRIGUES, G. S.; CAMPANHOLA, C. **Sistema integrado de avaliação de impacto ambiental aplicado a atividades do Novo Rural.** Jaguariúna, SP. Pesq. agropec. bras., Brasília, v. 38, n. 4, p. 445-451, abr. 2003.

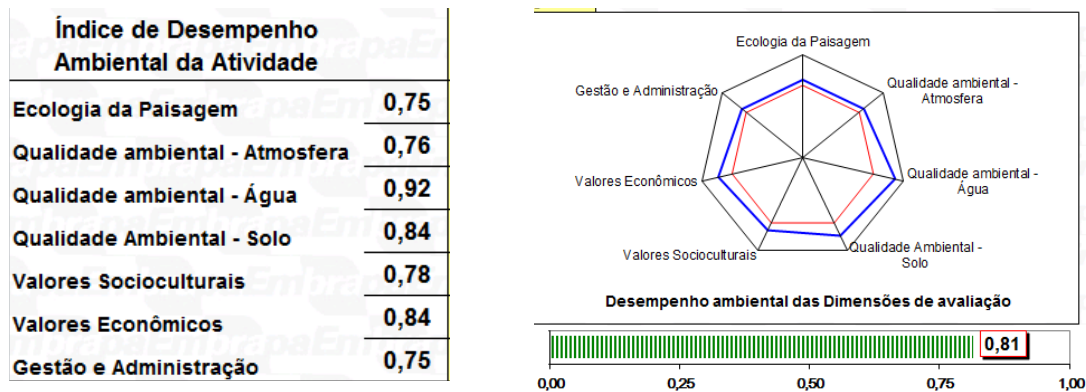


Figura 1. Índice do desempenho ambiental do estabelecimento obtido por meio do sistema APOIA-NovoRural

## CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO DE FUNDO DE TANQUE DA ENGORDA DE TILÁPIAS

Orrico, A. C. A.<sup>1</sup>; Honorato, C. A.<sup>1</sup>; Orrico Jr. M. A. P.<sup>1</sup>; Silva, W. P.<sup>1</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>; Oliveira, J. D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade de Ciências Agrárias, Dourados, MS - Brasil  
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias, Campus de Botucatu, Botucatu, SP - Brasil  
anaorrico@ufgd.edu.br

**RESUMO:** O sedimento de fundo de tanque é gerado durante todo o ciclo de produção dos peixes e formado principalmente pelas excretas dos animais e restos de ração. Este sedimento possui características que podem ser prejudiciais se for dispensado em cursos de água, no entanto, pode ser tratado previamente e utilizado como fertilizante na produção de culturas vegetais. Este trabalho foi conduzido com o objetivo de caracterizar o sedimento de fundo de tanque produzido durante um ciclo de engorda de Tilápias, em diferentes profundidades de deposição e pontos de coleta. Os pontos de coleta próximos à saída de água apresentaram maior profundidade de deposição de sedimentos, em relação aos pontos próximos da entrada de água no tanque. Os valores de pH foram levemente ácido nos pontos mais rasos de deposição (12 e 16 cm), sendo que nestas profundidades os teores de sólidos totais (ST) também foram maiores em comparação com os pontos mais profundos. As concentrações de N oscilaram entre 0,24 e 0,33% dos ST todas as profundidades de coleta, enquanto que a demanda química de oxigênio (DQO) variou entre 42,37 e 78,67 g de O<sub>2</sub>/kg de resíduo. Os números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes foram elevados e estiveram entre 2,82 e 43,60 x 10<sup>5</sup>. Conclui-se que este sedimento deve ser previamente tratado para que possa ter utilização como fertilizante orgânico, sobretudo em virtude do elevado número de coliformes.

**Palavras-chave:** coliformes, nitrogênio, peixes, sólidos.

## CHARACTERIZATION OF TILAPIA FATTENING TANK SEDIMENT

**ABSTRACT:** Tank sediment is generated throughout the fish production cycle and is formed mainly by animal excreta and feed leftovers. This sediment has characteristics that may be harmful if it is discharged in water ways, however, it can be previously treated and used as fertilizer in plant crops. This study was carried out aiming to characterize the tank sediment produced during a tilapia fattening cycle at different deposition depths and collection sites. The collection sites close to the water outlet had deeper sediment deposition depth compared to those close to the tank's water inlet. pH values were slightly acidic at the shallower deposition sites (12 and 16 cm) and at those depths the total solids (TS) contents were also higher compared to the deeper sites. N concentrations ranged from 0.24 to 0.33 % of the TS at all collection depths, while the chemical oxygen demand (COD) ranged from 42.37 to 78.67 O<sub>2</sub>/kg residue. The most probable numbers of total and thermotolerant coliforms were high and were among 43.60 and 2.82 x 10<sup>5</sup>. It is concluded that this sediment must be previously treated so that it can be used as organic fertilizer, particularly due to the high number of coliforms.

**Keywords:** coliforms, nitrogen, fish, solids.

## INTRODUÇÃO

A utilização de água na piscicultura requer atenção e cuidado, sobretudo por se tratar de um recurso natural em escassez e também porque a sua qualidade determina o sucesso da produção. A qualidade da água é o resultado de fatores ambientais (qualidade da fonte da água, característica do solo e clima, entre outros) e específicos do tanque de criação (densidade de peixes, interações físico-químicas e biológicas). Durante todas as etapas de produção dos peixes haverá a renovação da água dos tanques, garantindo assim a disponibilidade de oxigênio no meio, além da remoção de conteúdo solubilizados, no

entanto, muitos sedimentos irão se acumular no fundo dos tanques, mesmo nos sistemas de produção que contam com a renovação intermitente de água (Hussar et al., 2002).

O material orgânico denominado de sedimento de fundo começa a ser produzido desde o preparo do tanque, com a adição de fertilizantes, e durante o período de produção dos peixes recebe suas excreções e a ração não consumida, que se depositam no fundo dos tanques. Já os metabólicos e compostos nitrogenados e fosfatados, permanecem diluídos no meio e assim estimulam a floração de algas (Hussar et al., 2002), fenômeno que pode ser responsável pela alteração da qualidade da água.

Segundo Kubitzka (1998) de 25 a 30% das rações fornecidas entram nos sistemas aquaculturais como material fecal, sendo este o principal contribuinte para a formação do sedimento de fundo, além das excretas dos animais. Sendo assim, este material apresenta condições para ser utilizado como fertilizante, no entanto, em diversos locais de cultivo é descartado diretamente em um curso de água após a retirada dos peixes, o que pode resultar em prejuízo ambiental.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar o sedimento de fundo de tanque produzido durante um ciclo de engorda de Tilápias, em diferentes profundidades de deposição e pontos de coleta.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

A pesquisa foi realizada no município de Dourados, MS, Brasil (latitude 22°11'55" S, longitude 54°56'7" W e 452 m de altitude). Segundo a classificação climática de Köppen, o clima da região é úmido mesotérmico - Cwa, apresentando média de temperatura e precipitação entre 20 e 24 °C e 1250 e 1500 mm, respectivamente.

O sedimento de fundo de tanque coletado para a caracterização foi o resíduo produzido durante um ciclo de engorda de Tilápias, em um tanque com 2.861,13 m<sup>2</sup> de espelho d'água e densidade de criação igual à 2 peixes por m<sup>2</sup>. A ração utilizada para alimentação dos animais continha: Os peixes foram estocados com peso inicial em torno de 100g na densidade de 2 peixes por m<sup>2</sup> que foram retirados após 6 meses com peso em torno de 650g para o abate. Durante este período os peixes foram alimentados com 1,5% da biomassa por ração comercial contendo 28% de PB, 4% de EE, 3,5% de FB e 57% de CHO. Nestas dietas as fontes de proteína utilizada foram a farinha de peixe e farelo de soja.

A coleta do sedimento foi realizada após a retirada do peixe e escoamento do tanque, restando apenas os resíduos sedimentados. No dia da coleta foram selecionados 8 pontos de retirada do material, com profundidades que variaram entre 12 e 73 cm, como demonstrados na Figura 1 e Tabela 1.

Após a coleta dos sedimentos, as amostras foram encaminhadas ao laboratório para determinação dos teores de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), pH, DQO (demanda química de oxigênio), números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes e nitrogênio.

Com o sedimento in natura foram quantificados ST, pH, DQO e os números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes, já com o material pré-secado e moído os SV e N. Para todos os pontos de coleta foram realizadas dez determinações dos parâmetros mensurados, para maior acurácia dos resultados.

As análises de pH, ST, SV e coliformes totais e temotolerantes, foram realizadas segundo metodologia descrita pela APHA (2005). Os teores de N foram avaliados como descrito por Silva e Queiroz (2006).

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos demonstram que os pontos selecionados próximos à saída de água apresentaram maior profundidade de deposição de sedimentos, em relação aos pontos próximos da entrada de água no tanque. Provavelmente este efeito seja em função do fluxo de água ocasionado pela entrada e saída, carreando sedimentos para a porção final.

Como os pontos localizados mais próximos à saída possuíam maior profundidade de acúmulo, acredita-se que este material tenha sofrido maior degradação durante o período de engorda dos peixes, já que o sedimento em maior profundidade provavelmente foi depositado primeiro e tenha permanecido mais tempo no tanque, o que inclusive pode ter

resultado em valores de pH levemente ácido (pontos 1 e 2), enquanto os demais se situaram entre 7,32 e 7,52.

Os teores de ST foram reduzindo conforme aumentada a profundidade de coleta, provavelmente devido à dificuldade de escoar com eficiência a água presente no sedimento em maiores profundidades, no entanto, os teores de SV não apresentaram oscilações entre os pontos mais rasos e mais profundos, variando entre 9,60 e 11,01%. Estes teores podem ser considerados reduzidos para um resíduo da produção animal e refletem que apesar da deposição de constituintes orgânicos (ração e excretas) durante a engorda dos peixes, também ocorreram intensas degradações durante este período, resultando em um material com elevado conteúdo de matéria mineral.

Outro constituinte de preocupação no sedimento de fundo de tanque é o N, visto que as dietas dos peixes possuem altos níveis de proteínas, sendo que somente uma parte dessas proteínas é assimilada pelo animal, e o restante eliminado como nitrogênio orgânico ou como amônia, que é a principal forma de excreção de nitrogênio dos peixes (Martinez et al., 2006). De acordo com os resultados da Tabela 1 verifica-se baixas concentrações de nitrogênio no sedimento, o que provavelmente indica que este componente estava solubilizado no meio e foi carregado com a renovação de água.

De acordo com os resultados da Tabela 1, observam-se que os números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes e a DQO são as características mais preocupantes do sedimento de fundo de tanque, sobretudo se este for um efluente destinado para cursos hídricos, pois estas características podem ocasionar contaminação microbiana e condições de eutrofização e ultrapassam as recomendações do Conama (2011) para descarte de efluentes.

É importante considerar que nas condições de criação das tilápias deste trabalho, provavelmente não ocorreu comprometimento da qualidade da água em função do sedimento depositado, no entanto, é necessário que este resíduo seja previamente tratado para que possa ser disposto, principalmente pelos elevados números de coliformes.

A utilização do sedimento de fundo de tanque como fertilizante foi avaliada por Oliveira et al. (2009) na produção de feijão caupi, sendo verificados como resultados: maior produtividade da cultura com o acréscimo de sedimento na adubação (doses avaliadas foram entre 20 e 160 toneladas/ha) e recomendações de 160 toneladas de sedimento se este for o único fertilizante empregado.

## CONCLUSÃO

O sedimento de fundo de tanque da engorda de tilápias apresentou demanda química de oxigênio e números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes em valores suficientes para recomendar o tratamento prévio antes de sua disposição no meio.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio da CAPES pela concessão de bolsa de estudos, nível de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- APHA. American Public Health Association, 2005. Standard methods for examination of water and wastewater. 21th ed. Washington: American Water Works Association, 1.368 p.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente -. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 16 dez 2016.
- HUSSAR, G. J.; PARADELA, A. L.; SAKAMOTO, Y.; JONAS, T.C.; ABRAMO, A. L. 2002. Aplicação da água de escoamento de tanque de piscicultura na irrigação da alface: aspectos nutricionais. Revista Ecosistema 27: 49-52.
- KUBITZA, F. 1998. Qualidade da água na produção de peixes. Parte I. Revista Panorama da Aquicultura, 8: 36- 41.
- MARTINEZ, C.B.R.; AZEVEDO, F.; WINKALER, E. U. 2006. Toxicidade e efeitos da amônia em peixes neotropicais. Disponível em: <<http://www.uel.br/laboratorios/lefa/Cap%C3%A>

Dtulo%206-toxicidade%20e%20efeitos%20da%20amonia%20em%20peixes%20 neotropicais,%202006.pdf> Acesso em 14 dez. 2016.

OLIVEIRA, R.B.M; MELO, V.F.; UCHOA, S.C.P; SIQUEIRA, R.H.S.; OLIVEIRA NETO, J.R. 2009. Efeito residual de doses de sedimentos do fundo de tanque de piscicultura interagindo com fertilizante e calcário na produção de caupi, após o cultivo de cenoura. Anais da 61ª Reunião Anual da SBPC. Disponível em <http://www.sbpcnet.org.br/livro/61ra/resumos/ indicejnic.htm> Acesso em 13 dez 2016.

SILVA, D.J.; QUEIROZ, A.C. 2006. Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. 3.ed. Viçosa: Editora Universitária. 166 p.

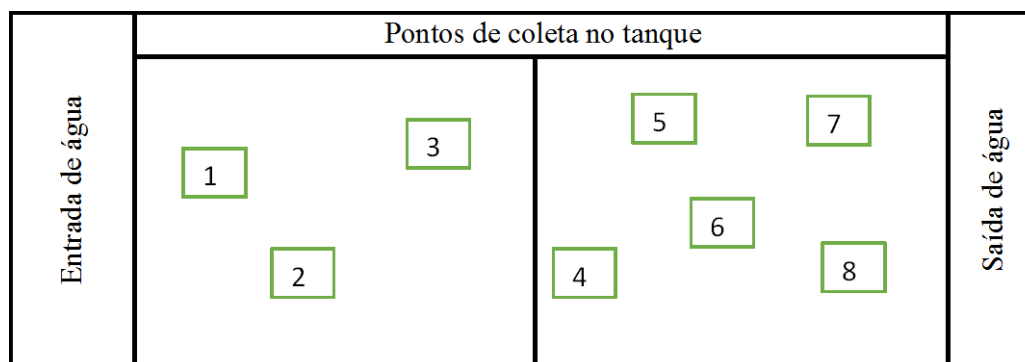


Figura 1. Pontos de coleta de sedimento de fundo de tanque de engorda de tilápias.

Tabela 1. Caracterização do sedimento de fundo de tanque de engorda de Tilápias, em diferentes profundidades de coleta.

Pontos de Coleta	Profundidade (cm)	pH	ST (%)	SV (% dos ST)	DQO (g O <sub>2</sub> /kg)	NMP de coliformes totais e termotolerantes	N (% dos ST)
1	12	6,62	65,05	9,60	42,37	2,82 x 10 <sup>5</sup>	0,24
2	16	6,86	57,35	10,05	45,10	2,82 x 10 <sup>5</sup>	0,26
3	18	7,33	51,14	9,88	45,80	4,36 x 10 <sup>6</sup>	0,24
4	22	7,35	52,29	10,22	78,67	4,36 x 10 <sup>6</sup>	0,31
5	58	7,52	49,96	11,01	74,23	3,87 x 10 <sup>6</sup>	0,33
6	41	7,39	43,19	10,72	71,53	2,40 x 10 <sup>6</sup>	0,22
7	73	7,32	39,20	10,48	60,67	3,87 x 10 <sup>6</sup>	0,24
8	48	7,44	41,02	10,82	65,03	2,40 x 10 <sup>6</sup>	0,33

ST: sólidos totais, SV: sólidos voláteis, DQO: demanda química de oxigênio, NMP: números mais prováveis, N: nitrogênio.



# ***Produção de Energia a Partir de Resíduos***

## USO DO RUMÉN BOVINO E DE LODO DE ESGOTO NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

Santos Filho, D. A.\*<sup>1</sup>; Oliveira, L. R. G.<sup>1</sup>; Lucena, T. V.<sup>2</sup>; Holanda, S. H. B.<sup>2</sup>; Sobrinho, M. A. M.<sup>3</sup>;  
Jucá, J. F. T.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Aluno de doutorado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>2</sup>Aluno de mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>3</sup>Professor adjunto da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>4</sup>Professor titular da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil  
derovilsantos@gmail.com

**RESUMO:** O manejo inadequado dos resíduos orgânicos sólidos e semissólidos pode resultar na poluição das águas superficiais e subterrâneas, do solo e do ar, devido ao alto teor de matéria orgânica biodegradável. Nesse sentido, a digestão anaeróbia é uma alternativa para o tratamento desses materiais, bem como geração de biogás e energia. Desta forma, o referido trabalho, visa aferir a produção de biogás oriundo da codigestão de resíduos sólidos orgânicos, inoculados com resíduos semissólidos agrícolas e urbanos (rúmen bovino e lodo de esgoto), denominados, RB+RO, LE+RO e RB+LE+RO, respectivamente. Após a biodigestão em reatores de laboratório, utilizando o ensaio BMP (Potencial Bioquímico de Metano), obteve-se, para as configurações analisadas uma variação de apenas 11,25 NmL. No entanto, quanto ao teor de metano, após 45 de biodigestão, pode-se observar um maior percentual, do referido gás, nas configurações LE+RO e RB+LE+RO, com média da triplicata de 27,95 e 24,85%, respectivamente, e 15,61 % para a composição RB+RO.

**Palavras-chave:** bioenergia, biogás, bovinocultura.

## USE OF BOVINE RUMINES AND SEWAGE SLUDGE IN ANAEROBIC BIODIGESTION OF ORGANIC WASTE

**ABSTRACT:** Improper handling of solid and semi-solid organic waste may result in pollution of surface and ground water, soil and air due to the high content of biodegradable organic matter. In this sense, anaerobic digestion is an alternative for the treatment of these materials, as well as biogas and energy generation. In this way, this work aims to measure the biogas production from the codigestion of organic solid residues, inoculated with semi-solid agricultural and urban residues (bovine rumen and sewage sludge), called RB+RO, LE+RO and RB+LE+RO, respectively. After the biodigestion in laboratory reactors, using the BMP test (Biochemical Potential of Methane), a variation of only 11,25 NmL was obtained for the analyzed configurations. However, as regards the methane content, after 45 days of biodigestion, a higher percentage of this gas can be observed in the LE+RO and RB+LE+RO configurations, with a triplicate average of 27,95 and 24,85 %, respectively, and 15,61 % for the composition RB+RO.

**Keywords:** bioenergy, biogas, bovine culture.

### INTRODUÇÃO

Segundo a ABRELPE (2015), do ano de 2014 para 2015, houve um aumento de 1,7% na geração total de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil, índice superior ao crescimento populacional no país no período, que foi de 0,8%. E de acordo com estudos realizados pela IPEA (2010) *apud* CEMPRE (2013), o percentual de matéria orgânica nos resíduos sólidos brasileiros ainda é grande, quando comparado aos demais tipos de resíduos, cerca de 51,4%.

Outro resíduo urbano destinado nos aterros sanitários é do lodo de Estações de Tratamento de Esgotos (ETAs), que é produzido em grande quantidade no Brasil, cerca de 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano, considerando que apenas 30% da



população urbana têm seu esgoto devidamente coletado e tratado (Pedroza et al, 2010; Soares, 2004).

O rúmen bovino, por sua vez, é um dos resíduos gerados em matadouros frigoríficos de bovinos que requer especial atenção no que se refere ao seu gerenciamento, devido à elevada umidade e teores de matéria orgânica e nutrientes (N e P), bem como dificuldade de destinação final (Kunz & Encarnação, 2007; Rosa, 2009).

Desta forma, o presente estudo visa analisar a produção de biogás por meio da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos provenientes do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA-PE), utilizando como inóculos o rúmen bovino e o lodo de reator UASB que trata esgoto doméstico, separadamente e a mistura de ambos.

## MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo orgânico (RO) utilizado como substrato nesse estudo foi oriundo do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco, sendo composto de frutas, verduras e legumes impróprios para consumo humano. Como inóculos, foram utilizados o rumén bovino (RB), coletado no Abatedouro Regional da Paudalho, e o lodo de reator UASB que trata esgoto doméstico (LE), na ETE *Dancing Days*.

Todos os resíduos supracitados foram acondicionados em sacos e recipientes plásticos, sendo o RO e o LE mantidos a uma temperatura aproximada de 4<sup>o</sup> C, como recomendado pela técnica de coleta de amostras da CETESB (2011), e o RB, em temperatura ambiente, visto que temperatura do ambiente ruminal está, em média, entre 38<sup>o</sup> a 42<sup>o</sup> C (RUIZ, 1992).

Em seguida, foi realizada a amostragem do RO, segundo a NBR10007 (ABNT, 2004), ou seja, por quarteamento, e na sequência, foi obtido o extrato solubilizado do resíduo, seguindo a metodologia Lange et al. (2002), visando a obtenção dos parâmetros pH e demanda química de oxigênio (DQO). As supracitadas análises também foram realizadas para o RB e o LE, com a amostra *in natura*.

Para a determinação da umidade e preparação de amostras para ensaios em base seca (inclusive o ensaio BMP), parte de RO e dos inóculos foram submetidos a secagem em estufa, a temperatura de 105<sup>o</sup>C, até a constância da massa, conforme WHO (1979). Posteriormente, o RO seco foi processado em um moinho de facas e o inóculos foram destorroados com o auxílio de um almofariz de porcelana; a partir disso, foram conduzidas para quantificação dos seguintes parâmetros: sólidos voláteis (SV) – de acordo com a NBR13999 (ABNT, 2003) e lignina – seguindo os métodos Wendel e Van Soest.

A avaliação do potencial de produção do biogás foi realizada através do ensaio BMP (*Biochemical Methane Potential* ou Potencial Bioquímico de Metano), compostos por reatores de vidro de 250ml com tampa rosqueada e com um manômetro acoplado de 1 Kgf cm<sup>-2</sup>, com escala de 0,02 e 0,01 Kgf cm<sup>-2</sup>. Os mesmos foram preenchidos em triplicata com as seguintes configurações: (a) 5 g de RO, 50 mL de RB e 1,68 g de bicarbonato de sódio; (b) 5 g de RO, 50 mL de LE e 1,68 g de bicarbonato de sódio; (c) 5 g de RO, 25 mL de RB, 25 mL de LE e 1,68 g de bicarbonato de sódio. A dosagem do agente tamponante (bicarbonato de sódio), foi determinada seguindo a proporção de 0,2 g de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> gDQO<sup>-1</sup>, que apresentou o melhor desempenho no reator mesofílico estudado por Doll & Foresti (2010).

Após o preenchimento dos reatores, foi recirculado, nos mesmos, gás nitrogênio, objetivando fornecer condições iniciais de anaerobiose. Em seguida, os biorreatores foram envolvidos com papel alumínio, para evitar a influência da luz artificial no processo, e acondicionados em estufa a uma temperatura de 37<sup>o</sup>C (condição mesofílica), por um período de 45 dias.

O cálculo do volume de biogás produzido foi realizado através das leituras diárias da pressão do manômetro de cada reator, bem como pressão atmosférica e temperatura do experimento, utilizando a metodologia de Ivanova et al. (2008). E a concentração do biogás produzido foi analisado quinzenalmente por meio do Cromatógrafo gasoso APPA Gold que utiliza o hidrogênio como gás de arraste, o TCD como detector e o N2000 *Chromatostation* como sistema de aquisição de dados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a caracterização inicial do substrato (RO), dos inóculos utilizados, visando identificar fatores que possam influenciar a produção do biogás. Pode-se observar que todos os resíduos possuem uma elevada umidade, variando aproximadamente 7%, sendo maior nos resíduos semi-sólidos (RB e LE). Com relação ao pH, o valor encontrado para o RO está abaixo do intervalo ótimo para as bactérias metanogênicas, que de acordo com Souza (1984) é entre 6,8 e 7,2. Em contraposição, o pH de ambos os inóculos encontram-se, dentro da referida faixa, podendo tonar o meio propício a produção de metano. No que diz respeito ao SV, por apresentar valores mais elevados, o RO possui uma carga orgânica maior que os inóculos, devido, provavelmente, a degradação biológica realizada pelo sistema digestivo dos animais e pelo sistema tratamento de esgotos, onde grande parte da matéria orgânica foi consumida. Quanto a porcentagem de lignina, pode-se observar que o RB e LE tem o teor de lignina cerca de 24 e 61% maior que a do RO, respectivamente, devido também, a degradação de compostos mais facilmente degradáveis, restando, apenas, compostos mais difíceis, como a lignina.

Na Figura 1 tem-se a produção acumulada de biogás para as composições investigadas, onde pode-se observar as seguintes médias para as configurações RB+RO, LE+RO e RB+LE+RO, respectivamente, 157,38; 162,37 e 168,63 NmL, com uma variação, de apenas, 11,25 NmL entre as composições.

Com relação a composição do biogás gerado, a Figura 2 mostra que em todas as configurações (valores médios da triplicata) a porcentagem de metano aumentou, e conseqüentemente, a de dióxido de carbono reduziu da primeira análise cromatográfica (RB+RO 15, LE+RO 15 e RB+LE+RO 15), para a segunda (RB+RO 30, LE+RO 30 e RB+LE+RO 30); e da segunda para a terceira (RB+RO 45, LE+RO 45 e RB+LE+RO 45), tal comportamento condiz com as fases da biodigestão anaeróbia (hidrólise, acidogênica, acetogênica e metanogênica).

## CONCLUSÃO

A utilização dos resíduos sólidos e semi-sólidos analisados nesse estudo, vista sob uma dimensão global, contribuir para uma gestão ambiental eficiente dos resíduos de centrais de abastecimento, de ETEs e da indústria frigorífica, possibilitando mitigação de problemas ambientais pelo descarte inadequado.

E com relação aos inóculos utilizados, sugere-se a utilização do lodo de esgoto, mesmo que parcialmente, visto que apesar de ter gerado o mesmo volume de biogás, apresentou maiores teores de metano.

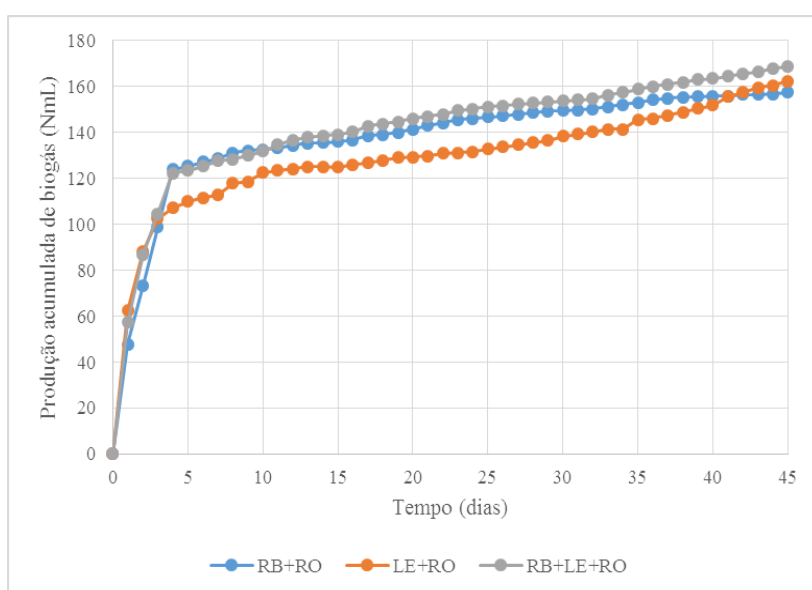
## REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007: Amostragem de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil 2015. São Paulo: ABRELPE, 2015.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. CEMPRE Review 2013. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>>. Acesso em 04 de fevereiro de 2015.
- DOLL, M. M. R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.
- IVANOVA, L. K.; RICHARDS, D. J.; SMALLMAN, D. J. The long-term settlement of landfill waste. Waste and Resource Management, Proceedings of the Institution of Civil Engineers, p.121-133, 2008.
- KUNZ, A.; ENCARNÇÃO, R. Tratamento de dejetos animais. In: Gleber, L.; Palhares, J. C. P. (Eds.). Gestão Ambiental na Agropecuária. Brasília – DF: EMBRAPA, 2007, p. 239-264.
- Lange, L. C.; Simões, G. F.; Ferreira, C. F. A.; Santana, D. W. E. A.; Garcia, L. N. Estudo comparativo de metodologias empregadas para a análise de resíduos sólidos urbanos. In: Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDIS. Gestión inteligente de los recursos naturales: desarrollo y salud. México, D.F, FEMISCA, 2002. p.1-8, Ilus.
- PREDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. Revista Hamburgo, v. 11, n. 16, p. 89-xx, 2010.

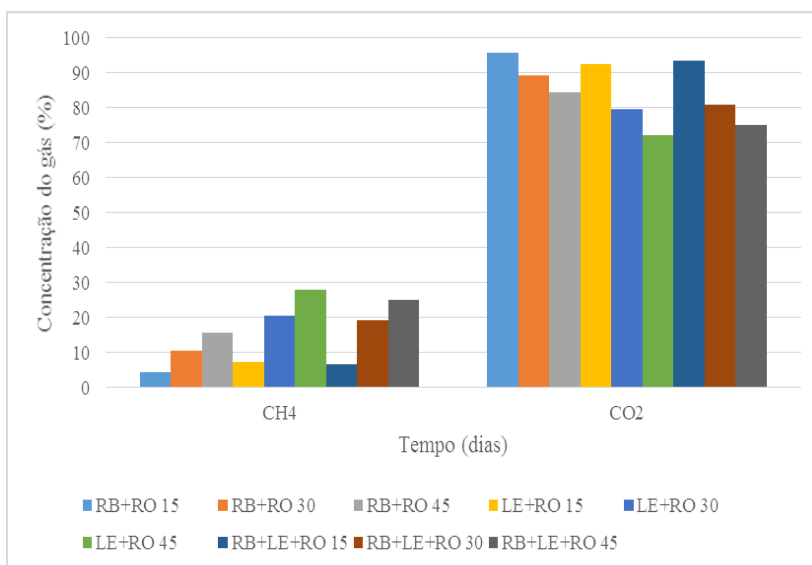
ROSA, A. P. Avaliação da viabilidade técnica e ambiental do uso do conteúdo ruminal bovino como biocombustível. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.  
 RUIZ, T. L. Microbiologia Zootécnica. 1º Ed. São Paulo: Roca, 1992.  
 SOARES, M. R. (2004). Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. 202p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo: 2004.  
 SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. Revista DAE, v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984.  
 WHO – International reference center for wastes disposal. Methods of Analysis of Sewage Sludge Solid Waste and Compost. Switzerland, 1979.

**Tabela 1.** Caracterização do substrato e dos inóculos analisados.

Parâmetro	Resíduo orgânico – RO	Rúmen bovino - RB	Lodo de esgoto doméstico e de reator UASB - LE
Umidade (%)	89,22	96,00	90,63
pH	4,73	7,13	6,85
Demanda bioquímica de oxigênio – DQO (g L <sup>-1</sup> )	168,01	-	-
Sólidos voláteis – SV (%)	98,03	80,88	45,05
Lignina (%)	21,65	26,91	56,59



**Figura 1.** Produção acumulada de biogás das configurações analisadas.



**Figura 2.** Análises cromatográficas das configurações analisadas.

## PRÉ-TRATAMENTO DO RUMÉN BOVINO PARA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

Santos Filho, D. A.<sup>\*1</sup>; Oliveira, L. R. G.<sup>1</sup>; Soares, A. C.<sup>3</sup>; Monte, G. S.<sup>3</sup>; Sobrinho, M. A. M.<sup>4</sup>; Jucá, J. F. T.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Aluno de doutorado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>2</sup>Aluna de graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>3</sup>Pesquisador do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>3</sup>Professor adjunto da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>4</sup>Professor titular da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

derovilsantos@gmail.com

**RESUMO:** A produção de resíduos sólidos e semi-sólidos, no Brasil e no mundo, é crescente. Por este motivo, bem como seu potencial poluidor, faz dessa temática foco de muitos estudos. Nesse trabalho, em especial, será analisado a produção de biogás utilizando como substrato o resíduo orgânico (RO) proveniente do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA-PE), e como inóculo, o rumén bovino com e sem peneiramento (pré-tratamento físico), denominado RBp e RB, respectivamente. Após a biodigestão em reatores de laboratório, utilizando o ensaio BMP (Potencial Bioquímico de Metano), obteve-se, para configuração RBp+RO, uma relação entre a produção de biogás e massa seca de RO cerca de 24% maior que a RB+RO. Com relação aos teores de metano, não houve variações significativas entre as composições, desta forma, sugere-se a utilização do inóculo com pré-tratamento.

**Palavras-chave:** bioenergia, biogás, bovinocultura.

## PRE-TREATMENT OF BOVINE RUMINES FOR ANAEROBIC BIODIGESTINES OF ORGANIC WASTE

**ABSTRACT:** The production of solid and semi-solid waste, in Brazil and world, wide is increasing. For this reason, as well as its polluting potential, Makes this thematic focus of many studies. In this work, in particular, the biogas production will be analyzed using as substrate the organic residue (RO) from the Pernambuco Supply and Logistics Center (CEASA-PE), and as inoculum bovine rumene with and without screening (physical pre-treatment), called RBp and RB, respectively. After biodigestion in laboratory reactors using the BMP test (Biochemical Potential of Methane), RBp+RO configuration obtained a relation between biogas production and dry mass of RO about 24% higher than RB+RO. Regarding methane contents, there were no significant variations between the compositions, in this way, it is suggested to use the pre-treated inoculum.

**Keywords:** bioenergy, biogas, bovine culture.

### INTRODUÇÃO

De acordo com a ONU (2012), o Brasil desperdiça aproximadamente 64% da produção de alimentos gerada anualmente, dos quais cerca de 19% são advindos de locais de comercialização. O Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA-PE), mais especificamente, gera aproximadamente de 900 toneladas por mês, dos quais, 90% são resíduos orgânicos (Alencar et al., 2012).

Por outro lado, segundo IBGE (2016), foram abatidos, no Brasil, 7.319.000 cabeças de bovinos, apenas no 3º trimestre de 2016. E de acordo com Morales et al. (2006) cada bovino abatido gera, em média, 25 kg de rumen bovino, resultando em aproximadamente 182.975 milhões de toneladas do referido resíduo.

Desta forma, o presente estudo visa avaliar a influência de um tratamento preliminar (peneiramento) no rumén bovino biodigerido com resíduos orgânicos da CEASA-PE, através do ensaio BMP (*Biochemical Methane Potential* ou Ensaio do Potencial bioquímico de Metano).

## MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo orgânico (RO) utilizado como substrato nesse estudo foi oriundo do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco, sendo composto de frutas, verduras e legumes impróprios para consumo humano. Como inóculo, foi utilizado o rumén bovino (RB), coletado no Abatedouro Regional da Paudalho/PE.

Ambos foram acondicionados em sacos e recipientes plásticos, sendo o primeiro mantido a uma temperatura aproximada de 4° C, como recomendado pela técnica de coleta de amostras da CETESB (2011), e o segundo, em temperatura ambiente, visto que temperatura do ambiente ruminal está, em média, entre 38° a 42° C (Ruiz, 1992).

Em seguida, foi realizada a amostragem do RO, segundo a NBR10007 (ABNT, 2004), ou seja, por quarteamento, e na sequência, foi obtido o extrato solubilizado do resíduo, seguindo a metodologia Lange et al. (2002), visando a obtenção dos parâmetros pH e demanda química de oxigênio (DQO). As supracitadas análises também foram realizadas para o RB, com a amostra *in natura*.

Para a determinação da umidade e preparação de amostras para ensaios em base seca (inclusive o ensaio BMP), parte de ambos resíduos foram submetidos a secagem em estufa, a temperatura de 105°C, até a constância da massa, conforme WHO (1979). Posteriormente, o RO seco foi processado em um moinho de facas e o RB foi destorroado com o auxílio de um almofariz de porcelana; a partir disso, foram conduzidas para quantificação dos seguintes parâmetros: sólidos voláteis (SV) – de acordo com a NBR13999 (ABNT, 2003) e lignina – seguindo os métodos Wendel e Van Soest.

A avaliação do potencial de produção do biogás foi realizada através do ensaio BMP, compostos por reatores de vidro de 250ml com tampa rosqueada e com um manômetro acoplado de 1 Kgf cm<sup>-2</sup>, com escala de 0,02 e 0,01 Kgf cm<sup>-2</sup>. Os mesmos foram preenchidos em triplicata com as seguintes configurações: (a) 50 mL de RB *in natura* (RB); (b) 5 g de RO, 50 mL de RB *in natura* e 1,68 g de bicarbonato de sódio (RB+RO); (c) 50 mL de RB peneirado (RBp); (b) 5 g de RO, 50 mL de RBp e 1,68 g de bicarbonato de sódio (RBp+RO). O peneiramento das configurações com RBp foi realizado com uma peneira utilizada para determinação de granulometria em solos, como abertura de 1,19 mm, adaptado para esse fim. E a dosagem do agente tamponante (bicarbonato de sódio), foi determinada seguindo a proporção de 0,2 g de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.gDQO<sup>-1</sup>, que apresentou o melhor desempenho no reator mesofílico estudado por Doll & Foresti (2010).

Após o preenchimento dos reatores, foi recirculado, nos mesmos, gás nitrogênio, objetivando fornecer condições iniciais de anaerobiose. Em seguida, os biorreatores foram envolvidos com papel alumínio, para evitar a influência da luz artificial no processo, e acondicionados em estufa a uma temperatura de 37°C (condição mesofílica), por um período de 30 dias.

O cálculo do volume de biogás produzido foi realizado através das leituras diárias da pressão do manômetro de cada reator, bem como pressão atmosférica e temperatura do experimento, utilizando a metodologia de Ivanova et al. (2008). E a concentração do biogás produzido foi analisado quinzenalmente por meio do Cromatógrafo gasoso APPA Gold que utiliza o hidrogênio como gás de arraste, o TCD como detector e o N2000 *Chromatostation* como sistema de aquisição de dados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a caracterização inicial do substrato (RO), do inóculo com (RBp) e sem peneiramento (RB), visando identificar fatores que possam influenciar a produção do biogás. Na qual, pode-se observar que todos os resíduos possuem um elevado teor de água, variando cerca de 9%, sendo maior nos resíduos semi-sólidos (RB), principalmente após o peneiramento, onde foi removido grande parte do material sólido. Com relação ao pH, o valor encontrado para o RO está abaixo do intervalo favorável para o desenvolvimento das bactérias produtoras de metano, que de acordo com Chernicharo (1997) é entre 6,9 e 7,4. Em contraposição, o pH de ambos os inóculos (com e sem peneiramento) encontram-se, dentro da referida faixa, podendo tonar o meio propício a produção de metano. No que diz respeito ao SV, nota-se que o RO possui uma carga orgânica maior que a dos inóculos com e sem pré-tratamento, em razão da degradação biológica realizada pelo sistema digestivo dos animais. Quanto a porcentagem de lignina, pode-se observar que o RB e RBp

tem o teor de lignina cerca de 24 e 10% maior que a do RO, respectivamente, devido, provavelmente, a ação dos microrganismos, presentes no rúmen bovino, e encarregados de quebrar polissacarídeos, como a celulose (Chieppe Júnior, 2012), restando apenas os compostos dificilmente degradáveis, como a lignina. E com relação ao RB e RBp nota-se uma diferença aproximadamente 11%, devido a remoção das partículas de maior diâmetro, caracterizado como forragem parcialmente digerida, utilizadas na alimentação animal.

Na Figura 1 tem-se a produção acumulada de biogás para as configurações investigadas, onde pode-se verificar que a composição RBp+RO produziu, em média, cerca 9% a mais que a RB+RO, com volume acumulado de 158,61 e 144,93 NmL, respectivamente; por outro lado, RB teve uma geração 26% maior que RBp, com volumes médios acumulados de 55,48 e 41,01 NmL, simultaneamente. A relação entre a produção de biogás por massa seca de RO que foi para as configurações RB+RO e RBp+RO, respectivamente, 17,89 e 23,52 NmL gMS<sup>-1</sup>, ou seja, uma diferença de quase 24%.

Por fim, a Figura 2 mostra a composição do biogás gerado pelas diferentes composições, onde pode-se verificar que a porcentagem de metano aumentou, e conseqüentemente, a de dióxido de carbono reduziu da primeira análise cromatográfica (RB 15, RBp 15, RB+RO 15 e RBp+RO 15), para a segunda (RB 30, RBp 30, RB+RO 30 e RBp+RO 30). Outro ponto relevante foi que as configurações apenas com inóculo (RB e RBp) apresentaram valores significativamente maiores de metano, que a codigestão com resíduo orgânico.

## CONCLUSÃO

O estudo da digestão anaeróbia aplicado a resíduos orgânicos, em escala piloto, é o primeiro passo para a perspectiva de implantação da valorização energética dos resíduos sólidos em centrais de abastecimento, através de biorreatores de grande porte.

E com relação ao inóculo utilizado, sugere-se a utilização do rúmen bovino peneirado, ou seja, com pré-tratamento, devido a diferença significativa de produção de biogás. No entanto, faz-se necessário avaliar o custo de inerente a implantação da referida estrutura de tratamento, bem como a destinação final do resíduo gerado pela mesma.

## AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão de bolsa de pós-graduação.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento da infraestrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa no Grupo de Resíduos da Universidade Federal de Pernambuco (GRS/UFPE).

## REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007: Amostragem de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ALENCAR, B. S., OLIVEIRA, M. F. G., ARAÚJO, R. C. Avaliação dos resíduos sólidos e da qualidade do composto orgânico produzido no Centro de Abastecimento Alimentar de Pernambuco. XII Safety, Health and Environment World Congress, July 22-25, 2012.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.
- CHIEPPE JÚNIOR, J. B. Gestão de resíduos. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
- DALEGRAVE, J.; PHILERENO, D. C.; BASSOTTI, E. N. O desperdício de alimentos: um estudo de caso na CEASA Serra RS. III Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha (FSG), Caxias do Sul, RS, 2015.
- DOLL, M. M. R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.
- IVANOVA, L. K.; RICHARDS, D. J.; SMALLMAN, D. J. The long-term settlement of landfill waste. Waste and Resource Management, Proceedings of the Institution of Civil Engineers, p.121-133, 2008.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Abate de animais abatidos, produção de leite, couro e ovos. 2016. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/>

indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos\_201603\_1.shtm. Acesso em: 18/01/2016.

LANGE, L. C.; SIMÕES, G. F.; FERREIRA, C. F. A.; SANTANA, D. W. E. A.; GARCIA, L. N. Estudo comparativo de metodologias empregadas para a análise de resíduos sólidos urbanos. In: Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDIS. Gestión inteligente de los recursos naturales: desarrollo y salud. México, D.F, FEMISCA, 2002. p.1-8, Ilus.

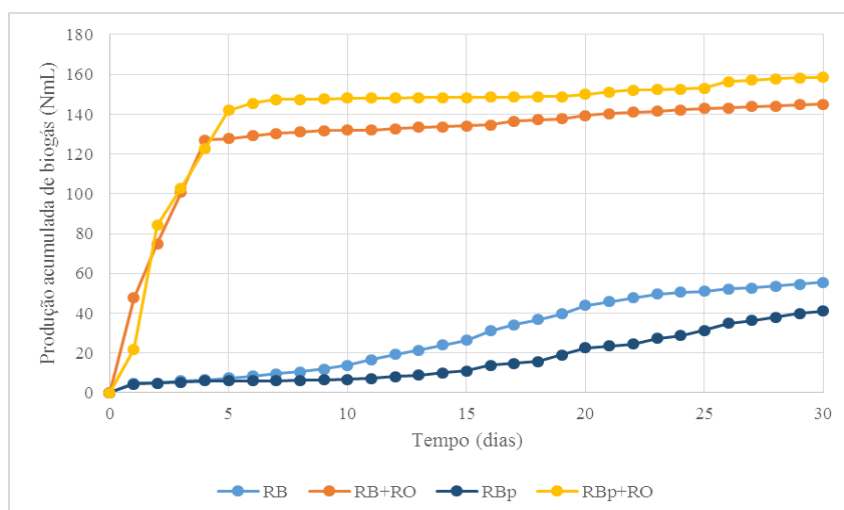
MORALES, M. M.; XAVIER, C. A. M.; SILVA, A. A.; LUCAS JR., L. Uso da compostagem para tratamento de resíduo sólido de abatedouro de bovinos. Rev. UNIVAP, v. 13, p. 136-137, 2006.

RUIZ, T. L. Microbiologia Zootécnica. 1º Ed. São Paulo: Roca, 1992.

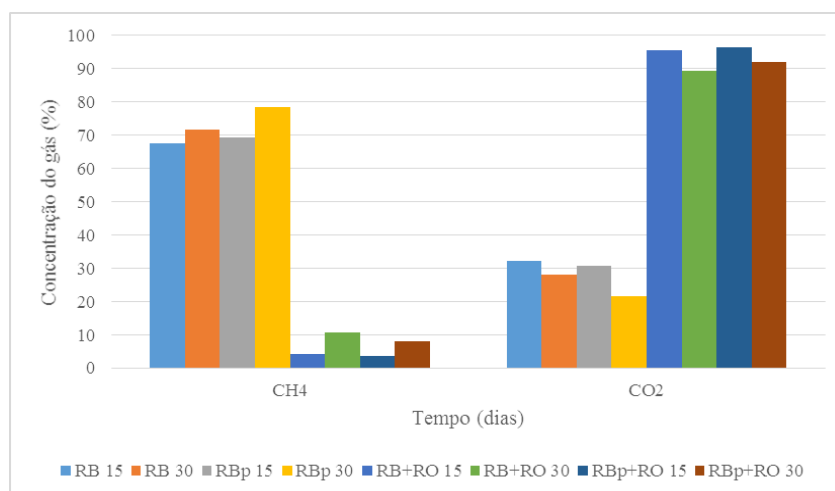
WHO – International reference center for wastes disposal. Methods of Analysis of Sewage Sludge Solid Waste and Compost. Switzerland, 1979.

**Tabela 1.** Caracterização do substrato e dos inóculos analisados.

Parâmetro	Resíduo orgânico –	Rúmen bovino -	Rúmen bovino peneirado -
	RO	RB	RBp
Umidade (%)	89,22	96,00	98,18
pH	4,73	7,13	6,93
Demanda bioquímica de oxigênio – DQO (g L <sup>-1</sup> )	168,01	-	-
Sólidos voláteis – SV (%)	98,03	80,88	65,95
Lignina (%)	21,65	26,91	23,87



**Figura 1.** Produção acumulada de biogás das configurações analisadas.



**Figura 2.** Análises cromatográficas das configurações analisadas.

## BIOGÁSFERT - SISTEMA PARA ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE DEJETO E BIOGÁS

Silva, J. L. G.<sup>\*1</sup>; Ferreira, A. C.<sup>2</sup>; Mito, J. Y. de L.<sup>3</sup>; Kerkhoff, S.<sup>4</sup>; Mendes, I. de S.<sup>5</sup>; Vendrame, M. G.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Analista Ambiental na Fundação Parque Tecnológico Itaipu, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, jefferson.silva@pti.org.br

<sup>2</sup>Analista de Sistemas na Fundação Parque Tecnológico Itaipu, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, ana.ferreira@pti.org.br

<sup>3</sup>Analista de Projetos na Fundação Parque Tecnológico Itaipu, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, jessica.mito@pti.org.br

<sup>4</sup>Engenheira Ambiental, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, sabrina\_kerkhoff@msn.com

<sup>5</sup>Engenheiro Ambiental, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, isaque.souzamendes@hotmail.com

<sup>6</sup>Engenheiro Eletricista na Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, vendrame@itaipu.gov.br

**RESUMO:** O Sistema BiogásFert é uma ferramenta desenvolvida a partir da Rede Biogás-Fert, fruto de parceria entre a Embrapa e a Itaipu Binacional. Trata-se de um sistema composto por formulários de registro de dados, mapa interativo e funcionalidade de consultas descritivas e espaciais possibilitando o acesso ao potencial de produção dejetos e biogás sobre o território nacional, a partir de plantel de bovinos e suínos. A base de dados que alimenta o sistema é composta por dados públicos, os quais foram obtidos de distintas fontes, como IBGE, levantamentos censitários estaduais, Embrapa Suínos e Aves, MAPA, entre outros. A metodologia para estimativa de produção de dejetos e biogás foi definida em atividade paralela, durante o “Desenvolvimento de Metodologia para Quantificação de Dejeito Animal e Biogás a partir de Plantéis de Suínos e Bovinos no Brasil”, o qual culminou em um manual de cálculo, também fruto da Rede. O Sistema foi construído a partir do uso de tecnologias livres, sem a necessidade de compra de licenças, tais como o GeoServer, Apache Tomcat e Java. Da mesma forma, toda a manipulação dos dados que alimentam o banco de dados do sistema foi realizada com uso de softwares SIG livres, como o QGIS, o PostgreSQL e a extensão PostGIS. O resultado foi a construção de um Sistema que, além de compilar dados pré-existentes, permite a adição de novos pontos de produção animal, estimando a produção de dejeito e biogás, além de possibilitar o crescimento e atualização da base de dados a partir dos próprios usuários.

**Palavras-chave:** energia renovável, foss4gis, geoprocessamento.

### BIOGASFERT – MANURE AND BIOGAS ESTIMATION SYSTEM

**ABSTRACT:** The BiogasFert System is a tool developed from BiogasFert Network, a partnership between Embrapa and Itaipu Binacional. It is a system composed of data registration forms, interactive map and descriptive and spatial queries functionality, allowing access to the potential of biogas and manure production from cattle and pigs. The database that feeds the system is composed of public data, which was obtained from different sources, such as IBGE, state census surveys, Embrapa, MAPA, among others. The methodology for manure and biogas estimation was defined in parallel with the "Development of Methodology for Animal Manure and Biogas Quantification from Pigs and Cattle in Brazil", which culminated in a calculation manual, also a result from the Network. The system was built using free technologies, without the need to purchase licenses, such as GeoServer, Apache Tomcat and Java. Similarly, all data manipulation of data that feed the system database was performed using free GIS software, such as QGIS, PostgreSQL and the PostGIS extension. The result was the construction of a System that, in addition to compiling pre-existing data, allows the addition of new animal production points, estimating the production of manure and biogas, in addition to enabling the growth and updating of the database from users.

**Keywords:** renewable energy, foss4gis, Geoprocessing.



## INTRODUÇÃO

Na época da colonização ao sul do continente americano, introduziu-se a bovinocultura, incentivada pela corte real na metade do século XVI, inserindo nas regiões do Brasil a pecuária com subprodutos de carne, leite e couro (SILVA et al, 2012). O setor pecuário brasileiro encontra-se com 209 milhões de cabeças de bovinos, o maior rebanho comercial do mundo, e em 2013 as atividades de corte geraram um valor superior a R\$ 50 bilhões, proporcionando em torno de 7,5 milhões de empregos (ABIEC, 2014).

Outra importante atividade no setor agropecuário brasileiro, a suinocultura, sofreu intensas alterações tecnológicas nas últimas décadas, tendo como principal objetivo a redução de custos e o aumento da produtividade. O Brasil se destaca como o quarto maior produtor/exportador de carne suína no mundo, sendo responsável por 10%, em 2011, da exportação deste produto em nível global (SEBRAE, 2014). Contudo, a atividade vem causando grandes prejuízos ambientais, devido à poluição de recursos naturais, como água e solo (KUNZ et al., 2005). Delgado et al. (2013) afirmam que a produção agropecuária no Brasil transformou-se em escala industrial e de forma desordenada. O aumento do número de animais existentes criou, nas propriedades rurais, intensa concentração de dejetos, nutrientes e gases, causando sérios impactos ao ambiente.

Nesse contexto, algumas alternativas são viáveis buscando transformar os dejetos animais em uma fonte de energia, através do processo de biodigestão anaeróbia. Tal processo caracteriza-se como a chave para um sistema de produção mais sustentável, devido à redução do uso de energias convencionais, fertilizantes comerciais, além de fornecer um método altamente eficiente para reciclagem de recursos e fechamento do ciclo de produção. Afinal, a crescente busca por novas fontes alternativas para produção de energia e reciclagem de resíduos aponta para a utilização dos dejetos animais como opção economicamente viável dada a relevância da atividade pecuária no Brasil (ABBASI et al., 2012).

Buscando dispor de uma ferramenta capaz de simular essa produção de dejetos e biogás, a partir do plantel de suínos e bovinos sobre o território, foi desenvolvido o Sistema BiogásFert, uma plataforma que possui um acervo de dados previamente definido, além da possibilidade de agrupar novos dados referente a localização e produção animal, a partir da colaboração dos usuários.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a construção do Sistema foi necessária uma série de atividades, as quais podem ser agrupadas em três etapas principais:

1. Estruturação de um banco de dados com a produção de suínos e bovinos sobre o território nacional: neste ponto foi realizado o agrupamento de dados, em nível municipal, de distintas fontes, as quais foram tratadas com uso de softwares SIG livres (Figura 1), permitindo a obtenção de informações georreferenciadas;

2. Desenvolvimento de um Manual de Cálculo para a estimativa de produção de dejetos e biogás, a partir dos dados definidos na etapa anterior: neste ponto foram realizadas revisões bibliográficas, além da definição de parâmetros para cálculo junto a Embrapa Suínos e Aves, possibilitando obter equações para a estimativa de produção de dejetos e biogás a partir dos dados consolidados na etapa 1;

3. Programação e desenvolvimento da plataforma (Figura 2), seguido da disponibilização dos dados via servidor online (Figura 3): por fim, com a estruturação do Sistema, os dados gerados nas etapas anteriores foram publicados, permitindo a consulta sobre o território nacional.

Cada uma das etapas anteriores foi executada paralelamente às demais, possibilitando atender às necessidades de cada uma de forma complementar.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado foi uma ferramenta que visa auxiliar ao usuário identificar e visualizar sobre o território uma estimativa do potencial de produção de energia a partir de biomassa animal.

## CONCLUSÃO

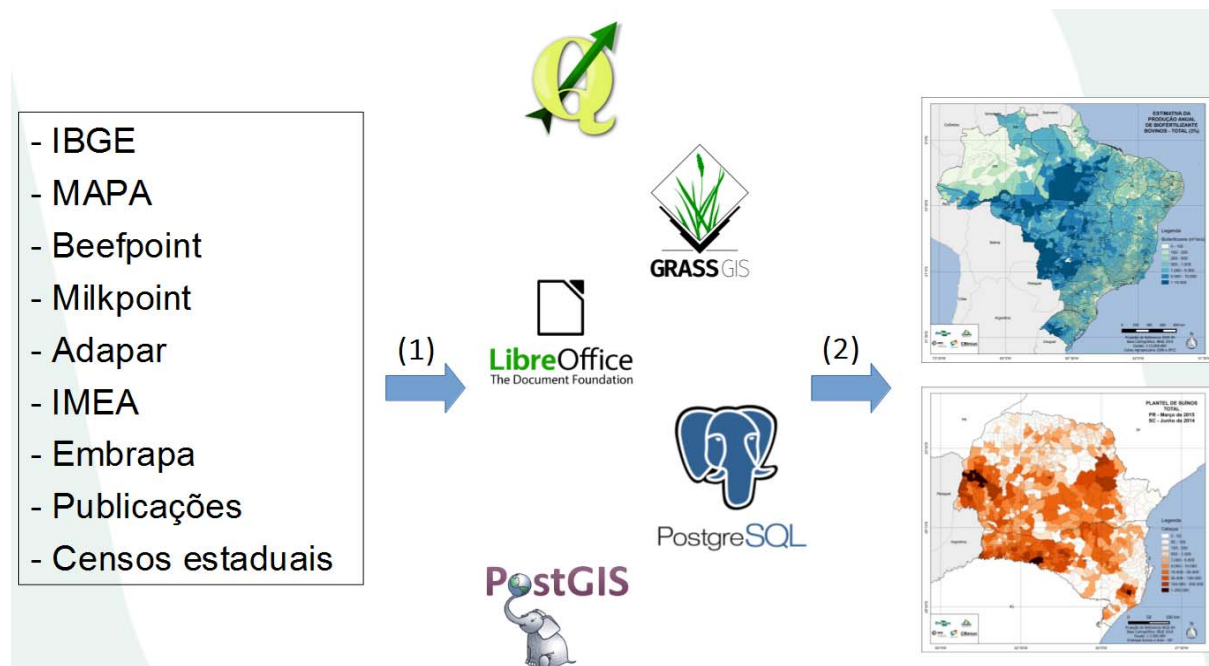
O Sistema BiogásFert pode ser uma importante ferramenta para auxiliar em tomadas de decisão, visando identificar regiões para a geração de energia distribuída a partir da biodigestão anaeróbia, uma fonte renovável. Além disso, por possibilitar o cadastro de propriedades produtoras de suínos e bovinos, trata-se de uma ferramenta com um grande potencial para agrupamento de dados.

## AGRADECIMENTOS

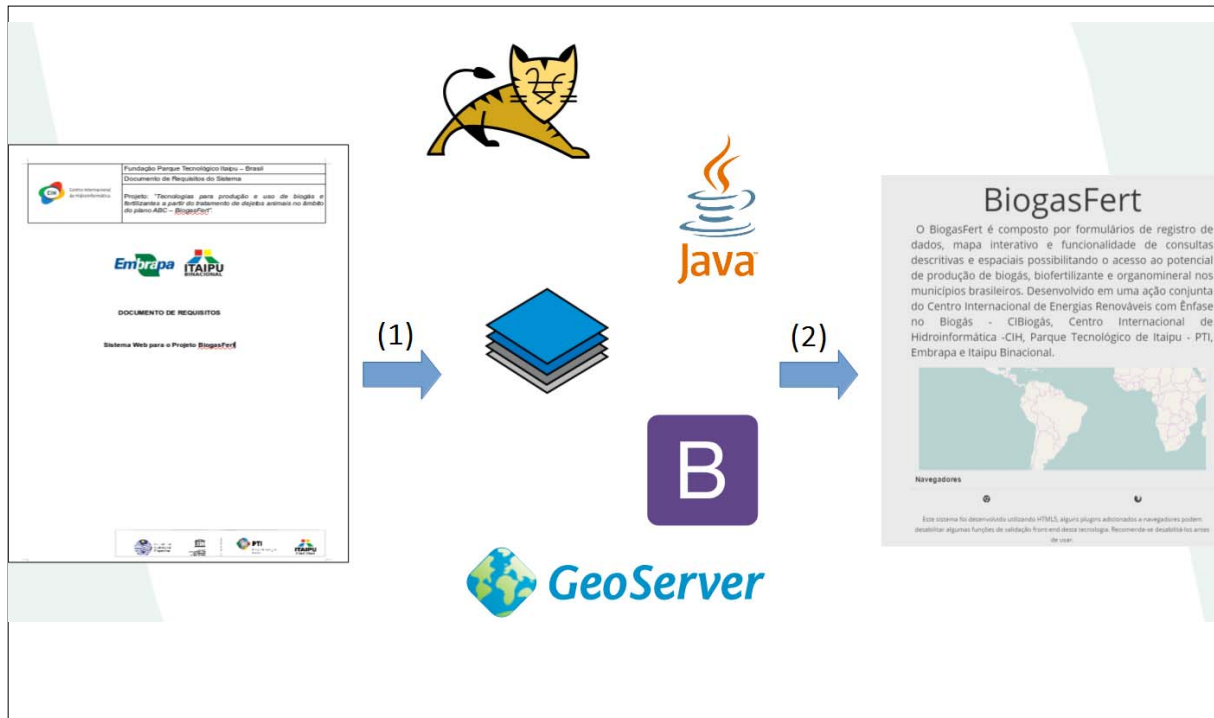
A Rede BiogásFert por meio da parceria entre ITAIPU Binacional e Embrapa, a Fundação Parque Tecnológico Itaipu por meio do Centro Internacional de Hidroinformática (CIH) e ao Centro Internacional de Energias Renováveis – com ênfase no Biogás (CIBiogás-ER) pelo apoio no presente estudo.

## REFERÊNCIAS

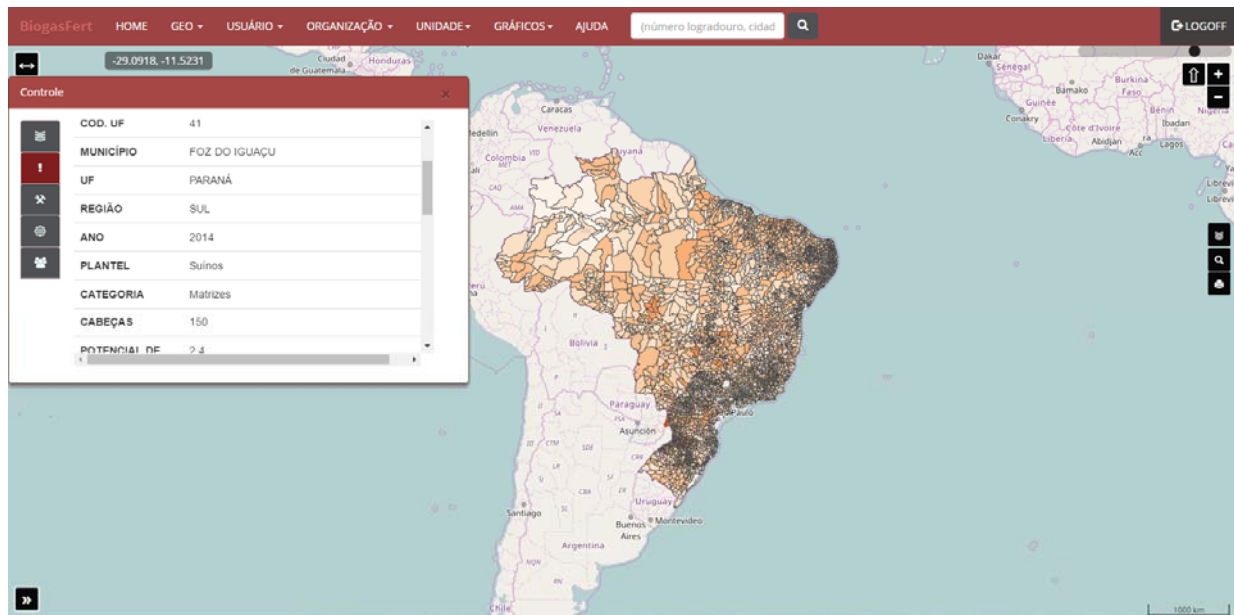
- ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M; ABBASI, S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 16, n. 5, p. 3228-3242, 2012
- Associação Brasileira das Indústrias Exportadora de Carne (ABIEC). Estatísticas de exportação de carne. São Paulo: ABIEC, 2013.
- DELGADO, F.; DA SILVA COUTINHO, M.A.; SANGLADE, L.F. Desenvolvimento de um sistema de reciclagem de gases e nutrientes aplicado a bovinocultura de corte sustentável. 2013.
- KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; OLIVEIRA, P.A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília, v. 22, n. 3, p.651-665, set. 2005.
- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). Como montar uma suinocultura. 2014.
- SILVA, M.C. DA; BOAVENTURA, V.M.; FIORAVANTI, M.C.S. História do povoamento bovino no Brasil central. *Revista UFG*, nº 13, Dezembro 2012.



**Figura 1.** Os dados referentes a plantel suíno e bovino, sobre o território nacional, foram agrupados de distintas fontes. Em seguida (1) foram manipulados com uso de softwares SIG livres para a geração (2) de mapas para serem disponibilizados no Sistema BiogásFert.



**Figura 2.** Desenvolvimento e estrutura do Sistema Biogásfert. A princípio foi definido um documento de requisitos, abordando todas as funcionalidades da ferramenta. Em seguida (1) iniciou-se o processo de programação, com uso de tecnologias livres, para a obtenção (2) da plataforma em sua versão final.



**Figura 3.** Interface de geoprocessamento do Sistema BiogásFert.

## ESTUDO DA COMPARAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO EM LABORATÓRIO E EM CAMPO POR MEIO DA BIOMASSA DA MISTURA DE DEJETOS DE AVES DE POSTURA E BOVINOS DE CORTE

Silva, Y. L. F. O.<sup>\*1</sup>; Patuzzo, G. S.<sup>3</sup>; Somer, J. G.<sup>1</sup>; Lins, L. P.<sup>1</sup>; Marteres, T. J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Analistas do Laboratório do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás-ER), Foz do Iguaçu, PR - Brasil

<sup>2</sup>Assistente técnico do Laboratório do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás-ER), Foz do Iguaçu, PR - Brasil

<sup>3</sup>Engenheiro Mecânico do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás-ER), Foz do Iguaçu, PR - Brasil  
labiogas@cibiogas.org.br

**RESUMO:** A produção de biogás em laboratório tem o intuito de avaliar o potencial que uma biomassa possui de produzir biogás, para que todas as medidas necessárias de manejo e operação do biodigestor visem o aumento da produção. Este trabalho foi desenvolvido para avaliar e comparar a caracterização do biogás em laboratório, por meio do ensaio de potencial metanogênico bioquímico (PMB), e o biogás produzido em campo, em uma propriedade que tem como biomassa a mistura de dejetos de aves de postura (84.000 animais) e bovinocultura de corte (500 animais). As amostragens foram realizadas nos meses de julho de 2016 (amostra A) e agosto de 2016 (amostra B) e enviadas ao laboratório. Tanto as medições do biogás em laboratório quanto no campo foram realizadas com um analisador portátil de gases. Nos ensaios laboratoriais, a amostra A apresentou 74% de CH<sub>4</sub> e 26% de CO<sub>2</sub>, já a amostra B 73% de CH<sub>4</sub> e 27% de CO<sub>2</sub>. Nas leituras realizadas em campo, a amostra A apresentou 70% de CH<sub>4</sub> e 30% de CO<sub>2</sub> e a amostra B 64% de CH<sub>4</sub> e 36% de CO<sub>2</sub>. A divergência na amostra B quanto aos valores de leituras em laboratório e em campo pode ter ocorrido pelo fato de o biogás ser composto por outros gases além do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, podendo, neste mês, ter havido uma maior quantidade de outros gases, diminuindo a parcela de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** amostragem, gases, monitoramento.

### STUDY OF THE COMPARISON OF BIOGAS PRODUCED IN LABORATORY AND FIELD BY BIOMASS MIX FROM POULTRY MANURE AND CUTTING BOVINE

**ABSTRACT:** The biogas production in the laboratory is intended to evaluate the potential of a biomass to produce biogas, so that all necessary measures of management and operation of the biodigestor aim at increasing production. This work was developed to evaluate and compare the characterization of biogas in the laboratory, by means of the biochemical methanogenic potential test (PMB), and the biogas produced in the field, in a biomass-based mixture of poultry manure (84.000 animals) and bovine cattle (500 animals). Samples were collect in July 2016 (sample A) and August 2016 (sample B) and sent to the laboratory. Both field and laboratory biogas measurements were performed with a portable gas analyzer. In laboratory tests, sample A presented 74% of CH<sub>4</sub> and 26% of CO<sub>2</sub>, while sample B 73% of CH<sub>4</sub> and 27% of CO<sub>2</sub>. In the field readings, sample A presented 70% CH<sub>4</sub> and 30% CO<sub>2</sub> and sample B 64% CH<sub>4</sub> and 36% CO<sub>2</sub>. The divergence in sample B as regards the values of laboratory and field readings may have been because biogas is composed of gases other than CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, and this month there may have been a greater amount of other gases, and smaller of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** sampling, gases, monitoring.

### INTRODUÇÃO

O Paraná encontra-se em um cenário em que praticamente todo o espaço disponível na zona rural é aproveitado para produção agropecuária, e segue avançando o agronegócio com a expansão industrial (CASTANHO, 2014). A intensificação do setor produtivo agrope-

cuário com perspectiva do processo de globalização ocorre também na avicultura de postura e na produção de bovinos de corte. Segundo SEAB, 2016, o rebanho bovino ocupa a 10ª posição no ranking nacional, quando comparado a outros rebanhos, contudo a EMATER, 2016, prevê expectativas de aumento na produção para os próximos 10 anos.

Com essa crescente expansão, cresce também a geração de resíduos provenientes desse desenvolvimento, que devem ser tratados antes da disposição nos corpos hídricos ou aplicação no campo. Para isso, a Resolução SEMA 31 de 24 de agosto de 1998, no artigo 100 apresenta como opção para esse tratamento a utilização de biodigestores.

Nos biodigestores ocorre a fermentação anaeróbica da matéria orgânica, onde diferentes tipos de micro-organismos trabalham para estabilizar o sistema, de maneira a promover a transformação de compostos orgânicos complexos em biogás (BUENO, 2010).

Os principais componentes do biogás são o gás metano ( $\text{CH}_4$ ), entre 60% e 80%, e o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). Quanto maior o teor de metano, mais puro é o biogás. O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), também formado no processo de fermentação, é responsável pelo forte odor e pode ocasionar corrosão nos componentes do sistema, por esta razão precisa ser removido. A proporção dos gases na mistura se modifica de acordo com o manejo aplicado e também de acordo com a biomassa que entra no sistema. Considerando que a escolha de um biodigestor adequado é um dos principais fatores para um desenvolvimento e processo apropriados, é necessário que haja coerência entre as características da biomassa e o biodigestor utilizado (EMBRAPA, 2016).

Dentre as inúmeras aplicações para o uso do biogás, pode-se citar a utilização como fonte de energia para aquecimento e movimentação mecânica nas instalações rurais, com redução nos custos da propriedade e evitando o descarte impróprio de resíduos. Cada 1  $\text{m}^3$  de biogás equivale a 0,66 L de diesel ou 0,7 L de gasolina, possuindo um poder calorífico entre 5.000 a 7.000  $\text{kcal m}^{-3}$  de gás (EMBRAPA, 2016).

O objetivo deste trabalho é comparar os dados das leituras de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  obtidos em campo e em laboratório a partir de uma propriedade que possui uma biomassa composta por dejetos de aves de postura e bovinocultura de corte.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios para determinar a caracterização do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  foram realizados no laboratório do CIBiogás, com amostras de uma propriedade que possui sistema de tratamento por digestão anaeróbica e é alimentado com biomassa de aves de postura e bovinocultura de corte, localizada no município de Santa Helena na região oeste do Paraná.

As coletas foram realizadas em dois momentos, julho de 2016 (amostra A) e agosto de 2016 (amostra B), nas caixas de passagem onde o efluente líquido e os dejetos sólidos já estão homogeneizados e extrusados. O biodigestor é do modelo lagoa coberta e recebe diariamente 100  $\text{m}^3 \text{dia}^{-1}$  de efluente líquido.

A caracterização físico-química (sólidos totais - SV, fixos - SF e voláteis - SV) foi realizada conforme a metodologia APHA (2012), com alterações. Nessa metodologia as amostras são secas em estufa à temperatura de 104 °C, até massa constante. A amostra seca é levada ao forno mufla, a 550 °C, para incineração do material orgânico. A fração que resta após a queima é denominada sólidos fixos. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para realização do ensaio de potencial metanogênico bioquímico específico (PMB) é necessário o uso de inóculo, que é um lodo rico em micro-organismos. O inóculo utilizado foi preparado no laboratório, a partir da mistura de porções iguais (v/v) de efluentes de suínos e bovinos, acondicionado em reator de material inoxidável, com agitação constante e temperatura controlada na faixa de (37,0 ± 2,0) °C. O inóculo recebeu alimentação diária balanceada, na proporção de 0,5 g de SV para cada litro de inóculo.

No ensaio de PMB, realizado conforme as normas técnicas VDI 4630 (2006) e DIN 38414 (1985), as amostras e o inóculo foram medidos e incubados em frascos digestores de vidro (250 ml), acoplados a tubos graduados de 500 ml, denominados eudiômetros, com divisões de escala de 1 ml. A massa das amostras foi calculada e medida com base nos SV, na proporção de 1:3 (massa: inóculo). O padrão positivo utilizado foi a celulose microcristalina Sigma-Aldrich® e o padrão negativo o inóculo puro. O teste de fermentação foi realizado em triplicata, no regime de batelada e com temperatura controlada na faixa de (37,0 ± 2,0) °C.

No laboratório, as amostras foram incubadas em períodos diferentes, a amostra A 24 dias e a amostra B 29 dias. O volume de biogás gerado durante este período foi mensurado na escala graduada dos eudiômetros e foi normalizado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Tanto no laboratório quanto no campo, as medições dos gases foram realizadas utilizando o analisador portátil de gases da marca Dräger® modelo X-am 7000. Os resultados mensurados no laboratório foram expressos em litros normalizados por kg de sólidos voláteis ( $L_N \text{ kg}_{sv}^{-1}$ ) e convertidos em porcentagem.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados obtidos em laboratório, as amostras A e B apresentaram valores diferentes quanto a produção total de biogás, conforme Tabela 1. Contudo, os valores de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  de ambas as amostras apresentaram desvio padrão de 0,005 e 0,014, respectivamente, demonstrando que os valores foram muito próximos. De acordo com a norma que rege o ensaio de PMB, o valor máximo de produção de  $\text{CH}_4$  a partir do valor de biogás é de 72%, desta maneira, tanto a amostra A quanto a amostra B ultrapassaram esse valor. Nishimura (2009) complementa ainda que a composição do biogás varia de acordo com o substrato utilizado, características do biodigestor, condições climáticas, entre outros, e que o  $\text{CH}_4$  presente nessa composição deva estar entre 50% e 80%.

No campo, as leituras foram realizadas nos mesmos meses, com horários e em dias distintos, todavia os valores apresentados na Tabela 1 são referentes à média das medições realizadas, com desvio padrão de 3,47 tanto para  $\text{CH}_4$  quanto para  $\text{CO}_2$  entre as médias.

Os valores do laboratório e do campo corroboram quanto à amostra A, apresentando um desvio padrão de 1,7. Por seguinte, a amostra B evidenciou desvio padrão de 4,65. Essa divergência na amostra B, quanto aos valores de leituras no laboratório e no campo, pode ter ocorrido pelo fato de o biogás ser composto por outros gases além do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , podendo, neste mês, ter havido uma maior quantidade desses gases, diminuindo a parcela de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

### CONCLUSÃO

Conclui-se que não houve diferença significativa entre os valores da composição do biogás medidos no laboratório e no campo, para o teor de metano, na amostra A. Na amostra B, houve uma diferença de aproximadamente 14% a mais no teor de metano medido no laboratório em relação ao campo. Isso pode ter ocorrido em razão de alterações no manejo dos efluentes gerados na propriedade.

### REFERÊNCIAS

- APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Ed. 22. Washington: APHA, 2012.
- BUENO, R. F. **Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino**. HOLOS Environment, v.10, n. 1, p. 111. 2010.
- CASTANHO, I. **Nova onda agroindustrial**. 2014. Disponível em: <http://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/especiais/nova-onda-agroindustrial-5c8ipwiep0o9cwlfnommcnc7>. Acesso em: 20 de dezembro de 2016.
- EMATER. Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural. **Modernização da pecuária de corte paranaense**. Disponível em: <http://www.emater.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=63>. Acesso em: 29 de dezembro de 2016.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Biogás**. 2016. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn102wx5eo0sawqe3qf9d0sy.html>. Acesso em: 29 de dezembro de 2016.
- NISHIMURA, R. **Análise de Balanço Energético de Sistema de Produção de Biogás em Granja de Suínos: Implementação de Aplicativo Computacional** – Dissertação (Engenharia Elétrica) Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2009. Disponível em: <http://repositorio.cbc.ufms.br:8080/jspui/bitstream/123456789/655/1/Rafael%20Nishimura.pdf>. Acesso em: 19 de janeiro de 2017.

SEAB. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. **Números da pecuária paranaense, ano 2016.** Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/nppr.pdf>. Acesso em 29 de dezembro de 2016.

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Resolução SEMA nº 031 de 24 de agosto de 1988.** Disponível em:

[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/RESOLUC\\_OES/Resolucao\\_SEMA\\_31\\_1998.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUC_OES/Resolucao_SEMA_31_1998.pdf). Acesso em: 20 de dezembro de 2016.

VDI. Verein Deutscher Ingenieure. **Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests.** p. 96. 2006.

**Tabela 1.** Valores de metano e gás carbônico no biogás analisado em laboratório e em campo.

Amostra	Laboratório				Campo		
	Biogás (L <sub>N</sub> kg SV <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (L <sub>N</sub> kg SV <sup>-1</sup> )	% de CH <sub>4</sub> no biogás	% de CO <sub>2</sub> no biogás	Biogás (%)	% de CH <sub>4</sub> no biogás	% de CO <sub>2</sub> no biogás
A	575,4	424,5	74	26	99,3	71	29
B	353,0	257,0	73	27	99,3	64	36

## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS NOS EFLUENTES SUINÍCOLAS DO MUNICÍPIO DE ENTRE RIOS DO OESTE-PR

Somer, J. G.<sup>1</sup>; Gerke, L. V.<sup>2</sup>; Silva, Y. L. O.<sup>1</sup>; Lins, L. P.<sup>1</sup>; Marteres, T. J.<sup>1</sup>; Lúcio, L. T.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Analistas de Laboratório no Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás – CIBiogás- ER, PR – Brasil

<sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo no Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás – CIBiogás- ER, PR – Brasil

<sup>3</sup>Engenheiro Ambiental no Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás – CIBiogás- ER, PR – Brasil  
labiogas@cibiogas.org

**RESUMO:** Na região oeste do Paraná estão instaladas várias propriedades rurais que têm como principal atividade a produção de proteína animal, dentre elas, as de suinocultura. Vários estudos já revelaram o potencial poluidor dos efluentes suinícolas, quando não tratados de maneira adequada. As informações deste trabalho são referentes ao município de Entre Rios do Oeste-PR, que conta com uma população de pouco mais de quatro mil habitantes e potencial poluidor, a partir dos efluentes suinícolas, semelhante a um município de um milhão de habitantes. Para mitigar esse problema está em andamento um projeto para o tratamento, via digestão anaeróbia, dos efluentes animais. Objetiva-se suprir a demanda de energia elétrica do município, a partir do biogás gerado. Foram realizados ensaios laboratoriais nos efluentes de 13 propriedades suinícolas. Os ensaios foram realizados no laboratório do Centro Internacional de Energias Renováveis. Os resultados dos ensaios físico-químicos (ST e SV) foram inferiores aos europeus utilizados como referência. Porém, isso não afetou o potencial de produção de biogás, que foi  $532 L_N kg_{SV}^{-1}$ , bastante semelhante ao da referência ( $551 L_N kg_{SV}^{-1}$ ). Os ensaios realizados compõem a etapa de levantamento de informações dos sistemas produtivos existentes no local e caracterização das amostras, que atualmente são enviadas para esterqueiras. Serão realizadas etapas de capacitação aos produtores rurais e nova rodada de ensaios, para que seja possível medir a evolução no manejo dos efluentes, a redução no consumo de água e também atingir ao objetivo de suprir a demanda de energia elétrica do município.

**Palavras-chave:** geração de energia elétrica, tratamento de efluentes.

## EVALUATION OF BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL IN SWINE EFFLUENT OF ENTRE RIOS DO OESTE-PR

**ABSTRACT:** In the western Paraná, several rural properties are installed, whose main activity is the production of animal protein, among them the rearing of pigs. Many studies have already revealed the potential for pollution of swine effluents when they are not properly treated. This work refers to the municipality of Entre Rios do Oeste-PR, with a population of slightly more than four thousand inhabitants and polluting potential coming from the swine effluent, similar to a municipality of one million inhabitants. To mitigate this problem a project is under way for the treatment of animal effluents through anaerobic digestion. The objective is to supply the city's electricity demand from the generated biogas. Laboratory tests were carried out on effluents from 13 pig farms. The tests were carried out in the laboratory of the International Renewable Energy Center. The results of physical-chemical tests (ST and SV) were lower than those obtained in Europe. However, this did not affect the biogas production potential, which was  $532 L_N.kg_{SV}^{-1}$ , very similar to that of the reference ( $551 L_N.kg_{SV}^{-1}$ ). The tests performed compose the data collection period of the existing production systems and the characterization of the samples, which are currently sent to manure tanks. Measures will be taken to train rural producers and a new round of trials to be able to measure evolution in effluent management, reduce water consumption and also meet the goal of supplying the city's electricity demand.

**Keywords:** generation of electric energy, treatment of effluents.



## INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por proteína animal, associada ao fortalecimento econômico pela industrialização da produção agropecuária tem alavancado o setor no país. No mercado mundial, o Brasil representa o quarto maior produtor e exportador de carne suína, com uma produção de 3.370 toneladas (em equivalente carcaça) no ano de 2013 (ABPA, 2014). Esse aumento na produção de alimentos tem exigido mais da agropecuária, que por sua vez, tem ampliado a participação nos impactos provocados ao meio ambiente (AMORIM *et al.*, 2004).

Essa é a realidade de vários municípios da região oeste do Paraná, dentre eles, Entre Rios do Oeste. No levantamento do IBGE (2015) foram contabilizados pouco mais de 200.000 suínos naquele município.

Em um comparativo feito por Perdomo (1998), a produção diária dos efluentes de um suíno equivale à produção de esgoto de cinco pessoas. Ao considerar que o município de Entre Rios do Oeste tem 4.357 habitantes (IBGE, 2015) e o número de suínos apresentado, estima-se apenas na atividade suinícola o potencial poluidor equivalente ao de uma cidade com um milhão de habitantes.

Observada essa problemática, iniciou-se por meio da Chamada 14 da ANEEL, um projeto que opta pelo tratamento dos resíduos e efluentes orgânicos, produzidos por parte destes animais, para produção de biogás. Tal biogás será utilizado para geração de energia elétrica por uma minicentral termelétrica. Essa energia servirá para atender a demanda municipal e poderá ser utilizada, pela concessionária de energia elétrica, para compensar possíveis faltas de energia nos horários de sobrecarga e de ponta.

Para iniciar o projeto, foram selecionadas 21 propriedades suinícolas, que trabalham com os sistemas produtivos de unidade produtora de leitões (UPL) e terminação. Parte do levantamento inicial foi a coleta de amostras em 13 propriedades que representam o sistema produtivo da região, para estimativa do potencial de produção de biogás e metano (PMB), por meio de ensaios laboratoriais realizados de acordo com as normas técnicas VDI 4630 (2006) e DIN 38414 (1985).

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens e ensaios foram realizados em duas etapas: primeira em outubro e a segunda em novembro/2016. Os pontos de coleta foram as entradas das esterqueiras, para onde os efluentes são enviados atualmente. As informações mais relevantes sobre o sistema produtivo, número e peso médio dos animais foram registradas no mesmo dia da coleta de amostras.

A caracterização físico-química (sólidos totais - SV, fixos - SF e voláteis - SV) foi realizada conforme a metodologia APHA (2012), com alterações. Nessa metodologia as amostras são secas em estufa à temperatura de 104 °C, até massa constante. A amostra seca é levada ao forno mufla, a 550 °C, para incineração do material orgânico. A fração que resta após a queima é denominada sólidos fixos. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para realização do ensaio de PMB é necessário o uso de inóculo, que é um lodo rico em micro-organismos. O inóculo utilizado foi preparado no Laboratório de Biogás, a partir da mistura de porções iguais (v/v) de efluentes de suínos e bovinos, acondicionado em reator de material inoxidável, com agitação constante e temperatura controlada na faixa de (37,0 ±2,0) °C. O inóculo recebeu alimentação diária balanceada, na proporção de 0,5g de SV para cada litro de inóculo.

No ensaio de PMB, realizado conforme as normas técnicas VDI 4630 (2006) e DIN 38414 (1985), amostras e o inóculo foram medidos e incubados em frascos digestores de vidro (250 ml), acoplados a tubos graduados de 500 ml, denominados eudiômetros, com divisões de escala de 1 ml. A massa das amostras foi calculada e medida com base nos SV, na proporção de 1:3 (massa: inóculo). O padrão positivo utilizado foi a celulose microcristalina Sigma-Aldrich® e o padrão negativo o inóculo puro. O teste de fermentação foi realizado em triplicata, no regime de batelada e com temperatura controlada na faixa de (37,0 ±2,0) °C.

O volume de biogás gerado durante o período de fermentação foi mensurado na escala graduada dos eudiômetros e foi normalizado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Para medir a composição do biogás utilizou-se o analisador portátil de

gases marca Dräger®, modelo X-am 7000. Os resultados foram expressos em litros normalizados por kg de sólidos voláteis ( $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ ).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme apresentado na Tabela 1, os ST variaram de (4,7 a 25,4)  $\text{g kg}^{-1}$ . Isso pode estar relacionado ao manejo adotado em cada propriedade, como por exemplo, o volume de água utilizado na limpeza das baias. Os valores de SV medidos são mais homogêneos, com variações entre (537,7 e 730,3)  $\text{g kg}^{-1}$ . Dados do *Online European Feedstock* (2017) apontam para valores médios de ST de 57  $\text{g kg}^{-1}$  e SV 723  $\text{g kg}^{-1}$ , ou seja, o maior valor de ST medido é inferior ao valor médio da referência. Isso está relacionado ao elevado volume de água normalmente utilizado nos sistemas produtivos brasileiros. De acordo com MAPA (2016), existem dois agravantes ao excesso de uso de recursos hídricos na suinocultura: a redução na produção de biogás e consequente maior custo no tratamento dos efluentes.

Já para os resultados de PMB, os valores obtidos em laboratório variaram de (355 a 904)  $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ , com valor médio de 532  $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ . Quando comparados aos dados da *Online European Feedstock* (2017), observa-se que, embora haja muita diferença entre as características físico-químicas das amostras, o potencial de produção de biogás é bastante semelhante (551  $L_N \text{ kg}_{SV}^{-1}$ ).

Diesel *et al.*, (2002) cita que um suíno produz em média 7,5 litros de efluente por dia. Ao considerar o número aproximado de suínos existentes no município de Entre Rios do Oeste, estima-se um volume diário de 1.500  $\text{m}^3$  de efluentes.

### CONCLUSÃO

A produção de biogás estimada, com base nos valores médios obtidos em laboratório, é de aproximadamente 7.000  $\text{m}^3$  por dia. Deve-se considerar que o projeto está em fase inicial de implantação, ou seja, os biodigestores não estão instalados e os produtores não receberam qualquer tipo de capacitação sobre o adequado manejo dos efluentes.

Com o andamento do projeto e após a etapa de treinamentos sobre biodigestão e tratamento de dejetos, espera-se que os produtores rurais tornem-se mais sensíveis à contribuição que eles podem dar à região onde vivem e ao meio ambiente, caso tratem de forma adequada os efluentes gerados.

Novas rodadas de ensaios laboratoriais serão realizadas após a etapa de treinamentos e antes da instalação dos biodigestores, de forma que os números utilizados nos projetos de dimensionamento sejam condizentes com a realidade das propriedades rurais. Também está previsto no projeto um período de monitoramento após a instalação dos biodigestores.

Estima-se que até meados de 2019, quando concluído o projeto, a energia elétrica gerada a partir do tratamento dos efluentes de animais seja suficiente para atender a demanda energética do município de Entre Rios do Oeste.

### REFERÊNCIAS

- APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed. 22. Washington: APHA, 2012.
- AMORIM, A. C.; LUCAS JR, J.; RESENDE, K.T. Biodigestão anaeróbia de dejetos de caprinos obtidos nas diferentes estações do ano, Engenharia Agrícola, Jaboticabal, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/eagri/v24n1/v24n01a03.pdf>. Acesso em 15/01/2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. Produção Mundial de Carne Suína. ABPA. 2014. Disponível em: [http://abpa-br.com.br/files/RelatorioAnual\\_UBABEF\\_2015\\_DIGITAL.pdf](http://abpa-br.com.br/files/RelatorioAnual_UBABEF_2015_DIGITAL.pdf). Acesso em 16/01/2017.
- DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C.C. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. 2002. Disponível em: <https://docsagencia.cnptia.embrapa.br/suino/bipers/bipers14.pdf>. Acesso em 15/01/2017.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. PAS – Produção da Pecuária Municipal, 2015. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2015/default\\_xls\\_perfil.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2015/default_xls_perfil.shtm). Acesso em 17/01/2017.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Suinocultura de baixa emissão de carbono. 2016. Disponível em: <http://www.iicabr.iica.org.br/wp-content/uploads/2016/01/Suinocultura-de-baixa-emiss%C3%A3o-de-carbono-cartilha-MAPA-IICA-Brasil.pdf>. Acesso em 20/01/2017.

ONLINE EUROPEAN FEEDSTOCK ATLAS. 2012. Disponível em: <http://daten.ktbl.de/euagrobiogasbasis/substratemischung.do?selectedSubstrate=Pig+slurry&selectedAction=substrateGruppe>. Acesso em 19/01/2017.

PERDOMO, C.C. Sugestões para o manejo, tratamento e utilização de dejetos suínos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 1998. Instrução técnica para o suinocultor, 12. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/preventiva/itsu012.pdf>. Acesso em 17/01/2017.

VDI. Verein Deutscher Ingenieure. Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests. p. 96. 2006.

**Tabela 1.** Identificação das amostras e resultados obtidos nos ensaios laboratoriais.

Amostra	Sistema produtivo	ST (g kg <sup>-1</sup> )	SV (g kg <sup>-1</sup> )	Biogás L <sub>N</sub> kg sv <sup>-1</sup>
629	Terminação	25,4	730,3	399
631	Terminação	9,2	537,7	781
632	Terminação	13,6	657,3	536
633	Terminação	13,7	617,0	430
636	UPL	8,3	570,5	904
637	Terminação	23,9	654,2	431
638	Terminação	4,7	629,9	710
653	Terminação	17,8	594,1	638
654	Terminação	20,6	668,6	365
657	Terminação	13,5	718,1	507
658	Terminação	11,1	642,6	721
659	UPL	11,5	727,0	355
662	UPL	14,0	650,1	486

## QUANTIFICAÇÃO E QUALIDADE DE BIOGÁS PROVENIENTE DE CODIGESTÃO DE MACRÓFITAS, VÍSCERAS DE TILÁPIA E DEJETO SUÍNO

Gebai, M. H.<sup>1</sup>; Rubio, F.<sup>2</sup>; Engler, M.<sup>3</sup>; Soethe, G. C.<sup>2</sup>; Dhein, F. F.<sup>4</sup>; Fonseca, C.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Ambiental, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, marwa\_gebai@hotmail.com

<sup>2</sup>Docente do Instituto Federal do Paraná, Foz do Iguaçu, PR – Brasil, fernanda.rubio@ifpr.edu.br

<sup>3</sup>Docente do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, PR - Brasil

<sup>4</sup>Acadêmica de Engenharia Agrônoma do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, PR - Brasil

<sup>5</sup>Técnico de Laboratório do Instituto Federal do Paraná, Foz do Iguaçu, PR – Brasil

**RESUMO:** O elevado crescimento dos setores produtivos brasileiros consequentemente aumentou a geração de resíduos sólidos orgânicos, que muitas vezes são descartados de maneira inadequada. Dentre os sistemas de tratamento de resíduos orgânicos, a biodigestão com o dejetos suíno é um dos mais utilizados. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a quantificação e a qualidade de biogás por meio do processo de codigestão anaeróbia com dejetos suíno, vísceras de tilápia (*Oreochromis niloticus*) e macrófitas (*Typha domingensis*) na busca por uma destinação mais adequada a esses resíduos. Os biodigestores foram abastecidos em cinco tratamentos, sendo denominados: T1 - 100% de dejetos suíno, T2 – 100% de vísceras, T3 – 75% de dejetos suíno e 25% de vísceras, T4 – 75% de dejetos suíno e 25% de macrófita e por fim, T5 – 33% de cada resíduo; todos os tratamentos foram diluídos com 1500 mL de água e 5 g de inóculo, com 4 repetições, totalizando 20 parcelas. A temperatura e a produção de gás foram monitorados diariamente durante 70 dias, assim como a pressão e a análise da qualidade do gás foram analisados uma vez por semana. Dentre os padrões avaliados da qualidade do gás, destacaram-se: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>. A produção de biogás atingiu seu ápice e os resultados esperados foram alcançados na codigestão, obtendo gás de ótima qualidade. Desta forma, verifica-se que o processo de codigestão com dejetos suíno, vísceras de peixe e macrófitas é uma alternativa sustentável para o gerenciamento e a produção de metano para esses tipos de resíduos.

**Palavras-chave:** biodigestor, biomassa, gás metano.

## QUANTIFICATION AND QUALITY OF THE BIOGÁS FROM CO-DIGESTION OF MACROPHYTES, TILÁPIA GUTS AND SWINE MANURE

**ABSTRACT:** The high growth of the Brazilian productive sectors has consequently increased the generation of organic solid waste, which is often discarded inadequately. Among the systems of treatment of organic residues, the biodigestion with swine waste is one of the most used. The present work has the objective of evaluating the quantification and the quality of biogas by means of the process of anaerobic codigestion with swine waste, viscera of tilapia (*Oreochromis niloticus*) and macrophytes (*Typha domingensis*) in the search for a destination more appropriate to them. The biodigesters were fed in five treatments, being: T1 - 100% of swine waste, T2 - 100% of viscera, T3 - 75% of swine waste and 25% of viscera, T4 - 75% of swine waste and 25% of macrophyte and ultimately T5 - 33% of each residue; All treatments were diluted with 1500 L of water and 5 g of inoculum, with 4 replicates totaling 20 plots. Temperature and gas production were monitored daily for 70 days, as well as pressure and gas quality analysis were monitored once a week. Among the analyzed patterns of gas quality, the following stand out: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>. The production of biogas reached its peak and the expected results were reached in the codigestion, obtaining a gas of excellent quality. In this way, it is verified that the process of codigestion with swine waste, fish viscera and macrophytes is a sustainable alternative for the management and the production of methane for these types of residues.

**Keywords:** biodigester, biomass, methane gas.

## INTRODUÇÃO

Para Campos (2015) a preocupação com o meio ambiente e as consequências das ações humanas no planeta Terra são temas cada vez mais constantes em diversos meios de comunicação. Desta forma, a população tem buscado gradativamente por energias renováveis.

A grande quantidade de biomassa, composta por resíduos de dejetos de animais e processos industriais, podem ser utilizados para produção de energia elétrica por meio do biogás, produzidos pelos biodigestores anaeróbios, o que evita sérios problemas ambientais, devido à destinação inadequada (BAUNGRATZ et al., 2013).

Dentre os sistemas de biodigestão anaeróbia, o uso de dejetos suíno é um dos mais utilizados. Em vista disso, a importância no aproveitamento dos resíduos orgânicos gerados na suinocultura tem aumentado na produção energética do biogás (SANTOS e JUNIOR, 2013).

Mas a ascensão de diversos setores produtivos no Brasil, também tem sido fonte de elevada geração de resíduos sólidos orgânicos, onde são descartados de maneira inadequada, como é o caso da piscicultura (VIDOTTI e LOPES, 2016), que além dos resíduos de peixes, a intensa proliferação de macrófitas, também é preocupante, pois seu crescimento excessivo pode provocar danos aos usos múltiplos de alguns ambientes (THOMAZ, 2002). Dessa forma, estes resíduos devem ser manejados de forma adequada para se evitar a problemática ambiente (VIDOTTI e LOPES, 2016).

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a quantificação e qualidade de biogás produzido pelo processo de codigestão anaeróbia com dejetos suíno, vísceras de tilápia (*Oreochromis niloticus*) e macrófitas (*Typha domingensis*), na busca por uma destinação adequada desses resíduos sólidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no município de Foz do Iguaçu, situado na região oeste do estado do Paraná, entre as coordenadas 25°32'49"S latitude e 54°35'18"W longitude.

Os biodigestores foram constituídos em uma câmara cilíndrica em polietileno com volume de 1000 L, onde foram inseridos 600 L de água, a qual teve a temperatura controlada por meio de um termômetro. Foram inseridos dois resistores, para controlar a temperatura da água, que eram ligados apenas quando a temperatura abaixava. Dentro desta câmara, foram acrescentados, parcialmente submersos, 20 biodigestores montados segundo o modelo citado por Soethe (2014).

Este trabalho foi elaborado com dejetos suíno, vísceras de tilápia, *Oreochromis niloticus*, e a planta macrófita, *Typha domingensis*. As vísceras de tilápia foram coletadas na Central de Abastecimento do Paraná S/A (Ceasa), as macrófitas, colhidas no Instituto Federal do Paraná (IFPR) e o dejetos suíno foi coletado em criador particular. Os resíduos coletados foram enviados no mesmo dia para o laboratório do IFPR, onde somente as vísceras e macrófitas foram submetidas à trituração em liquidificador e armazenadas em uma geladeira por 24 horas. Em seguida, efetuaram-se as seguintes análises: sólidos totais, sólidos fixos, voláteis e a umidade.

A metodologia utilizada para as análises de sólidos totais, fixos e voláteis foi o método gravimétrico descrito pela American Public Health Association (APHA, 2005).

Os biodigestores foram divididos em cinco tratamentos onde cada tratamento tinha quatro repetições. Para o processo de codigestão, a quantidade inserida em cada tratamento foi por meio dos resultados obtidos dos sólidos totais (ST). Segundo a metodologia de Fernandes (2011), o conteúdo de sólidos totais deve estar entre 6% a 9%.

O tratamento 1 (T1), consistiu em 100% de dejetos suínos, onde foram inseridos 21,77 g de matéria orgânica. No tratamento 2 (T2), foram inseridos 100% de vísceras, onde foram inseridos 10,98 g de matéria orgânica. Em seguida, o tratamento 3 (T3), foi formado por 75% de dejetos suínos, (16,33 g) e 25% de vísceras (2,74 g). Já o tratamento 4 (T4), consistiu em 75% suíno e com 25% de aguapé, com 16,33 g e 25,98 g de matéria orgânica, respectivamente. E por fim, no tratamento 5 (T5), foi o único tratamento com os três tipos de material orgânico, onde foram inseridos 33% de cada, com 34,30 g de macrófita, 7,18 g de dejetos suíno e 3,62 g de vísceras. Em todos os tratamentos foram inseridos um total de 1500 mL de líquido para 6% de sólidos.

O monitoramento dos biodigestores foi feito diariamente durante todo o período de tratamento. Todos os dias a temperatura da água era medida através de um termômetro, e com uma régua de 60 cm eram medidos os deslocamentos dos tubos, para avaliar a produção de gás. Porém, a medição da qualidade de gás e pressão eram feitas uma vez por semana, com o equipamento portátil Drager X-am 7000, representando os valores de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>, e o manômetro, respectivamente. A interpretação dos resultados da produção de metano foi feita por meio de análise estatística, realizada pelo software ASSISTAT, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as medições dos componentes do biogás, foram feitas seis análises durante seis semanas, como observados na Tabela 1.

A produção de metano obteve um crescimento constante durante todo o processo de codigestão. A Figura 1 a seguir, verifica-se o total de gás produzido e o o ápice da produção para cada tratamento, nota-se também que a maior produção foi no tratamento T3, após as seis semanas de análises de produção do biogás obteve-se até 60% de gás metano.

A análise de variância descrita na Tabela 2 observa-se que os tratamentos T1, T3, T4 e T5 não diferiram estatisticamente, assim como o tratamento T1 e T4 também não diferiram de T2, o qual obteve o pior desempenho na produção de metano.

O T2, que contém 100% de vísceras, atingiu a média mínima de gás metano para produção de biogás apenas 60 dias após o abastecimento dos biodigestores, alcançando uma produção de 40%, valor abaixo da média de Soethe (2014), que atingiu 86,76% de produção de biogás. Souza (2010) obteve um rendimento de 78,05% de metano.

Tefera (2010) e Souza (2010) declaram que há necessidade da codigestão envolver dois ou mais substratos em tratamentos de resíduos que contém alto teor de sangue, como as vísceras.

## CONCLUSÃO

Observou-se que apesar das vísceras de tilápia (*Oreochromis niloticus*) terem alto teor de óleo e gordura, que interferem no processo de codigestão, demonstraram capacidade para produzir biogás, devido ao fato deste resíduo obter nutrientes necessários para este tipo de tratamento, no entanto, retardam o processo de geração de biogás. Portanto, a codigestão com as vísceras é um processo muito satisfatório, assim como com as macrófitas.

Porém, a produção de biogás na codigestão, com vísceras e dejetos suínos, vísceras e macrófitas alcançaram os maiores resultados de geração de metano, evidenciando a importância a inserção de dois resíduos no processo de digestão anaeróbica.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C.D. Produção de biogás com dejetos suíno e silagem de milho. 2012. 77 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, 2012.
- APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition (2012).
- BAUNGRATZ, K.L. et al. Produção de biogás a partir de biomassa residual. 2013. Universidade Federal do Paraná, v.2, n.3, p. 30-39, 2013.
- CAMPOS, D.M.G.D. Recursos naturais: renováveis *versus* não renováveis, resiliência e a uso sustentável. 2015. 3 p. Escola Internacional de Negócios, 2015.
- SANTOS, D.E.L.B; JUNIOR, G.D.N. Produção de biogás a partir de dejetos de origem animal. 2013. São Paulo, v. 4, n. 2, p. 80-90, 2013.
- SOETHE, G.C. Aproveitamento da massa visceral da Tilápia (*Oreochromis niloticus*) para produção de biogás. 2014. 73 p. Dissertação – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2014.
- SOUZA, M. A. Eficiência do processo de ultrafiltração seguido de biodigestão anaeróbica no tratamento de efluente de frigorífico de tilápia. CAUNESP, Jaboticabal- SP, 2010. 76f.

TEFERA, T.T., Potential for biogas production from slaughter houses residues in Bolivia (production of biogas at psychrophilic temperature). Master of Science Thesis. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden, July, 2010.

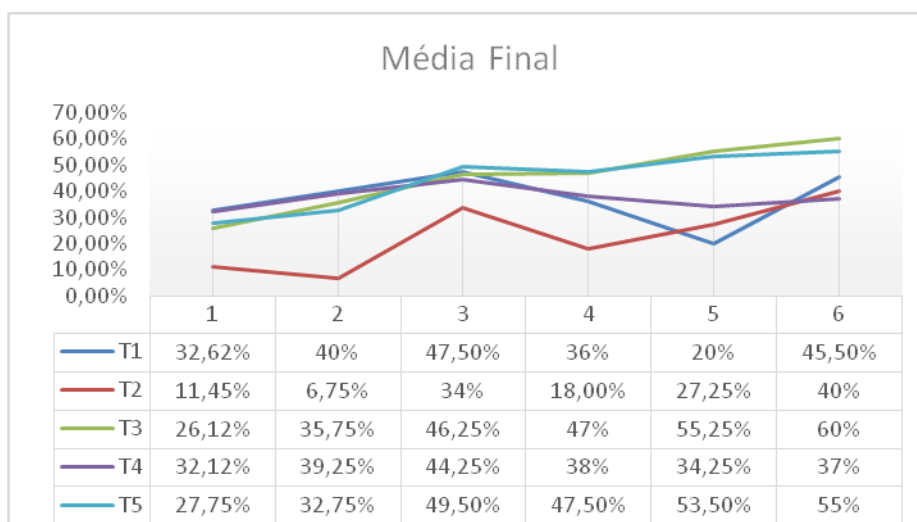
THOMAZ, S.M. Fatores ecológicos associados à colonização e ao desenvolvimento de macrófitas aquáticas e desafios de manejo. 2002. Viçosa, Minas Gerais, v. 20, n. 1, p. 21-33, 2002.

VIDOTTI, R.M.; LOPES, I.G. Resíduos orgânicos gerados na piscicultura. São Paulo. Pesquisa & Tecnologia, vol. 13, n. 2, Julho – Dezembro, 2016.

**Tabela 1.** Média final das concentrações de gases CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, produzidas no biogás

Tratamentos	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
T1	6,75 %	0,95 %	0,75 PPM	5,45PPM
T2	5,95 %	0,65 %	15,80 PPM	50,3PPM
T3	9,00 %	0,55 %	25,80 PPM	92,5PPM
T4	7,00 %	0,95 %	6,62 PPM	30,04PPM
T5	8,80 %	0,65 %	1,62 PPM	13,4PPM

\*T1: 100% dejetos suínos; T2: 100% vísceras; T3: 75% dejetos suínos + 25% vísceras; T4: 75% dejetos suínos + 25% aguapé; T5: 33% dejetos suínos + 33% vísceras + 33% aguapé.



\*T1: 100% dejetos suínos; T2: 100% vísceras; T3: 75% dejetos suínos + 25% vísceras; T4: 75% dejetos suínos + 25% aguapé; T5: 33% dejetos suínos + 33% vísceras + 33% aguapé.

**Figura 1.** Quantificação de metano produzido no processo de biodigestão

**Tabela 2.** Análise estatística realizada pelo software ASSISTAT.

Tratamento	Metano (%)
T <sub>1</sub>	36,93 AB
T <sub>2</sub>	22,82 B
T <sub>3</sub>	45,06 A
T <sub>4</sub>	37,47 AB
T <sub>5</sub>	44,33 A
F	4.20**
DMS	18,12
CV (%)	28,61

\*T1: 100% dejetos suínos; T2: 100% vísceras; T3: 75% dejetos suínos + 25% vísceras; T4: 75% dejetos suínos + 25% aguapé; T5: 33% dejetos suínos + 33% vísceras + 33% aguapé.

## POTENCIAL DA PRODUÇÃO DE METANO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA A PARTIR DO TESTE DE ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA

Meira, G. R. N.\*<sup>1</sup>; Landgraf, A. C. M.<sup>1</sup>; Silva, L. E. F. da<sup>1</sup>; Arantes, E. J.<sup>2</sup>; Castro, T. M. de<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico(a) de Engenharia Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR - Brasil  
gabrielameira@alunos.utfpr.edu.br; analandgraf@gmail.com; lucas.2013@alunos.utfpr.edu.br

<sup>2</sup>Docente do Curso de Engenharia Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR - Brasil  
eudesarantes@utfpr.edu.br; thiagocastro@utfpr.edu.br

**RESUMO:** O efluente gerado na atividade de suinocultura pode ser altamente contaminantes ao ambiente se não manejados adequadamente. O tratamento por digestão anaeróbia é uma alternativa que ganha-se destaque juntamente com a necessidade atual de geração de energia, pois este processo transforma matéria orgânica em biogás que tem como principal componente o gás metano responsável pelo poder combustível do biogás. Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo determinar o potencial de metano da água residuária de suinocultura em três diferentes proporções de substrato a partir de testes de AME e a relação entre o volume de metano e a demanda química de oxigênio (DQO). Para isto, foi caracterizado o lodo suíno, água residuária de suinocultura e as amostras utilizadas em cada reatores a partir da séries de sólidos e DQO. Para a determinação da produção de metano foi utilizado o método volumétrico do teste de AME. A maior média de produção foi obtida pelo ensaio contendo 0,05 L de solução de lodo, 0,2 L de água residuária e 0,15 L de água destilada, resultando em um AME de 0,07 KgDQOCH<sub>4</sub> KgSTV<sup>-1</sup>. No entanto, quando relacionada a remoção de DQO a maior valor foi de 0,0987 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> KgDQOremov<sup>-1</sup> que é menor que o valor teórico.

**Palavras-chave:** água residuária de suinocultura, atividade metanogênica, digestão anaeróbia

## POTENCIAL FOR METHANE PRODUCTION OF SWINE WASTEWATER FROM SPECIFIC METHANOGENIC ACTIVITY TEST

**ABSTRACT:** The effluent generated in the swine activity can be highly contaminating the environment if not handled properly. The treatment by anaerobic digestion is an alternative that stands out together with the current need of energy generation, because this process transforms organic matter into biogas, which has as main component the methane gas responsible for the biogas fuel power. In this context, the objective of this work is to determine the methane potential of swine wastewater in three different substrate proportions from AME tests and the relationship between methane volume and chemical oxygen demand (COD). It was characterized the swine sludge, swine wastewater and the samples used in each reactor from the series of solids and COD. The volumetric method of the AME test was used to determine the methane production. Obtained by the assay containing 0,05 L of slurry solution, 0,2 L of wastewater and 0,15 L of distilled water, resulting in an AME of 0.07 KgDQOCH<sub>4</sub> KgSTV<sup>-1</sup>. However, when related to the removal of COD the highest value was 0,0987 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> KgDQOremov<sup>-1</sup> which is less than the theoretical value.

**Keywords:** swine wastewater, methanogenic activity, anaerobic digestion

### INTRODUÇÃO

A atividade suinícola é de grande importância para a economia do país e atualmente a produção se destaca no cenário mundial. Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2015), em 2014 o Brasil produziu 3.642 milhões de toneladas de suínos ocupando o quarto lugar no Ranking Mundial e foram exportadas 555 mil toneladas.

No entanto, a atividade pode gerar grandes impactos ambientais devido à grande quantidade de dejetos produzidos, que se não manejados adequadamente contamina solo, água e atmosfera, por conterem altas concentrações de nitrogênio e fósforo, além de produzirem gases de efeito estufa (AMORIM et al; 2012).



Uma alternativa para esta problemática é o uso do processos biológicos para o tratamento. Dentre as tecnologias disponíveis Alvez et al. (2005), destaca a digestão anaeróbia devido à grande carga orgânica dos dejetos, favorecendo a ação de bactérias deste tipo de processo. Além disso, também possui outras vantagens como a produção e a utilização de biogás para geração de energia na propriedade.

O biogás é um conjunto de gases resultante do processo de digestão anaeróbia, formado principalmente por metano e dióxido de carbono. Em pequenas quantidades apresenta também hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases. Todavia para a geração de energia o componente mais importante é o metano, parte combustível do biogás que influencia diretamente no teor calorífico do biogás (FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE, 2010).

Através de teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) é possível quantificar a conversão de substratos solúveis em metano e gás carbônico, de forma a colaborar e para a avaliação de monitoramento de processo anaeróbio (CHERNICHARO 1997).

Portanto, este trabalho tem como objetivo determinar o potencial de metano da água de suinocultura em três diferentes proporções de substrato a partir do testes de Atividade Metanogênica Específica e da relação entre o volume de metano e demanda química de oxigênio (DQO).

## MATERIAL E MÉTODOS

**Caracterização do lodo e água residuária:** O lodo anaeróbio e a água residuária foram obtidos em uma granja de suínos no município de Mamborê (PR). A água residuária foi coletada sem qualquer tipo de tratamento, enquanto o lodo coletado em lagoa de acumulação. Em seguida realizou-se análises de Demanda Química de Oxigênio, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos conforme a metodologia de Eaton et al. (2005). Os mesmo parâmetros e métodos foram utilizados para cada amostra usadas no processo de digestão anaeróbia para melhor análise de remoção de matéria orgânica e avaliação da AME.

**Teste de atividade metanogênica específica:** A determinação da AME foi pelo método volumétrico utilizado por Alves et al. (2005), no qual o volume de metano produzido e medido diariamente através do deslocamento de hidróxido de sódio.

Foram necessário frascos de vidro para a reação do processo anaeróbio que foram incubados em Banho Maria em uma temperatura de 30°C. Estes conectados a eudiômetros de vidro contendo hidróxido de sódio com concentração de 5% ligados aos frascos de deposito, local onde armazenou-se o hidróxido de sódio deslocado

O volume de hidróxido de sódio deslocado foram monitorados duas vezes ao dia por 8 dias, com exceção de sábados e domingos, assim como fatores que influenciam no volume dentro dos frascos (temperatura e pressão atmosférica).

O teste foi feito em duplicada com quatro diferentes proporções de lodo e água residuária (Tabela 1), portanto, realizou-se o teste para oito reatores. Também foi preciso diluir 0,015 L de lodo em 0,5 L de água destilada.

Com o auxílio do Software Microsoft Excel analisou-se os dados. Calculou-se o volume gerado e converteu-o para o padrão CNTP para então determinar a AME obtida em  $DQO_{CH_4}$  gSTV<sup>-1</sup> pelas equações 1 e 2.

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \quad (\text{Equação 1})$$

$$K(t) = \frac{PK}{R(273+T)} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $V_{CH_4}$  é o volume de metano produzido, T é a temperatura operacional, K(t) fator de correção de temperatura, P é a pressão atmosférica, K é o equivalente de um mol de metano em DQO e R é constante de gases.

Também se calculou a remoção de DQO para análise da relação entre o volume e substrato, premindo comparar o potencial de geração de metano das três diferentes proporções de lado com o referencial teórico apresentado pela literatura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da caracterização do lodo suíno observou-se grande quantidade de sólidos totais, não sendo possível determinar os sólidos suspensos. Obteve-se  $159,40 \text{ Kg m}^{-3}$  de sólidos totais,  $55,80 \text{ Kg m}^{-3}$  de sólidos totais fixos e  $103,60 \text{ Kg m}^{-3}$  de sólidos totais voláteis e elevada DQO, de  $317,8 \text{ Kg m}^{-3}$ . Enquanto a água residuária apresentou características semelhantes a de autores como de Fernandes e de Oliveira (2006).

Após o tratamento por digestão anaeróbia foi realizado análises físico-química das amostras de cada reator (Tabela 2) e estimado STV e DQO inicial para realização da avaliação do potencial de geração de metano.

A produção de metano resultante do processo é apresentado na Figura 1, onde é observado o volume de metano ao longo do tempo. Os reatores 1 e 2 não estão representado, pois estes foram utilizados como controle e os mesmos não ocorreu geração de metano.

A média de produção nos diferentes ensaios foram 0,077 L, 0,895 L e 0,581 L respectivamente para os ensaio 2, 3 e 4. Ou seja, a maior média de produção de metano foi resultante do ensaio 3 composto por 0,1 L de solução de lodo, 0,2 L de água residuária e 0,1 L de água destilada contendo uma relação de alimento microorganismo de 1. Segundo Monteggia (1997), a disponibilidade de alimento influencia diretamente da atividade metanogênica de forma que se houver uma elevada quantidade ocorre o decréscimo da atividade e se houver baixa quantidade acontece um menor crescimento de microorganismos. Ou seja, é necessário um equilíbrio entre a disponibilidade de alimento e substrato.

No entanto, os valores obtidos no presente estudo são baixos comparando-os com o valor teórico de  $0,35 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ KgDQOremov}^{-1}$  apresentando por Veronez (2001), correspondente a produção na CNTP a partir da equação estequiométrica de digestão anaeróbio, os valores obtidos foram baixos. A maior relação entre volume de metano e DQO foi de  $0,0987 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ KgDQOremov}^{-1}$  referente ao reator 7 e o menor relação foi de  $0,0069 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ KgDQOremov}^{-1}$  referente ao reator 3. Portanto, a maior perda foi de 98% e a menor de 72% de metano.

A perda pode ser justificada pela dificuldade de vedação dos frascos e formação de bolhas de ar dentro das mangueiras, além disso, Veronez (2001) indica que também pode haver fração de metano dissolvido no efluente.

Em relação a AME, as médias obtidas por reatores foram 0,04; 0,07; 0,09; 0,05; 0,1 e 0,01  $\text{KgDQOCH}_4 \text{ KgSTV}^{-1}$  para os reatores 3, 4, 5, 6, 7 e 8 respectivamente. Contudo não houve estabilidade da AME nos reatores 4, 5, 6 e 7 e os reatores 1 e 2 utilizados como controle não constatou-se produção de gás metano.

## CONCLUSÃO

O maior potencial de metano obtido foi resultante do ensaio 3 onde continha 0,05 L de solução de lodo, 0,2 L de água residuária e 0,15 L de água destilada. No entanto em relação ao valor teórico os resultados obtidos foram baixos. Contudo o trabalho permitiu a quantificação da geração de gás metano pela degradabilidade da matéria orgânica que contribui para estudos que visam utilizar o efluente de suinocultura como fonte de energia.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, B. DE N; MOHEDANO, R. DE. A; FISHMANN, F; DA SILVA, M. L. B. Prevenção e produção de impactos ambientais com vista à sustentabilidade na suinocultura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28, 2012. Belo Horizonte. Anais eletrônicos... Belo Horizonte, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/258212025\\_PREVENCAO\\_E\\_REDUCAO\\_DE\\_IMPACTOS\\_AMBIENTAIS\\_COM\\_VISTA\\_A\\_SUSTENTABILIDADE\\_NA\\_SUINOCULTURA](https://www.researchgate.net/publication/258212025_PREVENCAO_E_REDUCAO_DE_IMPACTOS_AMBIENTAIS_COM_VISTA_A_SUSTENTABILIDADE_NA_SUINOCULTURA). Acesso em 03/01/2017.
- ALVES, R. G. C. DE M; BELLI FILHO, P; PHILIPPI, L. S; HENN, A; MONTEIRO, L. W. DA S. Prevenção e produção de impactos ambientais com vista à sustentabilidade na suinocultura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005. Campo Grande. Anais eletrônicos... Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-037.pdf>. Acesso em: 13 de ago. 2016.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios. UFMG, Belo Horizonte, ed. 1, 1997, p. 245, v. 3.

EATON, A. D; CLESCERI, L. S; RICE, E. W; GREENBERG, A. B. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005. p.1368.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Estatísticas: desempenho de produção. Central de Inteligência de aves e suínos, 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>. Acesso em 07 de janeiro de 2017.

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. Guia Prático de Biogás: geração e utilização. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow, ed. 5, 2010.

FERNANDES, G. F. R; DE OLIVEIRA, R. A. Desempenho de processo anaeróbico em dois estágios/ reator compartimentado seguido de reator UASB para tratamento de águas residuárias de suinocultura. ENGENHARIA AGRÍCOLA, v. 26, n. 1, p. 243-256, Jaboticabal, 2006.

MONTEGGIA, L. O. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro 'Atividade metanogênica específica'. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

VERANEZ, F. A. Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental), UFES, 2001.

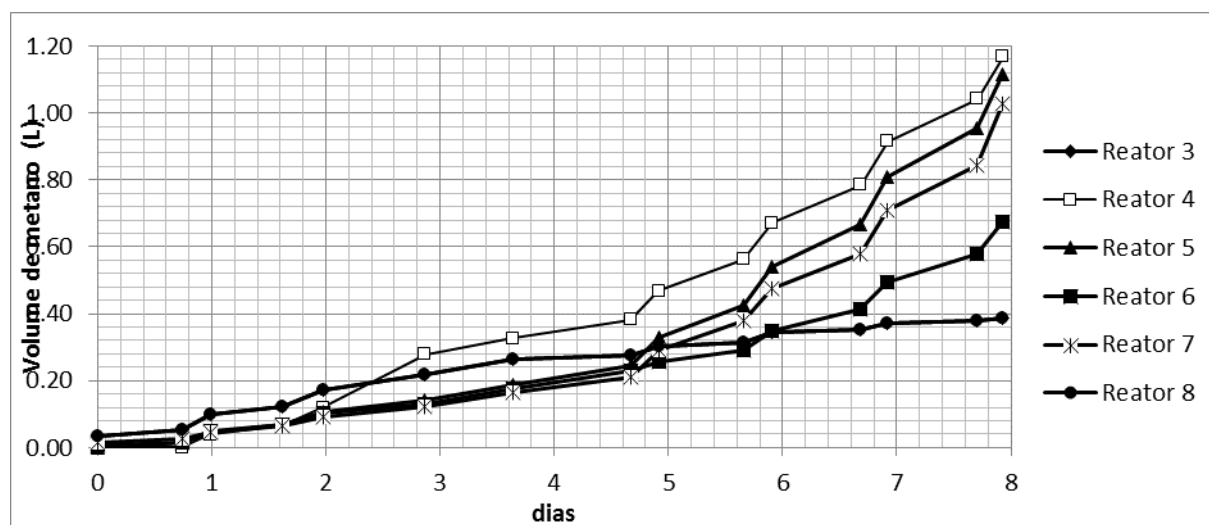
**Tabela 1.** Composição dos frascos incubados.

Ensaio	Reatores	Alimento/microorganismo	Itens de preparo das amostras
1	1 e 2	0,15	0,1 L de solução de lodo e 0,3 L de água destilada
2	3 e 4	1,6	0,2 L de solução de lodo e 0,2 L de água residuária
3	5 e 6	1,0	0,1 L de solução de lodo, 0,2 L de água residuária e 0,1 ml de água destilada
4	7 e 8	0,6	0,05 L de solução de lodo, 0,2 L de água residuária e 0,15 L de água destilada

**Tabela 2.** Caracterização físico-química de cada amostra.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
ST (Kg m <sup>-3</sup> )	1,03	1,88	8,78	7,12	6,45	6,42	4,53	5,90
STF (Kg m <sup>-3</sup> )	0,65	1,17	4,89	2,98	4,24	3,57	2,93	2,66
STV (Kg m <sup>-3</sup> )	0,39	0,71	3,89	4,14	2,21	2,85	1,51	3,24
SST (Kg m <sup>-3</sup> )	0,39	0,27	0,52	0,31	0,30	0,35	0,54	0,20
SSF (Kg m <sup>-3</sup> )	0,23	0,06	0,34	0,17	0,21	0,22	0,24	0,09
SSV (Kg m <sup>-3</sup> )	0,07	0,20	0,18	0,14	0,09	0,13	0,30	0,11
DQO bruto final (Kg m <sup>-3</sup> )	4,85	4,35	2,41	19,83	16,73	15,86	19,01	19,42
DQO filtrado final (Kg m <sup>-3</sup> )	0,92	0,78	2,45	1,87	2,95	3,14	4,28	4,37

ST – Sólidos Totais; STF – Sólidos Totais Fixos; STV – Sólidos Totais Voláteis; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSF – Sólidos Suspensos Fixos; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; DQO – Demanda Química de Oxigênio



**Figura 1.** Volume em ml de metano ao longo de oito dias.

## EFEITO DA CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE DEJETOS DE SUÍNOS EM REATOR UASB

Lins, M. A.<sup>1</sup>; Steinmetz, R. L. R.<sup>2</sup>; Pereira Neto, S.<sup>1</sup>; Dias, J. R.<sup>3</sup>; Gaspareto, T. C.<sup>3</sup>; Kunz, A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestrando em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR – Brasil, marbiocomb@gmail.com

<sup>2</sup>Analista, Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil

<sup>3</sup>Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária – UnC, Concórdia, SC - Brasil

<sup>4</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Docente UNIOESTE (PGEAGRI)

**RESUMO:** A evolução da suinocultura no Brasil foi acompanhada pelo aumento na geração de resíduos que possuem elevado poder poluidor. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da progressão de carga orgânica volumétrica (COV) sobre a produção de biogás a partir de dejetos de suínos em reator UASB. O reator utilizado no experimento possui 6,6 L de volume útil e foi alimentado de forma contínua a 37 °C. A maior produtividade de biogás foi de  $1,9 \text{ m}^3_{\text{N biogás}} \text{ m}^3_{\text{reator}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , no momento em que o reator estava sendo operado com COV de  $2,9 \text{ g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1}_{\text{reator}} \text{ d}^{-1}$  e TRH de 36 horas, enquanto que os menores resultados para teor de metano, produtividade e rendimento de biogás foram quando o reator estava com COV de  $8,4 \text{ g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1}_{\text{reator}} \text{ d}^{-1}$  e TRH de 24 horas. Os resultados demonstraram o comportamento das variáveis que afetam a produção de biogás permitindo compreender e prever situações semelhantes em escala real.

**Palavras-chave:** resíduos, bioenergia, biomassa.

## EFFECT OF ORGANIC LOADING RATE ON THE BIOGAS YIELD SWINE MANURE IN UASB REACTOR

**ABSTRACT:** The evolution of swine farming in Brazil was accompanied by an increase in the generation of residues that have chemical and biological characteristics of high pollutant power, such as swine manure. The aim of this work was to study the effect of organic loading rate (OLR) on the biogas yield in UASB reactor treating swine wastewater. The reactor used in the experiment had 6.6 L of useful volume and was operated continuously at 37 °C. The highest productivity of biogas was  $1.9 \text{ m}^3_{\text{N biogas}} \text{ m}^3_{\text{reactor}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , when time the reactor was being operated at OLR of  $2.9 \text{ g}_{\text{VS add}} \text{ L}^{-1}_{\text{reactor}} \text{ d}^{-1}$  and HRT of 36 hours. The lowest value for methane content, productivity and biogas yield were obtained the reactor was operated at OLR of  $8.4 \text{ g}_{\text{VS add}} \text{ L}^{-1}_{\text{reactor}} \text{ d}^{-1}$  and 24 hours HRT. The results demonstrated the behavior of the variables that affect the biogas production allowing understand and predict similar situations at full scale.

**Keywords:** waste, bioenergy, biomass

### INTRODUÇÃO

A suinocultura brasileira evoluiu de um modo de subsistência para uma escala de produção agroindustrial, tornando o Brasil um dos quatro maiores produtores e exportadores de carne suína, fomentando a economia em toda a cadeia suinícola (ABCS, 2014; Kunz et al., 2009).

Contudo, este avanço foi acompanhado pelo inevitável aumento na geração de resíduos, tal como, o dejetos de suíno. Efluente com características químicas e biológicas de elevado poder poluidor, mas, ao mesmo tempo um formidável substrato para à produção de biogás.

O uso de reatores anaeróbios com finalidades energéticas, foi a melhor opção avaliada por Cherubini et al., (2014), para mitigação dos impactos ambientais derivados da suinocultura no Sul do Brasil, considerando a redução de carga orgânica do efluente e produção de energia.

A produção de biogás, é afetada pela carga orgânica volumétrica (COV), pH, temperatura, relação carbono e nitrogênio, tempo de retenção hidráulica (TRH) e tempo de retenção de sólidos (TRS) (Mao et al., 2015). A importância da COV encontra-se no fato de

que, cada configuração de reator tolera diferentes condições operacionais, assim, uma COV inadequada pode levar à subutilização ou sobrecarga no reator, refletindo negativamente sobre a produção de biogás.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da progressão de COV sobre a produção de biogás, a partir de dejetos de suínos em reator UASB, do inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, fornecendo informações para possível aplicação do processo em escala real para fins do aproveitamento energético deste biocombustível no próprio setor produtivo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O reator UASB de 6,6 L utilizado no experimento, foi confeccionado com tubos concêntricos de acrílico e estava acoplado a um banho termostático da marca Julabo, modelo M8, programado para manter a temperatura de operação em  $37 \pm 1$  °C. O reator foi alimentado com dejetos de suínos de forma contínua por meio de uma bomba peristáltica da marca Milan, modelo BP662. O dejetos foi coletado na Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC, após separação sólido-líquido (Kunz et al., 2009). Para os ensaios de progressão de COV, o experimento foi dividido em duas fases. Na primeira o dejetos foi diluído com água para obtenção da concentração de sólidos voláteis (SV) desejada. A estratégia para controle da COV foi mediante redução progressiva da diluição, mantendo o TRH em 75 horas. Na segunda fase a progressão de COV foi controlada por meio do aumento da vazão e consequente redução do TRH. As COV aplicadas na segunda fase do experimento estão detalhadas na Tabela 1. A partida do reator ocorreu com inoculação de 20% de lodo granular do reator UASB de indústria de gelatina e 80% de água. A quantificação da produção de biogás foi por meio do aparelho da marca Ritter, modelo TG 05/5. As análises físico-químicas foram realizadas em conformidade com Standard Methods (APHA, 2012). Foram determinados sólidos totais (ST) e sólidos voláteis SV, relação entre alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP), pH, nitrogênio amoniacal total e estimativa da amônia livre por intermédio da equação de Anthonisen et al., (1976).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, letras A, B, C, D e E pode-se observar o comportamento referente rendimento de biogás, produtividade de biogás com teor de metano, eficiência de remoção de SV, relação AI/AP e concentração de amônia livre, respectivamente.

A maior produtividade de biogás foi no momento em que o reator encontrava-se operando com COV de  $2,9 \text{ g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1} \text{ reator d}^{-1}$ , com  $1,9 \text{ m}^3_{\text{N biogás}} \text{ m}^3_{\text{reator}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Já o maior rendimento de biogás foi de  $1,0 \text{ m}^3_{\text{N biogás}} \text{ kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$  nas COV 1,1 e 1,6  $\text{g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1} \text{ reator d}^{-1}$ .

O comportamento da relação AI/AP apresentou tendência estável com valores compreendidos entre 0,1 - 0,2, indicando baixo aporte de biomassa, sendo exigida atenção somente com valores acima de 0,3 - 0,4 (MEZES et al., 2011).

No momento em que o reator operava com COV de  $8,4 \text{ g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1} \text{ reator d}^{-1}$  e TRH de 24 horas, observou-se a formação de espuma, refletindo negativamente sobre a produtividade e rendimento de biogás, teor de metano e eficiência de remoção de SV. Outro problema identificado neste momento foi a concentração de amônia livre que estava em média  $223,1 \pm 66,4 \text{ mg L}^{-1}$  e apresentou tendência crescente. Yenigun e Demirel (2013) relatam inibição por amônia livre em concentrações superiores a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

Bortoli et al. (2009), operando reator UASB de 100 L, com COV de  $4 \text{ kg}_{\text{DQO adic}} \text{ m}^3_{\text{reator}} \text{ d}^{-1}$  (aproximadamente  $2,7 \text{ g}_{\text{SV adic}} \text{ L}^{-1} \text{ reator d}^{-1}$ ), obteve teores de metano próximos a 75%, eficiência de remoção SV de até 40%, produtividade de  $1,42 \text{ m}^3_{\text{biogás}} \text{ m}^3_{\text{reator}}^{-1} \text{ d}^{-1}$  e rendimento de biogás de  $1,5 \text{ m}^3_{\text{biogás}} \text{ kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$ . Já Pereira et al. (2011), estudando sistema de tratamento de dejetos de suínos com reator UASB de  $3,82 \text{ m}^3$ , TRH de 30 horas e COV de aproximadamente  $0,7 \text{ g}_{\text{SV}} \text{ L}^{-1} \text{ reator d}^{-1}$ , obtiveram produtividade e eficiência de remoção de SV média de  $0,1 \text{ m}^3_{\text{N biogás}} \text{ m}^3_{\text{reator}}^{-1} \text{ d}^{-1}$  e 79%, respectivamente.

## CONCLUSÃO

O reator UASB apresentou capacidade de adaptação as progressões de COV e elevado teor de metano no biogás. Porém, quando houve um aumento súbito na

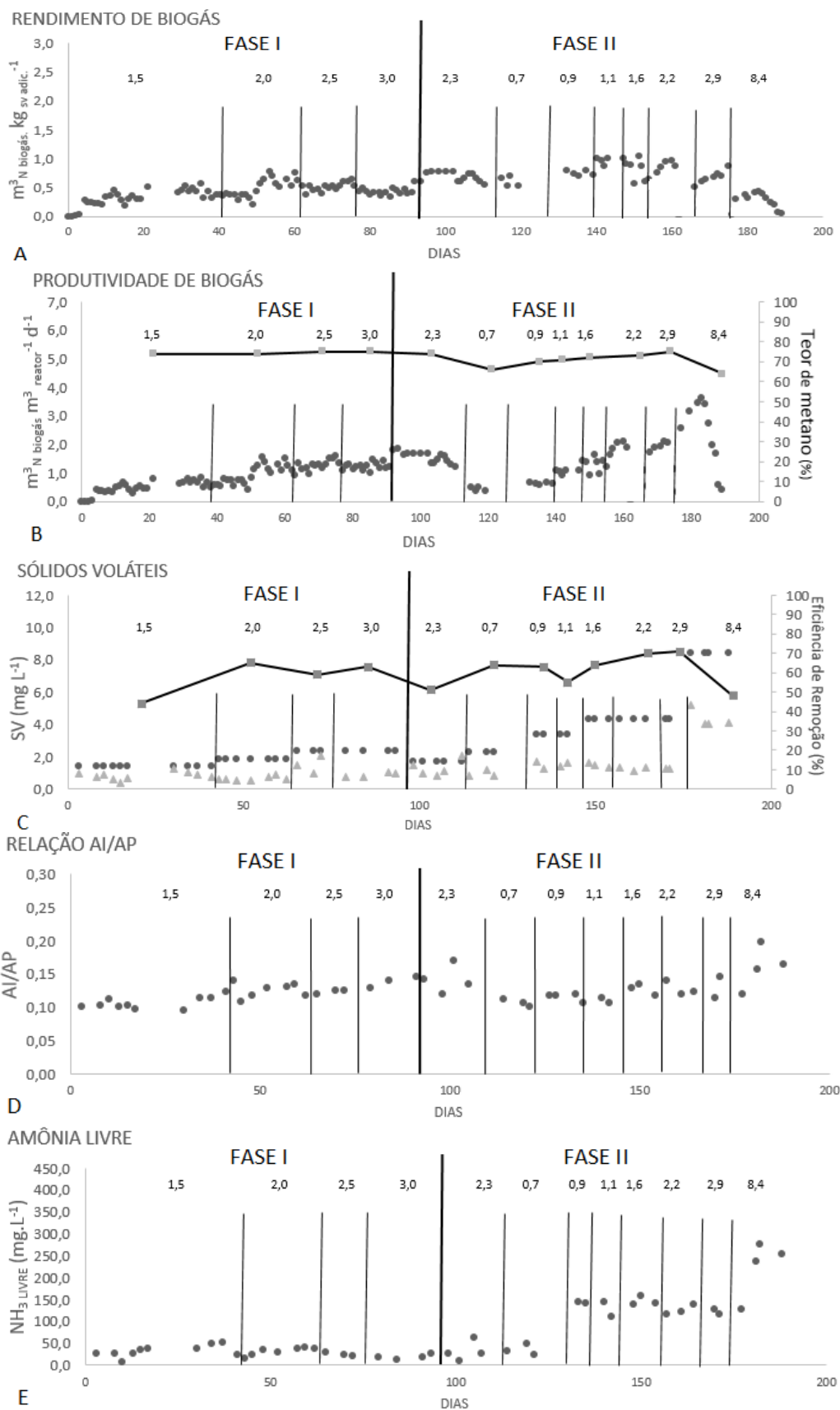
concentração de sólidos no substrato levando ao aumento de COV e consequente redução TRH (24 horas), ocorreu limitações na eficiência do processo. Tais distúrbios podem estar relacionados ao aumento da concentração de amônia livre. Os resultados demonstraram que a progressão de COV influenciou o comportamento das variáveis que afetam a produção de biogás, permitindo compreender e prever situações semelhantes em escala real.

## REFERÊNCIAS

- ABCS. Associação Brasileira de Criadores de Suínos. Produção de suínos: teoria e prática, pág 23, Brasília, 2014.
- ANTHONISEN, A.C., LOHER, R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E. "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid". **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, n.5, p. 835-852, 1976.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 22st. ed. Washington: APHA, 2012.
- BORTOLI, M.; KUNZ, A.; SOARES, H. M. Comparativo entre reatores UASB e biodigestores para geração de biogás no tratamento de dejetos de suínos. **I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais (SIGERA)**. Anais, Florianópolis, p. 37-42, 2009.
- CHERUBINI, E; ZANGHELINI, G. M; ALVARENGA, R. A. F; FRANCO, D; SOARES, S. R. Life cycle assessment of swine production in Brazil: a comparison of four manure management systems. **Journal of Cleaner Production**, 87, 68-77, 2014.
- KUNZ, A; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.
- MÉZES, L.; BIRÓ,G.; SULYOK, E.; PETIS, M.; BORBÉLY, J.; TAMÁS, J. **Novel Approach on the basis of FOS/TAC method**, Analele Universității din Oradea, Fascicula Protectia Mediului Vol. 17, 2011.
- YENIGÜN, O; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5, p. 901-911, 2013.

**Tabela 1.** COV, TRH, diluição, velocidade ascensional, produtividade e rendimento de biogás.

COV (g <sub>sv</sub> adic L <sup>-1</sup> reator d <sup>-1</sup> )	TRH (horas)	Diluição água:dejetos	Produtividade (m <sup>3</sup> N biogás m <sup>3</sup> reator <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	Rendimento (m <sup>3</sup> N biogás kg sv adic <sup>-1</sup> )	Velocidade ascensional (m h <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-2</sup>
FASE I					
1,5	22	75:25	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1	4,2
2,0	22	75:25	1,0 ± 0,2	0,5 ± 0,2	4,2
2,5	18	70:30	1,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1	5,0
3,0	18	70:30	1,6 ± 0,4	0,4 ± 0,1	5,0
FASE II					
2,3	75	60:40	1,6 ± 0,4	0,7 ± 0,2	1,3
0,7	75	40:60	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,3
0,9	75	20:80	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	1,3
1,1	75	0:100	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,3
1,6	60	0:100	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,4
2,2	48	0:100	1,7 ± 0,3	0,8 ± 0,2	2,0
2,9	36	0:100	1,9 ± 0,2	0,7 ± 0,1	3,0
8,4	24	0:100	2,4 ± 1,1	0,3 ± 0,1	4,0



**Figura 1.** A – Rendimento de biogás; B – Produtividade de biogás e teor de metano; C – SV afluente, SV efluente e eficiência de remoção de SV; D – Relação AI/AP; E – Concentração de Amônia Livre. FASE I : COV de 1,5 a 3,0  $g_{sv\ adic}\ L^{-1}\ reator\ d^{-1}$ ; FASE II COV de 2,3 a 8,4  $g_{sv\ adic}\ L^{-1}\ reator\ d^{-1}$ .

## USO DO ESTERCO E RUMÉN BOVINO COMO INÓCULOS NA CODIGESTÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR

Oliveira, L. R. G.<sup>1</sup>; Santos Filho, D. A.<sup>1</sup>; Nascimento Junior, A. F.<sup>2</sup>; Santana, D. S.<sup>3</sup>;  
Jucá, J. F. T.<sup>4</sup>; Silva, S. P. R.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Aluno de doutorado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>2</sup>Pesquisador do Laboratório de Combustíveis e Energia na Universidade de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>3</sup>Gestora de projetos da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>3</sup>Professor titular da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

<sup>4</sup>Professor MS IIIA da Universidade de Pernambuco, Recife, PE - Brasil

laisgaldino@gmail.com

**RESUMO:** A codigestão anaeróbia de resíduos sólidos e semissólidos vem sendo mundialmente utilizada não só para a produção de metano, mas também para o tratamento de tais resíduos. Desta forma, o referido trabalho, visa avaliar o potencial de metanização de resíduos agrícolas (esterco e rúmen bovino) codigeridos com resíduos alimentares (EB+RA e RB+RA, respectivamente) do Restaurante Universitário da Universidade Federal de Pernambuco. Após a biodigestão, em reatores de laboratório, obteve-se uma produção acumulada de metano, para configuração EB+RA, cerca de 12 vezes a produção da composição RB+RA, apesar da diferença em termos de produção de metano, a redução da carga orgânica da composição RB+RA foi cerca de 7% maior.

**Palavras-chave:** biodigestão anaeróbia, bioenergia, bovinocultura, metanização.

## USE OF THE BOVINE MANURE AND RUMEN AS INOCULES IN THE CODIGESTION OF FOOD RESIDUE

**ABSTRACT:** The anaerobic codigestion of solid and semi-solid wastes is being used worldwide not only for the production of methane, but also for the treatment of such wastes. In this way, this work aims to evaluate the potential of methanization of agricultural residues (bovine manure and rumen) codigerated with food residues (EB+RA and RB+RA, respectively) of the University Restaurant of the Federal University of Pernambuco. After biodigestion in laboratory reactors, a cumulative methane production was obtained for EB+RA configuration, about 12 times the production of RB+RA composition, despite the difference in methane production, reduction of organic load Of the RB+RA composition was about 7% higher.

**Keywords:** anaerobic biodigestion, bioenergy, bovine culture, methanization.

### INTRODUÇÃO

A utilização da digestão anaeróbia, para o tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, é uma tecnologia que vem se disseminando mundialmente devido as políticas públicas existentes com relação a essa temática. Além disso, segundo Avanci et al. (2013), a biomassa oriunda de áreas rurais e agroindustriais, é uma fonte de energia disponível, visto que compreende resíduos vegetais, dejetos de animais e efluentes agroindustriais.

Desta forma, o presente estudo visa analisar o potencial de tratamento e metanização de resíduos alimentares inoculados esterco e rúmen bovino, a partir da biodigestão anaeróbia, em escala laboratorial.

### MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo alimentar (RA) utilizado nesse estudo foi obtido no Restaurante Universitário da Universidade Federal de Pernambuco, sendo o mesmo, composto de resíduos da cozinha e do refeitório. Já os inóculos, empregados na codigestão foram o esterco (EB) e rumén bovino (RB), coletado no Abatedouro Regional da Paudalho/PE, localizado no município de mesmo nome. Tanto o RA, quanto os inóculos foram acondicionados em sacos e recipientes plásticos e foram mantidos a uma temperatura aproximada de 4°C, seguindo a técnica de



coleta de amostras da CETESB (2011), exceto o RB, que foi mantido em temperatura ambiente, visto que temperatura do ambiente ruminal está, em média, entre 38° a 42° C (RUIZ, 1992).

No caso do RA, especificamente, foi realizada a amostragem por quarteamento, de acordo com NBR10007 (ABNT, 2004), e em seguida extraiu-se o solubilizado do resíduo, seguindo a metodologia Lange et al. (2002), para a determinação dos parâmetros: pH e demanda química de oxigênio (DQO). Tais análises também foram realizadas com a amostra *in natura* (líquida) do EB e RB.

Parte de ambas as amostras foram encaminhadas para secagem em estufa, a temperatura de 105°C, até a constância da massa, conforme WHO (1979), objetivando a determinação da umidade e preparação de amostras para ensaios em base seca. Em seguida, o RA seco foi triturado em um moinho de facas, e os inóculos foram destorroados com o auxílio de um almofariz de porcelana, e posteriormente encaminhados para realização dos seguintes ensaios: sólidos voláteis (SV) de acordo com a NBR13999 (ABNT, 2003), análise elementar (carbono e hidrogênio) pelo método de Pregl-Dumas, e análise de lignina seguindo os métodos Wendel e Van Soest.

A avaliação do potencial de produção de metano foi realizada através do sistema AMPTS II (*Automatic Methane Potential Test System* ou Sistema Automático de Teste de Potencial de Metano), equipamento dotado de um conjunto de reatores com agitação mecânica opcional e controle de temperatura em banho-maria (37 ± 1° C). Esses reatores são conectados à recipientes com uma solução que absorve do dióxido de carbono produzido pela biodigestão (eficiência maior que 98%). E por fim, o sistema registra o volume de metano produzido, por meio de sensores de metano interligados a um sistema de aquisição de dados que constrói automaticamente a curva de produção acumulada em função do tempo.

Os reatores do referido equipamento foram preenchidos com duas diferentes configurações, são elas: (a) 93,9 g de EB, 234,8 g de água destilada, 62,6 g RA e 8,7g de bicarbonato de sódio; (b) 234,8 g de RB, 93,9 g de água destilada, 62,6 g RA e 8,7g de bicarbonato de sódio. Vale salientar que as proporções das composições supracitadas foram de 5:2. Tanto o inóculo, quanto o resíduo introduzido nos reatores estavam *in natura*, o RA, em especial, foi triturado em um liquidificador industrial para redução do tamanho das partículas, visto que segundo Souza (1984), quanto menor o tamanho das partículas de sólidos em suspensão de um resíduo, mais eficiente será o contato entre a matéria orgânica e as bactérias, e conseqüentemente, a eficiência da digestão anaeróbia do mesmo. A dosagem do tampão bicarbonato de sódio levou em consideração a proporção de 0,2 g de HCO<sub>3</sub>/g DQO, que apresentou o melhor desempenho no reator mesofílico estudado por Doll & Foresti (2010).

Todos os referidos tratamentos foram conduzidos em duplicata e sob agitação constante durante um período que variou entre 21 e 52 dias, entre as configurações. Tal variação foi devido aos diferentes valores de critério de estabilidade que foi obtido ao longo do experimento, sendo o ensaio considerado finalizado, após obter por um período de 5 ou mais dias valores menores a 1% (como recomendado pelo manual do equipamento). O mesmo leva em consideração a relação entre leitura consecutivas e é dada pela Equação 1.

$$\text{Critério de estabilização} = \frac{(\text{Leitura subsequente} - \text{Leitura anterior})}{\text{Leitura subsequente}} \cdot 100$$

(1)

Após os diferentes períodos, foram repetidas as análises de umidade, pH e SV da biomassa digerida, seguindo as metodologias supracitadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a caracterização do substrato (RA), dos inóculos (EB e RB) e das composições analisadas substrato mais inóculo (EB+RA e RB+RA), visando identificar fatores que possam estimular ou inibir a metanização.

Nota-se que, a umidade do substrato, do inóculo e das composições variou cerca de 19%, sendo menor nos resíduos uma consistência mais sólida (RA e EB) e maior nas composições a serem codigeridas (onde foi adicionado água destilada), para proporcionar a teor de água ideal a biodigestão, que segundo Rizzoni et al. (2012), é em torno de 90%. Com relação ao pH, tal parâmetro nos inóculos e nas misturas encontram-se na faixa entre 6,6 e 7,4; que segundo Chernicharo (1997), é o intervalo favorável para o crescimento ótimo das bactérias produtoras de metano. Por outro lado, o pH do RA, está abaixo da referida faixa, o que pode levar a inibição da produção de metano, sendo, desta forma, a principal justificativa para o uso de inóculos no processo de biodigestão. Em relação a carga orgânica, o parâmetro SV mostra que o RA possui um potencial de biodegradabilidade maior que os inóculos, visto que o mesmo já passou pelos sistemas digestivo e excretor dos bovinos, sendo grande parte da matéria orgânica foi consumida pelo animal. No que diz respeito, aos macronutrientes, Yadvika et al. (2004), estabelece como relação ideal de C/N, valores entre 25 e 30, no entanto, pode-se observar que tanto o RA e inóculos separadamente, quanto as configurações EB+RA e RB+RA, possui uma relação C:N menor, entre 13,2 e 17, indicando excesso de nitrogênio e carência de carbono. Quanto a porcentagem de lignina, pode-se observar que o RA tem quase um terço da lignina dos inóculos, que de acordo com Cremones et al. (2013), interfere bastante na produção de metano, devido a natureza recalcitrante da lignina que reveste a celulose e a hemicelulose.

Na Figura 1 tem-se a produção acumulada de metano ( $\text{CH}_4$ ) para a duas configurações investigadas, onde pode-se verificar que a composição EB+RA produziu 12 vezes mais que a RB+RA, com volumes médios de 6.379 e 524 NmL, respectivamente. Desta forma, a relação entre produção de metano por massa seca de RA que foi, respectivamente, 699 e 58 NmL  $\text{CH}_4$ /g MS, para as composições EB+RA e RB+RA. Por outro lado, a estabilização de RB+RA foi cerca de duas vezes e meia menor que EB+RA.

Após o processo de biodigestão anaeróbia, alguns parâmetros analisados inicialmente foram reavaliados, visando averiguar, se além da produção de metano, se esse método também é capaz de reduzir o potencial poluidor dos resíduos analisados. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 2, onde pode-se observar que as umidades nas diferentes configurações não foram, praticamente, alteradas pelo processo de biodigestão anaeróbia, em contraposição, o pH aumentou cerca de 11%, e o teor de SV, para as configurações EB+RA e RB+RA, teve, respectivamente, uma redução de aproximadamente 24 e 31%. Nota-se que apesar de ter gerado um volume menor metano, a configuração RB+RA, proporcionou uma maior redução do potencial poluidor (em termos de carga orgânica).

## CONCLUSÃO

A codigestão anaeróbia de resíduos sólidos e semissólidos é uma alternativa para o tratamento de tais resíduos, como também, matéria prima para a produção de metano. No entanto, vários fatores, além dos analisados nesse estudo podem influenciar no referido processo, e é de suma importância identificá-los e correlaciona-los com a redução da carga poluidora e a metanização.

## AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão de bolsa de pós-graduação.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento da infraestrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao projeto PROBIOGÁS, de cooperação técnica entre o Governo Brasileiro, por meio do Ministério das Cidades, e o Governo Alemão, por meio da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, pelo apoio a estruturação da Rede de Avaliação de Substratos (RAS).

## REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007: Amostragem de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AVACI, A. B.; SOUZA, S. N. M.; CHAVES, L. I.; NOGUEIRA, C. E. C.; NIEDZIALKOSKI, R.K.; SECCO, D. Avaliação econômico-financeira da microgeração de energia elétrica proveniente de biogás da suinocultura. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 17, n. 4, p. 456–462, 2013.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.

CREMONEZ, P. A.; FEIDEN, A.; ZENATTI, D. C.; CAMARGO, M. P.; CÉZAR, N. W.; ROSSI, E.; ANTONELLI J. Biodigestão anaeróbia no tratamento de resíduos lignocelulósicos. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 2, p. 21-35, 2013.

DOLL, M. M. R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.

LANGE, L. C.; SIMÕES, G. F.; FERREIRA, C. F. A.; SANTANA, D. W. E. A.; GARCIA, L. N. Estudo comparativo de metodologias empregadas para a análise de resíduos sólidos urbanos. In: Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDIS. Gestión inteligente de los recursos naturales: desarrollo y salud. México, D.F, FEMISCA, 2002. p.1-8, Ilus.

RIZZONI, L. B.; TOBIAS, A. C. T.; DEL BIANCHI, M.; GARCIA, J. A. D. Biodigestão anaeróbia no tratamento de dejetos de suínos. Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária, Ano IX, n. 18, 2012.

RUIZ, T. L. Microbiologia Zootécnica. 1º Ed. São Paulo: Roca, 1992.

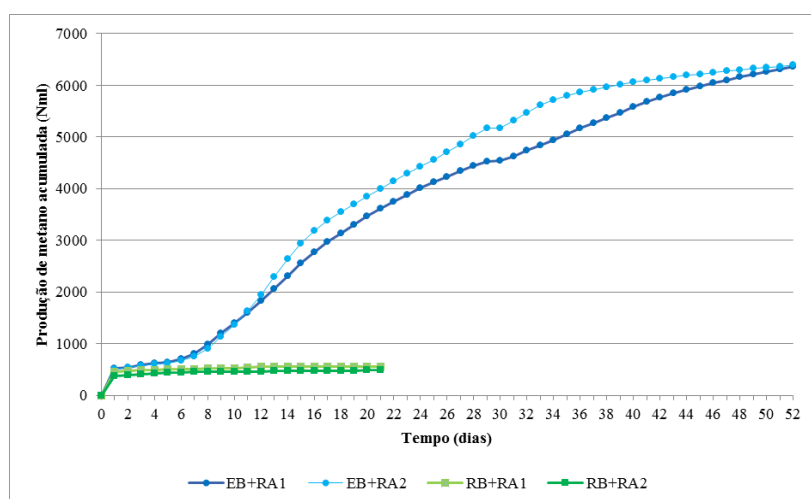
SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. Revista DAE, v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984.

YADVIKA, S., SREEKRISHNAN, T. R., KOHLI, S., RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - a review. Bioresource Technology, v. 95, p. 1-10. 2004.

WHO – International reference center for wastes disposal. Methods of Analysis of Sewage Sludge Solid Waste and Compost. Switzerland, 1979.

**Tabela 1.** Caracterização do substrato, dos inóculos e das composições analisadas.

Parâmetro	Resíduo alimentar - RA	Esterco bovino - EB	Rúmen bovino - RB	EB+RA	RB+RA
Umidade (%)	85,45	76,98	95,45	92,66	95,34
pH	6,29	7,24	6,91	6,97	6,81
Demanda bioquímica de oxigênio – DQO (mg L <sup>-1</sup> )	108,94	-	-	-	-
Sólidos voláteis – SV (%)	93,56	76,42	75,71	77,91	80,71
Carbono (%)	44,35	39,42	37,55	-	-
Nitrogênio (%)	3,36	2,68	2,21	-	-
Lignina (%)	13,47	37,02	34,81	-	-



**Figura 1.** Produção acumulada de metano das configurações esterco bovino e resíduo alimentar (EB+RA), e rúmen bovino e resíduo alimentar (RB+RA).

**Tabela 2.** Caracterização do digestato.

Parâmetro	EB+RA	RB+RA
Umidade (%)	93,79	94,99
pH	7,86	7,73
Sólidos voláteis – SV (%)	58,92	55,35

## CAMA DE FRANGO COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS APÓS DIFERENTES PERÍODOS DE ESTOCAGEM

De Bona, E. A. M.<sup>1</sup>; Steinmetz, R.<sup>2</sup>; Somer, J. G.<sup>3</sup>; Lins, L. P.<sup>3</sup>; Viancelli, A.<sup>4</sup>; Kunz, A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Doutorado em Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
UNIOESTE/CASCAVEL/CCET/PGEAGRI, PR – Brasil

<sup>2</sup>Analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC – Brasil

<sup>3</sup>Analista de Laboratório no Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás-ER), PR – Brasil

<sup>4</sup>Docente Universidade do Contestado, Concórdia, SC – Brasil

<sup>5</sup>Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Docente UNIOESTE/CASCAVEL/CCET/PGEAGRI, PR – Brasil  
elianamiradebona@gmail.com

**RESUMO:** Na avicultura a cama de frango é produzida sazonalmente, em função do modo de produção. Para obter energia do biogás por meio da biodigestão da cama de frango, de forma contínua, o armazenamento do resíduo pode ser uma solução. Ensaio de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) foram utilizados neste trabalho para estimar a capacidade de produção de biogás e metano da cama de frango removida após o sexto lote de reutilização e a diferentes tempos de armazenamento após a coleta, assim, verificar a viabilidade de utilização da cama de frango como um substrato em unidade produtora de biogás. A produção de biogás e metano, nas amostras em diferentes períodos de armazenamento, foi comparada: antes de armazenar  $245 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$  e  $159 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$ , seis meses com  $252 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$  e  $160 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$  e um ano  $209 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$  e  $117 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{SV adic}}^{-1}$ , demonstrando que o período de armazenamento é caracterizado por uma relativa perda do conteúdo de matéria orgânica após um ano, contudo, não há diferença significativa entre a produção de biogás e metano após seis meses armazenada e antes de armazenar. Verificou-se a viabilidade da estocagem de cama de frango do sexto lote de reutilização, no período de seis meses, sem perda significativa de matéria orgânica para a conversão em biogás e metano.

**Palavras-chave:** cama de frango, armazenamento resíduo, biodigestão.

## POULTRY LITTER AS SUBSTRATE FOR BIOGAS PRODUCTION AFTER DIFFERENT STORAGE PERIODS

**ABSTRACT:** In poultry litter is produced seasonally due to production mode. To get energy from biogas through the bio digestion of poultry litter, continuously, the storage of the residue can be a solution. Biochemical Methane Potential (BMP) assays were used in this study to estimate the production of biogas and methane poultry litter removed after the sixth lot of reuse and in different storage times after collect, so check the feasibility of use poultry litter as a feedstock in biogas producer unit. The production of biogas and methane in the samples in different periods of storage was compared: before storage  $245 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{VS add}}^{-1}$  e  $159 \text{ L}_N \text{ C H}_4 \text{ kg}_{\text{SV add}}^{-1}$ , six months with  $252 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{VS add}}^{-1}$  e  $160 \text{ L}_N \text{ C H}_4 \text{ kg}_{\text{SV add}}^{-1}$  and a year  $209 \text{ L}_N \text{ biogás} \cdot \text{kg}_{\text{VS add}}^{-1}$  and one year  $117 \text{ L}_N \text{ C H}_4 \text{ kg}_{\text{SV add}}^{-1}$ , demonstrating that the storage period is characterized by a relative loss of content of organic matter after a year, however there's no significant difference between the production of biogas and methane in six months stored and before storage. It was verified the viability of storage of poultry litter of the sixth lot of reuse, in the six-month period, without significant loss of organic matter for conversion to biogas and methane.

**Keywords:** poultry litter, storage residue, bio digestion.

## INTRODUÇÃO

No Brasil, em 2015, a produção de carne de frango foi de 13,14 milhões de toneladas, originadas de 6,5 bilhões de cabeças de pintos de corte produzidos no período (ABPA, AVISITE, 2016). A intensiva produção gera uma grande quantidade de cama de frango como resíduo que precisa de tratamento adequado.

A cama de frango é uma boa fonte de nutrientes para uso agrônomo. No entanto, a perda de nitrogênio (N) por volatilização de amônia é uma questão importante durante o manuseio e aplicação de cama, principalmente quando utilizada diretamente no solo (Bolan *et al.*, 2010). Esses resíduos, quando utilizados sem os preceitos do bom uso agrônomo, podem comprometer a qualidade do solo, do ar e dos corpos d'água (Edwards & Daniel, 1992).

A degradação da matéria orgânica, por biodigestão anaeróbia, além de contribuir para o tratamento dos resíduos, pode produzir um biofertilizante com concentração homogênea de nutrientes, reduzir os odores e o principal, obter biogás para a geração de energia.

A principal demanda de energia em aviários ocorre no início dos lotes e nos meses mais frios do ano. Hoje os principais sistemas de aquecimento são o forno e as campânulas a gás. O consumo de lenha pode variar de 5 m<sup>3</sup> à 20 m<sup>3</sup> por lote produzido em cada aviário (Madalena *et al.*, 2013). Na avicultura, a cama de frango é produzida sazonalmente em função do sistema de produção. Para obter energia do biogás por meio da biodigestão da cama de frango, de forma contínua, o armazenamento do resíduo pode ser uma solução. A manutenção do conteúdo da matéria orgânica e a eficiência na conversão em biogás do substrato, ao longo do período de armazenamento, são parâmetros importantes para avaliar a viabilidade de implantação de um sistema de digestão anaeróbia alimentado com cama de frango.

Para estimar o potencial de produção de biogás e metano dos efluentes da avicultura de forma segura devem ser utilizados índices que indicam a produção específica de metano em biodigestor (Palhares, 2004). Mensurar a produção específica destes gases é imprescindível para a realização de estudos econômicos e dimensionamento de unidades de biogás. A avaliação do Potencial Bioquímico de Metano (BMP) é um ensaio para quantificar biogás e metano produzidos por uma quantidade específica de resíduo, efetuado em laboratório segundo recomendações de normas técnicas (ISO 11734, 1995; VDI 4630, 2006).

O objetivo deste trabalho foi utilizar ensaios de BMP para estimar o potencial bioquímico de biogás e metano da cama de frango, após seis lotes de produção de frango, logo após a coleta no aviário e após armazenar por seis meses e um ano. Assim, comparar a manutenção da matéria orgânica e capacidade de conversão a biogás nos diferentes períodos.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Local de coleta e caracterização da amostra:** A amostra de cama de frango foi coletada em uma granja de frangos de corte localizada no município de Santa Terezinha de Itaipu/PR. As características e o manejo da cama são comuns às práticas aplicadas na região Oeste do Paraná. O Galpão de dimensões 126m x 12m x 3,2m, construído em 2001, com três linhas de comedouros e quatro linhas de bebedouros, comportando de 19 mil aves por lote. Na referida propriedade são três galpões que conjuntamente produzem aproximadamente 570 mil frangos a cada 18 meses. Período em que se completa 10 lotes de reutilização da cama de frango e são removidas aproximadamente 220 toneladas deste resíduo de cada galpão, segundo registros do produtor. Considerando a produção total de aves no período e cerca de 660 toneladas de cama de frango geradas na propriedade, obtém-se média de 1,15 kg de cama por ave produzida.

A cama é composta por maravalha de madeira *Pinus*, que se mistura com excretas dos frangos e resíduos de ração. A cada lote é realizada a queima das penas com a passagem de um queimador a gás por toda a superfície do aviário. A cama é revolvida e triturada com implementos acoplados a um trator e sobre ela é aplicado o desinfetante Staldren®. A amostra foi coletada após a retirada do sexto lote de produção de aves (aproximadamente 12 meses de uso). A coleta de subamostras em 30 pontos equidistantes do aviário, entre os corredores dos comedouros e bebedouros, somaram aproximadamente 120 kg de cama que foram homogeneizados e quarteados para a amostra representativa. A amostra passou por um processo de peneiramento para a remoção de partículas grosseiras, apresentando granulometria inferior a 10 mm e foi armazenada em sacos de polietileno, em local seco. A primeira subamostra para os ensaios foi retirada em junho de 2015 – antes de armazenar (AA), a segunda em janeiro de 2016 – armazenada a 6 meses (A6) e a terceira

em julho de 2016 – armazenada a 12 meses (A12). As amostras foram levadas, para a realização dos ensaios, ao Laboratório de Biogás do Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás-ER), Foz do Iguaçu, PR.

**Produção do inóculo:** A composição do inóculo consistiu em mistura das porções iguais (1:1: v/v) de efluentes de dejetos de suínos e bovinos. O inóculo foi acondicionando em reator em material inoxidável, com capacidade de 100 litros com agitação constante ( $30 \pm 1$  rpm) a  $37,0 \pm 2,0$  °C. Um dia após o preparo do inóculo, iniciou-se a alimentação balanceada composta por 20% de farinha de milho, 20% de óleo vegetal, 25% de grama seca, 25% de leite em pó e 10 % de proteína de soja, na proporção de 0,5 g de SV L<sup>-1</sup>. Antes do início do experimento de fermentação respeitou-se o intervalo de 4 a 6 dias de adaptação do inóculo.

**Ensaio de sólidos totais (ST) e voláteis (SV):** Os conteúdos de ST e SV foram determinados conforme APHA (2012). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

**Produção de biogás e metano:** As amostras e o inóculo foram medidas e incubadas em frascos digestores de vidro (250 mL), acoplados a tubos eudiômetros graduados de 500 mL (divisões de escala de 1 mL), em triplicata. A massa das amostras foi medida na proporção de 1:3 (massa: inóculo, com base nos SV). Utilizou-se como controle positivo celulose microcristalina Sigma-Aldrich®. O teste de PBM em laboratório, foi conduzido sob condições de fermentação controlada ( $37,0 \pm 2,0$ ) °C em batelada, segundo recomendações de normas técnicas (ISO 11734, 1995; VDI 4630, 2006).

A medição da quantidade e qualidade do gás foi conduzida de acordo com a DIN 38 414 (1985), com algumas modificações. O volume de biogás produzido foi calculado em condições normais de temperatura e pressão: 273 K e 1013 MPa. A quantidade de biogás produzida durante a digestão anaeróbia foi mensurada a partir da escala graduada do conjunto de medição. A composição do biogás foi determinada utilizando-se o analisador portátil de gases marca Dräger® modelo X-am 7000. A produção total do biogás foi expressa em litros normalizados por kg de sólidos voláteis (L<sub>N</sub> kg<sub>SV</sub><sup>-1</sup>). A produção de biogás do inóculo foi medida individualmente e subtraída da produção do biogás medido nos digestores que continham inóculo e amostra.

**Análise dos dados:** Os resultados obtidos para as triplicatas de ST, SV, biogás e metano em cada amostra foram comparados estatisticamente, submetidos a análises de variância (ANOVA) e o teste Tukey foi aplicado para comparar as médias, ambos a 5% de significância, utilizando-se o programa SISVAR(r) (Ferreira, 2007).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das amostras nas diferentes datas (Jun 2015, Jan 2016, Jul 2016), mostram que há uma pequena perda do conteúdo de SV ao longo do tempo. Evidenciou-se o melhor resultado para amostra AA em relação à produção de metano, com maior percentual de SV. A amostra A6 apresentou melhor resultado para produção de biogás e maior percentual de ST (Tabela 1).

Não há diferença significativa entre as amostras AA e A6 quanto ao potencial bioquímico de biogás e metano. Ou seja, após seis meses armazenada a amostra manteve o mesmo potencial de conversão a biogás e metano (Tabela 1 e Figura 4).

Contudo, há redução de potencial de produção de biogás e metano, com diferença significativa entre os resultados obtidos na amostra A12 em relação a AA, de 135,5 L<sub>N</sub> biogás·kg<sub>MF adic</sub><sup>-1</sup> obtido amostra AA para 94,9 L<sub>N</sub> biogás·kg<sub>MF adic</sub><sup>-1</sup> na amostra A12 e metano de 88,2 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>·kg<sub>MF adic</sub><sup>-1</sup> obtido em AA para 53,1 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>·kg<sub>MF adic</sub><sup>-1</sup> na amostra A12. Esta redução está diretamente relacionada à perda de SV na amostra A12 (Tabela 1 e Figura 4).

Os testes de BMP, embora realizados em diferentes datas, apresentaram semelhante cinética bioquímica (Figuras 1, 2 e 3). A atividade do inóculo foi satisfatória em todos os testes, indicada pela produção de biogás no substrato celulose, de acordo com a VDI 4630, > 592 L<sub>N</sub> biogás·kg<sub>SV</sub><sup>-1</sup>. A fase exponencial do tempo de incubação das amostras de cama de frango, refletido pelo consumo de substrato e conversão em biogás, ocorreu entre o sexto e sétimo dia. A incubação foi encerrada após 37 dias (quando a produção diária apresentou produção <2% do volume total produzido) em todas as incubações (Figuras 1, 2 e 3).

## CONCLUSÃO

A partir do ensaio de PME da cama de frango, verificou-se a viabilidade de estocagem da amostra no período de seis meses para a produção de biogás e metano, sem perdas significativas na sua capacidade de produção de biogás. Sugerem-se análises intermediárias entre o período de seis e doze meses, após armazenar o substrato, para evidenciar se há uma regressão linear entre a perda de matéria orgânica e biogás ou em que momento ocorre a redução significativa.

Para que unidades produtoras de aves sejam autossuficientes em energia são necessários investimentos em pesquisa e desenvolvimento com cama de frango. Por tratar-se de um material seco, a atividade microbiana na cama de frango é limitada, favorável à armazenagem, mas por isso, requer mistura de água, inserção de inóculo ou co-digestão com outro substrato líquido de biomassa ativa para alimentação de biodigestores.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CIBiogás-ER.

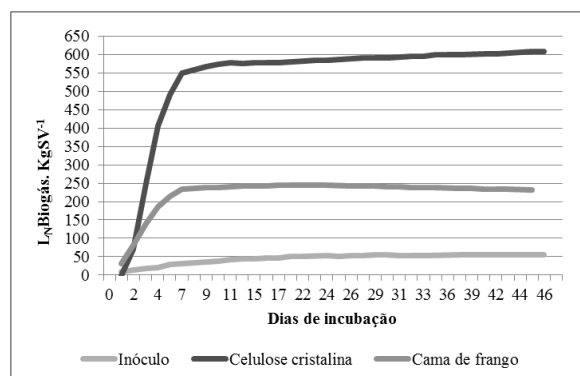
## REFERÊNCIAS

- ABPA. Associação Brasileira de Proteína Animal. Relatório anual 2016. [http://abpa-br.com.br/storage/files/versao\\_final\\_para\\_envio\\_digital\\_1925a\\_final\\_abpa\\_relatorio\\_anual\\_2016\\_portugues\\_web1.pdf](http://abpa-br.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf). Acesso em 09 nov. 2016.
- APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Assn, 22 ed. 2012. 1496 p.
- AVISITE. **Pintos de corte: menos de 500 milhões de cabeças em setembro**. Disponível em: <<http://www.avisite.com.br/economia/index.php?acao=producaopintos>>. Acesso em 09 nov. 2016.
- FERREIRA, D.F. 2007. Sistema Sisvar para análises estatísticas. Disponível em: <http://www.dex.ufla.br/danielff/software.htm>. Acesso em 18 nov. 2011.
- International Organization for Standardization [ISO] 11734. 1995. Evaluation of "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge – Method by measurement of the biogas production.
- PALHARES, J. C. P. Uso de cama de frango na produção de biogás. Circular técnica 41. Embrapa Suínos e Aves, SC. Dez. 2004. Disponível em: [http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc\\_publicacoes/cit41.pdf](http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_publicacoes/cit41.pdf).
- VDI-4630, Fermentation of organic materials. 2006, Characterization of the substrate, sampling (Collection of material data, fermentation tests). Düsseldorf, Germany.

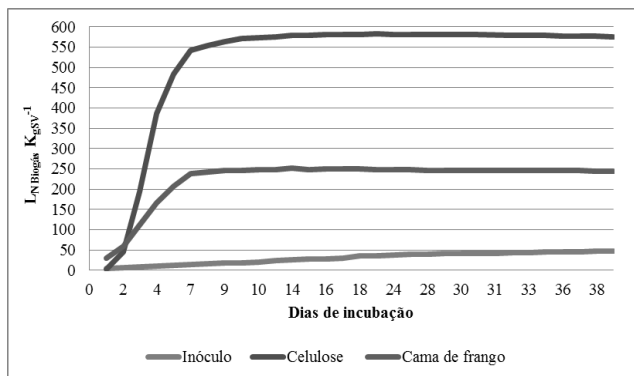
**Tabela 1.** Médias de cada parâmetro: sólidos totais e voláteis, biogás e metano em amostra de cama de frango de sexto lote antes de iniciar o seu armazenamento (AA) e armazenada por seis (A6) e doze (A12) meses

Amostra	ST%	SV%	Biogás ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ )	Metano ( $L_N \text{ kg SV}^{-1}$ )
AA	78.1±0.05 a	71±0.35 a	244.6±15.84 a	159.2±5.39 a
A6	80±0.23 b	68.8±0.70 b	251.8±4.61 a	156.9±7.47 a
A12	74.5±0.05 c	61.9±0.17 c	208.8±6.89 b	116.8±3.37 b

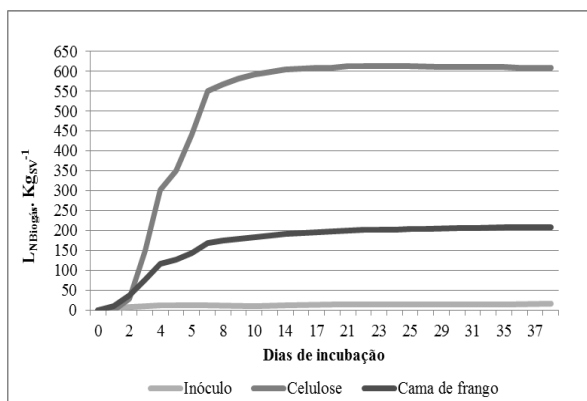
\*Médias (desvio padrão) seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre elas  $p \leq 0.05$ .



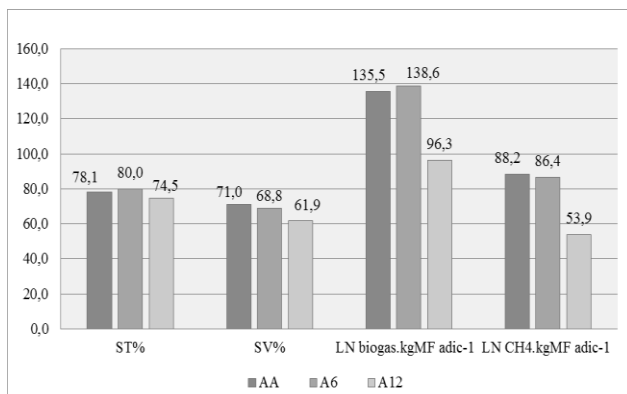
**Figura 1.** Curva de produção de biogás em amostra de cama de frango após 6 lotes de produção de frangos antes de iniciar o seu armazenamento, controle positivo (celulose) e controle negativo (inóculo).



**Figura 2.** Curva de produção de biogás em amostra de cama de frango após 6 lotes de produção de frangos e armazenada por 6 meses, controle positivo (celulose) e controle negativo (inóculo).



**Figura 3.** Curva de produção de biogás em amostra de cama de frango após 6 lotes de produção de frangos e armazenada por 12 meses, controle positivo (celulose) e controle negativo (inóculo).



**Figura 4.** Médias de sólidos totais e voláteis, biogás e metano em amostra de cama de frango submetida a diferentes períodos de armazenamento: AA (antes de armazenar), A6 (armazenada a 6 meses) e A12 (armazenada a 12 meses).



## FORMAÇÃO DE *CLUSTERS* PARA TRATAMENTO DE DEJETOS SUÍNOS E GERAÇÃO DE ENERGIA EM UMA BACIA EXPERIMENTAL

Zanoni N.<sup>1</sup>; Schneider, V. E.<sup>2</sup>; Carra, S. H. Z.<sup>3</sup>; Cornelli, R.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestrando em Engenharia e Ciências Ambientais - Universidade de Caxias do Sul, [naubert@gmail.com.br](mailto:naubert@gmail.com.br)

<sup>2</sup>Profa. Dra. Universidade de Caxias do Sul - Diretora do Instituto de Saneamento Ambiental, [veschnei@ucs.br](mailto:veschnei@ucs.br)

<sup>3</sup>Me. Eng. Ambiental - Técnica do Instituto de Saneamento Ambiental - Universidade de Caxias do Sul, [shzcarra@ucs.br](mailto:shzcarra@ucs.br)

<sup>4</sup>Profa. Dra. Universidade de Caxias do Sul, [renata.cornelli@gmail.com](mailto:renata.cornelli@gmail.com)

**RESUMO:** Este trabalho apresenta uma proposta de formação de sistemas coletivos (*cluster*) para o tratamento de dejetos com geração de biogás e reaproveitamento energético em quatro municípios que compõem uma bacia experimental localizada na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. Propõe-se a implantação de seis *clusters* na bacia experimental, abrangendo 9.660 animais, os quais representam 54% do plantel instalado. Estes *clusters* tem o potencial de geração anual de 18.266 toneladas de dejetos, com capacidade de produzir 840,7 mil m<sup>3</sup> de metano e geração de 773,5 mil kwh/ano, energia suficiente para abastecer, no mesmo período, 322 residências, adotando um consumo médio mensal de 200 kwh.

**Palavras-chave:** *clusters*, dejetos, biogás, geração de energia.

### CLUSTERS FORMATION FOR THE TREATMENT OF SWINE MANURE AND ENERGY GENERATION IN AN EXPERIMENTAL BASIN

**ABSTRACT:** This paper presents a proposal for the formation of collective systems (*cluster*) for the treatment of waste, biogas generation and energy reuse in four municipalities that make up an experimental basin located in the northeastern region of Rio Grande do Sul State. It is observed the possibility of implantation of six *clusters* in the experimental basin, covering 9,660 animals, which represent 54% of the installed plant. These *clusters* have the potential to generate 18,266 tons of waste annually, with a capacity to produce 840,700 m<sup>3</sup> of methane and a generation of 773,5 thousand kwh / year, sufficient energy to supply 322 homes in the same period, adopting a Average monthly consumption of 200 kwh.

**Keywords:** *clusters*, waste, biogas, power generation

### INTRODUÇÃO

O crescimento populacional demanda uma maior produção de alimentos e consequentemente o incremento na produção de proteína animal. Atualmente o Brasil ocupa o 4º lugar em produção e exportação de carne suína, com uma produção de 3.643 mil toneladas e exportação de 555 mil toneladas (ABPA, 2016). Considerando o crescimento da demanda por carne suína, observa-se a necessidade de planejar a atividade com vistas a minimizar os impactos ambientais associados a esta.

Problemas de ordem sanitária e impactos ambientais diversos podem ser desencadeados em virtude da quantidade de microrganismos patogênicos e metais pesados, como cobre e zinco, (CALZA et al., 2015), presentes nos dejetos suínos, podendo comprometer os recursos hídricos, solo e ar além da saúde da população.

Dentre os diversos processos para o tratamento dos dejetos suínos encontra-se a biodigestão anaeróbia, que possibilita a obtenção de produtos como o biofertilizante e o biogás, cujo aproveitamento energético contribui no retorno do investimento de aquisição e instalação da tecnologia, contribuindo com a minimização dos impactos ambientais (CALZA et al., 2015). A geração de eletricidade a partir do biogás proveniente dos sistemas de biodigestão possibilita a criação de fontes descentralizadas de geração de energia elétrica, chamada de energia distribuída, promovendo a diversificação da matriz energética nacional e a redução dos impactos ambientais provenientes de atividades como a pecuária.

Considerando a preocupação com a concentração e expansão da atividade suinícola e a necessidade de planejamento visando mitigar os impactos ambientais associados à mesma, este trabalho apresenta uma análise da potencialidade de formação de sistemas coletivos de tratamento dos dejetos suínos, também chamados *clusters*, associados a geração de energia elétrica a partir do biogás em uma bacia hidrográfica experimental localizada na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul.

## MATERIAL E MÉTODOS

A bacia experimental, unidade de referência deste trabalho, foi determinada a partir da elaboração de mapas de uso e ocupação do solo, pedologia, hidrografia, hipsometria e clinografia, associado a determinação da localização das criações de suínos. Os mapas foram adaptados de Schneider (2011) e elaborados através do software *ArcMap 10*, a partir das coordenadas geográficas dos suinocultores.

Esta bacia experimental é formada parcialmente pelos municípios de Serafina Corrêa, Montauri, União da Serra e Guaporé, localizados na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, na região do Médio Taquari-Antas, região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. As informações acerca do rebanho suíno, referentes ao ano de 2012, foram obtidas junto aos órgãos ambientais municipais.

Neste trabalho a quantidade de dejetos líquidos gerados pelos suínos confinados foi estimada utilizando como base a curva de crescimento dos suínos através do modelo proposto por Gompertz, baseada em dados experimentais de ganho de peso (DE FREITAS; COSTA 1982; FIALHO, 1999; DE FREITAS, 2005). Para a quantificação dos dejetos, da DBO e dos nutrientes (nitrogênio, potássio e fósforo), utilizou-se a geração média por quilograma de animal vivo, disposto por ASAE (1993). A partir da geração diária (GD), calculou-se o total produzido por animal desde o nascimento até o abate, considerando um ciclo de 168 dias, período compreendido pela curva de crescimento de Gompertz (DE FREITAS, 2005; DE FREITAS; COSTA, 1982; FIALHO, 1999).

A quantificação de dejetos, DBO e nutrientes (NPK) produzidos pelo rebanho suíno foi obtida através da utilização da Equação 1.

$$\sum_{i=1}^m GD \cdot \text{rebanho} \cdot \text{lotes} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

*m* é o período de permanência;

GD é a geração diária de dejetos;

Rebanho é a quantidade de animais; e

Lotes é o número de lotes criados em um ano

Adotou-se o período de permanência para animais em creche de 45 dias, o que equivale a 8,1 lotes por ano e para animais em terminação de 95 dias totalizando 3,84 lotes por ano. Assumiu-se que o desmame dos animais ocorra aos 28 dias de idade.

Para obter a quantidade de lotes por ano dividiu-se o número de dias do ano pelo número de dias que o animal permanece no estabelecimento. Desta forma, para se alcançar o plantel anual é necessário multiplicar o número de animais criados em cada propriedade pela quantidade de lotes da respectiva fase. Para os animais provenientes de matrizes de ciclo completo considerou-se que cada matriz gera em média 12 leitões por gestação e tem capacidade de 2,6 gestações por ano (DA SILVA; BRAGANÇA, 2014), contabilizando, portanto, 1560 animais por ano que permanecem desde o nascimento até o abate. Todavia, ressalta-se que os períodos de permanência podem variar de acordo com as particularidades de cada integradora ou da propriedade.

A avaliação do potencial de geração de metano a partir de dejetos suínos teve como referência uma adaptação da metodologia descrita pelo Centro Nacional de Referência da Biomassa – CENBIO (2008). Considerou-se a produção de 0,062 kg de biogás por kg de dejetos, a concentração e o volume específico de metano de 66% e 0,670 kg/m<sup>3</sup> respectivamente. Considerou-se eficiência de coleta de gás de 35% e eficiência de conversão de 28%, poder calorífico do metano de 33,8 MJ/m<sup>3</sup> (IPEA, 2012).

Considerando os rebanhos suínos instalados na bacia experimental e a respectiva carga de dejetos gerada, associada a localização geográfica dos rebanhos plotados no mapa hipsométrico, foram avaliados sistemas coletivos de tratamento dos dejetos, também chamados de clusters, associados a geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do processo de biodigestão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a delimitação da bacia experimental do Arroio Lajeado Tacongava e seus afluentes bem como os pontos de localização dos suinocultores.

Na Figura 1 observa-se que existem 46 propriedades suinícolas instaladas na bacia experimental onde destaca-se a proximidade das instalações aos recursos hídricos. A Tabela 1 apresenta o plantel de suínos instalado em cada município além da geração da geração de dejetos, DBO e nutrientes nos municípios que compõem a bacia experimental.

Conforme observado na Tabela 1, o município de Serafina Corrêa é responsável pela geração de 55,2% dos dejetos suínos, indo de encontro ao resultado esperado devido ao expressivo rebanho instalado no município. Ressalta-se que a diferença de percentual observada entre o rebanho e a quantidade de dejetos para os municípios de União da Serra e Serafina Corrêa é consequência das diferentes fases de criação.

Para avaliação da possibilidade de formação de sistemas coletivos de tratamento de dejetos, utilizou-se o mapa de clinografia, apresentado na Figura 2, no qual nota-se que há a possibilidade de formação de seis agrupamentos de suinocultores. Considerando os limites político-territoriais, os grupamentos localizam-se: um em Montauri, dois em União da Serra e três em Serafina Corrêa.

Ressalta-se que, em virtude do relevo acentuado, o transporte dos dejetos poderá ser realizado por gravidade, não havendo a necessidade de investimentos em bombas de recalque ou outras tecnologias. A Tabela 2 apresenta os clusters bem como a capacidade instalada de suínos nos mesmos e o município de origem.

Para cada sistema coletivo de tratamento calculou-se a quantidade de dejetos, DBO, nutrientes e potencial de geração de biogás para posterior aproveitamento na produção de energia elétrica. Estes resultados estão relacionados na Tabela 3.

Considerando as informações apresentadas na Tabela 5, podem ser gerados, anualmente, 840 mil m<sup>3</sup> de biogás que, ao ser transformado em energia elétrica, tem a capacidade de gerar 773,5 mil kW de energia elétrica, o suficiente para abastecer 322 residências cujo consumo médio mensal seja de 200 kWh durante um ano. Coldebella et al.(2008), avaliaram que 1000 matrizes produtoras de leitões produzem diariamente 85 m<sup>3</sup> de dejetos por dia, o que produz 933 m<sup>3</sup> de biogás, gerando 36 kW de energia. Ainda segundo os autores, o retorno do investimento é de 3,3 anos se o sistema operar durante 12 horas diárias.

## CONCLUSÃO

Observa-se a viabilidade da formação de seis *clusters* na bacia experimental utilizando apenas a gravidade como força motriz para o transporte dos dejetos até o sistema de tratamento, com potencial aproveitamento energético dos dejetos. Entretanto, há necessidade de estudos de viabilidade econômica com vistas a avaliar o investimento inicial e o tempo de retorno do investimento proposto (*payback*).

Ressalta-se que, para obter uma maior precisão nos resultados, é necessário trabalhar com dados experimentais da geração de cada parâmetro analisado, tendo em vista que há variações de acordo com o clima da região, o que afeta diretamente a eficiência do biodigestor. Salienta-se que nos cálculos não foi considerada a diluição dos dejetos, uma vez que este fator depende de parâmetros adotados em cada propriedade.

Avaliações como esta devem ser consideradas no planejamento regional dos Conselhos de Desenvolvimento do Rio Grande do Sul visando promover a expansão planejada da atividade suinícola de forma sustentável associado à diversificação da matriz energética.

## AGRADECIMENTOS

Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). Relatório Anual 2016. Disponível em: < [http://abpa-br.com.br/storage/files/versao\\_final\\_para\\_envio\\_digital\\_1925a\\_final\\_abpa\\_relatorio\\_anual\\_2016\\_portugues\\_web1.pdf](http://abpa-br.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf). Acesso em 12 de dez. 2016.
- CALZA, L. F. et al. Avaliação dos custos de implantação de biodigestores e da energia produzida pelo biogás. **Engenharia Agrícola**, v. 35, p. 990-997, 2015. ISSN 0100-6916. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-69162015000600990&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162015000600990&nrm=iso)>.
- CENBIO. **Atlas de bionergia do Brasil**. Centro Nacional de Referência Biomassa. São Paulo. 2008.
- COLDEBELLA, A. et al. **Viabilidade da geração de energia elétrica através de um motor gerador utilizando biogás da suinocultura**. *Informe Gepec*. v 12 n. 2 jul/dez 2008.
- DA SILVA, T. B. L.; BRAGANÇA, J. F. M. Sustentabilidade energética na criação de suínos. **Unoesc & Ciência-ACET**, p. 123-128, 2014. ISSN 2178-342X.
- DE FREITAS, A. R. Curvas de crescimento na produção animal. **R. Bras. Zootec**, v. 34, n. 3, p. 786-795, 2005.
- DE FREITAS, A. R.; COSTA, C. N. **Estimativa do crescimento de suínos machos através de modelo matemático**. Brasília: EMBRAPA-CNPISA, 1982.
- FIALHO, F. B. Interpretação da curva de crescimento de Gompertz. **Embrapa Suínos e Aves**, p. 1-4, 1999.
- IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) 2012.
- SCHNEIDER, V. E. **Avaliação das águas superficiais e subterrâneas em municípios da serra: Relatório final**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2011.

**Tabela 1.** Plantel, dejetos, DBO e nutrientes gerados na bacia experimental no período de um ano.

Bacia experimental	Plantel (cabeças)	Dejetos (t/ano)	% de participação	de DBO (t/ano)	Nitrogênio (t/ano)	Potássio (t/ano)	Fósforo (kg/ano)
Montauri	3.840	2.044	5,3	75,4	12,6	4,3	4,6
Guaporé	3.456	1.840	4,8	67,9	11,3	3,9	4,1
União da Serra	23.261	13.248	34,6	488,9	82,0	28,3	29,9
Serafina Corrêa	41.624	21.143	55,2	816,3	136,9	47,4	50
Bacia experimental	72.181	38.275	100	1.448,70	242,8	83,9	88,6

Fonte: Elaborado pelos autores (2015)

**Tabela 2.** Quantidade de animais e fase de criação em cada cluster, quantidade expressa para um lote.

	Terminação	UPL	Ciclo completo	Quantidade de suinocultores	Município de origem
Cluster 1	1.000	--	--	3	Montauri
Cluster 2	2.900	250	1.560	7	Serafina Corrêa
Cluster 3	1.030	--	--	4	Serafina Corrêa
Cluster 4	860	--	--	3	Serafina Corrêa
Cluster 5	1.120	--	--	3	União da Serra
Cluster 6	940	--	--	2	União da Serra

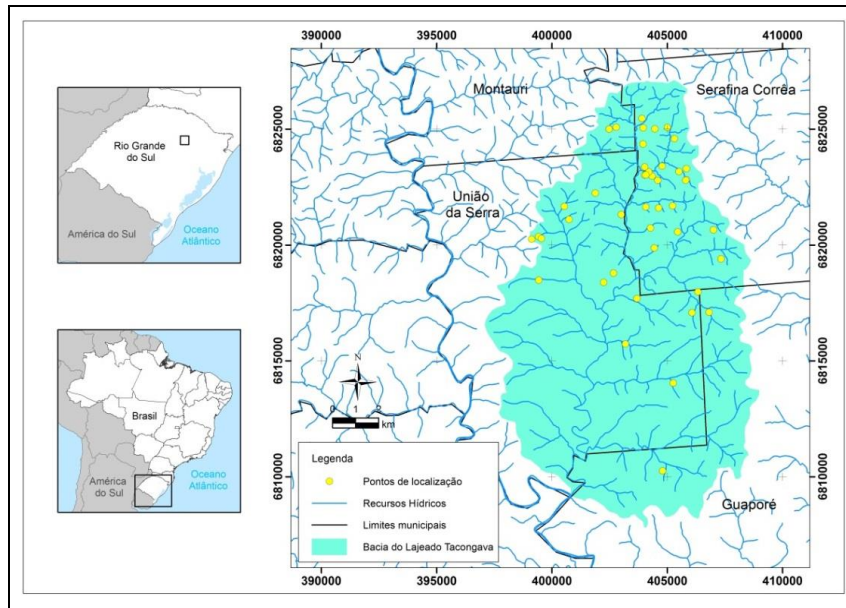
Elaborado pelos autores (2015)

-- não há animais nesta fase de criação no cluster

**Tabela 3.** Resultados dos fatores analisados nos clusters.

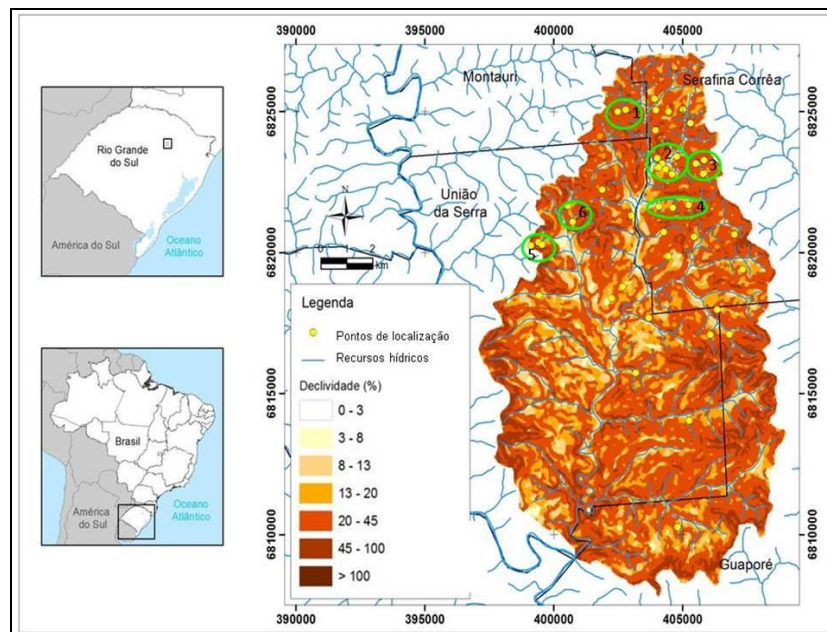
Parâmetro	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 5	Cluster 6	Total
Dejetos (t/ano)	2,044	8,008	2,243	1,758	2,289	1,921	18,447
DBO (t/ano)	75,4	327,8	86,7	64,8	84,5	70,9	710,3
Biogás (m³/ano)	94,0	368,6	103,2	80,9	105,3	88,4	840,7
Energia elétrica (kW/ano)	86,5	339,1	95,1	74,4	96,9	81,3	773,5
Nitrogênio (kg/ano)	12,6	20,0	5,3	10,8	14,1	11,8	75,0
Fósforo (kg/ano)	4,3	19,0	5,0	3,7	4,9	4,1	41,2
Potássio (kg/ano)	4,6	20,0	5,3	3,9	5,1	4,3	43,5

Elaborado pelos autores (2015).



Fonte: Adaptado de SCHNEIDER (2011).

**Figura 1.** Bacia experimental e localização dos suinocultores.



Fonte: Adaptado de SCHNEIDER (2011).

**Figura 2.** Relevo da bacia experimental.

## VALORAÇÃO DE RESÍDUOS SUINÍCOLAS COM ESTUDO ECONÔMICO

Damaceno, F. M.<sup>\*1</sup>; Halmeman, M. C. R.<sup>2</sup>; Gonçalves, M. S.<sup>2</sup>; Medeiros, F. V. da S.<sup>2</sup>;  
Niedzialkoski, R. K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduandos em Engenharia Agrícola, UNIOESTE, Cascavel, PR - Brasil

<sup>2</sup>Professores adjuntos do curso de Engenharia Ambiental, UTFPR, Campo Mourão, PR - Brasil  
felippemartins.utfpr@gmail.com

**RESUMO:** Este trabalho objetivou analisar a viabilidade econômico-financeira da implantação de um sistema de aproveitamento agrônomico e energético das dejeções suinícolas geradas em uma granja localizada em Mamborê, Paraná. O volume de dejetos gerado pelos 4.855 suínos foi estimado a fim de realizar a valorização do biofertilizante e do biogás, de modo a obter possíveis receitas. As análises de viabilidade econômica foram realizadas mediante um orçamento completo da implantação de um sistema biodigestor/motor-gerador e levantamentos de custos necessários para o funcionamento do projeto biointegrado. Para verificar a rentabilidade do projeto, foram calculados o Valor Presente Líquido (VPL) e a Taxa Interna de Retorno (TIR). O investimento inicial foi estimado em R\$ 160.321,43 e os custos de operação, manutenção e depreciação anuais totalizaram juntos R\$ 77.401,55. Considerando os nutrientes N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O e a energia elétrica, seria possível a obtenção de R\$ 121.186,63.ano<sup>-1</sup>, permitindo a amortização dos investimentos em quatro anos. O VPL e TIR resultam em R\$ 669.959,70 e 25,31%, respectivamente. Desta forma, os resultados convergiram à adesão do projeto, revelando lucratividade e benefícios socioambientais.

**Palavras-chave:** biodigestão anaeróbia, biofertilizante, biogás, resíduos, sustentabilidade.

### SWINE WASTE RECOVERY WITH ECONOMIC ESTUDY

**ABSTRACT:** This study aimed to analyze the economic feasibility of implementing an agronomic use system and energy of pig excreta generated in a farm located in Mamborê, Paraná. The volume of waste generated by 4,855 pigs was estimated in order to perform the valuation of biofertilizer and biogas, in order to achieve potential revenue. The economic feasibility analyzes were performed by a full budget of the deployment of a digester / motor-generator and cost surveys necessary for the operation of biointegrado design system. To check the profitability of the project were calculated Net Present Value (NPV) and Internal Rate of Return (IRR). The initial investment is estimated at R\$ 160,321.43 and operating costs, maintenance and annual depreciation totaled R\$ 77,401.55 together. Considering the nutrients N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O and electricity, it would be possible to obtain R\$ 121.186,63. year<sup>-1</sup>, allowing the amortization of investment in four years. The NPV and IRR result in R\$ 669,959.70 and 25.31%, respectively. Thus, the results converged on the accession of the project, revealing profitability and environmental benefits.

**Keywords:** anaerobic digestion, biofertilizer, biogas, waste, sustainability.

### INTRODUÇÃO

No modelo atual de criação intensiva de suínos, os animais ficam confinados e recebem rações concentradas para ganharem peso em pouco tempo. Este modelo, além de aumentar a produtividade, também concentra grandes volumes de águas residuárias em pequenas áreas, ampliando o potencial de poluição dos recursos naturais. Os resíduos da suinocultura necessitam de gestão ambiental adequada, visto que são ricos em matéria orgânica, nutrientes e patógenos, elementos que podem causar perturbações diretas sobre os recursos hídricos, solo, atmosfera e organismos vivos, inclusive o homem (KUNZ et al., 2005).

Para Cervi et al. (2010) a poluição ambiental associada aos dejetos de suínos pode ser minimizada com a aplicação da biodigestão anaeróbia, tecnologia que se destaca no

meio rural por causa dos aspectos sanitários e energéticos, além de estimular a reciclagem de matéria orgânica e de nutrientes, contribuindo para a integração e a sustentabilidade na criação de suínos. Isso porque tanto o biogás quanto o biofertilizante são dotados de valor econômico. O biogás pode se tornar uma fonte renovável e atrativa de energia térmica e elétrica. O biofertilizante pode ser utilizado no solo, tornando-o mais fértil às culturas vegetais (ZANIN et al., 2010).

Mesmo diante desses benefícios, a implantação de biodigestores rurais e sistemas de conversão do biogás em energia elétrica, ainda esbarram em empecilhos como escassez de recursos e burocracias impostas pelas instituições financiadoras, que desestimulam o emprego de tais tecnologias. Portanto, antes de tomar uma decisão, é mais que justificável recorrer a estudos de viabilidade econômica lastrados em bases seguras, para reduzir a probabilidade de resultados insatisfatórios e não incorrer a erros irreparáveis que se traduzem em prejuízos com o passar do tempo.

Diante do exposto, este trabalho objetivou analisar a viabilidade econômico-financeira da implantação de um biodigestor anaeróbio de fluxo tubular e de um moto-gerador, realizando a valorização agrônômica e energética do biofertilizante e biogás, respectivamente, oriundos da biodigestão anaeróbia da biomassa residual gerada em uma granja de suínos localizada no município de Mamborê, Paraná.

## MATERIAL E MÉTODOS

A granja estudada possui 370 porcas em gestação e 80 em lactação (450 matrizes), 900 leitões, 5 cachaços e 3.500 suínos na fase de crescimento e terminação (entre 25 e 100 kg), totalizando assim 4.855 suínos. A alimentação dos suínos é um complexo concentrado a base de soja e milho. A quantificação da biomassa residual (fezes e urina) dos suínos foi realizada com base em Oliveira (1993). A quantidade de água utilizada na higienização dos galpões foi estimada em  $3,15 \text{ L.suíno}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . O volume total de águas residuárias foi obtido por meio da soma entre a biomassa residual gerada pelos suínos e o volume de água utilizada na higienização dos galpões. O potencial nutricional do biofertilizante e energético do biogás foram estimados por ensaios de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (So) e sólidos fixos (SF), em cinco repetições adotando a metodologia descrita por Eaton et al. (2005). De acordo com Sganzerla (1983), águas residuárias suinícolas com 2,0% de matéria seca contêm em média 2,1; 1,6 e 1,2  $\text{kg.m}^{-3}$  de N,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , respectivamente. Portanto, a partir da porcentagem dos ST presentes nas águas residuárias da granja, os nutrientes mencionados foram quantificados e valorizados monetariamente (receita) por meio de pesquisas de mercado e bibliográfica.

A taxa de produção de metano,  $\gamma_v$  (em  $\text{m}^3\text{CH}_4.\text{m}^3\text{reator}.\text{dia}^{-1}$ ), que expressa a cinética da fermentação anaeróbia, foi calculada pela expressão  $\gamma_v = (B_0.S_0/\theta).(1 - (k/\theta.\mu_m - 1 + k))$  (CHEN; HASHIMOTO, 1978). Para este cálculo foi utilizada uma taxa máxima de produção de metano,  $B_0$ , de  $0,45 \text{ m}^3$  de  $\text{CH}_4.\text{kg}$  de  $\text{S}_0^{-1}$  (UNFCCC, 2010) e tempo de retenção hidráulica,  $\theta$ , de 22 dias. O coeficiente cinético microbiológico,  $k$  (adimensional), foi calculado pela equação  $k = 0,6 + 0,00206.e^{0,051.S_0}$ , modelada particularmente para dejeções de suínos. Destaca-se que  $k$  é calculado em função da concentração de sólidos voláteis,  $S_0$  (em  $\text{kg.m}^{-3}$ ), pois é esta fração orgânica dos sólidos que é convertida em biogás pela digestão anaeróbia (CHEN; HASHIMOTO, 1978). A taxa de crescimento máximo específico dos microrganismos,  $\mu_m$  (em  $\text{dias}^{-1}$ ), foi calculada em função da temperatura da biomassa,  $T$  (em  $^\circ\text{C}$ ), pela equação  $\mu_m = 0,013T - 0,129$ . A temperatura é um fator condicionante para a atividade microbiológica responsável pelo processo de degradação da matéria orgânica e formação de biogás (CHEN; HASHIMOTO, 1978). A temperatura utilizada foi  $21^\circ\text{C}$ , por ser a média anual da região geográfica da granja (APARECIDO et al., 2016). A  $\gamma_v$  foi corrigida para a produção de biogás,  $PB$  (em  $\text{m}^3$ ), considerando que 65% da sua composição corresponde ao gás metano (CERVI et al., 2010). O volume interno do biodigestor ( $\text{m}^3$ ) foi calculado pelo produto entre a produção diária de águas residuárias e o  $\theta$  de 22 dias. A energia elétrica gerada ( $\text{kWh}.\text{dia}^{-1}$ ) foi calculada pela empresa fornecedora do orçamento, considerando um moto-gerador de 60 kVA (quilovolt-ampere), com eficiência de 23% e capacidade de converter  $1 \text{ m}^3$  de biogás em  $1,43 \text{ kWh}$  de energia elétrica.

Para o estudo de viabilidade econômico-financeira, primeiramente foram levantados todos os custos, investimentos e receitas, por meio de um orçamento solicitado a uma

empresa especializada na prestação deste serviço e pesquisas bibliográficas e de campo. Confrontando as receitas do biofertilizante e da produção de energia elétrica com os custos e investimentos, foi elaborado um fluxo de caixa a fim de verificar o fator de recuperação do capital (*Payback*). Com o intuito de determinar a rentabilidade do projeto considerando a variação do valor do dinheiro ao longo do tempo, foram aplicados os seguintes métodos determinísticos de investimento: Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR), ambos descritos por Casarotto e Kopittke (2008). Para calcular os indicadores supracitados, foi adotado um período (n) de 10 anos para coincidir com a vida útil da lona do biodigestor, e taxa mínima de atratividade (TMA) de 6% ao ano (taxa da aplicação em poupança com juros), em razão do custo de oportunidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção diária de biomassa residual dos 4885 suínos ( $33.885 \text{ L.dia}^{-1}$ ) acrescida do consumo hídrico nas instalações ( $15.387,8 \text{ L.dia}^{-1}$ ), totalizando  $17.984,6 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$  de águas residuárias. As concentrações médias de ST,  $S_o$  e SF foram 10,5542; 6,5432 e 4,0110  $\text{kg.m}^3$ , respectivamente. A concentração de ST ( $10,5542 \text{ kg.m}^{-3}$ ) corresponde a cerca de 1,05% das águas residuárias da granja estudada. Com essa porcentagem estima-se que anualmente poderiam ser reciclados 18.847,6; 14.360,1 e 10.770,1 kg de N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$ , respectivamente, pelo biofertilizante. Por meio de pesquisas de mercado em casas agropecuárias da região de Mamborê, os nutrientes N,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$  foram cotados em R\$1,40, R\$1,75 e R\$1,20. $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente, resultando em uma receita anual de R\$79.339,43 com biofertilizante.

O volume do biodigestor calculado para a propriedade foi de  $1084,0 \text{ m}^3$  (o orçamento foi realizado para um biodigestor de  $1130 \text{ m}^3$  devido a margem de segurança da empresa). Com base nas modelagens descritas por Chen e Hashimoto (1978),  $\mu_m$  foi de  $0,144.\text{dia}^{-1}$ , k foi 0,5044,  $\gamma_v$  foi de  $0,109 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{m}^3\text{reator.dia}^{-1}$  e a PB foi  $0,167 \text{ m}^3\text{biogás.m}^3\text{reator.dia}^{-1}$ . Com base nesses resultados e nas informações fornecidas pela empresa que concedeu o orçamento, com o volume anual de dejeções ( $17.984,6 \text{ m}^3$ ) seria possível produzir  $66.090,6 \text{ m}^3$  de biogás. $\text{ano}^{-1}$ , o que geraria  $94.509,5 \text{ kWh.ano}^{-1}$  de energia elétrica.

A tarifa de energia elétrica cobrada pela concessionária local para propriedades rurais é de R\$ 0,49232/kWh (COPEL, 2015), assim seria possível obter receita anual de R\$ 46.528,9. Como o consumo elétrico anual da propriedade é, em média, 85.000 kWh, a implantação do sistema de conversão do biogás em energia elétrica tornaria a propriedade autossuficiente, apresentando um excedente de  $9.509,5 \text{ kWh.ano}^{-1}$ . Considerando o consumo elétrico médio anual da propriedade, a receita da energia foi cotada em R\$41.847,2. $\text{ano}^{-1}$ . O excedente ainda poderia ser negociado, mas isso não será abordado neste trabalho.

Os investimentos decorrentes da implantação do projeto estão apresentados na Tabela 1. A alimentação do biodigestor e higienização e zelo do recinto é diária e necessita da presença de dois funcionários. Posto isso, considerando salários mensais de R\$1.800,00 por funcionário e 13º salário, o custo associado foi R\$46.800,00. $\text{ano}^{-1}$ . Os custos de operação do moto-gerador considerando óleo lubrificante, filtro de óleo, filtro do gás sulfídrico, filtro de ar, correia dentada e esticador, foram de R\$12.000,00. $\text{ano}^{-1}$ . A empresa responsável pelo orçamento também presta serviços de manutenções periódicas no biodigestor e no conjunto moto-gerador, cobrando para isto R\$8.000,00. $\text{ano}^{-1}$ . A depreciação foi calculada descontado 4 e 10% sobre o valor dos equipamentos com vida útil de 25 e 10 anos, respectivamente, totalizando R\$10.601,55. $\text{ano}^{-1}$ .

O fluxo de caixa do projeto teve como entradas (receitas), o biofertilizante e a energia elétrica; e como saídas (custos operacionais), o investimento inicial, a depreciação, o custo anual com a operação e a manutenção do sistema. Tais informações foram compiladas na Figura 1. Observando a Figura 1, verifica-se que o fator de recuperação do capital (*Payback*) ocorre no Ano 3, todavia, o *Payback* não considera a variação do valor monetário ao longo do tempo. Considerar tal fator é fundamental, afinal o dinheiro tende a perder valor com o passar do tempo devido a inflação. Por isso se utiliza os métodos determinísticos de investimentos, pois estes levam em conta a variável tempo nos cálculos (CASAROTTO; KOPITTKKE, 2008). Os indicadores econômicos foram R\$669.959,70 e 25,31% para o VPL e a TIR, respectivamente. Verifica-se por meio do VPL que o investimento é atrativo, pois foi



maior que zero, e a TIR, embora não tenha poder de decisão, evidenciou resultado 19,31% acima dos 6% da taxa mínima de atratividade.

## CONCLUSÃO

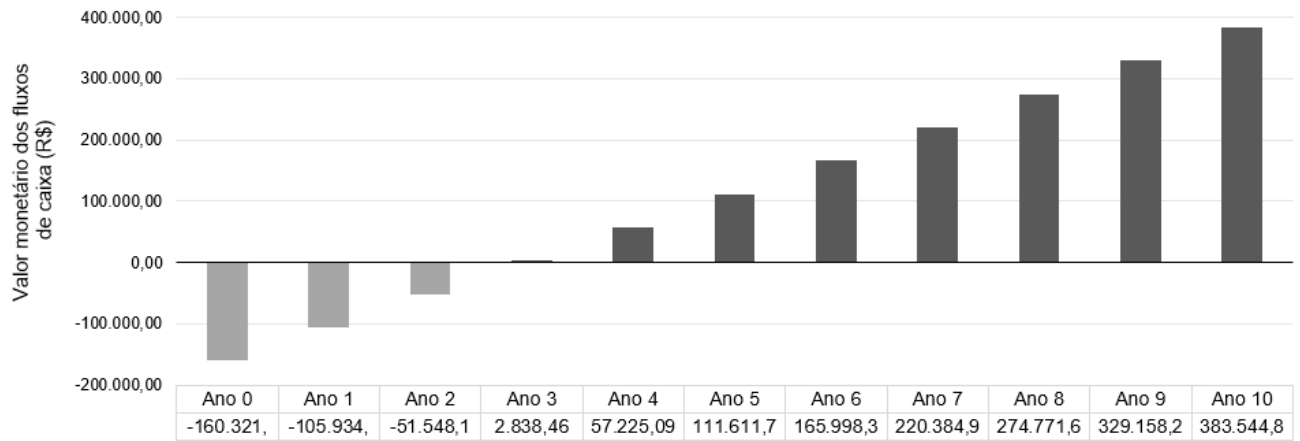
O projeto biointegrado é rentável financeiramente à granja. Sua adesão implicaria em benefícios ambientais como a utilização de uma fonte renovável de energia (biogás), impedimento da emissão do gás metano à atmosfera e reciclagem de nutrientes e de matéria orgânica (biofertilizante), evidenciando que a propriedade pode se tornar autossuficiente em energia elétrica e sustentável.

## REFERÊNCIAS

- APARECIDO, L. E. de O.; ROLIM, G. de S.; RICHETTI, J.; SOUZA, P. S. de; JOHANN, J. A. Köppen, Thornthwaite and Camargo climate classifications for climatic zoning in the State of Paraná, Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v.40, n. 4, p. 405–417, 2016.
- CASAROTTO, N. F.; KOPITTKE, B. H. **Análise de investimentos: matemática financeira, Engenharia econômica, tomada de decisão, estratégia empresarial**. 10. ed. São Paulo: Atlas, 2008.
- CERVI, R. G.; ESPERANCINI, M. S. T.; BUENO, O. DE C. Viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granja suinícola para geração de energia elétrica. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.5, p. 831-844, 2010.
- CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, A. G. **Kinects of metane fermentation**. In: C. D. Scott (ed.). Proc Symp. on Biotechnology in Energy Production and Conservation. John Wiley, New York, 1978.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. São Carlos, 2005.
- KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. de. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 22, n. 3, p. 651-665, 2005.
- OLIVEIRA, P. A. V. **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. EMBRAPA-CNPQA, Documentos, n° 27, 1993.
- SGANZERLA, E. **Biodigestores: uma solução**. Porto Alegre. Agropecuária, 1983.
- UNFCCC, UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **“AMS–III.D. Methane recovery in animal manure management systems – Version 16”**. Disponível em: <<http://cdm.unfccc.int/methodologies/SSCmethodologies/approved>>. Acesso: 10 mar. 2015.
- ZANIN, A.; BEGATINI, F. M.; PESSATTO, C. B. Viabilidade econômico-financeira de implantação de biodigestor: uma alternativa para reduzir os impactos ambientais causados pela suinocultura. **Custos e @gronegócio online**, v. 6, n. 1, p. 121-139, 2010.

**Tabela 1.** Orçamento completo do sistema biointegrado.

Item	Descrição dos produtos e/ou Serviços	Preço Total (R\$)	% do custo	Vida útil (anos)
Biodigestor de fluxo tubular 1130m <sup>3</sup>				
1	Geomembranas PEBDL 1,25mm e PEAD 0,8mm	23.206,43	14,48	10
2	Frete Geomembrana	715,00	0,45	-
3	Escavação e serviços de retro-escavadeira	8.085,00	5,04	25
4	Manutenção	3.600,00	2,24	-
Total		35.606,43	22,21	
Transporte e queima do biogás				
1	Tubos PVC de 150 mm e 100 mm	2.175,00	1,35	10
2	Saídas de biogás, agitação e passagem	2.100,00	1,30	10
3	Moto bomba recirculação dejetos	1.500,00	0,94	10
4	Parte elétrica, casinha para gerador e peças	6.000,00	3,73	10
Total		11.775,00	7,33	
Outras despesas				
1	Hospedagem, combustível, mão-de-obra, ART	33.340,00	20,80	-
2	Gerador biogás 60 KVA	70.000,00	43,66	10
3	Impostos	9.600,00	6,00	
Total		103.340,00	70,46	
Valor total		160.321,43	100,00	



**Figura 1.** Representação gráfica do fluxo de caixa referente a implantação do projeto.



# ***Sistemas de Gestão de Resíduos***

## A PRESSÃO AMBIENTAL DA SUINOCULTURA NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Bernardo, E. L.\*<sup>1</sup>; Miranda, C. R.<sup>2</sup>; Belli-Filho, P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - ENS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA, Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos - LABEFLU, Florianópolis, SC - Brasil, eduardolbernardo@gmail.com, paulo.belli@ufsc.br

<sup>2</sup>Embrapa Suínos e Aves, Núcleo de Meio Ambiente, Concórdia, SC - Brasil, claudio.miranda@embrapa.br

**RESUMO:** O presente trabalho objetivou identificar as bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina que apresentam maior pressão ambiental pela suinocultura, utilizando o fósforo ( $P_2O_5$ ) como indicador, sob uma relação da excreção do nutriente por área de lavoura temporária. Metodologicamente, por meio de ferramentas de geotecnologia, integraram-se os dados de plantel de suínos, volume de dejetos e os valores de área total de lavouras temporárias dos municípios do estado de Santa Catarina, aplicando-se técnicas de geoprocessamento e espacializando-as sob os dados da divisão hidrográfica estadual. Os resultados apontaram que as bacias hidrográficas: do rio Tubarão, rio Jacutinga, rio Irani e rio do Peixe, apresentam valores elevados do nutriente na relação com as lavouras temporárias, indicando assim a possibilidade de excedentes de fósforo no solo.

**Palavras-chave:** bacia hidrográfica, suinocultura, nutrientes.

## THE ENVIRONMENTAL PRESSURE OF PIG FARMING IN THE WATERSHEDS OF SANTA CATARINA STATE, BRAZIL

**ABSTRACT:** The present work aimed to identify the hydrographic basins of the Santa Catarina state that present greater environmental pressure by swine, using phosphorus ( $P_2O_5$ ) as indicator, under a relation of nutrient excretion by temporary crop area. Methodologically, through geotechnology tools, the data of swine stock, volume of wastes and the total area values of temporary crops of the municipalities at Santa Catarina state were integrated, applying geoprocessing techniques and spatializing them under The data of the state hydrographic division. The results showed that the watersheds: the Tubarão River, the Jacutinga River, the Irani River and the Peixe River, present high nutrient values in relation to the temporary crops, thus indicating the possibility of surplus phosphorus in the soil.

**Keywords:** watershed, swine, nutrients.

### INTRODUÇÃO

O estado de Santa Catarina é reconhecido como o berço da suinocultura nacional, com plantel atual de pouco mais de 6,5 milhões de cabeças de suínos (IBGE, 2017b). Essa produção gera, anualmente, um volume de dejetos em torno de 21,2 milhões de  $m^3$ , o que representa um grande potencial em termos de nutrientes para uso como fertilizantes orgânicos de solo. Entretanto, problemas no manejo e excesso de nutrientes em relação à capacidade de reciclagem das culturas agrícolas, forma esta, predominante no manejo dos dejetos, provocam impactos negativos na qualidade do ar, do solo e dos recursos hídricos.

Para o adequado manejo dos dejetos de suínos como fertilizantes de solo, a Fundação Estadual de Meio Ambiente de Santa Catarina, dispõe da Instrução Normativa – IN 11, que define os critérios ambientais para o seu aproveitamento na agricultura. A dose do fertilizante orgânico de suínos e dos demais fertilizantes orgânicos ou minerais a ser aplicada ao solo deve ser baseada na sua oferta do nutriente fósforo (P), de maneira que atenda a necessidade de nutrição das plantas, mas que evite o acúmulo excessivo de nutrientes e potenciais impactos ambientais (FATMA, 2014).

Por sua vez, a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), Lei nº. 9.433 de 08 de Janeiro de 1997 caracteriza a bacia hidrográfica (nas suas mais diversas escalas) como

unidade territorial para a gestão ambiental, integradora nas suas diversidades físicas, bióticas, demográficas, econômicas, sociais e culturais.

Assim, considerando-se a dimensão bacia hidrográfica como unidade para a gestão ambiental das atividades agropecuárias e que os dejetos da suinocultura são reciclados predominantemente via a sua reciclagem como fertilizante do solo, o presente trabalho tem por objetivo identificar as bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina que apresentam maior pressão ambiental pela suinocultura, utilizando o fósforo ( $P_2O_5$ ) como indicador, sob uma relação da excreção do nutriente por área de lavoura temporária.

### MATERIAL E MÉTODOS

A base de dados cartográfica (vetoriais) utilizada foi obtida da plataforma GeoNetwork da Agência Nacional de Águas (ANA), da delimitação das Unidades Estaduais de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UEPGRH), ano de 2014, na escala de 1:1.000.000; na plataforma BeoBank do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), para trechos de drenagem e massas d'água, ano de 2005, escala 1:750.000; na plataforma malhas digitais do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a divisão política municipal, ano de 2010, escala 1: 500.000. O tratamento dos dados cartográficos foi realizado no software QuantumGIS v. 2.16.3. Os dados referentes ao efetivo/plantel de suínos foram extraídos da Produção Agropecuária Municipal (PPM 2015) (Brasil, 2016b), bem como, da Produção Agrícola Municipal (PAM 2015) (Brasil, 2016a), exclusivamente para os valores de área total (ha) de culturas temporárias para os municípios do estado de Santa Catarina. O valor de produção média diária de dejetos por animal foi 8,6L (Oliveira, 1993). Para a estimativa da taxa de excreção média de fósforo ( $P_2O_5$ ) por cabeça animal, utilizou-se o coeficiente de conversão 2,06 para a densidade de 1014 kg/m<sup>3</sup> (Perdomo *et al.*, 2001). Em ambiente computacional, por meio de software de geoprocessamento, foram executados os recortes dos arquivos vetoriais (municípios, setor censitário, bacias hidrográficas, trechos de drenagem e massas d'água) para o estado de Santa Catarina, posteriormente, aplicou-se a técnica de centróide de polígonos para determinação dos pontos correspondentes a integração dos municípios em cada bacia hidrográfica, unindo-os aos dados de plantel/efetivo de suínos, aplicando-se assim os cálculos de relação de produção total de dejetos e consequentemente de fósforo pelas áreas de culturas temporárias de cada bacia hidrográfica.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As bacias hidrográficas do rio Tubarão, rio Jacutinga, rio Irani e rio do Peixe apresentam as maiores concentrações no plantel de suínos, e, consequentemente, a maior geração de dejetos (tabela 01). Nestas bacias, considerando-se que hipoteticamente toda a área de lavoura temporária fosse ocupada exclusivamente com lavouras de milho, com produtividade média da cultura de 10 ton./ha<sup>ano</sup>, e, capacidade de exportação de fósforo, ou seja, apenas adubação de reposição, da ordem de 3,60 kg/ton (Corrêa *et al.*, 2011), ainda existiriam excedentes de fósforo nos solos.

Ressalta-se ainda, que a atividade de suinocultura está presente no estado de Santa Catarina a décadas, e que este excedente cumulativo não está sendo considerado, o que indica uma problemática a cerca da utilização da utilização de dejetos suínos como fertilizantes de solo.

Além disso, é importante destacar que a base de dados das produções agrícolas e agropecuárias do Brasil, bem como os demais dados de importância ambiental não são disponibilizados por bacias hidrográficas, mesmo existindo uma política nacional que contempla essas unidades territoriais para gestão e manejo dos recursos naturais.

Assim, apoiada nas geotecnologias, esta pesquisa possibilitou a integração destas diferentes bases de dados, oportunizando a espacialização e reconhecimento dos locais onde a pressão ambiental pela suinocultura no estado de Santa Catarina é intensa (figura 1).

## CONCLUSÃO

Identificaram-se as bacias do rio Tubarão, rio Jacutinga, rio Irani e rio do Peixe como as bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina com maior pressão ambiental pela atividade da suinocultura.

Este trabalho, ainda que preliminar, demonstra a importância de se empregar a dimensão bacia hidrográfica como unidade territorial de gestão ambiental para as atividades econômicas no meio rural, pois permite uma análise mais adequada da pressão das ações antrópicas sobre o meio ambiente e do seu potencial de comprometimento dos serviços ambientais.

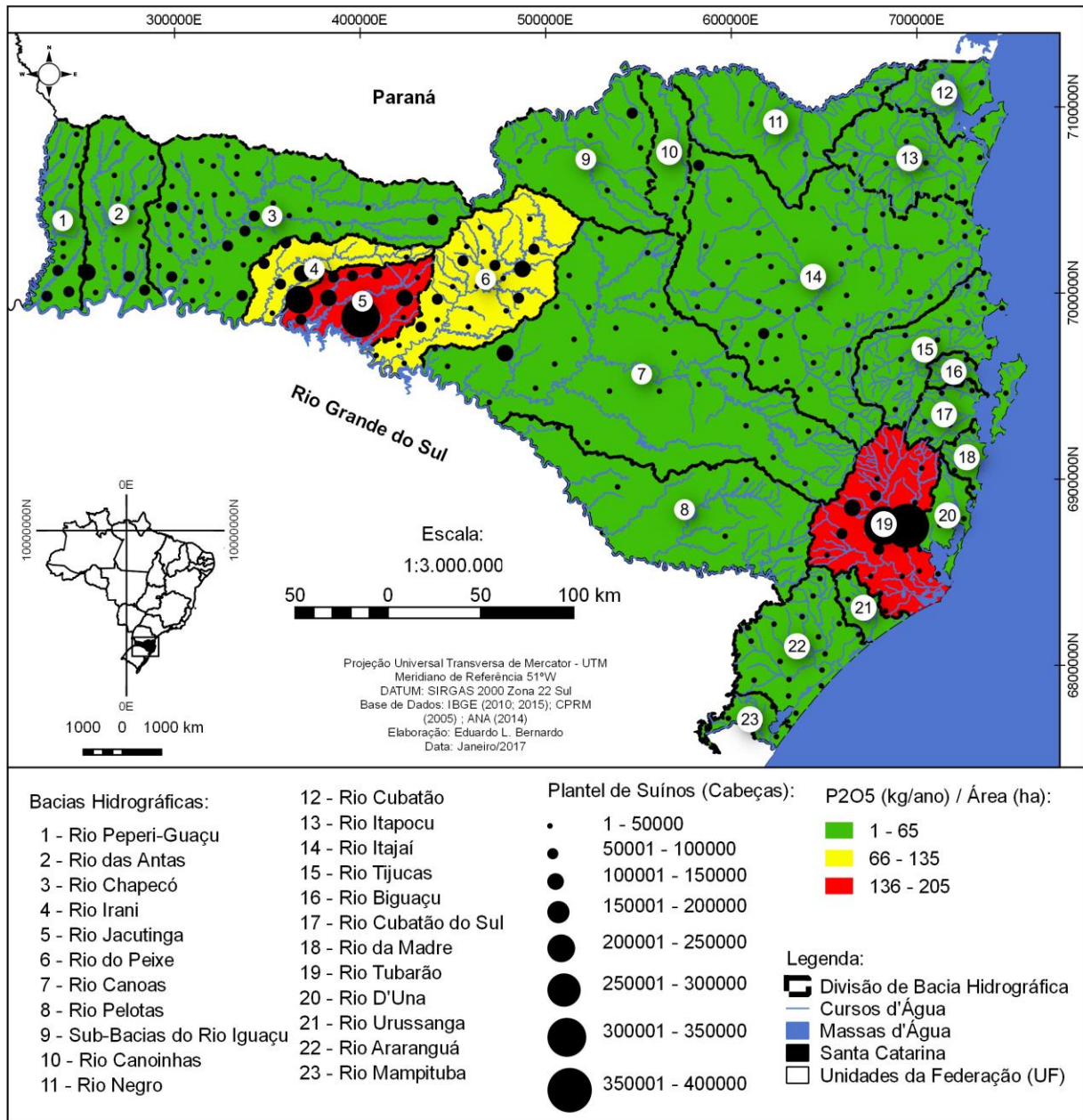
## REFERÊNCIAS

- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Produção Agrícola Municipal** (PAM 2015). Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). Acesso em 05 de jan. de 2017a.
- \_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Produção Agropecuária Municipal** (PPM 2015). Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). Acesso em 05 de jan. de 2017b.
- \_\_\_\_\_. Política Nacional de Recursos Hídricos – PNRH. Lei nº. 9.433 de 08 de Janeiro de 1997. Disponível em: [www.planalto.gov.br](http://www.planalto.gov.br). Acesso em 11 de jan. de 2017.
- CORRÊA, *et al.* **Critérios técnicos para recomendação de biofertilizantes de origem animal em sistemas agrícolas e florestais**. Comunicado Técnico 486. Embrapa: Concórdia- SC, 2011.
- FATMA – Fundação Estadual de Meio Ambiente. **Instrução Normativa – IN 11 – Suinocultura**. Disponível em: [www.fatma.sc.gov.br](http://www.fatma.sc.gov.br). Acesso em 09 de jan. de 2017.
- OLIVEIRA, P.A.V. (Coord.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPISA, 1993. 188p. (EMBRAPA-CNPISA. Documentos, 27).
- PERDOMO, C.C; LIMA, G.J.M.M; NONES, K. **Produção de suínos e meio ambiente**. Anais do 9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura, Gramado – RS, p.08-24, 2001.

**Tabela 1.** Relação das bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina (Brasil) com os quantitativos de plantel de suínos, total de fósforo ( $P_2O_5$ ) excretado e sua relação com as áreas totais de lavoura temporária.

Bacia Hidrográfica	Código	Plantel de Suínos (nº. de cabeças)	Área de Lavouras Temporárias (ha)	$P_2O_5$ Total (ton./ano)	Relação $P_2O_5$ / Área de Lavouras Temporárias
Rio Canoinhas	10	35885	35901	232,04	6,46
Rio Negro	11	34291	58586	221,74	3,78
Rio Canoas	7	267144	251183	1727,44	6,88
Rio Pelotas	8	13981	36469	90,41	2,48
Rio Mampituba	23	2056	13705	13,29	0,97
Rio Itajaí	14	600274	201215	3881,58	19,29
Rio Itapocu	13	12731	26090	82,32	3,16
Rio Biguaçu	16	990	2056	6,40	3,11
Rio Tubarão	19	1178780	37749	7622,39	201,92
Rio Urussanga	21	22827	3154	147,61	46,80
Rio Araranguá	22	30428	94596	196,76	2,08
Rio D'Una	20	1434	7632	9,27	1,21
Rio da Madre	18	411	2901	2,66	0,92
Rio Cubatão	12	766	1210	4,95	4,09
Rio Irani	4	380478	28266	2460,30	87,04
Rio Peperi-Guaçu	1	316568	60695	2047,04	33,73
Rio das Antas	2	503410	122220	3255,22	26,63
Rio Chapecó	3	1175631	280714	7602,03	27,08
Rio Jacutinga	5	1168070	40122	7553,14	188,25
Rio do Peixe	6	911500	68852	5894,07	85,60

Sub-Bacias do Rio Iguaçu	9	87035	92293	562,80	6,10
Rio Tijucas	15	8397	12913	54,30	4,20
Rio Cubatão do Sul	17	1037	1492	6,71	4,49



**Figura 1.** Mapa de relação da excreção de fósforo ( $P_2O_5$  por cabeça animal) de suínos por área de culturas temporárias nas bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina, Brasil.

## CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS EM INCUBATÓRIO DE OVOS

Alves, G. P.<sup>1</sup>; Orrico, A. C. A.\*<sup>1</sup>; Orrico Jr. M. A. P.<sup>1</sup>; Garcia, R. G.<sup>1</sup>; Schwingel, A. W.<sup>2</sup>;  
Santos, A. G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade de Ciências Agrárias, Dourados, MS - Brasil

<sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Campus de Botucatu, Botucatu, SP -  
Brasil, anaorrico@ufgd.edu.br

**RESUMO:** Este trabalho foi conduzido com o objetivo de quantificar e caracterizar os resíduos de incubatório gerados por uma unidade produtora, segundo as quatro etapas de descarte ocorridas durante o processo. Para a quantificação e caracterização dos resíduos gerados foram realizadas cinco coletas em cada um dos pontos de descarte (recepção, descarte manual e mecânico da transferência e nascimento). Além das quantidades de resíduos gerados foram determinados os teores de sólidos totais (ST), pH e números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes. As quantidades de resíduos geradas na sala de recepção variaram entre 0,05 e 5,93%, representando assim o descarte de até 11.385,60 de ovos por dia; já os valores de ST e pH foram de 31,49% e 7,45, respectivamente, e com exceção da primeira coleta, nesta fase ocorreram os menores valores de coliformes totais e termotolerantes em comparação com os resíduos coletados nas outras etapas de descarte. O descarte manual representa as menores quantias (0,06%), no entanto com os maiores números de coliformes totais e termotolerantes elevação dos teores de ST. No descarte mecânico podem ser observadas maiores proporções de resíduos gerados, com menores valores de ST (média de 37,40%) e coliformes, em relação ao descarte manual. Na etapa do nascedouro foram produzidas as maiores quantidades de resíduos e que contiveram as maiores concentrações de ST e elevados números de coliformes. Com base nas quantidades de resíduos geradas em todas as etapas da incubação a média geração foi de 16,99% de descarte em relação ao número inicial de ovos.

**Palavras-chave:** avicultura, coliformes, descarte, sólidos.

## CHARACTERIZATION OF WASTE FROM EGG HATCHERY

**ABSTRACT:** This study was carried out aiming to quantify and characterize the hatchery waste generated by a producing facility according to the four disposal steps during the process. in order to quantify and characterize the waste generated, five collections were made of each of the disposal steps (reception, manual and mechanical disposal in transfer, and birth). besides the amounts of waste generated, the total solids content (ts), ph, and most probable numbers of total and thermotolerant coliforms were determined. the amounts of waste generated in the reception room ranged from 0.05 and 5.93%, thus representing the disposal of up to 11,385.60 eggs per day. the values of ts and ph were 31.49% and 7.45, respectively, and, except for the first collection, the lowest values of total and thermotolerant coliforms were found in this phase compared to the waste collected in the other disposal steps. manual disposal represents the lowest amounts (0.06%), however, with the highest numbers of total and thermotolerant coliforms and an increase in ts. in mechanical disposal, the highest proportions of waste generation can be observed, with lower ts (average of 37.40%) and coliforms compared to manual disposal. in the birth step, the highest amounts of waste were produced with the highest ts concentrations and high numbers of coliforms. based on the amounts of waste generated in all incubation steps, the average waste generation was of 16.99% in relation to the initial number of eggs.

**Keywords:** aviculture, coliforms, disposal, solids.



## INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa o segundo lugar no ranking mundial de produção de carne de frango e, segundo o Avisite (2015) 8,6 bilhões de unidades de ovos foram destinados a incubação, sendo 90% deste total referente à produção de frangos de corte.

No incubatório, onde se desenvolvem os ovos férteis, ocorrem perdas que podem chegar a 12% (Nunes et al., 2005). Considerando estas perdas e a quantidade de ovos incubados no ano de 2015, estimam-se que aproximadamente 0,92 bilhões de ovos foram descartados como resíduos de incubatório, sendo considerado mais de 65% deste total de resíduo tenham sido descartados de forma inadequada em aterros sanitários (Das et al., 2002) e 35% destinados para a produção de alimentos de consumo animal e ou reciclados como fertilizantes orgânicos, após tratamento adequado (Glatz et al., 2011).

Durante o período de incubação ocorrem quatro etapas de descarte, sendo a primeira (dia 1) na recepção dos ovos, com rejeição para os que contém duas gemas, inférteis, de tamanho indesejável e com estrias ou trincas. O segundo e terceiro descartes ocorrem aos 19 dias de incubação, na etapa da transferência dos ovos, podendo ser manual ou mecânico, respectivamente, após a desclassificação de ovos considerados claros (inférteis) e contaminados. E o quarto descarte será no nascimento dos pintainhos, sendo considerados os resíduos: ovos não eclodidos, cascas, nascidos com deformidades, pintainhos mortos e outros. (Cobb, 2017).

As quantidades de resíduos geradas nestas etapas podem variar principalmente em relação ao modo operacional da planta produtora e idade das matrizes no momento de postura dos ovos. A baixa qualidade da casca, associada a idade da matriz, determina maior perda de peso em ovos durante a incubação e eleva a taxa de mortalidade do embrião, com consequente redução da eclosão dos ovos (McDaniel et al., 1979) contribuindo assim para a produção de mais resíduos.

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi quantificar e caracterizar os resíduos de incubatório gerados por uma unidade produtora na região da Grande Dourados (MS), segundo as quatro etapas de descarte.

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no município de Dourados, MS, Brasil (latitude 22°11'55" S, longitude 54°56'7" W e 452 m de altitude). Segundo a classificação climática de Köppen, o clima da região é úmido mesotérmico - Cwa, apresentando média de temperatura e precipitação entre 20 e 24 °C e 1250 e 1500 mm, respectivamente

Os resíduos de incubatório foram coletados em empresa comercial destinada à produção de frangos de corte, localizada no município de Dourados, MS. As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Manejo de Resíduos Agropecuários da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados.

Os resíduos foram coletados em uma unidade produtora que diariamente recebe 192.000 ovos para serem incubados, podendo estes ovos serem originados de matrizes em início, meio ou fim de postura. No dia 1, que corresponde à chegada dos ovos, na sala de recepção, ocorre o primeiro descarte de resíduos, após a classificação dos ovos e eliminação daqueles considerados inférteis, com gemas duplas, apresentação de trincas ou estrias e que não atendem o tamanho desejado. Na sequência, os ovos classificados são transferidos para a área considerada limpa e assim iniciam o processo de incubação, onde permanecerão até o 19º dia. Aos 19 dias os ovos são transportados da área de incubação para a transferência, que é onde acontecerá uma nova classificação dos ovos, sendo a primeira manual, com o descarte de ovos trincados e quebrados, e a segunda mecânica, com rejeição dos ovos claros (inférteis), sendo que nesta etapa também acontece a vacinação dos ovos. A seguir os ovos selecionados são transferidos para o nascedouro, que é onde acontecerá a eclosão. Após a eclosão há a classificação dos pintainhos, sendo descartadas as aves com má formação, os ovos não eclodidos e os restos de nascimento, sendo predominante a casca dos ovos.

Para a quantificação e caracterização dos resíduos gerados foram realizadas cinco coletas (repetições) em cada um dos pontos de descarte descritos (recepção, descarte manual e mecânico da transferência e nascimento). Nestas coletas foram quantificados os

resíduos produzidos nas diferentes etapas, procedendo-se da seguinte forma: durante o tempo de coleta foram quantificados os ovos rejeitados e os ovos classificados, para que assim fosse possível estimar a geração diária de resíduo com base no total de ovos inicial em cada uma das etapas.

O material rejeitado durante as coletas foi amostrado e encaminhado para determinação dos teores de sólidos totais (ST), pH e números mais prováveis de coliformes totais e termotolerantes, seguindo metodologia descrita pela APHA (2005).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades de resíduos geradas na sala de recepção (Tabela 1) variaram entre 0,05 e 5,93%, representando assim o descarte de até 11.385,60 de ovos por dia. Essas quantidades elevadas de ovos descartados podem estar associado ao manejo dos ovos na granja, como a falta de higienização que contribui para o aumento da contaminação, e a idade das aves. Matrizes mais velhas necessitam de maior umidade de incubação para que dificulte a desidratação excessiva dos ovos, e isso se dá pela baixa qualidade da casca (Hodgetts, 1985). Em contrapartida, matrizes jovens produzem ovos menores apresentando menor quantidade de poros na casca, membrana e cutícula mais espessas, albúmen mais viscoso e menor fonte de nutrientes, o que contribui para a eclosão de pintos menores (Santos et al., 2009), fatores estes que contribuem para uma eliminação e, conseqüentemente, a geração de resíduos.

Em relação aos parâmetros de caracterização destes resíduos, verifica-se pouca variação entre os valores de ST e pH (valores médios de 31,49% e 7,45, respectivamente), e com exceção da primeira coleta, os menores valores de coliformes totais e termotolerantes em comparação com os resíduos coletados nas outras etapas de descarte.

Os ovos descartados na sala de recepção reduzem a quantidade de ovos a serem incubados e conseqüentemente, o número de pintainhos nascidos, no entanto, desta seleção inicial é essencial para que se reduzam os custos do processo de incubação, evitando assim que ovos inviáveis sejam incubados.

Em relação as etapas de descarte após a incubação dos ovos e de acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 é possível verificar que as maiores quantidades de resíduos ocorrem na etapa do nascedouro, sendo que do resíduo gerado nesta etapa a casca do ovo é um componente obrigatório, independente do ovo incubado ter gerado um pintainho ou não.

Já na etapa de transferência, o descarte manual representa as menores quantias, provavelmente devido à rapidez do processo de seleção dos ovos e a dificuldade de se realizar neste tempo uma análise eficiente somente de maneira visual. Apesar de nesta etapa as quantias de resíduos serem menores fica evidente uma condição propícia para crescimento microbiano (coliformes totais e termotolerantes), acidificação do meio e perda de umidade, com elevação dos teores de sólidos (média de 45,80% de ST), que provavelmente estejam associados à exposição do conteúdo interno dos ovos.

No descarte mecânico podem ser observadas maiores proporções de resíduos gerados, com menores valores de ST (média de 37,40% de ST) e coliformes, em relação ao descarte manual, provavelmente pelo fato de que estes ovos descartados são quase que na totalidade ovos claros, ou inférteis, sem exposição do conteúdo interno. Nesta etapa da coleta o pH do resíduo foi levemente alcalino, como esperado para este resíduo, em virtude da presença elevada de cascas.

Na etapa do nascedouro foram produzidas as maiores quantidades de resíduos e que contiveram as maiores concentrações de ST e elevados números de coliformes. Além das cascas, a elevada quantia de pintainhos deformados ou natimortos é presença constante neste resíduo, o que provavelmente facilita o crescimento microbiano e assume a preocupação principal dentre todos os resíduos gerados no incubatório.

Com base nas quantidades de resíduos geradas em todas as etapas da incubação a média geração foi de 16,99% de descarte em relação ao número inicial de ovos, enquanto que os dados previstos na literatura oscilam em até 12% (Nunes et al. 2005b). Este descarte resultará em 32.617 nascimentos a menos para cada 192.000 ovos incubados.

## CONCLUSÃO

Dentre as etapas de geração de resíduo no incubatório, conclui-se que no nascimento tem-se a maiores quantidades de resíduo produzido, e o sistema gera em média 16,99% de ovos descartados em relação aos incubados inicialmente.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (Fundect), além de bolsa de estudos, nível de mestrado, concedida pela Capes.

## REFERÊNCIAS

- APHA. American Public Health Association, 2005. Standard methods for examination of water and wastewater. 21th ed. Washington: American Water Works Association, 1.368 p.
- AVISITE. O Portal da Avicultura na Internet, Campinas, São Paulo. Disponível em: < [http://www.avisite.com.br/noticias/index.php\\_codnoticia=16094](http://www.avisite.com.br/noticias/index.php_codnoticia=16094)> Acesso em: 19 jan. 2017.
- COBB - VANTRESS. Guia de Manejo de Incubação COBB. Disponível em: [http://cobb-vantress.com/languages/guidefiles/e420c01f-a164-4890996360c1e332bf40\\_pt.pdf](http://cobb-vantress.com/languages/guidefiles/e420c01f-a164-4890996360c1e332bf40_pt.pdf). Acesso em: 18 jan. 2017.
- DAS, K.C.; MINKARA, M.Y.; MELEAR, N.D.; TOLLNER, E.W. 2002. Effect of Poultry Litter Amendment on Hatchery Waste Composting. The Journal of Applied Poultry Research 11: 282–290.
- GLATZ, P.; MIAO, Z.; RODDA, B. 2011. Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review. Sustainability 3: 216-237. doi:10.3390/su3010216.
- HODGETTS, B. 1985. Egg quality and hatchability. International Hatchery Practice 2: 17-19.
- MCDANIEL, G.R.; ROLAND, D.A.; COLEMAN, M.A. 1979. The effect of egg shell quality on hatchability and embryonic mortality. Poultry Science 58: 10-13.
- NUNES, R.V.; POZZA, P.C.; NUNES, C.G.V. 2005ab. Energy values of animal by-products for poultry. Revista Brasileira de Zootecnia 34: 1217-1224.
- SANTOS, J.E.C.; GOMES, F.S.; BORGES, G.L.F.N.; SILVA, P.L.; CAMPOS, E. J.; FERNANDES, E.A.; GUIMARÃES, E.C. 2009. Efeito da linhagem e da idade das matrizes na perda de peso dos ovos e no peso embrionário durante a incubação artificial. Bioscience Journal 25: 163-169.

**Tabela 1.** Caracterização de resíduo de incubatório em diferentes pontos de coleta.

Pontos de Coletas	Coletas	Total de ovos (unidades)	Descarte ovos.dia <sup>-1</sup> (%)	Descarte ovos.dia <sup>-1</sup> (unidades)	ST (%)	pH	CT e CTT NMP/g
Recepção dos ovos	1	192.000	0,05	96,00	31,73	7,59	1,00E+06
	2	192.000	0,03	57,60	32,10	7,45	6,13E+02
	3	192.000	0,24	460,80	30,68	7,42	1,41E+03
	4	192.000	0,18	345,60	30,05	7,43	2,42E+03
	5	192.000	5,93	11385,60	32,87	7,35	2,00E+04
Primeira etapa da transferência - descarte manual	1	191.904	0,03	57,57	47,15	6,67	1,20E+10
	2	191.942	0,10	191,94	41,98	6,59	2,49E+10
	3	191.539	0,02	38,31	54,12	6,92	2,76E+10
	4	191.654	0,11	210,82	39,75	6,63	1,42E+10
	5	180.614	0,03	54,18	46,00	6,79	9,88E+09
Segunda etapa da transferência - descarte mecânico	1	191.846	5,91	11338,12	37,00	8,02	2,18E+04
	2	191.750	0,75	1438,13	36,79	7,49	2,28E+04
	3	191.501	1,45	2776,76	39,09	7,61	2,48E+05
	4	191.444	5,93	11352,60	38,33	7,57	4,35E+05
	5	180.560	1,32	2383,39	35,81	7,42	1,00E+04
Nascidouro	1	180.508	12,93	23339,72	50,71	7,09	2,00E+06
	2	190.312	10,64	20249,23	76,78	7,17	3,59E+08
	3	188.724	13,70	25855,21	56,35	7,05	1,05E+08
	4	180.091	13,89	25014,64	75,26	7,31	4,10E+08
	5	178.177	11,70	20846,69	71,29	7,61	1,00E+08

CT e CTT: coliformes totais e coliformes termotolerantes; ST: sólidos totais

## A PRESSÃO DA PRODUÇÃO ANIMAL SOBRE O AMBIENTE AVALIADA VIA SUAS TAXAS DE EXCREÇÃO DE NUTRIENTES

Miranda, C. R. de<sup>\*1</sup>; Seganfredo, M. A.<sup>1</sup>; Guaresi, L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pesquisadores da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil, [milton.seganfredo@embrapa.br](mailto:milton.seganfredo@embrapa.br),  
[claudio.miranda@embrapa.br](mailto:claudio.miranda@embrapa.br)

<sup>2</sup>Graduando em Engenharia Agrônômica pela Faculdade Concórdia, estagiário na Embrapa Suínos e Aves,  
Concórdia, SC - Brasil, [leo\\_guaresi@yahoo.com.br](mailto:leo_guaresi@yahoo.com.br)

**RESUMO:** Os custos do uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo e os riscos ambientais dessa prática tornaram imprescindível dedicar maior atenção ao equilíbrio entre a oferta de nutrientes via dejetos e áreas agrícolas necessárias para sua recepção. O objetivo do trabalho foi o cálculo da relação entre os nutrientes excretados pelo rebanhos e as áreas agrícolas de uma propriedade rural representativa da produção intensiva de suínos e aves do Oeste de Santa Catarina. Para o cálculo da relação disponibilidade de nutrientes/áreas agrícolas considerou-se a soma das áreas aptas para o uso dos dejetos e o total de N e P excretados pelos rebanhos de suínos, frangos de corte e gado leiteiro e de corte da propriedade, calculados a partir das taxas médias diárias de excreção de cada espécie. O potencial de consumo internamente na propriedade do N e P provenientes de seus rebanhos foi calculado considerando-se quatro cenários verificados em pequenas propriedades do Oeste de SC, os quais envolvem o cultivo de milho para silagem e/ou produção de grãos, azevém anual para pastagem e trigo para produção de grãos. O método utilizado mostrou-se capaz de indicar se uma propriedade qualquer possui ou não capacidade para comportar em suas áreas agrícolas a totalidade dos dejetos de seus rebanhos, com a vantagem de não necessitar de complexas ferramentas de sistemas de informações georreferenciadas. Além da facilidade de uso, o método pode ser aplicado a qualquer âmbito geográfico com produção animal cuja premissa é o uso dos dejetos como fertilizantes do solo.

**Palavras-chave:** adubação orgânica; balanço de nutrientes; fontes difusas.

## THE PRESSURE EXERTED ON THE ENVIRONMENT BY ANIMAL HUSBANDRY ASSESSED VIA NUTRIENT EXCRETION

**ABSTRACT:** The costs of land application of animal manures and the environmental risks associated to this practice forced the users to pay more attention to the balance between the amount of nutrients offered via animal excreta and the agricultural land needed to receive it. The objective of the research was to assess the ratio between the nutrient excreted by the total herd and the agricultural land available for its reception in a small farm typical of the intensive swine and poultry production in Santa Catarina State South Brazil. The available land for animal manuring was calculated as the sum of all of the areas ready for agricultural use while the total N and P of animal excreta origin was calculated from the daily mean excretion rate by each animal specie (swine, poultry and dairy and beef cattle). The potential consumption of N and P internally in the farm was calculated by taking into account the four agricultural systems commonly found in the above mentioned region which are mayze for silage and grain production, wheat for grain production and ryegrass for direct grazing. The proposed method proved capable to show if any farm has enough land or not to receive the total N and P excreted by its herds, with the advantage of no need for the complex Geographical Information Systems (GIS) tools. Besides its practicality the method may be applied to any geographical scale where intensive animal husbandry is practiced and the excreta are supposed to be land applied.

**Keywords:** animal manures, nutrient management, nonpoint pollution

## INTRODUÇÃO

A produção de animais em sistemas confinados tem sido uma importante alternativa para o aumento da renda no meio rural, destacando-se os três estados do Sul do Brasil; Rio Grande do Sul (RS), Paraná (PR) e Santa Catarina (SC). Desde a sua proliferação no início da década de 1970 esses sistemas primaram pelo alto padrão tecnológico empregado no manejo dos rebanhos, sanidade e genética animal (Dalla Costa, 1993; Canever et al., 1997; Talamini e Kinpara (1994). Entretanto, quanto ao manejo e reciclagem das excreções oriundas desses sistemas, a literatura sobre o assunto indica que as ações restringiam-se ao uso como fertilizantes do solo, seguindo a concepção predominante de que os dejetos animais constituíam-se uma fonte rica de nutrientes para as plantas e um substituto de baixo custo para os fertilizantes formulados industriais (Sediyama et al., 2000; Seganfredo, 2000). A partir do ano 2000, no entanto, com o aumento da escala de produção (IBGE, 2014), a contabilização dos custos do uso de dejetos animais como fertilizantes do solo (Seganfredo e Giroto, 2005) e, principalmente, com os avanços no conhecimento sobre a poluição difusa causada por essa prática (FAO, 2009), tornou-se imprescindível ponderar sobre o equilíbrio na relação entre a oferta de nutrientes via dejetos animais e as áreas agrícolas necessárias para a sua recepção. Uma forma de se prever possíveis desequilíbrios nessa relação é o balanço entre as quantidades de nutrientes excretados pelos rebanhos e as áreas agrícolas disponíveis para tal finalidade em cada propriedade rural (Seganfredo, 2003), o que se mostra facilitado especialmente para suínos, frangos de corte e bovinos de corte e leiteiros, tendo-se o acervo de dados sobre as taxas de excreção para essas classes animais (Caputi et al., 2012; Gonçalves, 2009). O objetivo do trabalho foi o cálculo da relação entre os nutrientes excretados pelos rebanhos e as áreas agrícolas de uma propriedade familiar representativa dos cenários de produção intensiva de suínos e aves no Oeste de SC.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para o cálculo da relação disponibilidade de nutrientes/áreas agrícolas para seu uso considerou-se: (1). Área total da propriedade 55,6 ha, sendo 13 ha ocupados com culturas anuais, 6,5 ha com azevém anual para pastagem, 9 ha com reflorestamento de eucaliptos e pinus, 2,5 ha com instalações e os demais 24,6 ha com mata secundária predominantemente da formação floresta estacional decidual (Santa Catarina, 1991); (2). Área agrícola apta recepção dos dejetos de 19,5 ha, sendo 13 ha com culturas anuais, 3 ha com pastagem de braquiária (B), 1 ha com pastagem de tifton (T), 1,5 ha com pastagem de hemarthria (H) e 1 ha com pastagens naturalizadas (PN); (3). Rebanho suíno de 315 animais, com permanência de 115 dias para cada lote e excreção média diária por suíno de 30,4 g de N e 4,85 g de P (Caputi et al., 2012); (4). Rebanho avícola com 42.000 frangos de corte, com 42 dias para cada lote e excreção média diária por frango de 1,34 g de N e de 0,26 g de P (Caputi et al., 2012); (5). Rebanho bovino leiteiro de 11 cabeças composto por quatro vacas com peso vivo (PV) médio 550 kg e cinco novilhos e duas novilhas com PV médio 283 kg, sendo a alimentação das vacas com 11,5 kg MS animal dia<sup>-1</sup> proveniente de azevém anual por cinco meses e por sete meses das pastagens B, T, H e PN contendo média ponderada de proteína bruta (PB) de 14% (Martins et al., 2011), além de suplementação com 3,1 kg dia<sup>-1</sup> de milho grão, enquanto a alimentação dos novilhos e novilhas equivalente a 6 kg MS animal dia<sup>-1</sup> foi obtida de pastagem de azevém anual por sete meses e de pastagens B, T, H e PN por cinco meses, complementada com 0,6 kg dia<sup>-1</sup> de milho grão; (6). Excreção média diária ponderada do rebanho bovino leiteiro de 21 g para P (Gonçalves, 2009) e de 139 g dia<sup>-1</sup> N, essa considerando o total de N consumido e a taxa média de excreção de 65%; (7). A capacidade da propriedade de comportar em suas áreas agrícolas o N e P excretados pelos seus rebanhos foi calculada considerando-se as recomendações de adubação de Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC (2004) e os seguintes cenários de consumo de N e P: (7.1). Um ciclo de milho para silagem seguido de um ciclo de milho para grãos com produtividade estimada de 5 t ha<sup>-1</sup> e um ciclo de azevém de cinco meses; (7.2). Um ciclo de milho para grãos com produtividade estimada de 10,5 t ha<sup>-1</sup>, seguido de um ciclo com azevém anual de sete meses; (7.3). Um ciclo de milho para grãos com produtividade estimada de 10,5 t ha<sup>-1</sup>, seguido de um ciclo com trigo em 4 ha e azevém anual em 7 ha.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O total de nutrientes excretados encontra-se na Tabela 1, as quantidades usadas na condição de fertilizantes do solo na Tabela 2, enquanto o balanço entre as quantidades de nutrientes excretadas pelos rebanhos e as quantidades usadas como fertilizantes do solo para três sistemas de cultivo está na Tabela 3. Os sistemas descritos na Tabela 3 foram planejados prevendo-se altas produtividades visando o maior consumo possível de dejetos internamente na propriedade e a menor dependência de áreas de terceiros, que é uma das alternativas estabelecidas em legislação para o destino dos dejetos animais quando a disponibilidade desses excede a capacidade de uso na propriedade (Santa Catarina, 2014). Conforme a Tabela 2, mesmo para o sistema 1 que é aquele de maior consumo de nutrientes, o potencial máximo de uso é de apenas 18% do N e 12% do P em relação ao total dos nutrientes excretados pelos rebanhos da propriedade. A situação quanto aos excedentes desses nutrientes se torna ainda mais complexa, tendo-se o uso anual de fertilizantes industriais formulados na propriedade nas quantidades de 1.111 kg de N e 721 kg de  $P_2O_5$  e o fato de que 25% do total dos dejetos de suínos e das camas de aviário tem sido usados na propriedade. O método proposto mostra-se, portanto, um procedimento prático e de fácil aplicação para o cálculo da relação entre os nutrientes excretados pelos rebanhos e as áreas agrícolas necessárias para seu uso como fertilizantes do solo, possibilitando, com isso, prever riscos potenciais devidos a eventuais desbalanços na relação entre os tamanhos de rebanhos e a disponibilidade de áreas agrícolas em vários âmbitos geográficos, desde lavouras ou propriedades específicas, até comunidades, municípios e regiões com produção animal intensiva cuja premissa é o uso dos dejetos como fertilizantes do solo.

## CONCLUSÕES

O balanço entre quantidades de nutrientes excretados e áreas agrícolas para seu uso como fertilizantes do solo na propriedade analisada demonstrou excedentes de 88 a 90% para o P e de 82 a 83% para o N, dependendo do sistema de cultivo utilizado.

Comprovou-se a validade do modelo utilizado para a análise da relação entre rebanhos e áreas agrícolas, como forma de prever os riscos ambientais em áreas de produção animal intensiva nas quais a premissa de destino dos seus dejetos é o uso como fertilizantes do solo.

## REFERÊNCIAS

- MARTINS, C.E.; BRIGHENTI, A.M.; CAMPOS, A.T. et al. Tecnologias para produção de leite na Região da Mata Atlântica do Brasil. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br/sistemaproducao/4-tecnologias-para-producao-de-leite-na-regiao-da-mata-atlantica-do-brasil>>. Consultado em outubro de 2016.
- CANEVER, M.D.; TALAMINI, D.J.D.; CAMPOS, A.C. et al. A cadeia produtiva do frango de corte no Brasil e na Argentina. Concórdia: EMBRAPA-CNPASA, 1997. 150p. (EMBRAPA-CNPASA. Documentos, 45).
- CAPUTI, B.; COSTA, A.C.; NOGUEIRA, E.T. Nutrição responsável: contribuindo com o meio ambiente - estratégias para reduzir a excreção e perda de nutrientes em aves e suínos. Toledo: GFM, 2011. 112p.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO-RS/SC. Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: SBCS - Núcleo Regional Sul, 2004. 394 p.
- DALLA COSTA, A.J. O grupo Sadia e a produção integrada: o lugar do agricultor no complexo agroindustrial. 1993. 254f. Dissertação (Mestrado em História do Brasil) - Curso de Mestrado em História do Brasil. Departamento de História. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1993.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. The state of food and agriculture 2009: livestock in the balance. Rome, 2009. 167p.
- GONÇALVES, L.C.; BORGES, I.; FERREIRA, P.D.S. (Eds.). Alimentação de gado de leite. Belo Horizonte: FEPMVZ, 2009. 412p
- IBGE. Pesquisa Pecuária Municipal 2013. Disponível: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/ppm/default.asp>>. Acesso em mar-ago. 2014. (Também disponível como: PRODUÇÃO DA PECUÁRIA MUNICIPAL, Rio de Janeiro: IBGE, v.41, 2013).
- SANTA CATARINA. Secretaria de Estado de Coordenação Geral e Planejamento. Subsecretaria de Estudos Geográficos e Estatístico. Atlas escolar de Santa Catarina. Rio de Janeiro: Aerofoto Cruzeiro, 1991. 96p.
- SANTA CATARINA. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável. FATMA. Instrução Normativa 11, Suinocultura. Florianópolis: SDS/ FATMA, 2014. 37p. (Também disponível em: [http://www.fatma.sc.gov.br/ckfinder/userfiles/arquivos/ins/11/IN %2011%20Suinocultura.pdf](http://www.fatma.sc.gov.br/ckfinder/userfiles/arquivos/ins/11/IN%2011%20Suinocultura.pdf)).

SEGANFREDO, M.A. Modelo simplificado para a avaliação do risco de poluição dos dejetos de suínos utilizados como fertilizante do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS EM SUÍNOS, 11., 2003, Goiânia, GO. Anais... Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003.

SEGANFREDO, M.A.; GIOTTO, A.F. Custos de armazenagem e aplicação juntam-se aos riscos ambientais como fatores restritivos ao uso de dejetos suínos como fertilizante do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife, PE. Anais... Recife: SBCS, 2005. (CDROM).

TALAMINI D.D.J.; KINPARA D.I. Os complexos agroindustriais da carne e o desenvolvimento de Santa Catarina. Revista de Política Agrícola, 3:11-15, 1994.

**Tabela 1.** Quantidades de Ne P excretados por tipo e total do rebanho, numa propriedade típica de produção intensiva de animais no Oeste de SC.

Espécie animal	Rebanho	Nutrientes excretados <sup>(1)</sup> (kg ha ano <sup>-1</sup> )	
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Aves	42.000	16.546	16.546
Suínos	315	3.695	8.461
Bovinos leiteiros	11	558	1.278
Total		20.799	26.286

<sup>(1)</sup>Calculados pelo número total de aves e suínos terminados por ano e o rebanho leiteiro pela sua composição média histórica, conforme descrito na metodologia.

**Tabela 2.** Quantidades de nutrientes de dejetos animais usados na condição de fertilizantes do solo, em função de espécies e suas áreas cultivadas numa propriedade com produção animal intensiva em SC.

Sistemas de cultivo	Área (ha)	Consumo (kg ha ano <sup>-1</sup> )		Consumo total (kg ano <sup>-1</sup> )	
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Sistema 1</b>					
Milho silagem cultivares precoces	13	190	190	2470	2470
Milho para grãos 5 t ha <sup>-1</sup>	9	85	60	765	540
Trigo para grãos 4 t ha <sup>-1</sup>	4	120	60	480	240
Total de N e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> usados pelo sistema 1		395	310	3.715	3.250
<b>Sistema 2</b>					
Milho para grãos 10,5 t ha <sup>-1</sup>	13	168	143	2178	1853
Azevém anual para pastagem	13	120	60	1560	780
Total de N e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> usados pelo sistema 2		288	203	3.738	2.633
<b>Sistema 3</b>					
Milho para grãos 10,5 t ha <sup>-1</sup>	13	168	143	2178	1853
Trigo para grãos 4 t ha <sup>-1</sup>	4	120	60	480	240
Azevém anual para pastagem	7	120	60	840	420
Total de N e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> usados pelo sistema 3		408	263	3.498	2.513

**Tabela 3.** Balanço entre as quantidades de nutrientes excretadas pelos rebanhos e as quantidades usadas como fertilizantes do solo, em função de três sistemas de cultivo numa propriedade do Oeste de SC.

Sistema de cultivo	Usado anualmente (kg)		Sobras anuais (kg)		Proporção usado/excretado	
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Sistema 1: milho silagem cultivares precoces + milho para grãos 5 t ha <sup>-1</sup> + trigo para grãos 4 t ha <sup>-1</sup>	3.715	3.250	17.084	23.036	17,9	12,4
Sistema 2: milho para grãos 10,5 t ha <sup>-1</sup> + azevém anual para pastagem	3.738	2.633	17.062	23.653	18,0	10,0
Sistema 3: milho para grãos 10,5 t ha <sup>-1</sup> + trigo para grãos 4 t ha <sup>-1</sup> + azevém anual para pastagem	3.498	2.513	17.302	23.773	16,8	9,6

## IMPACT OF DAIRY EFFLUENT MANAGEMENT IN THE GREY WATER FOOTPRINT

Palhares, J. C. P.<sup>1</sup>; Charlón, V.<sup>2</sup>; Herrero, M. A.<sup>3</sup>; Salazar, F.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Embrapa-Brazil

<sup>2</sup>INTA-Argentina

<sup>3</sup>Buenos Aires University-Argentina

<sup>4</sup>INIA-Chile

julio.palhares@embrapa.br

**ABSTRACT:** The aims of this study were to assess the grey water footprint in South America dairy systems and analyzed the impact of effluent characteristics and environmental legislation on water footprint value. Grey water footprint quantifies freshwater pollution by the amount of water needed to re-dilute polluted freshwater back to an accepted national threshold value. Water footprints were determined collecting primary data in 61 farms of Argentina (Buenos Aires and Santa Fe provinces) and 20 dairies in Chile. The study considerate total phosphorus in the effluent and the production system as a no-point source of pollution. Phosphorus effluent concentration varied from 0.005 kg m<sup>3</sup> to 0.686 kg m<sup>3</sup> between farms. Chile had the highest phosphorus concentrations and Buenos Aires region the lowest, which could be related mainly to effluent management practices. Grey water footprint varied from 0.59 L of water kg<sup>-1</sup> to 1.77 L of water kg<sup>-1</sup> of milk. The maximum value of grey water footprint was observed with dairy slurry with the highest value to phosphorus concentration. Grey water footprint of dairy production will be less per unit of milk as milk production increases. It was observed in the results. The concentration of the element in the effluent, the element used to calculate grey water and the environmental law has a significant impact on footprint values.

**Keywords:** effluent, no-point, phosphorus.

### INTRODUCTION

The amount of water that is used in animal agriculture influences society's view of its environmental sustainability. A response has been a call to increase food production from existing farmland in ways that place far less pressure on the environment and that do not undermine our capacity to continue producing food in the future. Professionals should promote animal systems that improve nutrient and water efficiency, and are resource-conserving.

Grey water footprint quantifies freshwater pollution by the amount of water needed to re-dilute polluted freshwater back to an accepted threshold value. Vanham and Bidoglio (2013) fertilizer-related freshwater pollution is particularly important in the frame of surface and groundwater protection measures and the grey water footprint is a suitable impact quantifier in this regard.

Because local primary data for water footprint calculations is difficult to obtain, most authors use literature data. Witmer and Cleij (2012) indicate that the local context is essential for making the water footprint approach useful for water policies. Up to know there are few studies published about grey water footprint on dairy farm systems in Latin American countries.

Willers et al. (2014) state that there is a need to identify critical points in the production process. This attitude contributes towards the development and implementation of good production practices in such places raise awareness to achieve the best efficiency in the process and reduce potential environmental impacts.

The aims of this study were to assess the grey water footprint in South America dairy systems and analyzed the impact of effluent characteristics and environmental legislation on water footprint value.



## MATERIAL AND METHODS

To assess the water footprint accounting for dairy systems, the methodology published by Hoekstra et al. (2011) was used. Grey water footprint was determined collecting primary dairy productive data in 61 farms of Argentina (Buenos Aires and Santa Fe provinces) and 20 dairies in Chile (Southern regions). This farms were randomized selected and do not represent a statistical survey.

The years of reference to countries were different for the examined systems. Details of each farm were based on process data from site visits, bookkeeping data, and dialogue with property managers. Farms size in terms of number of cows, volume of effluent, total phosphorus nutrient load, and milk production are present in Table 1.

The grey water represents a hypothetical quantification of water pollution. To calculate grey water, it is necessary to set the pollutant under consideration. For this study calculation were based on total phosphorus coming from dairy effluent. Effluent was considered water to cleaning and disinfection of milking parlors (cleaning of waste, udders, tools and equipment, floors, and feces and urine collected from milking yards). The grey water footprint functional unit was L of water  $\text{kg}^{-1}$  of milk  $\text{year}^{-1}$ .

The equation for grey water is expressed as:

$$WF_{Gray} = \frac{(\alpha \times EF_{load}) / (C_{max} - C_{nat})}{MilkProduction}$$

where  $WF_{gray}$ , is the grey water footprint ( $\text{m}^3$  of water  $\text{Kg}^{-1}$  milk);  $\alpha$ , leaching-runoff fraction was assumed in a Tier 1 approach focusing on a global survey of nutrient leaching and run-off, that, irrespective of climate and soil type, a constant fraction of 3% of the P application rate Mekonnen and Hoekstra (2010);  $EF_{load}$ , is the load of element in the effluent ( $\text{kg m}^3$ );  $C_{max}$ , is maximum acceptable concentration ( $\text{kg m}^3$ ) with reference to Country Environmental Legislation, the threshold of Total Phosphorus to Chilean superficial water is  $10 \text{ mg L}^{-1}$  in Argentina is  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{nat}$ , is natural concentration in a receiving water body ( $\text{kg m}^3$ ), in this study considered as zero for the element;  $MilkProduction$ , is the production of milk by the system ( $\text{kg year}^{-1}$ ).

In this study the leaching and run-off of chemical fertilizers and agro-chemicals in crops weren't taken into account.

## RESULTS AND DISCUSSION

South America dairy farms are predominantly grazing-based systems supplemented with varying amounts of off-farm grain-based concentrates. But there are also dairy cows confined to barns for a substantial part of the year and principally rely on homegrown harvested forage and to a lesser extent grains. It must be recognized that Chilean and Argentine herds, feed and water management practices differ, causing the composition of the effluent to be different. According to Mekonnen and Hoekstra (2012) the water footprints of animal products vary greatly across countries and production systems.

Phosphorus effluent concentration varied from  $0.005 \text{ kg m}^3$  to  $0.686 \text{ kg m}^3$  between farms, indicating that site-specific effluent management influences the element concentration, so this management is key to minimize the load of the element disposed in the soil and the grey footprint. Jarvis et al (2011) the magnitude of P loss pathways will largely be determined by system characteristics such as livestock management and housing, P fertilizer rates and timing, soil conditions, and manure collection and application practices. Wilcock et al. (2006) reported that intensive agricultural practices, such as intensive dairy is generally regarded as high risk for P losses to rivers, because of wrong manure management. On dairy production, grazing systems have a larger green water footprint but in total, industrial systems have a larger water footprint because these systems employ a bigger amount of water resources to dilute pollutants, increasing the grey water footprint (Mekonnen and Hoekstra, 2012).

Chile had the highest phosphorus concentrations and Buenos Aires province the lowest, which could be related mainly to effluent management practices, where in Buenos Aires farms effluents characterization comes from a treated effluent with solid separation, which is expected to have lower P concentration. Comparisons made between effluents characterizations from different geographical regions are most informative if will not be

complemented with operational details. In this study nutritional management aspects of each farm was not considered, but large ratio concentrate/roughage in the feed is a factor that can increase the effluent nutrient load. Cerosaletti et al. (2004) reduce the percentage of concentrate in the dry matter intake could generate effluent with lower nutrient load. South America region is intensifying its dairy systems; in general, intensification is accompanied by decreasing dependence on open-range feeding and increasing use of concentrate feeds.

The volume of water to clean the system is also a factor that differentiates the farms. The mean of effluent produced in Chilean farms per milking cow was 61 L day<sup>-1</sup>. This value was 88 L day<sup>-1</sup> to Buenos Aires province and 43 L day<sup>-1</sup> to Santa Fe.

Values of grey water footprint are presented in Figure 1. The lowest mean value was 0.59 L of water kg<sup>-1</sup> of milk and the highest 1.77 L of water kg<sup>-1</sup> of milk. The values found in this study are much lower than cited by Sultana et al. (2014) for both countries. Mekonnen and Hoekstra (2012) reports values from 49 to 82 for dairy systems, but they calculated grey water footprint considering only leaching and runoff from crops areas. They did not consider the manure/effluent from the systems. The maximum value of grey water footprint was observed with dairy slurry with the highest value to phosphorus concentration in the effluent 0.69 kg m<sup>3</sup>. When treatment systems are used a low proportion of P remains in the slurry and it will have a lower grey water footprint.

Gunduz (2015) a particular consequence of reduced water availability is observed in the reduced dilution capacity of natural systems and increased effects of wastewater discharges on inland waters with particular reference to organics, dissolved oxygen, inorganic parameters, and priority pollutants. To decrease the grey water footprints values waste and effluent managements are important, but the approach should consider the production system, mainly the nutritional management. In this way, the decrease will be easier and cheaper, because the quality and quantity of wastes and effluents are a consequence of what cows are eaten. This approach will also have positive contributions to economic viability and environmental quality.

Grey water footprint of dairy production will be less per unit of milk as milk production increases. It was observed in the results. Farm with the highest milk production per year had a water footprint of 3.69 L of water kg<sup>-1</sup>. This value is 42% lower than the highest footprint that occurred in a Farm with a milk production 60% lower. In a recent global analysis of the dairy sector (Gerber et al., 2011) less GHG emissions occurred in intensive dairy production systems because cows have higher genetic potential, are fed higher quality diets and have high milk production than in less intensive systems. To increase the milk production in a dairy system the most important thing is improve the transformation of dry matter in product. Sometimes, farmers and professionals opt to buy more cows. It can increase the total milk production, but the system efficiency may continue be low. Consequently, the footprint will be high.

Grey water results should be analyzed considering the environmental law of each country. The concentration of the element in the effluent, the element used to calculate grey water and the environmental law has a significant impact in footprint values. It demonstrates the importance of calculations with a regional focus and the impact that element choice could have. Researches should be promoted to explore the relationship between grey water and feed and waste management's and to evaluate wastewater treatment systems and the impact on footprint values.

## CONCLUSIONS

Highest values of gray water footprint were related to high concentration of P in dairy slurry from management systems without separation of solids. Therefore, these slurries have the highest potential for water pollution. If they are properly applied in the soil it will reduce the environmental risk. Few studies calculated grey water to dairy considering the manure/effluent contribution. The lower data found in this study can be a result of: the low P load in the effluent, leaching-runoff fraction assumed, and the P threshold to Chile and Argentina. Inventory approaches of grey water accounting serve to indicate potential risks of freshwater pollution at the regional scale.

## ACKNOWLEDGEMENT

We would like to acknowledge to CONICYT-REDES project N° 150086 for funding collaborative work of the ManureSouth research network.

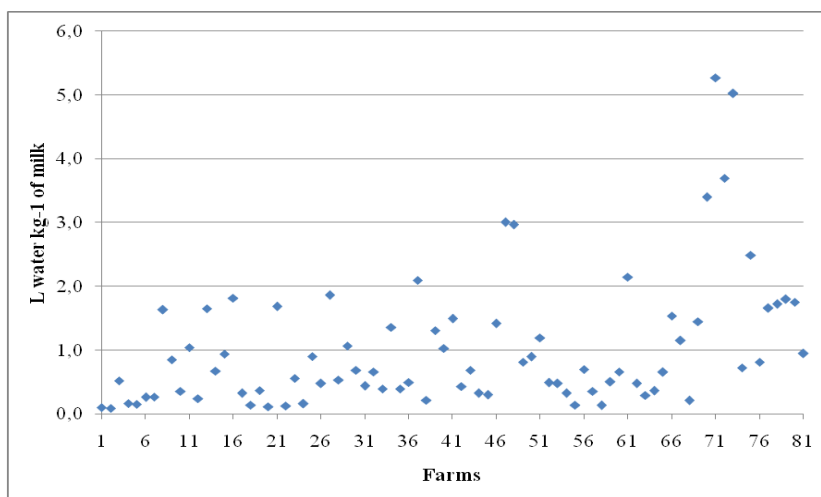
## REFERENCES

- CEROSALETTI, P.E, FOX, D.G., CHASE, L.E. Phosphorus Reduction through precision feeding of dairy cattle. *J. Dairy Sci.*, 87, 2314–2323. 2004.
- GERBER, P.; VILLINGA, T.; OPIO, C. et al. Productivity gains and greenhouse gas emissions intensity in dairy systems. *Livest. Sci.* 139, 100–108. 2011.
- GUNDUZ, O. Water Quality Perspectives in a ChangingWorld. *Water Qual Expo Health* 7, 1–3. 2015.
- HOEKSTRA, A.Y., CHAPAGAIN, A.K., ALDAYA, M.M. et al. *The Water Footprint Assessment Manual: Setting the Global Standard.* Earthscan, London, UK. 2011.
- JARVIS, S., HUTCHINGS, N., BRENTROP, F., et al. Nitrogen flows in farming systems across Europe. In ‘The European nitrogen assessment: sources, effects and policy perspectives’. Eds Sutton, M.A. et al. Cambridge University Press: Cambridge. p. 211–228. 2011.
- MEKONNEN, M.M.; HOEKSTRA A.Y. A global assessment of the water footprint of farm animal products. *Ecosystems* 15: 401-415. 2012.
- MEKONNEN, M.M.; HOEKSTRA, A.Y. A global and high-resolution assessment of the green, blue and grey water footprint of wheat. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* v.14, p.1259–1276. 2010.
- SULTANA, M.N.; UDDIN, M.M.; RIDOUTT, B.G.; PETERS, K.J. Comparison of water use in global milk production for different typical farms. *Agricultural Systems*, v.129, p.9–21. 2014.
- VANHAM, D.; BIDOGLIO, G. A review on the indicator water footprint for the EU28. *Ecol. Ind.*, v.26, p.61–75. 2013.
- WILCOCK, R.J., MONAGHAN, R.M., QUINN, J.M. et al. Landuse impacts and water quality targets in the intensive dairying catchment of the Toenepi Stream, New Zealand. *New Zeal J. Mar. Fres. Res.*, 40: 123-140. 2006.
- WILLERS, C.D. FERRAZ, S.P., CRAVALHO, L.S. et al. Determination of indirect water consumption and suggestions for cleaner production initiatives for the milk-producing sector in a Brazilian middle-sized dairy farming. *Journal of Cleaner Production*, 72, 146-152. 2014.
- WITMER, M.C.H., CLEIJ, P. *Water Footprint: Useful for Sustainability Policies?* PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, The Hague, the Netherlands. 2012.

**Table 1.** Statistical information of dairy farms.

	Number of Milking Cows			Effluent Volume (m <sup>3</sup> ano <sup>-1</sup> )			Cocentration of Total P in the effluent (kg m <sup>3</sup> )			Milk Production (kg year <sup>-1</sup> )		
	Buenos Aires	Santa Fe	Chile	Buenos Aires	Santa Fe	Chile	Buenos Aires	Santa Fe	Chile	Buenos Aires	Santa Fe	Chile
Mean	397	136	304	11135	2129	6593	0,035	0,085	0,192	2222033	604275	2226272
Standard Desviation	381	52	218	11219	1201	5510	0,027	0,054	0,160	2044520	230294	1642408
Maximum	1270	333	900	43006	5383	25559	0,085	0,266	0,686	6477000	1043376	6800000
Minimum	40	75	65	1060	368	1354	0,005	0,031	0,022	204000	231528	380000

\*Information from 24 farms in Buenos Aires, 37 in Santa Fe, and 20 in Chile.



**Figure 1.** Grey water footprint in the farms.

## INFLUÊNCIA DO USO DE CO-PRODUTOS NO BALANÇO DE NUTRIENTES DE BOVINOS EM CONFINAMENTO

Morelli, M.<sup>1</sup>; Novelli, T. I.<sup>2</sup>; Vicenzi, R.<sup>3</sup>; Palhares, J. C. P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda Faculdade Medicina Veterinária e Zootecnia- FMVZ/SP, Pirassununga, SP- Brasil

<sup>2</sup>Mestranda Faculdade Medicina Veterinária e Zootecnia- FMVZ/SP, Pirassununga, SP- Brasil

<sup>3</sup>Graduanda Universidade do Estado de Santa Catarina- UDESC, Chapecó, SC- Brasil

<sup>4</sup>Pesquisador Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP- Brasil  
marcela\_morelli@usp.br

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de co-produtos na dieta de bovinos de corte no balanço de nutrientes e na eficiência de uso dos elementos. O balanço foi calculado sendo as entradas os ingredientes da dieta e as saídas o produto carne. Foram avaliadas duas dietas, uma convencional, baseada em alimentos de uso rotineiro em confinamentos de bovinos de corte e outra dieta com o uso de co-produtos. Verificou-se maiores valores no balanço na dieta de co-produtos, o que foi devido a um maior consumo de matéria seca da dieta em relação a dieta convencional. A eficiência de uso do N foi de 14,4% na dieta convencional e de 11,1% na dieta com co-produtos. A dieta convencional apresentou uma eficiência de uso de P de 5,4% e a com co-produtos 3,6%. O uso de co-produtos influenciou negativamente o balanço de nutrientes em dietas de bovinos de corte.

**Palavras-chave:** eficiência, fósforo, nitrogênio.

## INFLUENCE OF THE CO-PRODUCTS USE ON THE NUTRIENT BALANCE IN CATTLE FEEDLOT

**ABSTRACT:** The aim of this study was evaluated the impact of the co-products in the beef cattle diet on the nutrient balance and in the nutrient efficiency use. The inputs of balance were the feeds and the outputs the meat. Two diets were evaluated: conventional, based on feeds routinely used in beef cattle feedlots and with co-products. The higher values in the balance of co-products diet was due the higher dry matter consumption than the conventional diet. The nitrogen efficiency use was 14.4% to conventional and 11.1% to co-products. Conventional diet showed a phosphorus use efficiency of 5.4% and co-products 3.6%. The use of co-products negatively influenced the nutrient balance.

**Keywords:** efficiency, nitrogen, phosphorus.

### INTRODUÇÃO

A produção de carne bovina em sistemas de confinamento representa de 7% a 13% da produção mundial de carne bovina. As contribuições potencialmente negativas da bovinocultura de corte para a segurança alimentar incluem: (1) uso de produtos nas que poderiam servir como alimento humano; (2) alimentos para animais produzidos em terras adequadas à produção de alimentos para os humanos (3) eficiência relativamente baixa dos animais na conversão de alimentos em produto (Mottet et al., 2017).

O uso de co-produtos na dieta de ruminantes é uma alternativa para destinar os subprodutos dos processos produtivos das atividades agroindustriais. Muito tem se estudado sobre o uso de co-produtos na alimentação de ruminantes (RIBEIRO et al., 2007; ABDALLA et al., 2008; SEGERS et al., 2015; SILVA et al., 2016) principalmente sobre seus efeitos em substituição aos ingredientes convencionais e sua viabilidade econômica, haja vista que os custos com a alimentação representam a fração mais onerosa dentro do sistema de produção.

A viabilidade da utilização de co-produtos requer trabalhos de pesquisa, visando à sua caracterização, aplicação de métodos de tratamento, e seu impacto ambiental.

Na produção animal, o nitrogênio (N) e o fósforo (P) são tidos como as principais fontes de poluição de águas superficiais e subterrâneas, afetando também a qualidade do solo e do ar. O desequilíbrio entre entradas e saídas de nutrientes define a magnitude do potencial de risco ambiental e fornece suporte a tomada de decisão sobre as causas

subjacentes a estes desafios (Costa Junior et al., 2013). O manejo de nutrientes é definido como o processo de atribuição e utilização de recursos para atingir metas agrônômicas, ambientais e sociais específicas (Oenema e Pietzak, 2006). Num futuro próximo os produtores precisarão rever muitas práticas de gestão para equilibrar a eficiência da produção com as necessidades ambientais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de co-produtos na dieta de bovinos de corte no balanço de nutrientes e na eficiência de uso dos elementos.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados 52 animais Nelore. Os animais foram divididos em dois tratamentos com duas repetições: Tratamento 1 - dieta convencional (silagem de milho, farelo de soja, núcleo mineral e ureia) e Tratamento 2- dieta utilizando co-produtos da produção vegetal (silagem de milho, gérmen de milho gordo, polpa cítrica, farelo de amendoim, núcleo mineral e ureia).

As dietas foram ajustadas para as exigências de ganho dos animais de acordo com as fases do confinamento (adaptação, crescimento e terminação) e balanceadas para serem isoproteicas (16% PB na adaptação, 15 % PB no crescimento e 14% PB na terminação) e isoenergéticas (72% NDT na adaptação, 74% de NDT no crescimento e 76% NDT na terminação). O ciclo de produção teve duração de 106 dias.

Os dados de N e P dos alimentos foram obtidos através das análises das dietas feitas em laboratório especializado. Nas saídas foi considerado um rendimento de 54,5% de carcaça com base na matéria seca, este valor então foi multiplicado por 1% (perda de água durante o congelamento) e foi considerado o valor de 78% (percentagem de carne na carcaça). Os dados dos nutrientes da carne foram retirados da tabela de composição de alimentos da Unicamp (NEPA- UNICAMP, 2011).

O balanço foi calculado para nitrogênio e fósforo e foi aplicado de forma simplificada, sendo as entradas os ingredientes da dieta e as saídas o produto carne (Equação 1).

$$\text{Balanço} = \left( \sum_{i=1}^n \text{quant. de nutri. na dieta} \right) - \left( \sum_{i=1}^n \text{quant. de nutri. na carne} \right) \quad (1)$$

Onde:

Quant. de nutri. na dieta= somatória das quantidades de N ou P ( $\text{kg cab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) na fase de adaptação, crescimento e terminação.

Quant. de nutri. na carne= quantidade de N ou P (%) multiplicado pela porcentagem de carne da carcaça ( $\text{kg matéria-seca}^{-1}$ ) multiplicado pelo número de animais.

A eficiência de uso dos nutrientes foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\text{Eficiência de uso (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{saídas}}{\sum_{i=1}^n \text{entradas}} \times 100 \quad (2)$$

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do balanço de nutrientes são apresentados na Tabela 1. Verificou-se que os animais, independente do tratamento, apresentaram valores de saída semelhantes. Isso demonstra que o desempenho desses animais não foi afetado pelo tipo de dieta, corroborando aos resultados encontrados por Diniz (2009) e Geron et al., (2011). A quantidade de N, P e outros nutrientes que saem na forma de carne dependem de fatores como tamanho e desempenho do animal, em geral menos de 20% dos nutrientes consumidos (tais como: N, P, potássio) consumido pelos animais são convertidos em produto animal (por exemplo, carne, leite, ovos; NRC, 2000; Cole e Todd, 2009). No balanço do nitrogênio de bovinos de corte confinados cerca de 15% do N permanece como tecido animal, 44% é perdido para a atmosfera ou no escoamento superficial, enquanto que 41% são removidos na forma de resíduos.

Nas entradas os valores foram mais elevados nas dietas com co-produtos, o que se deve ao maior consumo de matéria seca, na fase de terminação, quando comparado com a

dieta convencional, 8,05 kg cab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e 9,91 kg cab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente. O tipo de ingrediente utilizado na formulação da dieta também influencia o balanço de nutrientes, pois a concentração dietética e a degradação ruminal da proteína são os principais fatores que influenciaram a quantidade e a via de excreção (urina vs. fezes) de N por bovinos de corte (Waldrip et al., 2015).

A eficiência de uso do N foi de 14,4% na dieta convencional e de 11,1% na dieta com co-produtos. A dieta convencional apresentou uma eficiência de uso de P de 5,4% e a com co-produtos 3,6%. Na dieta convencional os nutrientes foram melhor aproveitados pelos animais, o que já era esperado uma vez que mostrou valores melhores do balanço, havendo menor desperdício dos nutrientes na forma de resíduos ou perdido por emissões no caso do nitrogênio.

A principal preocupação dos pesquisadores e produtores de bovinos de corte tem sido aumentar a eficiência da produção, muitas vezes sem considerar as consequências ambientais de longo prazo (Waldrip et al., 2015). O balanço de nutrientes se mostrou uma ferramenta útil e de fácil aplicação visto que o mesmo é sensível às variações de manejo que ocorrem nas atividades, estabelecendo relações entre variáveis do rebanho e os excedentes de nutrientes produzidos.

### CONCLUSÃO

O uso de co-produtos em dietas de ruminantes é uma alternativa ambientalmente válida e nutricionalmente viável. Para que o desempenho ambiental desse uso, como demonstrado neste estudo, se equivalha ao de uma dieta convencional conceitos e práticas nutricionais devem ser utilizadas com maior precisão a fim de melhorar a eficiência de uso dos nutrientes. Com isso, o benefício ambiental será duplo, pelo uso de um co-produto de outra atividade agroindustrial e a melhoria da eficiência nutricional e ambiental dos sistemas de bovinos em confinamento.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento do trabalho e pela bolsa oferecida. Processo 404243/2013-4

### REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L.; Silva Filho, J.C.; Godoi, A.R. de; Carmo, C.A.; Eduardo, J.L.P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 260-268. 2008.
- COLE, N. A.; R. W. TODD. Nitrogen and phosphorus balance of beef cattle feedyards. In **Proc. Texas Anim. Manure Management. Issues Conf.**, Round Rock, TX. Texas A&M Univ., College Station, p. 17-24, 2009.
- COSTA JUNIOR, C.; GOULART, R.S.; ALBERTINI, T.Z.; FEIGL, B.J.; CERRI, C.E.P.; VASCONCELOS, J.T.; BERNOUX, M.; LANNA, D.P.D.; CERRI, C.C. Brazilian beef cattle feedlot manure management: A country survey. **Journal of Animal Science**, v.91, p. 1811-1818, 2013.
- GERON, L. J. V.; ZOULA, L. M.; PAULA, E. J. H. de; RUPPIN, R. F.; RODRIGUES, D. N.; MOURA, D. C. Inclusão do caroço de algodão em rações de alto concentrado constituído de co-produtos agroindustriais sobre o desempenho animal em tourinhos confinados. **Archives of Veterinary Science**, v.16, n.3, p.14-24, 2011.
- DINIZ, L. L. **Desempenho e avaliação nutricional de dietas contendo farelo de mamona para bovinos**. 2009. 97p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa UFV, Viçosa, 2009.
- MOTTET, A.; HAANB, C. DE; FALCUCCIA, A.; TEMPIOA, G.; OPIOA, C.; GERBERA, P. Livestock: On our plates or eating at our table? A new analysis of the feed/food debate. **Global Food Security**. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gfs.2017.01.001>.
- NRC. 2000. **Nutrient Requirements of Beef Cattle**. 7th rev. ed. Natl. Acad. Press, Washington, DC.
- RIBEIRO, G. M.; SAMPAIO, A.A.M.; FERNANDES, A.R.M.; HENRIQUE, W.; SUGOHARA, A.; AMORIM, A.C. Efeito da fonte proteica e do processamento físico do concentrado sobre

a terminação de bovinos jovens confinados e o impacto ambiental dos dejetos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, n. 6, p. 2082-2091, 2007.

OENEMA, O.; PIETRZAK, S. Nutrient management in food production: Achieving agronomic and environmental targets. **Ambio**, v. 31, p. 159-168, 2002.

SILVA, D. L. S.; BRAGA, A. P. LIMA JUNIOR, D. M; COSTA, W.P.; AMÂNCIO, A.V.F.; BRAGA, Z.C.C. Effect of crescent inclusion of sunflower cake in lamb diets in feedlot: Performance and characteristics of carcass. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 10, n. 3, 2016.

SEGRS, J. R.; T. L. FELIX, A. R. GREEN, G. N. MAIA, B. C. RAMIREZ, AND D. W. SHIKE. 2015. Effect of dietary fat concentration from condensed corn distillers' solubles, during the growing phase, on beef cattle performance, carcass traits, digestibility, and ruminal metabolism. **Journal of Animal Science**. Doi:10.3766/jas.2015-8917.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS / NEPA – UNICAMP. - 4. ed. rev. e ampl. -- Campinas: **NEPA- UNICAMP**, 2011. 161 p.

WALDRIP, H.M.; COLE, N. A.; TODD, R. W. R EVIEW: Nitrogen sustainability and beef-cattle feedyards: I. Introduction and influence of pen surface conditions and diet. **The Professional Animal Scientist**, v.31, p.89–100, 2015. <http://dx.doi.org/10.15232/pas.2014-01361>.

**Tabela 1.** Balanço de nutrientes e eficiência de uso dos elementos.

<b>Dieta</b>	<b>Entradas</b>	<b>Saídas</b>	<b>Balanço</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Convencional</b>				
kg N ciclo <sup>-1</sup>	430,0	62,0	368,1	14,4
kg P ciclo <sup>-1</sup>	61,1	3,3	57,8	5,4
<b>Co-produtos</b>				
kg N ciclo <sup>-1</sup>	563,5	62,5	501,0	11,1
kg P ciclo <sup>-1</sup>	92,6	3,3	92,6	3,6

## MANIPULAÇÃO DO TEOR DE PROTEÍNA DO CONCENTRADO E IMPACTO NO BALANÇO DE NUTRIENTE DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE LEITE

Novelli, T. I.<sup>1</sup>; Morelli, M.<sup>1</sup>; Palhares, J. C. P.<sup>2</sup>; Alves, T. C.<sup>2</sup>; Novo, A. L. M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia/USP - Brasil

<sup>2</sup>Embrapa Pecuária Sudeste - Brasil

taislanovelli@usp.br

**RESUMO:** O trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da manipulação do teor de proteína da dieta no balanço de nutrientes e na eficiência de uso do nitrogênio. O trabalho foi realizado durante 17 meses em sistema de produção de leite intensivo a pasto. Formaram-se dois Grupos de animais. O concentrado fornecido aos animais possuía a mesma composição de ingredientes com distinção no percentual proteico. O Grupo 1 recebeu concentrado com teor fixo de Proteína Bruta (20%). O (Grupo 2) recebeu o concentrado com o teor de proteína ajustado de acordo com o desempenho do Grupo, o teor variou de 14 a 23 %. Duas fontes de volumosos foram fornecidas aos animais pastagem e silagem de milho. Para o cálculo do balanço de nutriente as entradas consideradas foram: o concentrado, a silagem de milho e a ureia utilizada como fertilizante. A saída foi a produção de leite. Para ambos os Grupos, do nitrogênio que entrou no sistema, mais de 90% não foi transformado em produto. Os Grupos de animais com diferentes valores proteicos em suas dietas apresentaram eficiência de utilização de N, variando de 21,9 (1) a 25% (2), indicando riscos ambientais com a perda de N para o meio ambiente. O cálculo do balanço de nutrientes proporcionou uma visão sistêmica dos fluxos do elemento e sua eficiência de uso quando se faz a manipulação proteica das dietas, demonstrando que essa manipulação determina uma melhor eficiência de transformação do nitrogênio em produto.

**Palavras-chave:** eficiência, nitrogênio, vacas em lactação

## MANIPULATION OF THE CONCENTRATE PROTEIN CONTENT AND THE IMPACT ON THE NUTRIENT BALANCE OF A DAIRY SYSTEM

**ABSTRACT:** The aim of this study was to evaluate the impact of the dietary protein manipulation content on nutrient balance and nitrogen use efficiency. The work was carried out during 17 months in a intensive pasture dairy production system. Two Groups of animals were formed. The concentrate supplied to the animals had the same composition of ingredients with a distinction in the protein content. Group 1 received concentrate with a fixed crude protein content of 20%. Group 2 received the concentrate with protein content adjusted according to the animal performance. The content ranged from 14 to 23%. Two sources of roughage were used, pasture and corn silage. To calculate the nutrient balance, the inputs considered were: concentrate, corn silage and urea used as fertilizer. The output was milk. For both Groups, more than 90% of the nitrogen that entered in the system was not transformed into product. Groups showed an efficiency use of N from 21.9 (1) to 25% (2). It indicates environmental risks because the loss of N for the environment. The nutrient balance provided a systemic view of the element fluxes and its efficiency when the protein content is manipulated. Results demonstrated that manipulation determines a better nitrogen use efficiency.

**Keywords:** efficiency, lactating cows, nitrogen.

### INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) em suas formas reativas é essencial para o crescimento das plantas e, portanto, para a síntese de proteínas a serem fornecidas a animais e seres humanos Matassa et al. (2015). Shibata et al. (2016), relata o dilema da necessidade de N para a produção de alimentos, e as consequências negativas que o seu uso em excesso traz ao clima, a saúde humana e aos ecossistemas.



A maior parte do ingresso de N nas atividade animais está associada a dieta. Reduções no conteúdo de proteína bruta PB da dieta reduzem a quantidade de N introduzido no sistema (Carter e Kim, 2013). Buckley e Carney (2013), afirmam que sistemas de contabilidade de nutrientes têm sido propostos como meio de gerir os nutrientes da exploração. Em diversas literaturas, essa contabilidade é realizada pelo cálculo de nutrientes que entram na fazenda por meio dos alimentos e fertilizante, descontados das quantidades exportadas pelos produtos (leite, carne e cereais).

O trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da manipulação do teor de proteína da dieta no balanço de nutrientes e na eficiência de uso do nitrogênio.

### MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado durante 17 meses em sistema de produção de leite intensivo a pasto. Formaram-se dois Grupos de animais selecionados a partir do peso, idade e quantidade de lactações. Cada Grupo era composto por quatro vacas da raça Holandesa e três Jersey. O concentrado fornecido aos animais possuía a mesma composição de ingredientes (milho moído, farelo de soja, bicarbonato de sódio e sal mineral), com distinção no percentual proteico. O Grupo 1 recebeu concentrado com teor fixo de Proteína Bruta (20%). O (Grupo 2) recebeu o concentrado com o teor de proteína ajustado de acordo com o desempenho do Grupo ao longo da lactação, o teor variou de 14 a 23 %. Duas fontes de volumosos foram fornecidas aos animais durante o experimento. Pastagem de *Megathyrus maximus*, cultivar Tanzânia, em sistema de pastejo rotacionado e silagem de milho durante o período seco do ano.

Para o cálculo do balanço de nutriente as entradas consideradas foram: o concentrado, a silagem de milho e a uréia utilizada como fertilizante. A saída foi a produção de leite. Os cálculo foram feitos com base na matéria seca (MS) das entradas e saída. A diferença entre o somatório dos fluxos mensais de entrada e o fluxos mensais de saída, compõem o cálculo do balanço de nutrientes apresentado na Equação (1)

$$\text{Balanço de N} = \left( \sum_{i=1}^n \text{Quant. de N do uréia} + \text{Quant. N da dieta} \right) - \left( \sum_{i=1}^n \text{Quant N da Prod. de leite} \right)$$

Em que:

Quant. de N da Ureia= Kg de Nitrogênio da ureia utilizada mês<sup>-1</sup>;

Quant. de N da dieta: N da dieta=Kg de Nitrogênio do concentrado mês<sup>-1</sup>;

Quant. de N da dieta: N da dieta (kg de Nitrogênio do concentrado mês<sup>-1</sup>) + N da silagem (Kg de Nitrogênio da silagem de milho mês<sup>-1</sup>);

Quant. de N da Prod. de leite= Kg de Nitrogênio do leite no Grupo mês<sup>-1</sup>.

A eficiência de uso de nitrogênio (EUN) foi calculada pela Equação (2).

$$\% \text{ de Eficiência de Uso} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{saídas}}{\sum_{i=1}^n \text{entradas}} * 100$$

O N do leite foi obtido por análise laboratorial de proteína do leite, realizada pelo laboratório de clínica do leite da ESALQ, da USP de Piracicaba. O valor de proteína dos alimentos foi determinado por consultas ao banco de dados CQBAL 3.0. O valor de proteína da silagem foi obtido por meio de análise bromatológica.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

No balanço apresentado na Tabela1, os valores positivos em todos os meses significa que, para ambos os Grupos, todo nitrogênio que entrou no sistema, mais de 90% não foi transformado no produto leite. O dado médio de EUN no leite do Grupo 1 foi de 2,8% comparado a 3,2% do Grupo 2. Quando somado todos os meses, o Grupo 2 conseguiu transformar em leite 39,3 kg do N que entrou no sistema, no Grupo 1 esse valor foi de 36,4 kg. A maior eficiência que o Grupo 1 alcançou foi de 4,8%, em abril, quando a entrada de N no sistema foi a menor em função do menor número de animais que estavam sendo alimentados e por não haver adubação no mês. O Grupo 2 teve sua maior eficiência (6,3%) em outubro, quando não houve adubação e a entrada de N pelo concentrado e silagem foi reduzida comparado a outros meses.

Embora o consumo médio de concentrado do Grupo 2 tenha sido maior que o do Grupo 1, a intervenção nutricional de regulação no percentual proteico forneceu 11,2 % a menos de N aos animais. Reynolds e Kristensen (2014), relatam que em alguns casos, a oscilação da concentração de proteína na dieta melhorou a retenção de N em comparação com os animais alimentados com uma quantidade igual de proteína dietética numa base diária.

Quando calculados com base na MS do leite os dados sugerem uma baixa EUN. No entanto, se calculado com base na matéria natural, o percentual de EUN seria 21,9 e 25% para o Grupo 1 e 2, respectivamente. Valores próximos aos encontrados por Nadeau et al., 2007; Fangueiro et al., 2008; Powell et al., 2010; Gourley et al., 2012. E a recuperação total de N seria do 282 kg para o Grupo 1 e 304 kg para o Grupo 2. Castillo et al. (2000) a utilização ineficiente de nitrogênio por vacas leiteiras determina que cerca de 72% do nitrogênio consumido é excretado nas fezes e urina. Powell et al., (2010) afirmam que aproximadamente 65 a 85% do N do alimento é excretado nas fezes e além disto, o N disponível para as culturas e pastagens por meio da reciclagem não são considerados nos clássicos cálculos agrônômicos. Powell et al., 2013 afirmam que os sistemas agrícolas possuem limitações na capacidade de transformar N e outros nutrientes em produtos. De forma que o uso generalizado e as limitações biológicas da incorporação de N nos produtos criam riscos ambientais.

Embora seja reconhecida a habilidade de utilização das formas reativas do nitrogênio pelos sistemas biológicos (animal e vegetal), considera-se que houve baixa capacidade de utilizar o nitrogênio disponível e exportá-lo para o leite.

### CONCLUSÃO

O cálculo do balanço de nutrientes proporcionou uma visão sistêmica dos fluxos do elemento e sua eficiência de uso quando se faz a manipulação proteica das dietas, demonstrando que essa manipulação determina uma melhor eficiência de transformação do nitrogênio em produto. Para atividade leiteira o uso de menos proteína na dieta é vantajoso, pois significa menor custo do manejo nutricional e maior lucratividade do sistema produtivo. Além disto, a maior eficiência do uso de nitrogênio permite que menor quantidade do elemento seja eliminada pelas fezes e urina. Consequentemente, reduz-se a carga de nitrogênio a ser manejada seja no aproveitamento como fertilizante ou no tratamento.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento do trabalho e pela bolsa oferecida. Processo 404243/2013-4

### REFERÊNCIAS

- BUCKLEY, C.; CARNEY, P. The potential to reduce the risk of diffuse pollution from agriculture while improving economic performance at farm level. **Environmental Science & Policy**, v. 25, p.118-126, 2013.
- CARTER, S. D.; H. KIM. Technologies to reduce environmental impact of animal wastes associated with feeding for maximum productivity. **Animal Frontiers**, v. 3 n. 3, p. 42-47, 2013.
- CASTILLO, A.R.; KEBREAB, E.; BEEVER, D.E.; FRANCE, J. A review of efficiency of nitrogen utilisation in lactating dairy cows and its relationship with environmental pollution. **Journal of Animal and Feed Sciences**. v. 9, p. 1 - 32, 2000.
- FANGUEIRO, D.; PEREIRA, J, COUTINHO, J; MOREIRA, N.; TRINDADE, H. NPK farm-gate nutrient balances in dairy farms from Northwest Portugal. **European Journal of Agronomy**, [s.l.], v. 28, n. 4, p.625-634, 2008.
- GOURLEY, C. J. P.; DOUGHERTY, W. J.; WEAVER, D. M.; AARONS, S. R.; AWTY, I. M.; GIBSON, D. M.; HANNAH, M. C.; SMITH, A. P.; PEVERILL, K. I. Farm-scale nitrogen, phosphorus, potassium and sulfur balances and use efficiencies on Australian dairy farms. **Animal Production Science**, v. 52, p. 929-944, 2012.
- MATASSA S.; BATSTONE, D.J.; HÜLSEN, T; SCHNOOR J.; VERSTRAETE, W. Can Direct Conversion of Used Nitrogen to New Feed and Protein Help Feed the World?. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 5247-5254, 2015.

NADEAU, E.; ENGLUND, J.E.; GUSTAFSSON, A. H. Nitrogen efficiency of dairy cows as affected by diet and milk yield. **Livestock Science**, [s.l.], v. 111, n. 1-2, p.45-56, 2007.

POWELL, J.M.; GOURLEY, C.J.P.; ROTZ, C.A.; WEAVERET, D.M. Nitrogen use efficiency: A potential performance indicator and policy tool for dairy farms. **Environmental Science & Policy**, [s.l.], v. 13, n. 3, p.217-228, 2010.

POWELL, J.M.; MACLEOD, M.; VELLINGA, T.V.; OPIO, C.; FALCUCCI, A.; TEMPIO, G.; STEINFELD, H.; GERBER, P. Feed–milk–manure nitrogen relationships in global dairy production systems. **Livestock Science**, v. 152, p. 261-272, 2013.

REYNOLDS, C. K.; KRISTENSEN, N. B. Nitrogen recycling through the gut and the nitrogen economy of ruminants: An asynchronous symbiosis<sup>1</sup>. **Journal of Animal Science**, v. 86, n. 14, p. E293-E305, 2008.

SHIBATA, H. et al. Nitrogen footprints: Regional realities and options to reduce nitrogen loss to the environment. **Ambio**, [s.l.], p.1-14, 6 set. 2016.

**Tabela 1.** Balanço de nitrogênio do sistema de produção de leite, com base na matéria seca.

Grupo 1	Ano												2016				
	2014		2015										2016				
	Nov.	Dez.	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Jan.	Fev.	Mar.
	Entradas																
Concentrado (kg de N)						33,7	81,1	78,5	80,7	74,3	71,9	74,3	71,9	74,3	63,7	29,8	31,8
Concentrado (% de N)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	84,7	82,1	79,3	54,8	51,8	51,3	90,6	50,2	51,0	47,1	29,4	30,8
Silagem (kg de N)						6,1	17,6	20,5	15,5	18,2	17,1	7,7					
Silagem (% de N)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	17,9	20,7	10,5	12,7	12,2	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Adubação (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	0,0	0,0	0,0	51,0	51,0	51,0	0,0	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4
Adubação (% de N)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	34,6	35,6	36,4	0,0	49,8	49,0	52,9	70,6	69,2
Soma (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	39,8	98,8	99,0	147,2	143,4	140,0	82,0	143,3	145,7	135,1	101,2	103,2
	Saída																
Leite (kg de N)						1,9	4,4	4,4	4,3	3,8	3,7	3,4	3,7	2,7	2,2	0,9	0,9
Leite (% de N)						4,8	4,5	4,5	2,9	2,7	2,6	4,2	2,6	1,9	1,6	0,9	0,9
Balanço (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	37,8	94,3	94,6	142,9	139,6	136,3	78,5	139,6	143,0	132,9	100,3	102,3
Balanço (% de N)						95,2	95,5	95,5	97,1	97,3	97,4	95,8	97,4	98,1	98,4	99,1	99,1
Eficiência de uso N (%)						4,8	4,5	4,5	2,9	2,7	2,6	4,2	2,6	1,9	1,6	0,9	0,9
	Grupo 2																
	Entradas																
Concentrado (kg de N)						36,9	93,2	90,4	91,0	55,4	53,6	55,4	52,2	53,9	53,9	36,0	7,7
Concentrado (% de N)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	81,9	84,1	81,5	57,8	44,5	44,1	87,8	42,2	43,0	43,0	33,5	9,7
Silagem (kg de N)						8,1	17,6	20,5	15,5	18,2	17,1	7,7					
Silagem (% de N)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	18,1	15,9	18,5	9,9	14,6	14,0	12,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Adubação (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	0,0	0,0	0,0	51,0	51,0	51,0	0,0	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4
Adubação (% de N)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	32,4	40,9	41,9	0,0	57,8	57,0	57,0	66,5	90,3
Soma (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	45,0	110,8	110,9	157,5	124,6	121,7	63,1	123,6	125,3	125,3	107,4	79,1
	Saída																
Leite (kg de N)						2,5	3,8	4,3	4,3	3,9	4,2	3,9	3,7	3,3	3,0	2,0	0,4
Leite (% de N)						5,6	3,4	3,8	2,8	3,1	3,4	6,3	3,0	2,6	2,4	1,8	0,6
Balanço (kg de N)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	42,5	107,1	106,6	153,2	120,7	117,6	59,2	119,8	122,0	122,3	105,5	78,7
Balanço (% de N)						94,4	96,6	96,2	97,2	96,9	96,6	93,7	97,0	97,4	97,6	98,2	99,4
Eficiência de uso N (%)						5,6	3,4	3,8	2,8	3,1	3,4	6,3	3,0	2,6	2,4	1,8	0,6

## PEGADA HÍDRICA CINZA DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE LEITE

Furlan, M.1; Palhares, J. C. P.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduanda da Universidade Federal de São Carlos - Brasil

<sup>2</sup>Pesquisador da Embrapa Pecuária Sudeste - Brasil  
julio.palhares@embrapa.br

**RESUMO:** A agroindústria de laticínios é grande consumidora de água e geradora de efluentes. Essa condição determina a necessidade de se utilizar ferramentas de gerenciamento de recursos hídricos a fim de melhorar a eficiência hídrica dos processos e reduzir o potencial poluidor. O objetivo do trabalho foi calcular a pegada hídrica cinza de um sistema de produção de leite e propor medidas mitigadoras para reduzir o valor da pegada. O cálculo da pegada hídrica cinza foi feito com base nas concentrações mensais de nitrato do efluente. A fonte poluidora foi considerada como difusa devido ao aproveitamento desse efluente como fertilizante. O valor médio de pegada hídrica foi de 2,7 L kg<sup>-1</sup> de leite. Quanto maior o valor de nitrato no efluente, maior foi o valor da pegada. A variação da concentração de nitrato no efluente é multifatorial, sendo um dos fatores de maior influência o manejo nutricional dos animais. Observou-se significativa variação entre o valor médio da pegada e os valores mensais, variação de 0,64 a 2,51 L kg<sup>-1</sup> de leite. Na maioria dos casos de intervenção ambiental, a tomada de decisão é baseada em valores médios, justamente por não se dispor de dados por mês. Os resultados mostram que tomar decisão a partir de dados médios poderá incorrer na escolha de práticas e/ou opções tecnológicas superestimadas o que pode significar maiores custos. O tipo de manejo e tratamento é um dos fatores que interfere na qualidade final do efluente.

**Palavras-chave:** fonte difusa, laticínio, nitrato.

### GRAY WATER FOOTPRINT OF A DAIRY FARM

**ABSTRACT:** Dairy systems are a major consumer of water and effluent producer. Such condition requires the use of water managements tools in order to improve the water efficiency and reduce the polluting potential. The aim of this study was calculated the gray water footprint of a milk production system and propose mitigating measures to reduce its value. Gray water footprint calculation was done according to the effluent monthly concentrations of nitrate. The polluting source was considered as diffuse due to the use of the effluent as fertilizer. The average value of water footprint was 2.7 L kg<sup>-1</sup> of milk. The higher the concentration of nitrate in the effluent, the higher the value of the footprint. Variation of nitrate concentration in the effluent is multifactorial, with the nutritional management of the animals being a factor of greater influence. There was a significant variation between the average value of the footprint and the monthly values, ranging from 0.64 to 2.51 L kg<sup>-1</sup> of milk. In most cases, the environmental intervention decision making is based on average values, particularly because there is not monthly data. The results show that taking decisions based on average data may determine overestimated technological and practices choices, which may imply higher costs. The type of effluent management and treatment is one of the factors that interferes with the final quality of the effluent.

**Keywords:** milking, nitrate, no-point.

### INTRODUÇÃO

Diante do crescimento populacional e da demanda de alimentos das sociedades, a agropecuária e agroindústria são setores de grande importância. Essas atividades consomem muita água e geram vários resíduos em seus processos produtivos.

A indústria de laticínios caracteriza-se por ser grande consumidora de água e geradora de efluentes. Essa condição determina a necessidade de se utilizar ferramentas de gerenciamento de recursos hídricos a fim de melhorar a eficiência hídrica dos processos e reduzir o potencial poluidor (Saraiva, 2012).

A pegada hídrica cinza é definida como o volume de água doce que é necessário para assimilar a carga de poluentes, baseando-se nas concentrações naturais e padrões de qualidade de água existentes. Esse conceito está inserido em outro que é a Pegada Hídrica (PH) de um produto ou processo o qual se define como o volume total de água doce que é consumido para se produzir os bens e serviços consumidos pelo indivíduo, por uma comunidade ou por uma empresa (Hoekstra et al., 2009).

O objetivo do trabalho foi calcular a pegada hídrica cinza de um sistema de produção de leite e propor medidas mitigadoras para reduzir o valor da pegada.

### MATERIAL E MÉTODOS

Os dados produtivos utilizados no estudo foram levantados por entrevistas com os responsáveis e coletas a campo em fazenda localizada no município de Descalvado-SP. A fazenda possuía 1.700 vacas holandesas em lactação, criadas em sistema free-stall. As vacas eram ordenhadas três vezes ao dia em uma sala de ordenha “side by side” 2x30. O efluente da ordenha era conduzido para um sistema de separação de sólidos (peneira e prensa) e armazenado em três lagoas em série com tempo de retenção hidráulica estimado em 20 dias. Diariamente, o efluente era bombeado da terceira lagoa e aplicado superficialmente em área de 100 ha cultivada com milho e capim Tifton 85.

Os dados da produção de leite (kg) foram disponibilizados pela fazenda e se referem ao ano de 2016. A produção média diária até novembro de 2016 foi de 56.217 kg de leite. O laticínio da propriedade produz leite tipo A, iogurte e manteiga.

Segundo a empresa, o volume de água utilizado para o flushing das instalações do sistema de produção é de 600.000 L dia<sup>-1</sup>. Oito coletas no período 2014/2015 para caracterização do efluente quanto às concentrações de nitrato foram realizadas após a terceira lagoa de tratamento. As concentrações de nitrato no efluente estão representadas na Tabela 1.

O cálculo da pegada hídrica cinza foi feito com base nas concentrações mensais de nitrato do efluente gerado pelo sistema de produção. A fonte poluidora foi considerada como difusa devido ao aproveitamento desse efluente como fertilizante na propriedade rural.

Na Equação 1 observa-se a fórmula de cálculo da pegada cinza (HOEKSTRA et al, 2011).

$$PH_{cinza} = \frac{(\alpha \cdot TAQ) / (C_{m\acute{a}x} - C_{nat})}{P_{rtv}} \quad (1)$$

Onde:

PH<sub>cinza</sub>: é a pegada hídrica cinza (L kg de leite<sup>-1</sup>);

α: é a porcentagem de escoamento superficial e/ou infiltração do efluente aplicado (%);

TAQ: é a taxa de aplicação de efluente no período (L);

C<sub>máx</sub>: é a concentração máxima do elemento aceitável pela legislação (mg L<sup>-1</sup>);

C<sub>nat</sub>: é a concentração natural do elemento no corpo hídrico (mg L<sup>-1</sup>);

P<sub>rtv</sub>: é a produção total de leite no período (L).

No caso de fontes difusas de poluição, estimar a porcentagem da carga aplicada que foi escoada e/ou infiltrada não é simples. Neste estudo optou-se por utilizar o cenário Tier-1, no qual o valor de α é estimado de forma qualitativa. Portanto, estima-se a fração geral de escoamento-infiltração. Assim, atribuiu-se o valor de 10% para α. O cenário Tier-1 é suficiente para uma primeira estimativa, mas os resultados devem ser interpretados com cuidado, (FRANKE et al., 2013).

A concentração máxima aceitável para o elemento nitrato nos corpos d'água brasileiros é de 10 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA 357, 2005). Considerou-se o valor zero para a concentração natural do elemento no corpo hídrico.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 observa-se os valores da pegada hídrica cinza por mês e o valor médio do período. Como todas as variáveis da Equação (1) foram fixadas a exceção da concentração de nitrato do efluente, esta concentração irá determinar a variabilidade dos valores da

pegada. Com isso, quanto maior for o valor de nitrato no efluente, maior será a pegada hídrica cinza. Portanto, justifica-se a observação do maior valor de pegada no mês de julho e a menor no mês de fevereiro.

A variação da concentração de nitrato no efluente é multifatorial, sendo um dos fatores de maior influência o manejo nutricional dos animais. Por exemplo, nos meses de inverno a relação volumoso/concentrado da dieta é diferente da dos meses de verão. Isso irá determinar diferentes eficiências de uso de nutrientes e, conseqüente, diferentes composições de fezes, urina e dos efluentes.

Comparando-se o valor médio da pegada hídrica cinza (2,7 L de água kg<sup>-1</sup> de leite) com os valores de cada mês, é possível observar as variabilidades. Na maioria dos casos de intervenção ambiental, a tomada de decisão é baseada em valores médios, justamente por não se dispor de dados precisos como neste caso, por mês. Os resultados mostram que tomar decisão a partir de dados médios poderá incorrer na escolha de práticas e/ou opções tecnológicas sub ou superestimadas o que pode significar maiores custos e capacitação da mão de obra.

Antes da tomada de decisão é necessário entender a variabilidade da concentração de nitrato no efluente, visando à redução do elemento. O tipo de tratamento é um dos fatores que interfere na qualidade final do efluente. Assim, faz-se necessário o aprimoramento do sistema de tratamento, com monitoramentos frequentes e gestão eficiente. Segundo Do Livramento (2010) o tratamento biológico se mostrou eficiente em reduzir a concentração de nitrato do efluente de um laticínio. Utilizando lagoas de estabilização (anaeróbias e facultativas), a redução da concentração de nitrato foi de 51%. Essa redução se deve ao processo de desnitrificação que transforma nitrato em amônia.

### CONCLUSÃO

A partir do cálculo da pegada hídrica cinza do sistema de produção de leite em estudo, foi possível concluir que, para assimilar a carga de poluentes gerados, é preciso um volume médio de 2,7 L de água por kg de leite produzido.

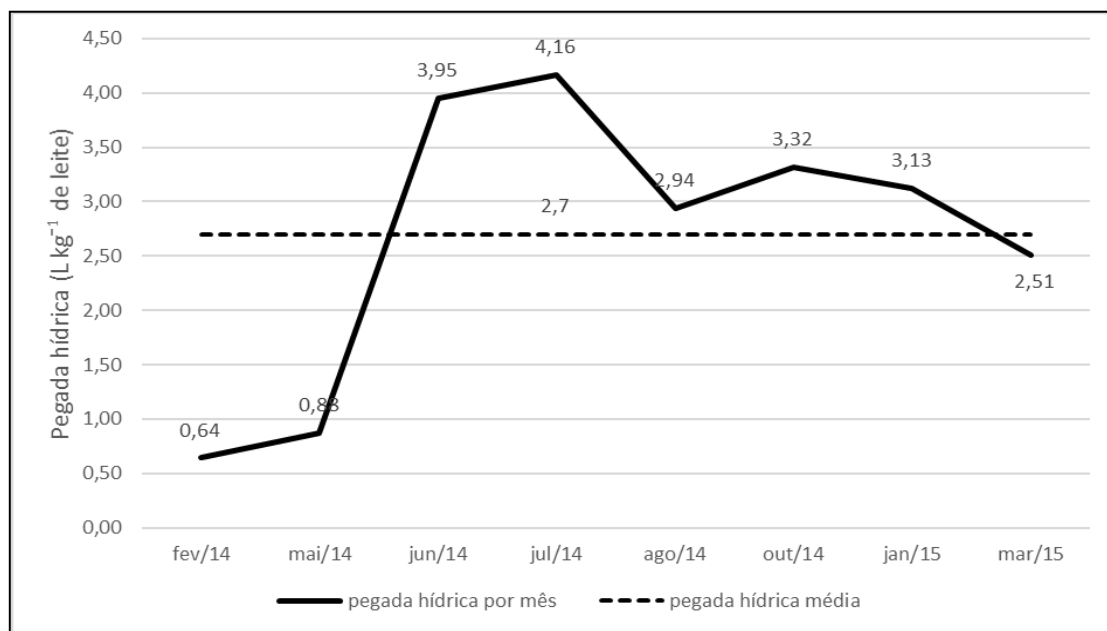
O estudo de caso também demonstrou que o sistema de produção pode reduzir seu impacto ambiental utilizando práticas e tecnologias que melhorem a qualidade do efluente. Com isso, é importante incorporar nos processos produtivos técnicas de produção mais limpas, reuso de materiais e medidas ambientalmente corretas, sem impactar de maneira negativa a economia da atividade. Destaca-se a importância da utilização de ferramentas que promovam a gestão de recursos hídricos como a abordagem da pegada hídrica. Esta deve ser objeto de pesquisa visando o manejo e a eficiência do uso da água no setor agropecuário.

### REFERÊNCIAS

- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. Resolução Conama nº 357. Disponível em: < [www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama) > Acesso em: Out. 2016.
- DO LIVRAMENTO, P.S.M. Tratamento de efluentes em lagoas de estabilização: um estudo de caso em indústria de laticínio. Universidade de Taubaté, 2010.
- FRANKE, N.; HOEKSTRA, A. Y.; BOYACIOGLU, H. Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines. 2013.
- HOEKSTRA, A.Y. Water neutral: Reducing and offsetting the impacts of water footprints. Value of Water. Research Report Series n. 28, p.12-13, 2009. Disponível em: < <http://www.waterfootprint.org/Reports/Report28-WaterNeutral.pdf> >
- SARAIVA, C.; MAGALHÃES, F.A.R; MOREIRA V.E.; BARROS, S.O. Aspectos ambientais da produção do queijo minas artesanal. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes. n.388, 67 p.41-47. 2012.

**Tabela 1.** Concentrações de nitrato.

Data	Nitrato (Kg N-NO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
25/02/2014	0,000006
08/05/2014	0,000082
05/06/2014	0,000037
10/07/2014	0,000039
30/07/2014	0,000275
16/10/2014	0,000311
15/01/2015	0,000293
05/03/2015	0,000235
<b>Média do Período</b>	<b>0,0000252</b>



**Figura 1.** Pegada hídrica cinza no período.

## MONITORAMENTO DA PEGADA HÍDRICA CINZA DE UM ABATEDOURO BOVINO

Furlan, M.<sup>1</sup>; Palhares, J. C. P.<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Graduanda da Universidade Federal de São Carlos - Brasil

<sup>2</sup>Pesquisador da Embrapa Pecuária Sudeste - Brasil  
julio.palhares@embrapa.br

**RESUMO:** O objetivo do trabalho foi calcular a pegada hídrica cinza de um sistema de abate bovino e propor medidas mitigadoras para reduzir o valor da pegada. O cálculo da pegada hídrica cinza foi feito com base nas concentrações mensais de fósforo do efluente nos anos de 2013 e 2015. A fonte poluidora foi considerada como pontual. O valor médio anual da pegada hídrica foi de 3.199 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> e 1.265 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> nos anos de 2013 e 2015, respectivamente. No ano de 2013, o mês que obteve maior valor foi junho (4.866 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne), enquanto que no ano de 2015, o mês com maior valor foi março (2.800 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne). Muitas vezes, a tomada de decisão para mitigar os danos negativos, é baseada em valores médios, pelo fato de não se dispor de dados mais precisos. Os resultados mostram que tomar decisões a partir de valores médios poderá implicar na escolha de práticas e/ou opções tecnológicas que podem significar maiores custos. O aprimoramento e monitoramento da eficiência do sistema de tratamento proporcionarão efluentes com menores cargas de elementos e, conseqüentemente, menores valores de pegada cinza.

**Palavras-chave:** efluente, fonte pontual, fósforo.

### MONITORING GRAY WATER FOOTPRINT IN A CATTLE SLAUGHTERHOUSE

**ABSTRACT:** The aim of this study was calculated the gray water footprint of a cattle slaughterhouse and proposed mitigating managements to reduce the footprint value. Gray water footprint calculation was done according to the monthly effluent concentrations of phosphorus in the years 2013 and 2015. The polluting was considered as point source. The average annual water footprint was 3,199 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> and 1,265 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> in the years of 2013 and 2015, respectively. In the year 2013, the month with highest value was June (4,866 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> of meat), while in the year of 2015, it was March (2,800 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> of meat). Often, decision-making to mitigate negative impacts are based on average values, because no more accurate data is available. The results show that making decisions based on average values may imply technological or practices choices that can have higher costs. The improvement and monitoring of the efficiency of the treatment system can provide effluents with lower nutrient loads and, consequently, lower values of gray water footprint.

**Keywords:** effluent, point source, phosphorus.

### INTRODUÇÃO

Um dos assuntos que mais aparecem nas discussões sobre impactos ambientais está relacionado com o consumo humano e a geração de resíduos dos processos produtivos. Schenini (2014), nos últimos anos o crescimento econômico desencadeou um aumento da melhoria das condições de vida da população, proporcionando um leque maior de diversidades de produtos alimentícios, dentre eles a carne bovina.

O abate de carne bovina é uma atividade agroindustrial de relevante impacto ambiental, uma vez que a geração de efluentes é elevada e este possui alta carga de elementos. Os efluentes de abatedouros são águas residuais contaminadas com sangue, esterco entre outros, que muitas vezes podem causar danos às águas fluviais e ao solo (Araújo, 2014). Portanto, faz-se necessário o uso de ferramentas de gerenciamento hídrico para tornar o uso do recurso mais eficiente e mitigar os efeitos negativos da atividade ao meio ambiente.

A disponibilidade de métodos para medir, gerenciar e mitigar impactos ambientais tem aumentado. Ferramentas como a cálculo da pegada hídrica podem auxiliar no



gerenciamento e manejo dos recursos hídricos (Cucek et al., 2012). O conceito de pegada hídrica (PH) de um produto ou processo se define como o volume total de água doce que é consumido para se produzir os bens e serviços consumidos pelo indivíduo, por uma comunidade ou por uma empresa (Hoekstra et al., 2008). Nesse contexto está inserido o conceito de pegada hídrica cinza, que é definida como o volume de água doce que é necessário para assimilar a carga de poluentes, baseando-se nas concentrações naturais e padrões de qualidade de água existentes (Franke et al., 2013).

O objetivo do trabalho foi monitorar a pegada hídrica cinza de um abatedouro de bovinos e propor medidas mitigadoras para reduzir o valor da pegada.

### MATERIAL E MÉTODOS

Os dados produtivos utilizados no estudo foram levantados em abatedouro localizado no Estado de São Paulo. As águas residuais provenientes da unidade eram oriundas das atividades de recebimento dos animais, processos industriais e higienização, além de esgotamento sanitário. Havia duas linhas distintas de efluentes líquidos, linha verde (constituída por esterco e material orgânico proveniente da lavagem do bucho) e linha vermelha (constituída basicamente de sangue). Primeiramente, ambos os efluentes passavam por peneiramento estático. O líquido proveniente do peneiramento originário da linha vermelha passava por flotação. Após, ambos os efluentes se misturavam, sendo direcionados dois biodigestores que trabalhavam em série. Após o tratamento por biodigestores o efluente era conduzido para um sistema de três lagoas em série. O destino final era o despejo em curso d'água superficial.

O cálculo da pegada hídrica cinza foi feito com base na concentração de fósforo total do efluente gerado pelo abatedouro. A fonte poluidora foi considerada como pontual, uma vez que o efluente é liberado em curso d'água superficial.

Segundo Franke et al. (2013) para calcular a pegada hídrica cinza de uma fonte poluidora pontual, utiliza-se a Equação (1):

$$(Equação 1) \quad PH_{cinza} = \frac{TAQ / (C_{m\acute{a}x} - C_{nat})}{PRTV}$$

Onde:

TAQ: é a carga do elemento no efluente (kg m<sup>3</sup>);

C<sub>máx</sub>: é a concentração máxima do elemento aceitável pela legislação (kg m<sup>3</sup>);

C<sub>nat</sub>: é a concentração natural do elemento no corpo hídrico (kg m<sup>3</sup>);

PRTV: é a produção total de carne (Ton).

PH<sub>cinza</sub>: é a pegada hídrica cinza (m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne).

A concentração máxima aceitável para o elemento fósforo nos corpos d'água superficiais em ambientes lóticos é de 0,1 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA 357, 2005). Considerou-se o valor zero para a concentração natural do elemento no corpo hídrico.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 observam-se os valores das pegadas hídricas cinza nos anos de 2013 e 2015. No ano de 2013 o valor médio foi de 3.199 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne e no ano de 2015 1.265 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne. No ano de 2013, o mês que obteve maior valor foi junho (4.866 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne), enquanto que no ano de 2015, o mês com maior valor foi março (2.800 m<sup>3</sup> Ton<sup>-1</sup> de carne).

Comparando-se o valor médio da pegada hídrica cinza de 2013 com os valores de cada mês, é possível observar diferenças. A variável TAQ é calculada a partir da vazão do efluente multiplicada pela concentração de fósforo neste. Assim, quanto maior a concentração de fósforo no efluente maior o valor da pegada. O tipo e manejo do sistema de tratamento são fatores que interferem na qualidade final do efluente. O aprimoramento e monitoramento da eficiência do sistema de tratamento proporcionarão efluentes com menores cargas de elementos e, conseqüentemente, menores pegadas cinzas.

Rodrigues et al (2010) avaliaram efluentes de suíno e bovino tratados em reator anaeróbio de fluxo ascendente em manta de lodo. Os resultados mostraram eficiência de

remoção superior a 90% em relação ao efluente de entrada. Rodrigues et al. (2009) avaliaram o mesmo sistema descrito acima, porém com acréscimo de uma lagoa de polimento como última unidade de tratamento. Os autores observaram redução ainda maior da matéria orgânica, o que ressalta a importância de um tratamento adequado às águas residuais.

Outra opção para redução do valor da pegada é a prática de reuso de efluentes. Segundo Gunduz (2015), entre as medidas que podem ser realizadas para reduzir a água utilizada na indústria está o uso de tecnologias de economia de água e práticas de reutilização de água. Porém, Fronza (2004) relata em seu trabalho que o reuso de água em abatedouros tem suas exceções. O reuso poderá ser empregado apenas em alguns processos onde o uso de água potável não se faz necessário. Por exemplo, é possível reutilizar a água na etapa do banho dos animais, necessitando apenas de um sistema de tratamento simplificado seguido de cloração. Segundo o autor, o reuso nesta atividade representa uma economia de aproximadamente 28% do consumo de água no abatedouro.

Muitas vezes, a tomada de decisão como tentativa de mitigar os danos negativos, é baseada em valores médios, pelo fato de não se dispor de dados precisos como neste caso, por mês. Logo, os resultados do estudo mostram que tomar decisão a partir de dados médios poderá implicar na escolha de práticas e/ou opções tecnológicas não fundamentadas, o que pode significar maiores custos e capacitação da mão de obra. Portanto, antes da tomada de decisão é necessário descobrir quais fatores interferem para o aumento da pegada, para posteriormente fazer uma escolha embasada.

## CONCLUSÃO

A partir do cálculo da pegada hídrica cinza conclui-se que para natureza assimilar a carga de poluentes gerados é preciso um volume médio de 3.199 m<sup>3</sup> de água por tonelada de carne para o ano de 2013 e um volume médio de 1.265 m<sup>3</sup> de água por tonelada de carne no ano de 2015.

O estudo demonstra que a atividade de abate tem elevado potencial poluidor, mas pode reduzir os impactos negativos com o uso de manejos e tecnologias “limpas” e de maior eficiência. As técnicas de produção mais limpa, reuso de recursos naturais e resíduos e ferramentas de gestão hídrica e ambiental serão essenciais para se atingir a sustentabilidade das atividades humanas.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, P.P.P.; COSTA, L.P. Impactos ambientais nas atividades de abate de bovinos: um estudo no matadouro público municipal de Caicó-RN. Rio Grande do Norte: Faculdade Católica Santa Teresinha, 2014.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. Resolução Conama nº 357. Disponível em: < [www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama) > Acesso em: Out. 2016.
- CUCEK, L., KLEMES, J.J., KRAVANJA, Z. A review of footprint analysis tools for monitoring impacts on sustainability. J. Clean. Prod. v. 34, p. 9-20. 2012.
- FRANKE, N.; HOEKSTRA, A. Y.; BOYACIOGLU, H. Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines. 2013.
- FRONZA, N. Estudos das potencialidades do reúso de água em uma Indústria frigorífica. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis : S.N., 2004. p. 82.
- GUNDUZ, O. Water quality perspectives in a changing world. Water Qual. Expo. Health 7, 1–3. 2015
- HOEKSTRA, A.Y. Water neutral: reducing and offsetting the impacts of water footprints. Value of Water. Research Report Series n. 28, p.12-13, 2008.
- RODRIGUES, L. S.; SILVA, I. J.; ZOCRATO, M. C. O.; PAPA, D. N.; VON SPERLING, M.; OLIVEIRA, P. R. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuais de suinocultura. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental. v.14, p.848-856, 2010.
- RODRIGUES, L. S.; SILVA, I. J.; SANTOS, R. L. H.; GOULART, D. B.; OLIVEIRA, P. R.; VON SPERLING, M.; FONTES D. O. Avaliação de desempenho de lagoa de polimento para pós-tratamento de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento de águas

residuais de suinocultura. Arquivo brasileiro de medicina veterinária e zootecnia. v.61, p.1428-1433, 2009.

SCHENINI, P. C.; ROSA, A.L.M.; RIBEIRO, M.M.A. O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo como Atrativo ao Investimento Ambiental: Estudo de Caso em um Frigorífico de Bovinos. In: SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 3, 2014, Florianópolis. Anais... Florianópolis, 2014.

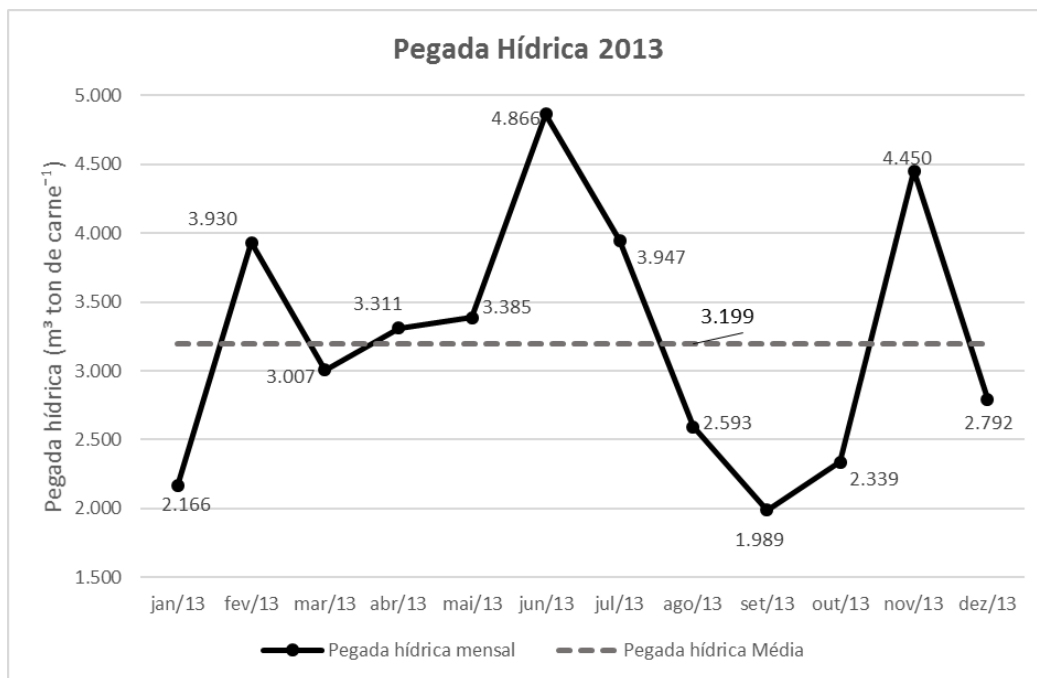


Figura 1: Pegada hídrica cinza no ano de 2013.

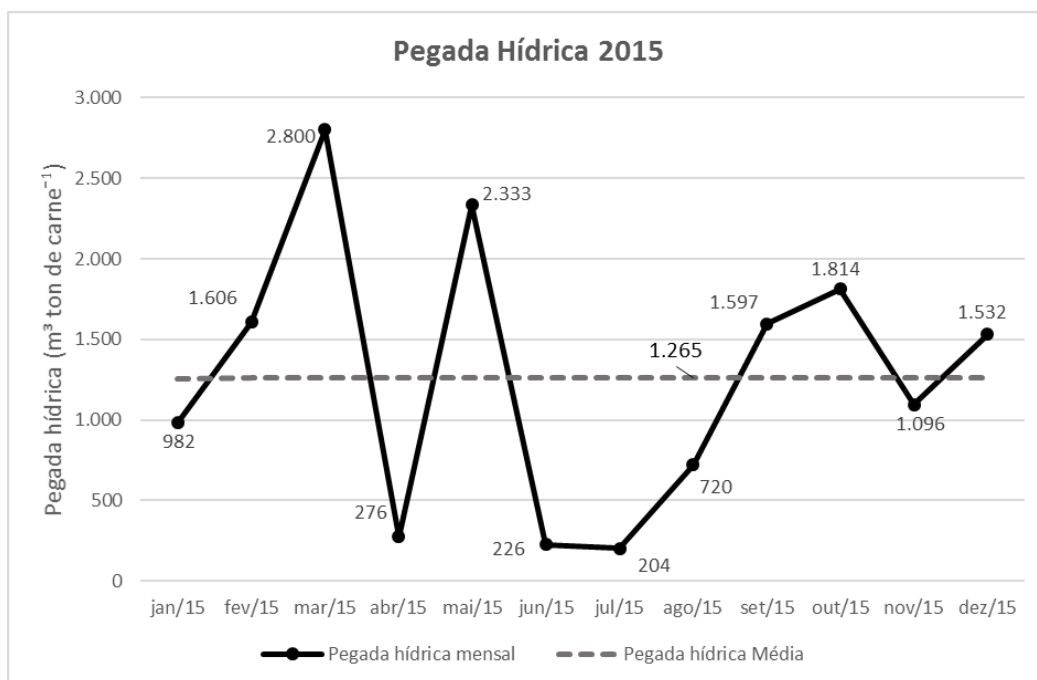


Figura 2. Pegada hídrica cinza no ano de 2015.

## DAIRY MANURE MANAGEMENT IN ARGENTINE - RESULTS OF A SURVEY BY THE WORKING GROUP ON DAIRY MANURE MANAGEMENT

Cañada, P.<sup>\*1,2</sup>; Herrero, M. A.<sup>3</sup>; Palladino, R. A.<sup>1,2</sup>; Fariña, S. R.<sup>4</sup>; Morin, S.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>AACREA – Unidad de I+D, CABA, Bs.As. - Argentina

<sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, Producción Animal, CABA, Bs.As. - Argentina

<sup>3</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Cs. Veterinarias Producción Animal, CABA, Bs.As. - Argentina

<sup>4</sup>INIA La Estanzuela, Colonia - Uruguay

<sup>5</sup>Asesor CREA Posta Espinillos, Región Sur de Santa Fe - Argentina

\*pcanada@crea.org.ar

**ABSTRACT:** Intensification of dairy production systems in Argentina is increasing manure management problems in the farms. New legislation for agronomic reuse of manure and slurry as fertilizer are being developed in the production provinces. The first objective of the AACREA Manure Management Project for Dairy Farms was to make a survey diagnosis to identify critical points of dairy system and their residues management. The results of the surveys are shown in the present document. Dairy farms general management, characteristics of milking facilities and water and manure management were assessed through a survey opened to CREA dairy farmers by an online surveys system during October-December of 2012. The 39% of the producers answered the questionnaire (n = 122), where the majority belong to dairy farms in Buenos Aires. The highlights are: - long stay (3 hours per day) of each dairy cow in the milking facilities; - excessive use of water in milking parlour washing; - use of slurry without treatment for application in crops and little knowledge of existing environmental regulations. It is important to implement strategies to make efficient use of water and improve the nutrient content of slurry, with adequate treatment to minimize the impact of pathogens. The survey was an important source of information for knowing strength, weaknesses and possibilities of improving manure and slurry management strategies in Argentina dairy farms.

**Keywords:** survey, water efficiency, manure agricultural use.

### INTRODUCTION

Dairy production in Argentina has been moving toward an intensification system. This process considers the use of silage and grains in addition to pastures and forage crops with an average of 1.2 cows per hectare. In the last 20 years the number of farms has decreased from 21,080 to 11,666, milk production grows by 8% (from 10,501 in 1995 to 11,313 million liters in 2015) with more or less the same number of cows (MAGyP, 2017). Three times was increased the farms cattle with minimal changes in facilities and structure. Dairy farms with more than 1,000 cows represent 3% of the total and have 19% of the total dairies cows of the country. This process has changed the concern about the manure generated in the milking facilities.

Water and effluents management was evaluated in dairy farms in different regions and periods (Charlón et al., 2000; Herrero, 2009). It has been observed that where not solids separation, treatment earth lagoons are not designed to treat effluents and in several regions untreated waste is discharged to surface water bodies. The organic residues reuse as fertilizer for crops and forages was minimal. On the other hand, groundwater salinity, which is used to dilute the effluents, limits their possible reuse for irrigation.

The environmental legal context in Argentina is represented by article 41<sup>st</sup> of National Constitution and the 1st. article of law N° 25,675 (known as General environmental law). Then each province would adapt to them. In effluents and manure concerns, the three main dairy production provinces (Buenos Aires, Santa Fe and Cordoba) have environmental regulations for the industrial sector, but not for farms. Any natural water resource and soils are considered as a "receptor body" and it is a concept used by all effluents regulations. Since 2012 the most important dairy production provinces are working on creating new legislation for "agricultural use" of manure and slurry from livestock.

Producers, dairy companies and scientist are concern of these problems and started the development of an institutional project in AACREA association "The Manure

Management Project for Dairy Farms". The initial objective of the project was to make a diagnosis of dairy system in Argentine. Surveys are a fundamental tool for diagnoses, identifying critical points and monitoring changes (Menzi, 2002). The results of the initial work are shown in the present document.

### MATERIAL AND METHODS

The survey was performed in a period of 58 days (from October 18<sup>th</sup> to December 15<sup>th</sup> of 2012). The online and offline options were available to complete the survey. An email was sent to the 313 CREA dairy farmers with both options, a link to an online questionnaire and a document format attached to be filled offline.

The group of assessors at R&D in dairy area of CREA headquarters (AACREA) made the survey. The Manure Management Project for Dairy Farms specialist has been contributing in the checking process. The survey was expected to be answered by the farmer himself or with the help of his CREA advisor. There was no lower limit in samples and all the data would be analyzed. To get as much information as possible in spite of limited scientific or statistical data, the questionnaire encouraged participants to give estimates based on personal experience where necessary.

The questionnaire worked out by the working group consisted of 5 main modules: 1. Dairy farm general information (total dairy cows, milking and dry cows), 2. Milking facilities (type and number of milking units, number and distance of source clean water, size and type of collecting yards floor), daily routines (time spend in parlour and collecting yards washings, time used in milking, time that cows are in collecting yards), 3. Water use (quantity, type of scraper, use of stop terminal in washing hoses), 4. Manure management (types of manure produced, management, storage options, spreading frequency, final destiny), 5. Regulations and laws (concern, doubts, inspections).

### RESULTS AND DISCUSSION

Some responders did not answer all questions and answers varied in detail. A returned of 39% was achieved and a total of 122 farms were included in the analysis. Detailed by province, farmers from Buenos Aires achieved 27%, Santa Fe 7% and Cordoba 2% of total dairy CREA members. The milking cows by farm were in average 494 (SD  $\pm$  371) in Buenos Aires, 381 (SD  $\pm$  245) in Cordoba and 352 (SD  $\pm$  212) in Santa Fe. All the farms produced on different forage based systems according to the local conditions.

More than six hours into collecting yards and milking have been taken by 46% of the farmers (n=102). The direct relationship in manure quantity excreted in hardstandings because of cow's delays in milking routines is well known (White et al., 2001). For each milking cow the average could be estimated in 3 hours, half of the time between the first and last cow. Similar values have been found by Herrero (2009) in different milking areas in Argentina. These values are higher than other countries (Menzi, 2002). Minimizing this time will conduce to reduce the quantity of manure recollected by farmers and water hardstandings efficiency (green water).

The hose was the main system of washing the parlour (95%) and (92%) collecting yards (n=122). Just only an 11% have implemented manual scrapers before the washing. The use of scrapers would help in save green water and also increase the slurry dry matter, also raising nutrients concentration in the slurry stored. There is a frequently indirect relation to approach green water used in milking parlour with time spending on these routine. Figure 1 shows dairy farms from Buenos Aires that used 93 minutes in average (SD  $\pm$  37 minutes), Santa Fe 78 minutes (SD  $\pm$  30 minutes) and Cordoba 112 minutes (SD  $\pm$  64 minutes) in parlour washing. Although the plate heat exchangers (PHE) used greater quantities of green water, it was supposed to be recycled in animal drinkers. The recycled water alternatives couldn't be asked in the survey.

The adoption of manure management strategies showed a 53% (n=114) of affirmative answers. Analyzing by provinces Santa Fe (69%), Cordoba (58%) and Buenos Aires (52%) did any type of manure management. In the affirmative group (n=63) a 56% used to do landspreading with fresh no treated slurry. Slurry treatment guarantees manure nutrients for landspreading with pathogens control, because pathogens dissemination has a high risk on animal and human health.

Results for agronomic use showed equal number of farmers that used manure (solid) and slurry (liquid) land spreading with treated residues was found in Buenos Aires, no manure is used in Cordoba and mostly slurry is used in Santa Fe. Daily and monthly application frequency in Buenos Aires (8% and 4%), Cordoba (8% both) and Santa Fe (19% both) was adopted. Annually applications have lower adoption level (Figure 2). This item has a higher level of “blank answers”. One reason could be the unknown in terminology or asked concepts in manure and slurry management. Other reason could be the regulatory aspects. Regulations in the three provinces prohibit the landspreading of manure. So it's compressive that farmers did not answered keeping legally correct instead of clarified the real situation. This hypothesis was considered in later uses of the information.

The mainly final destiny with an 81% (Figure 3, n=122) of manure was natural water superficial bodies (lagoons, soils in down areas or streams). Comparisons between provinces have showed same tendencies. Only Santa Fe with higher landspreading has increased until 38%. The other 62% have sent the manure to natural water bodies.

## CONCLUSIONS

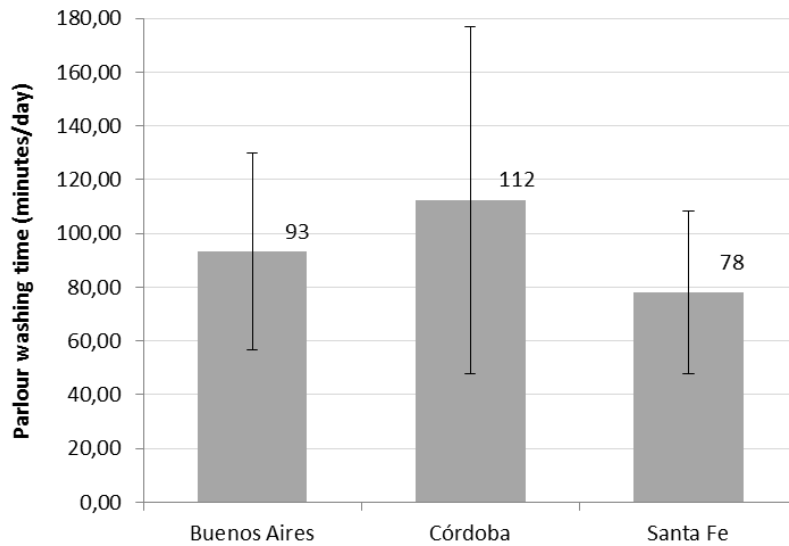
The survey was an important source of information for the Project to find out the strength and weaknesses of the dairy farm sector in manure and slurry management strategies, as well as the scope for improvement in manure management. These results are still helping in legislative action with provinces with the objective in improving manure agricultural use.

## ACKNOWLEDGEMENT

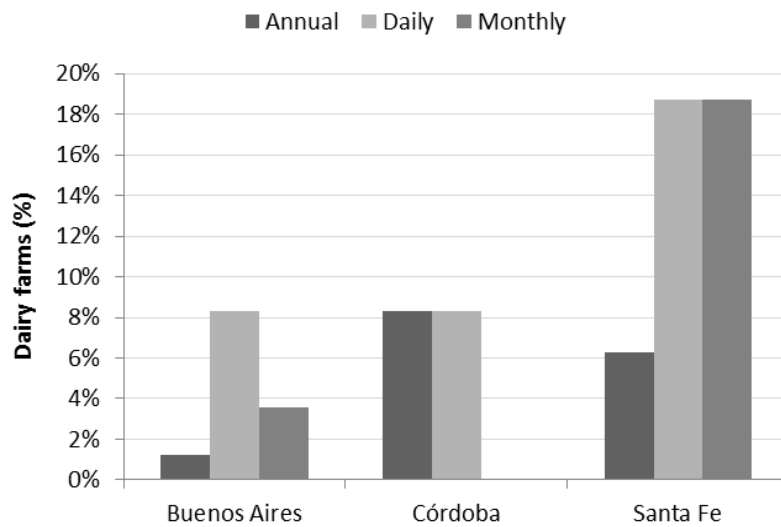
Thanks to all the member of The Manure Management Project for Dairy Farms: AACREA (Argentine Association of Regional Consortiums for Agricultural Experimentation), INTA (National Institution of Agriculture Technologies), universities and private companies. Especially to the entire dairy member that gently answer the survey.

## REFERENCES

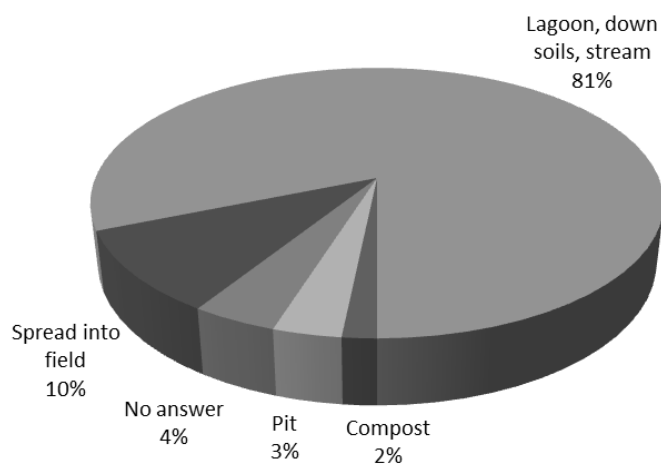
- AACREA. Argentine Association of Regional Consortiums for Agricultural Experimentation. Reseña del movimiento CREA en Argentina. Disponible en <http://crea.org.ar/index.php/crea-en-idiomasyingles>. Consultado 16/01/2017
- CHARLÓN V., TAVERNA M., PANIGATTI C. 2000. Cuantificación y caracterización de los efluentes generados en las instalaciones de ordeño. Libro de Resúmenes de 11<sup>o</sup> Conferencia de la Organización Internacional de la Conservación del suelo, ISCO 2000, Buenos Aires, Argentina. pp.156.
- HERRERO, M. A. Informe internacional Uso del agua, manejo de efluentes e impacto ambiental en el tambo. In proceedings of the International Conference of Food Quality JICAL III (APROCAL, March, 2009), Buenos Aires, Argentina, pp.30.
- MAGyP, 2017. Subsecretaría de Lechería - Ministerio de Agroindustria. Disponible en <https://datos.magyp.gob.ar/reportes.php?reporte=Lecheria>. Consultado 16/01/2017.
- MENZI, H. Manure management in Europe, results of a recent survey. In proceedings of the 10 th. Ramiran international conference of the Fao/Escorena network on the recycling of agricultural municipal and industrial residues in agriculture (RAMIRAN, May, 2002,). Electronic Records Strbske Pleso, Slovak Republic, (pp. 93-102) Available in <http://www.ramiran.net/doc/b2.pdf>. Accessed 15/11/2011
- White, S. L., R. E. Sheffield, S. P. Washburn, L. D. King, and J. T. Green. 2001. Spatial and Time Distribution of Dairy Cattle Excreta in an Intensive Pasture System. *J. Environ. Qual.* 30:2180-2187. doi:10.2134/jeq2001.2180



**Figure 1.** Time used in parlour washing by province.



**Figure 2.** Frequency of landspreading manure by province.



**Figure 3.** Final manure destiny.

## DESTINAÇÃO DE CARÇAÇAS DE BOVINOS EM PROPRIEDADES RURAIS

Paula, V. R.<sup>\*1</sup>; Otenio, M. H.<sup>1</sup>; Silva, M. R.; Ribeiro, J. B.<sup>1</sup>; Morés, N.<sup>2</sup>; Tápparo, D. C.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora, MG - Brasil  
vanessa.paula@embrapa.br

<sup>2</sup>Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PGEAGRI, Cascavel, PR - Brasil

**RESUMO:** O destino dado aos bovinos mortos nas propriedades rurais produtoras de leite é variado e não há legislação específica que determina qual o manejo mais adequado para as carcaças, que são resíduos do sistema de produção de leite. O objetivo da pesquisa foi obter informações sobre o manejo das carcaças dos animais mortos nas propriedades brasileiras. Este trabalho utilizou-se da aplicação de um questionário com produtores de leite em todas as regiões do país, num total de 158 respondentes e a tabulação das respostas considerou-se variáveis como: região geográfica e tamanho da propriedade, número de animais, assim como os motivos de causa mortes mais frequentes e ainda o destino dado aos animais mortos. Como resultado constatou-se que o índice de mortalidade anual levantado está dentro do estimado pelos órgãos de controle e fiscalização, que é de 3 a 5% do rebanho. Em relação a destinação dada aos animais mortos, 47% relataram enterrar e 26% deixam no local onde ocorreu a morte. Diante deste cenário, evidencia-se a necessidade de disponibilização de soluções tecnológicas viáveis e seguras para o destino das carcaças dos animais mortos nas propriedades rurais brasileiras.

**Palavras-chave:** bovinos mortos, eliminação, resíduos.

### CATTLE CARCASSES DISPOSAL ON LIVESTOCK

**ABSTRACT:** Disposal dead cattle on livestock is varied and there is no specific legislation that determines the most appropriate management for this milk production residue. The research objected was to obtain information on the management of dead animal carcasses in Brazilian livestock. A questionnaire was used with milk producers in all regions of the country, 158 respondents. The tabulation of responses considered variables such as: geographical region and size of the property, number of animals, as well as reasons, cause more frequent of and cattle carcasses disposal. A result found show that annual rate mortality raised is within the estimated by the control and inspection organs, which is 3 to 5% of the herd. Regarding disposal dead cattle, 47% reported burial and 26% left in the place where the death occurred. In view of this scenario, it is evident the need to provide feasible and safe technological solutions for the destination of carcasses o dead animals in Brazilian rural properties.

**Keywords:** dead cattle, disposal, waste.

### INTRODUÇÃO

A preocupação quanto a destinação dos bovinos mortos em propriedades rurais está atualmente no foco das discussões de órgãos governamentais nacionais e internacionais, devido às implicações econômicas, ambientais e sanitárias que podem resultar na eliminação inadequada dessas carcaças. Além de animais mortos, o termo "carcaça" pode englobar todos os tecidos mortos como placentas, fetos mumificados e natimortos. As carcaças são geradas continuamente em todo o sistema de criação animal, em que a mortalidade de animais é uma realidade, da mesma forma que as dificuldades de eliminação das mesmas nas propriedades.

A inexistência de legislação específica sobre a destinação de carcaças nos sistemas de produção do Brasil, a ausência de ações de educação sanitária pelos órgãos oficiais e o pouco conhecimento por parte dos produtores das consequências ambientais e econômicas de se deixar carcaças entrarem em decomposição na pastagem, ou mesmo o enterramento,



coloca em risco a saúde humana e animal e favorece a intensificação da contaminação ambiental por micro-organismos potencialmente patogênicos.

Diante da necessidade de regulamentação das rotinas de manejo dos animais mortos, o presente trabalho teve como objetivo obter informações sobre o manejo das carcaças, realizado atualmente, nas propriedades produtoras de leite no Brasil.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

Para realizar o levantamento de informações no que tange a destinação dada aos animais mortos nas propriedades rurais, foi elaborado um questionário com 22 questões, abertas e de múltipla escolha, (Kirby et al., 2010, OIE, 2013, Indiana Administrative Code, 2013). O questionário é forma a pesquisa qualitativa e descritiva, que trabalha sobre dados ou fatos colhidos.

Esse questionário foi realizado com produtores das 5 regiões geográficas do Brasil, visando atingir uma amostragem significativa das informações a serem levantadas. A aplicação dos questionários ocorreu durante o período de março a setembro de 2016. A escolha dos produtores foi aleatória, levando-se em consideração a distribuição geográfica e a quantidade de questionários foi sendo determinada de acordo com a saturação de informação de um grupo de produtores de uma mesma região.

Foram respondidos no total 158 questionários. A participação regional ficou distribuída em 48% das respostas do sul, 25% do sudeste, 25% do centro-oeste, 1% do norte e 1% do nordeste. Esse percentual foi obtido em função da colaboração de produtores em responder os questionários.

A amostragem possui representatividade necessária para apresentar a situação do destino dado aos animais mortos nas propriedades rurais e o conhecimento das implicações destas práticas em relação ao rebanho, as pessoas e ao meio ambiente.

Os resultados foram tabulados com utilização do programa epi info, versão 3.5.1, 2008, que é um sistema de banco de dados e análise estatística.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A maior parte do leite produzido no país é proveniente de pequenas e médias propriedades e está baseada no uso de pastagens para alimentação dos animais. As respostas sobre os tipos de sistemas de produção indicaram que o sistema a pasto ainda é a prática de manejo mais usada no Brasil. Das respostas encontradas nos questionários, 55% responderam utilizar o sistema de produção de leite a pasto, 36% o sistema de semi-confinamento e 8% o sistema de confinamento.

A bovinocultura tem papel de destaque no agronegócio brasileiro, no qual, o Brasil possui o segundo maior rebanho efetivo do mundo, com cerca de 200 milhões de cabeças, segundo dados de 2013, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA, 2013). As estatísticas oficiais de mortalidade são raras, considera-se como índice normal de mortalidade até 3 a 5% do rebanho ao ano. Tendo em vista esse percentual, torna-se significativa a questão do descarte das carcaças dos bovinos mortos.

Para apresentação dos dados de frequência de mortes de bovinos levantados pelos questionários, as propriedades foram categorizadas pela quantidade de animais do rebanho. A Tabela 1 apresenta a frequência média de mortes ao ano nas propriedades.

As causas de mortes de bovinos nas propriedades relatadas nos questionários foram muito diversas e para efeito de apresentação foram consideradas as oito (8) causas de morte mais citadas: diarreia, tristeza, parto, acidente, picada de cobra, amarelão e mastite.

A morte de animais é uma ocorrência natural numa propriedade. A questão é qual o destino adequado dar às carcaças. De acordo com a análise das respostas dos questionários, a maioria dos produtores, 47%, enterram os animais mortos na propriedade e como segunda opção, 26%, deixam os animais no local de morte para decomposição natural e ação de animais detritívoros.

O enterro de carcaças nas propriedades tem implicações sanitárias e ambientais, da mesma forma, que o abandono no local de morte, pois são vias não controladas de eliminação de animais mortos que oferecem riscos elevados para o ambiente, para a saúde humana e animal. Essas práticas são ainda mais complexas nos sistemas de produção extensivos oferecendo riscos ainda maiores aos demais animais do rebanho.

Como proposta a equipe deste trabalho indica a compostagem como processo de destinação das carcaças e que permite a recuperação parcial dos custos de eliminação de carcaças, pois o composto produzido pode ser utilizado como fertilizante (Otenio, et.al, 2010).

### CONCLUSÃO

A ausência de definição sobre os critérios a serem utilizados na eliminação de carcaças de animais mortos na cadeia de produção de leite, associada à inexistência de legislação específica, coloca a pecuária brasileira em condição de atraso na tratativa de conduta adequada no ciclo de vida do produto leite. Além das implicações ambientais e de saúde pública.

A mortalidade animal da pecuária leiteira é relevante, enquanto volume de carcaça, pelo tipo de manejo que o produtor utiliza, quando considerado o possível impacto ambiental e do risco de disseminação de doenças pela prática do enterramento ou abandono a céu aberto.

Os órgãos fiscalizadores e a comunidade científica e acadêmica devem dedicar mais estudos para subsidiar os órgãos regulatórios na definição e criação de regras específicas para o destino de animais mortos na pecuária. Isto não pode ser protelado sob risco de ocorrerem num futuro próximo restrições quanto a comercialização dos produtos da cadeia.

### AGRADECIMENTOS

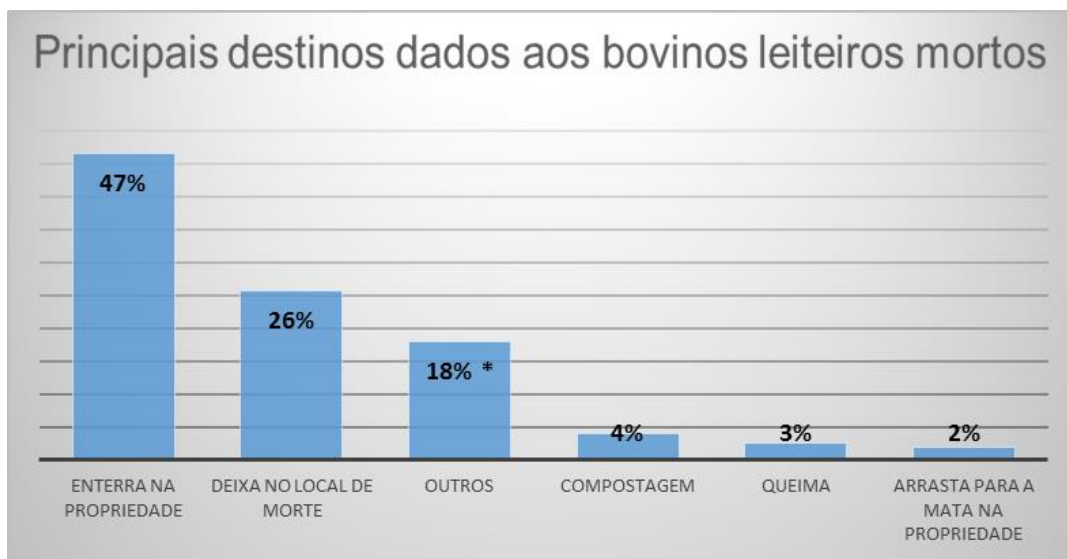
Os autores agradecem a Embrapa, ao projeto TEC-DAM, a Cooperativa Santa Clara e a CCPR/Itambé pelo apoio a esta pesquisa.

### REFERÊNCIAS

- INDIANA ADMINISTRATIVE CODE – ARTICLE 7. Livestock dealers, marketing, exhibitions, and slaughter livestock. 2013. p.1-30.
- KIRBY, M.; BRIZUELA, C.; WILKINSON, R. Investigation of farmers' perspectives on the disposal of fallen livestock and animal by-products in Great Britain. *Veterinary Record*, v. 167, p. 606-609, 2010.
- MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Espécies. Bovinos. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/animal/especies/bovinos-e-bubalinos>>. Acesso em: 31/10/2016
- OIE. World organisation for animal health. Disposal of dead animal. Disponível em: Acesso em: 07/07/2016.
- Otenio, M, H. ; Cunha, C,M. ; Rocha. B. B. Compostagem de carcaças de grandes animais. Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora, 2010. Disponível em: <https://www.embrapa.br/gado-de-leite/busca-de-publicacoes/-/publicacao/875238/compostagem-de-carcacas-de-grandes-animais> > Acesso em 09/11/2016.

**Tabela 1.** Frequência de animais mortos anualmente em propriedades rurais.

<b>Categoria das propriedades</b>	Propriedade com até 100 animais	Propriedades com 100 a 199 animais	Propriedades com mais 200 animais
<b>Frequência de animais mortos ao ano %</b>	3 - 5	3 - 5	6 - 10



**Gráfico 1.** Destinação dada aos bovinos mortos na propriedade rural.

## ESTUDO SOBRE O MANEJO DE RESÍDUOS EM LEITERIAS

Oliveira, K. V.<sup>1</sup>; Azevedo, L. B.<sup>1</sup>; Mendes, A. R.<sup>2</sup>; Andreazzi, M. A.<sup>3</sup>; Emanuelli, I. P.<sup>3</sup>;  
Cavaliere, F. L. B.<sup>3</sup>; Novais, C.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Acadêmicos bolsistas de Iniciação Científica UNICESUMAR

<sup>2</sup>Médico Veterinário, mestrando do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas UNICESUMAR

<sup>3</sup>Pesquisadores ICETI/ UNICESUMAR. Professores do curso de Medicina Veterinária e do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas UNICESUMAR

<sup>4</sup>Bolsista de pós-doutorado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas UNICESUMAR.  
marcia.andreazzi@unicesumar.edu.br

**RESUMO:** A produção de leite é um dos setores mais importantes do agronegócio brasileiro. No entanto, o incremento da eficiência desta cadeia resulta no aumento de problemas sanitários e na maior geração de resíduos. Dessa forma, conscientizar os produtores que a busca pelo aumento da produção, deve estar associada a saúde do rebanho e a redução dos impactos ao ambiente se torna necessário. O objetivo deste trabalho foi caracterizar 26 propriedades leiteiras na região noroeste do Paraná e verificar a destinação dos resíduos gerados. Constatou-se que 70% são pequenos produtores que trabalham nesta cadeia produtiva há aproximadamente 30 anos. Com relação aos resíduos, verificou-se que 76% dos produtores armazenam os resíduos gerados nas propriedades em esterqueiras, contudo, não se preocupam com o tempo de permanência ou forma de tratamento e aplicam os resíduos gerados diretamente nas pastagens, como adubo. Os resultados obtidos evidenciam a necessidade de orientação aos produtores sobre as formas corretas de tratamento e destinação dos dejetos gerados. Estas ações podem contribuir para a obtenção de uma cadeia de produção leiteira mais sustentável sob os pontos de vista econômico, social e ambiental.

**Palavras-chave:** manejo de dejetos, manejo sanitário, vacas de leite, agropecuária sustentável.

## STUDY ON THE MANAGEMENT OF WASTE IN DAIRY

**ABSTRACT:** Milk production is one of the most important sectors of Brazilian agribusiness. However, increasing the efficiency of this chain results in increased sanitary problems and increased generation of waste. In this way, to make the producers aware that the search for increased production must be associated with the health of the herd and the reduction of the impacts to the environment become necessary. The objective of this work was to characterize 26 dairy farms in the northwestern region of Paraná and to verify the destination of the generated residues. It was found that 70% are small producers that have worked in this production chain for approximately 30 years. With regard to waste, it was found that 76% of the producers stored the residues generated on the properties in dunghill; however, they do not care about the time of permanence or form of treatment and apply the residues generated directly in the pastures, as fertilizer. The results obtained evidenced the necessity of orientation to the producers on the correct forms of treatment and destination of the wastes generated. These actions can contribute to the achievement of a more sustainable chain of milk production from the economic, social and environmental points of view

**Keywords:** waste management, sanitary management, milk cows, sustainable agriculture.

## INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do leite é uma das mais importantes do complexo agroindustrial brasileiro. Os dados estatísticos apresentados pelo IBGE referentes à produção leiteira no Brasil apontam um aumento expressivo no volume produzido na última década e mostram a potencialidade desta cadeia no Brasil.

De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), o Brasil ocupou a quinta posição no ranking mundial de produção de leite em 2014. Neste cenário, a

região sul é a região com maior produção do país contribuindo com 34,7% da produção nacional e o estado do Paraná se destaca ocupando a terceira posição da produção nacional. Além disso, quando se refere ao desempenho municipal, o Paraná também é destaque nacional, pois, dos vinte municípios maiores produtores do país, cinco são paranaenses (IBGE, 2014).

Contudo, associado ao aumento da produção, deve-se ressaltar o aumento dos impactos gerados pelas criações animais e suas consequências, os quais implicam em custos ambientais e ecológicos de difícil mensuração (FIRMINO e FONSECA, 2007).

A quantidade de dejetos produzidos por bovinos de corte é inferior à quantidade produzida por bovinos de leite: um bovino de corte excreta, em média, 24 Kg /dia de dejetos frescos (ENSMINGER et al., 1990), por outro lado, uma vaca da raça Holandesa chega a defecar até 40 kg de fezes por dia. As quantidades de nutrientes, assim como a carga orgânica dos dejetos, quando dispostos de forma inadequada podem causar grande impacto por sobrecarga de nutrientes no solo, principalmente N e P, que são lixiviados e podem causar eutrofização dos corpos d'água (LUCAS JUNIOR e AMORIM, 2005).

Em muitas propriedades os dejetos produzidos pelas vacas leiteiras são misturados com elevada quantidade de água, empregada na higienização das instalações, acarretando no aumento do volume de resíduos gerados e na capacidade de dispersão destes resíduos. Por isso os resíduos gerados na atividade são, com frequência, submetidos à biodigestão anaeróbia, gerando biogás e biofertilizante, que aproveita os dejetos com o intuito de diminuir os impactos ambientais (LUCAS JUNIOR e AMORIM, 2005).

Por outro lado, visando um menor consumo de água no processo, a prática da compostagem, como não emprega a água da lavagem das instalações, gera menor volume dos resíduos, sendo uma forma interessante de destinação (LUCAS JUNIOR e AMORIM, 2005). A compostagem é um processo biológico de transformação da matéria orgânica crua em substâncias úmidas e estabilizadas, com propriedades e características completamente diferentes do material que lhe deu origem (ORRICO JUNIOR et al., 2003).

Os objetivos deste trabalho foram caracterizar algumas propriedades leiteiras existentes na região noroeste do Paraná e verificar a destinação dos resíduos gerados nestas propriedades.

## MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia constituiu de levantamentos de dados em 26 propriedades leiteiras localizadas na região noroeste do Paraná.

Para obtenção dos dados, foi aplicado um questionário onde foram coletados os dados sobre caracterização da propriedade, aspectos relacionados ao manejo geral, caracterização e gestão dos resíduos. Ademais, foi analisada a presença de parasitos nos dejetos (OPG). A avaliação dos dados foi mediante a utilização de estatística descritiva.

Para fundamentação da pesquisa, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o assunto em livros, artigos científicos, sites da área, associação com técnicas de leitura e análise de textos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com resultados de caracterização das propriedades, o levantamento realizado constatou que 70% das propriedades têm entre 5 a 10 alqueires, evidenciando que a atividade leiteira nesta região é composta por pequenos produtores e, 38% dos produtores trabalham nesta cadeia produtiva, em média, a 30 anos. Quanto ao manejo da ordenha, 65% dos produtores realizam 2 ordenhas diárias, às 6h00 e às 16h30.

Muitos produtores (42%) se preocupam com o manejo sanitário e sabem que estas ações são consideradas os principais métodos de prevenção de doenças como a mastite, por isso, a adoção dessas medidas torna-se indispensável. Um dado bastante positivo foi que 100% dos produtores vacinam seu rebanho contra a febre aftosa, brucelose, carbúnculo, entre outras doenças, e também aplicam vermífugos periodicamente.

Com relação ao manejo alimentar, todos os produtores têm conhecimento sobre a necessidade da oferta de alimentação balanceada e, 61% usam resíduos da agroindústria como alimentos alternativos, buscando reduzir os gastos com a alimentação.

Os resultados sobre a gestão e tratamento dos resíduos gerados na propriedade, mostraram que 76% armazenam os resíduos em esterqueiras, porém, não controlam o tempo de permanência. E, de forma aleatória, retiram este material das esterqueiras e o aplicam diretamente nas pastagens, como adubo. Nenhuma das propriedades avaliadas emprega biodigestores ou realizam compostagem como forma de tratamento dos resíduos. Este é um dado preocupante, pois esta prática pode resultar em poluição ambiental, contaminação no solo, disseminação de verminoses, além de atrair predadores que podem transmitir doenças.

Visando complementar os dados sobre a gestão destes resíduos, foi realizada a análise parasitológica onde foram coletadas 148 amostras de dejetos diretamente das esterqueiras, em diferentes pontos e profundidades, e dos dejetos lançados nas pastagens. O resultado da OPG mostrou que apenas 4% das amostras avaliadas foram positivas para ovos de eiméria. Estes dados demonstram que o protocolo de vermifugação empregado nas propriedades está sendo eficiente e/ou que os dejetos estão permanecendo tempo suficiente nas esterqueiras, garantindo uma fermentação adequada, que impede a eclosão dos ovos e diminui a chance de disseminação dos vermes pela pastagem. Contudo, Barbosa et al. (2016) ressaltaram que a prática de adubação direta das pastagens com resíduos pode disseminar os parasitos nas pastagens, promovendo uma infecção contínua dos animais sob pastejo.

Lucas Junior e Amorim (2005) afirmaram que na exploração de leite, o esterco armazenado nas esterqueiras, por um determinado período, é distribuído diretamente nos campos de culturas ou pastos. Porém, quando o armazenamento ocorrer na forma líquida, juntamente com a água de lavagem das instalações, o mesmo deverá ser depositado em lagoas e, posteriormente, descartado.

A ausência de emprego de técnicas mais seguras de tratamento de dejetos, como é o caso da biodigestão e da compostagem gera grande preocupação em função de vários fatores, sobretudo da contaminação ambiental. Segundo Luca Junior e Amorim (2005) a destinação inadequada pode causar grande impacto por sobrecarga de nutrientes no solo, principalmente N e P, que são lixiviados e podem causar eutrofização dos corpos d'água.

**Proposta de um sistema automatizado integrado no armazenamento dos resíduos:** O rebanho leiteiro gera uma grande quantidade de resíduos, contudo, entre as diversas propriedades visitadas, constatou-se a falta de processamento correto destes dejetos, por isso, este trabalho também propôs uma forma de automatizar o processo de transporte, armazenagem e processamento desses resíduos.

O projeto sugere um sistema de captação, onde, no momento em que o resíduo for depositado nas canaletas da sala de espera ou da sala de ordenha, sensores serão acionados e irão liberar água e ar comprimido, gerado através de um compressor e transportado por rede pneumática. Este mecanismo visa reduzir os gastos com água no transporte dos dejetos até o local onde será armazenado. Visando a homogeneização do material, a composteira contará com uma bomba que captará os dejetos depositados no fundo e os encaminhará até a superfície, formando um ciclo de mistura. Esta composteira terá sensores de nível, para controlar o nível do reservatório e para servir de chave de partida para outro sistema, que ao ser acionado, fechará a válvula que faz o retorno dos dejetos para a composteira e abrirá uma válvula de alívio que encaminhará os dejetos para uma máquina capaz de segregá-lo em fração líquida e sólida. Com isso, a fração líquida poderá ser direcionada para a fertirrigação e a fração sólida, poderá ser acondicionada para comercialização ou uso como adubo diretamente na propriedade. Com estes recursos, o produtor terá mais facilidade no manejo dos dejetos e maior confiança sanitária no uso dos resíduos gerados.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados, constatou-se que a maioria das propriedades estudadas são de pequenos produtores, que trabalham nesta cadeia produtiva, em média, à 30 anos. Também constatou-se que 76% destes produtores armazenam os resíduos gerados em esterqueiras, porém, não se preocupam com o tempo de permanência ou forma de tratamento e aplicam estes resíduos diretamente nas pastagens, como adubo.

Verifica-se a necessidade de orientação para os produtores sobre as formas corretas de tratamento e destinação dos dejetos gerados. Estas ações contribuirão com a cadeia de produção leiteira, tornando-a mais sustentável sob os pontos de vista econômico, social e ambiental.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao ICETI – Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação pelo apoio financeiro.

### **REFERÊNCIAS**

- BARBOSA, P, F; PEDROSO, A, F; MONTERIO, A, L, N et al. Alimentação do Rebanho – Embrapa; Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>. Acessado em 29/11/2016.
- ENSMINGER M. E., OLDFIELD, J.E., W.W. HEINEMANN. Feeds & Nutrition. 2 ed. Clovis, California, The Ensminger Publishing Company, 1990. 1544 p.
- FIRMINO, R. G., FONSECA. M. B. Uma Discussão Sobre Os Impactos Ambientais Causados Pela Expansão da Agricultura: A Produção de Biocombustíveis no Brasil, Disponível em: <http://www.anppas.org.br/encontro4/.pdf>, Acesso em: 29/11/2016.
- LUCAS JUNIOR, J.; AMORIM, A. C. Manejo de Dejetos: Fundamentos para a integração e agregação de valor. Campo Grande, MS. Anais... Campo Grande: ZOOTEC, 2005.
- ORRICO JUNIOR, M. A. P., AMORIM, A. C., LUCAS JR., J. Compostagem e vermicompostagem de dejetos de vacas leiteiras. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 32, 2003, Goiânia, GO. Anais... Goiânia: CNBEA, 2003.

## FRAMEWORK PARA ANÁLISE AMBIENTAL DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA PRODUÇÃO ANIMAL

Bühning, G. M. B.<sup>\*1</sup>; Silveira, V. C. P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda em Extensão Rural-UFSM, Santa Maria, RS – Brasil, gmbaces@gmail.com

<sup>2</sup>Professor Associado do Departamento de Educação Agrícola e Extensão Rural - UFSM, Santa Maria, RS - Brasil

**RESUMO:** O uso de indicadores ambientais baseados em *frameworks* de cadeia causal como DPSIR (*drive-pressure-state-impact-response*) enfatizam a importância da causalidade. No entanto, a dependência destas cadeias que são lineares não parecem ser muito propícias para uma compreensão adequada da complexidade dos processos por trás dos indicadores ambientais referentes a produção de resíduos da produção animal. Por isso, baseado no eDPSIR de Niemeijer e De Groot (2008a) propõem-se um aperfeiçoamento da estrutura DPSIR integrando o conceito de rede causal e de serviços ecossistêmicos para indicadores ambientais, considerando as inter-relações dos indicadores. O conhecimento sobre a inter-relação de questões ambientais e os indicadores associados facilita a identificação dos componentes chaves e oferece informações sobre a complexidade das relações de causa e efeito. Dessa forma, é possível afirmar que o estudo realizado representa uma contribuição na análise de indicadores ambientais para gerir os resíduos da produção animal com o uso do *framework* proposto, e assim contribuir para políticas ambientais e decisões de gerenciamento mais apropriadas.

**Palavras-chave:** DPSIR, rede causal, serviços ecossistêmicos.

## FRAMEWORK FOR ENVIRONMENTAL ANALYSIS OF THE RESIDUES GENERATION IN THE ANIMAL PRODUCTION

**ABSTRACT:** The use of environmental indicators based on frameworks of causal chain like DPSIR (*drive-pressure-state-impact-response*) emphasize the importance of the causality. However, the dependency of these chains, which are linear, does not seem to be very favorable for an adequate comprehension of the processes complexity behind the environmental indicators regarding the residues production in the animal production. For this reason, based on eDPSIR by Niemeijer and De Groot (2008a) an improvement of the DPSIR structure is proposed, integrating the concept of causal network and of ecosystem services for environmental indicators, considering the interrelationships of the indicators. The knowledge about the interrelationship of environmental questions and the indicators associated facilitates the identification of the key components, and offers information about the complexity of the cause and effect relationships. This way, it is possible to affirm that the study performed represents a contribution at the analysis of environmental indicators to control the residues of animal production with the use of the proposed framework, and, this way, contribute for more appropriate environmental policies and management decisions.

**Keywords:** causal networks, DPSIR, ecosystem services.

### INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de commodities agrícolas e proteína animal, e as externalidades dessa produção nem sempre são consideradas ou conhecidas. Uma das principais externalidades é o resíduo produzido no processo. As atividades pecuárias são as principais fontes que geram resíduos e efluentes em grande quantidade, e de maneira muito concentrada com alto grau poluidor, com destaque para a suinocultura.

Com a demanda crescente de produção de alimentos, a produção agropecuária vem acentuando sua participação nos impactos provocados ao ambiente, com aumento do número de animais nas unidades produtoras, ocasionando uma maior geração de resíduos concentrados em determinadas regiões. Nesse contexto, para identificar as causas e dimensões da problemática ambiental, requer-se uma abordagem que considere as



interações entre o uso dos recursos naturais e a dinâmica social, política e econômica relacionada a essa questão, e para isto dispõem-se da estrutura de análise DPSIR.

De acordo com a sua terminologia, desenvolvimento social e econômico (D) exercem pressões (P) sobre o ambiente e, como consequência, afetam o estado (S) do ambiente. Isto leva a impactos (I) sobre os ecossistemas, a saúde humana e da sociedade, o que pode provocar uma resposta social (R) que se retroalimenta sobre D, P, S ou até diretamente em I, através de mitigação, adaptação ou ações curativas (Smeets e Weterings, 1999; Gabrielsen e Bosch, 2003; Niemeijer e De Groot, 2008a). Assim, conforme descrito por Bosch et al. (1999), DPSIR é útil para descrever as relações entre as origens e consequências dos problemas ambientais, tratando-se entretanto de relações causais.

A relação entre as atividades agropecuárias e o impacto ambiental não é simples e, geralmente, não é possível medir diretamente no ambiente local, porque a maioria das emissões são difusas, portanto, os indicadores são utilizados para dar informações sobre a relação entre uma determinada atividade e seu impacto sobre a utilização de recursos e meio ambiente, e baseia-se na necessidade de simplificar fenômenos complexos e quantificar informação, de modo que a sua importância é mais facilmente perceptível (Halberg et al., 2005).

Entretanto, o que alguns autores descrevem é que uso de cadeia causal não é propícia para uma boa compreensão da inter-relação dos indicadores e das relações complexas de causa e efeito entre os *drives* e seus impactos ambientais. Por isso Niemeijer e De Groot (2008a), propõe um quadro DPSIR melhorado, inspirado pelo pensamento sistêmico que consegue lidar de modo mais eficaz com as complexidades do mundo real, trabalhando com redes causais, ao invés de cadeias causais.

Uma estrutura baseada em rede causal inclui as inter-relações entre as diversas cadeias causais que interagem e se conectam. Portanto, uma rede causal é capaz de capturar de forma mais eficaz toda a gama de causas e efeitos e suas inter-relações que normalmente envolvem um grande número de indicadores ambientais e atravessa as fronteiras de questões ambientais individuais (Niemeijer e De Groot, 2008b).

Os ecossistemas fornecem uma gama de serviços que são de fundamental importância para o bem-estar, saúde, meios de subsistência e sobrevivência aos seres humanos. Os impactos da produção de resíduos concentrados podem degradar o ecossistema e reduzir os serviços que o ecossistema pode fornecer. Os serviços ecossistêmicos podem ser entendidos como as contribuições diretas e indiretas de estruturas e funções dos ecossistemas, em combinação com outros fatores de produção, para o bem-estar humano (De Groot et al., 2010; Burkhard et al., 2012).

As classificações mais comuns seguem a divisão de serviços ecossistêmicos em serviços de provisão, serviços de regulação e serviços culturais (De Groot et al., 2010; Haines-Young e Potschin, 2010; MEA, 2003).

A demanda humana pelos serviços de provisão do ecossistema vem crescendo, e mostram a existência de *trade-offs* na sua geração. Ações no sentido de aumentar a produção de alimentos envolvem o incremento no uso de água e fertilizantes, e muitas vezes em expansão de área cultivada. Nesse sentido, as pressões sobre o ecossistema podem gerar impactos para a saúde humana e o bem-estar, bem como um desafio para a gestão ambiental dos resíduos.

Dentro desse contexto, acredita-se que seja importante estudar a relação de causa e efeito dos resíduos animais nos sistemas ambientais. O quadro conceitual DPSIR foi escolhido pela sua capacidade comprovada no contexto de descrever as ligações entre pressões humanas e as questões ambientais e sua utilidade em tarefas multidisciplinares, que integrado com a abordagem de rede causal e de serviços ecossistêmicos, cria um *framework* capaz de capturar de forma mais eficaz toda a gama de causas e efeitos e suas inter-relações que normalmente envolvem um grande número de indicadores ambientais. Além disso, como as mudanças ambientais causadas pela geração de resíduos podem afetar os serviços ecossistêmicos, e como a sociedade e o governo podem responder para mantê-los.

Para tanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um *framework* com a estrutura DPSIR, integrando redes causais e serviços ecossistêmicos para a gestão ambiental de resíduos da produção animal.

## MATERIAL E MÉTODOS

Na busca de uma visão integrada da complexidade dos problemas ambientais da produção de animais, optou-se pelo uso de referenciais teórico-metodológicos como DPSIR e rede causal (apresentado por Niemeijer e De Groot, (2008a, b) com integração dos serviços ecossistêmicos para o desenvolvimento de um *framework*. Para tanto, será utilizada a estrutura DPSIR como uma ferramenta base de análise para fornecer uma visão do sistema, com integração da abordagem de rede causal e de serviços ecossistêmicos. Neste estudo, a análise descritiva e a abordagem da metodologia conceitual do DPSIR, têm como premissa a visão sistêmica e a teoria dos sistemas como base teórica principal. A abordagem de rede causal considera todas as inter-relações entre os indicadores; assim, na construção de uma rede causal é útil começar com uma lista dos indicadores mais importantes classificados de acordo com a lógica DPSIR. Após isso, os indicadores são organizados graficamente em termos da sua inter-relação (nós fundamentais). Isto permitirá uma avaliação abrangente através do exame dos *drives* relevantes e as pressões sobre o ambiente, o conseqüente estado do ambiente e seus impactos, e as possíveis respostas, bem como a importância das interligações entre cada um desses elementos, e da ligação de fatores socioeconômicos com os serviços dos ecossistemas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os princípios do *framework* utilizando DPSIR com abordagem de rede causal e serviços ecossistêmicos são ilustrados melhor através de um exemplo. A Figura 1 apresenta alguns dos indicadores ambientais de maior relevância para a produção de suínos. Definidos os indicadores, foram organizados graficamente em termos de sua inter-relação. A complexidade e o detalhamento vão depender da finalidade de aplicação do *framework* para responder as questões de pesquisa a que se propõe.

Na Figura 1 podemos distinguir, a interface de pressão e os vários nós-chave do *framework* para o exemplo apresentado. Na interface de pressão Niemeijer e De Groot, (2008a) estão se referindo ao setor econômico ou atividade humana que exerce uma pressão sobre o ambiente, e os nós fundamentais, são os nós da rede causal que têm um maior número de arcos de entrada ou de saída, ou de ambos (nós de raiz, nós centrais e os nós de final de cadeia). Os nós fundamentais possibilitam identificar os principais indicadores que avaliam o estado do ambiente e interferem na sustentabilidade da cadeia produtiva.

No exemplo da Figura 1, a produção de suínos pode ser considerada a interface de pressão que a sociedade exerce através da utilização de recursos naturais e através das emissões de substâncias para o ambiente. O reconhecimento desta interface de pressão é importante porque é o mecanismo pelo qual *drives* exercem uma pressão sobre o ambiente. Além disso, mostra como diferentes questões ambientais interagem e como diferentes pressões podem causar as mesmas mudanças no estado ambiental. Por exemplo, o indicador de impacto da qualidade do solo pode mudar devido a mudanças na produção de dejetos, emissões de nitrogênio e fósforo, emissões de gases com efeito estufa e de metais pesados. Este é um aspecto que não ficaria exposto em estruturas de cadeias causais, que tendem destacar apenas uma causa para cada problema. A questão fundamental para o uso da rede causal é porque as relações no ambiente são mais complexas do que cadeias causais do DPSIR, pois são condicionadas por diversos fatores.

Neste contexto, na suinocultura, as pressões no ambiente decorrentes da atividade (como emissões, uso de recursos e uso da terra) são função do nível e da tecnologia aplicada, assim as variáveis de tecnologia empregada podem se refletir nos fatores de emissões, fatores de utilização de recursos ou fatores de uso da terra.

Dessa forma, os impactos causados pelos resíduos da produção de animais podem, segundo Muller e Burkhard (2012), ser entendido como mudanças no fornecimento de bens e serviços do ecossistema e no sistema socioeconômico, identificáveis na estrutura do *framework* proposto.

## CONCLUSÃO

O *framework* apresentado, baseado na estrutura DPSIR, redes causais e serviços ecossistêmicos têm múltiplos benefícios, pois oferece informações sobre a complexidade

das relações de causa-efeito, incluindo temas transversais e intersetoriais, auxiliando na identificação de componentes chaves, além da interferência nos serviços ecossistêmicos. Esta metodologia contribui para a seleção de indicadores importantes e consistentes, que auxiliam no monitoramento e gerenciamento da sustentabilidade, fornecendo subsídios para políticas ambientais mais adequadas.

## REFERÊNCIAS

- BOSCH, P.; BÜCHELE, M.; GEE, D. **Environmental indicators**: Typology and overview. Technical report No 25, 1999. Disponível em: < <http://www.eea.europa.eu/publications/TEC25>>. Acesso em: 07 jun. 2016.
- BURKHARD, B.; DE GROOT, R.S.; COSTANZA, R.; SEPPELT, R.; JØRGENSEN, S.E.; POTSCHEIN, M. Solutions for sustaining natural capital and ecosystem services. **Ecological Indicators**, v.21, p.1–6, 2012a. Doi: 10.1016/j.ecolind.2012.03.008.
- DE GROOT, R.S.; FISHER, B.; CHRISTIE, M.; ARONSON, J.; BRAAT, L.; HAINES-YOUNG, R.; GOWDY, J.; MALTBY, E.; NEUVILLE, A.; POLASKY, S.; PORTELA, R.; RING, I. Integrating the ecological and economic dimensions in biodiversity and ecosystem service valuation. In: **The economics of ecosystems and biodiversity** (TEEB): Ecological and Economic Foundations. Earthscan, London, 2010, p. 4–37.
- GABRIELSON, P.; BOSCH, P. **Environmental indicators**: typology and use in reporting. Internal Working Paper, European Environmental Agency, 2003. p.1–20. Disponível em: < [http://www.costabalearsostenible.com/ATenpdf/2.Hor/SistemaIndicadores/Key%20References\\_Indicadores/EEA%202003.pdf](http://www.costabalearsostenible.com/ATenpdf/2.Hor/SistemaIndicadores/Key%20References_Indicadores/EEA%202003.pdf)>. Acesso em: 14 mar. 2016.
- HAINES-YOUNG, R.H.; POTSCHEIN, M.P. **The links between biodiversity, ecosystem services and human well-being**. In: Raffaelli, D., Frid, C. (Eds.), *Ecosystem Ecology: A New Synthesis*. BES Ecological Reviews Series. CUP, Cambridge, 2010. p.110–139. Disponível em: < [https://www.pik-potsdam.de/news/public-events/archiv/alter-net/former-ss/2009/10.09.2009/10.9.-haines-young/literature/haines-young-potschin\\_2009\\_bes\\_2.pdf](https://www.pik-potsdam.de/news/public-events/archiv/alter-net/former-ss/2009/10.09.2009/10.9.-haines-young/literature/haines-young-potschin_2009_bes_2.pdf)>. Acesso em: 5 maio 2016.
- HALBERG, N.; VAN DER WERF, H. M.G.; BASSET-MENS, C.; DALGAARD, R.; DE BOER, I.J.M. Environmental assessment tools for the evaluation and improvement of European livestock production systems. **Livestock Production Science**, v.96, p.33–50, 2005. Doi: 10.1016/j.livprodsci.2005.05.013.
- MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. **Ecosystems and Human Well-Being**: A Framework for Assessment. World Resources Institute, Island Press, 2003. 245p. Disponível em: < <http://www.millenniumassessment.org/en/Framework.aspx>>. Acesso em: 29 maio. 2016.
- MULLER, F.; BURKHARD, B. The indicator side of ecosystem services. **Ecosystem Services**, v.1, n.1, p. 26–30, 2012. Doi: 10.1016/j.ecoser.2012.06.001.
- NIEMEIJER, D.; DE GROOT, R. A conceptual framework for selecting environmental indicator sets. **Ecological Indicators**, v.8, n.1, p.14–25, 2008b. Doi: 10.1016/j.ecolind.2006.11.012.
- NIEMEIJER, D.; DE GROOT, R. Framing environmental indicators: moving from causal chains to causal networks. **Environment, Development and Sustainability**, v.10, n.1, p. 89–106, 2008a. Doi: 10.1007/s10668-006-9040-9.
- SMEETS, E.; WETERINGS, R. **Environmental indicators**: typology and overview. Technical Report No. 25, pp. 1–20. Copenhagen. 1999. Disponível em: < <http://www.eea.europa.eu/publications/TEC25>>. Acesso em: 2 maio 2016.

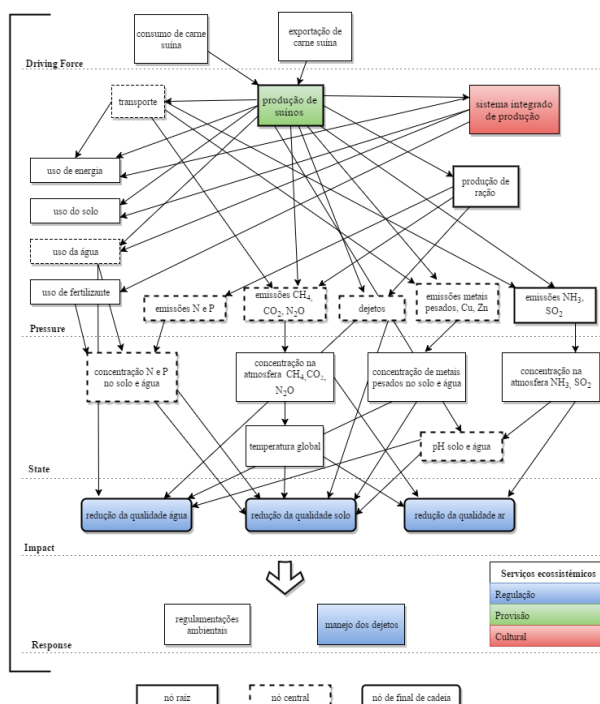


Figura 1. Framework simplificado centrado na produção de suínos.

Promoção



Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos  
das Produções Agropecuária e Agroindustrial

Co-promoção

**Embrapa**

*Suínos e Aves  
Pecuária Sudeste  
Solos*

Apoio



Patrocínio

