

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

PAULA SABRINA MALLMANN

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGENICO NA CODIGESTÃO DO PÓ DE
TABACO COM DEJETO SUÍNO**

São Leopoldo

2019

PAULA SABRINA MALLMANN

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGÊNICO NA CODIGESTÃO DO PÓ DE
TABACO COM DEJETO SUÍNO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda

Co-orientador: Prof. Dr. Odorico Konrad

São Leopoldo

2019

M254a Mallmann, Paula Sabrina.

Avaliação do potencial metanogênico na codigestão do pó de tabaco com dejetos suínos / Paula Sabrina Mallmann. – 2019.

100 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

“Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda ;
Co-orientador: Prof. Dr. Odorico Konrad”.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Silvana Teresinha Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

PAULA SABRINA MALLMANN

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGENICO NA CODIGESTÃO DO PÓ DE
TABACO COM DEJETO SUÍNO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovado em 18/12/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda – Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Prof^a. Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Prof. Dr. Paulo Belli Filho – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

FONTE FINANCIADORA

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos professores orientadores Luis Alcides Schiavo Miranda e Odorico Konrad que compartilharam do seu conhecimento e se dispuseram a construir outros através desse trabalho.

Da mesma forma, agradeço aos professores e colegas do Mestrado e Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Unisinos, em especial ao professor Atilio Efrain Bica Grondona, que colaborou com o tratamento estatístico dos dados realizado nessa pesquisa. Aos funcionários dos Laboratórios da UNISINOS (Luciano Rosa e Jalir M. Rebello) e da UNIVATES (MunIQUE Marder, Camila Hasan, Eugênia Hickmann e Guilherme H. Borges) que não negaram esforços para me auxiliar na realização dos experimentos e análises físico químicas. E, de modo muito carinhoso, a bolsista de Iniciação Científica, graduanda do curso de Engenharia Química da UNISINOS, Stephanie Nedel, pela responsabilidade e dedicação que ofereceu ao desenvolver em parceria esse trabalho.

A UNIVATES, que através do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, possibilitou a utilização do Laboratório de Biorreatores para execução dos experimentos e ao auxílio das bolsistas de Iniciação Científica Júlia F. Cornelli, Marciana Sechin e Marina Peiter.

Agradeço de modo muito especial também, a todos que direta e/ou indiretamente me apoiaram durante a trajetória: família, amigos e colegas de trabalho. E, ao amigo Flávio Aguiar Folleto, grande responsável e incentivador por eu ter escolhido a UNISINOS para realizar o mestrado acadêmico.

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) possibilita gerar energia a partir do biogás, tratar e diminuir o volume de disposição final de diferentes resíduos orgânicos. Neste trabalho foram utilizados o dejetos suíno (DS) e o pó de tabaco (PTabaco), ambos produzidos em grande volume e agressivos ao meio ambiente quando destinados de forma incorreta. As diferenças nas propriedades físico-químicas entre esses resíduos são expressivas. O PTabaco possui elevado teor de celulose o que pode retardar sua taxa de degradabilidade caso for utilizado como mono substrato. Ademais sua concentração de carbono orgânico em relação a concentração de nitrogênio é alta e possui pouca umidade. Em contraponto, os DS possuem elevado teor de água e baixa concentração de carbono orgânico. Essas diferenças instigam o desenvolvimento de estudos de codigestão anaeróbia como alternativa para equilibrar a relação entre nutrientes/carbono/água, melhorando a eficiência do processo e; a utilização do PTabaco como potencializador do processo de DA. Esta pesquisa teve como objetivo identificar o potencial bioquímico de produção de biogás e metano entre diferentes misturas de PTabaco e DS. O estudo foi realizado em 04 fases em regime de batelada a 35°C, em escala laboratorial, utilizando reatores de vidro de 1000 mL, com volume de trabalho de 500 mL. A adição do inóculo e dos substratos respeitou as premissas da norma alemã VDI 4630 (2006). Na Fase I realizou-se o teste da atividade anaeróbia do lodo através da utilização da celulose microcristalina como substrato de referência. Na Fase II fez-se os testes preliminares com esse lodo e os resíduos (PTabaco e DS) a fim de preparar um novo inóculo para digestão anaeróbia das Fases III e IV e identificar a formulação que apresenta o melhor potencial bioquímico de biogás e de metano. Na Fase III, realizou-se o teste da atividade anaeróbia do digestato (inóculo para fase seguinte), onde repetiu-se os mesmos procedimentos da Fase I. Na Fase IV utilizou-se esse novo inóculo, com o objetivo de identificar a formulação que apresentasse o melhor PBB e PBM. Com base na massa de SV dos resíduos, nas Fases II e IV, utilizou-se diferentes proporções de mistura PTabaco:DS (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1). Paralelamente fez-se a digestão do PTabaco e do DS como mono substratos e controles comparativos. Os resultados indicam que o melhor potencial bioquímico de biogás e de metano entre as diferentes misturas de PTabaco e DS testadas foi da relação PTabaco:DS 6:1 durante a Fase IV, com uma geração de

683,30 m³Biogás/tSV e 339,61 m³Metano/tSV. De forma geral, o acréscimo de PTabaco, em termos de SV, proporcionou maior efeito sinérgico entre os substratos, favorecendo à produção de biogás e metano.

Palavras-chave: Codigestão Anaeróbia. Dejeito Suíno. Pó de Tabaco. Potencial Bioquímico de Produção de Biogás e Metano.

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is a biochemical treatment that makes it possible to produce energy from biogas and decrease the final disposal volume of different organic wastes. In this work, swine manure (SM) and tobacco powder were used, both produced in large volume and harmful to the environment when improperly disposed of. The differences in physicochemical properties amongst these residues are significant. The tobacco powder has a high cellulose content which can retard its degradability rate if used as a monosubstrate. In addition its concentration of organic carbon in relation to the concentration of nitrogen is high and it has little humidity. In contrast, SM have high water content and low organic carbon concentration. These differences prompt the development of anaerobic codigestion studies as an alternative to balance the nutrient/carbon/water ratio, improving process efficiency and; the use of tobacco powder as a potentiator of the AD process. This research aimed to identify the best biochemical condition to produce biogas and methane amongst different mixtures of tobacco powder and SM. The study was carried out on a laboratory scale in four phases on a batch scale at 35 °C using 1000 mL glass reactors with a workload of 500 mL. Inoculum and substrates were added in compliance with the requirements of the German standard VDI 4630 (2006). In Phase I, anaerobic sludge activity was tested by using microcrystalline cellulose as a reference substrate. In Phase II, preliminary tests were performed with this sludge and residues (tobacco powder and SM) to prepare a new inoculum for Phases III and IV AD and to identify the formulation that has the best BPB and MBP in Phase III, a test for the anaerobic activity of the digestate was performed (inoculum for the next phase), where the Phase I method was replicated. In Phase IV, this new inoculum was tested to identify the formulation that presented the best BPB and MBP. Based on the volatile solids mass of the residues in Phases II and IV, different tobacco powder dust:SM mixing ratios (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, and 6:1) were used. Simultaneously, tobacco powder and SM were digested as monosubstrates and comparative controls. The results indicate that the best BPB and MBP among different tobacco powder and SM mixtures presented a 6:1 ratio (tobacco powder:SM) during Phase IV and generated 683.30 m³ Biogas/tVS and 339.61m³ Methane/tVS, respectively. In general, the addition of tobacco powder, in terms of VS,

provided a higher synergistic effect between the substrates favoring the production of biogas and methane.

Keywords: Anaerobic co-digestion. Swine Manure. Tobacco Powder. Biochemical Potential of Biogas production and Methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pó de tabaco recebido e tratado pela FUPASC em 2019.....	25
Figura 2 - Fluxograma do sistema experimental.	53
Figura 3 - Sistema experimental.....	54
Figura 4 - Medição do teor metano no biogás.....	58
Figura 5 - Relações de AGV/AT das Fase II e IV.....	69
Figura 6 - Relações entre C/N nos processos de DA das fases II e IV.	70
Figura 7 - Série de gráficos ilustrando o comportamento diário das amostras em relação às produções de biogás e metano na Fase II.....	74
Figura 8 - Série de gráficos ilustrando o comportamento diário das amostras em relação às produções de biogás e metano na Fase IV.	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Informações obtidas através dos testes de DA em batelada.	35
Quadro 2 - Informações sobre a análise de cromatografia gasosa.	59
Quadro 3 - Parâmetros físico químicos utilizados na caracterização dos resíduos e substratos inoculados do sistema experimental.	60
Quadro 4 - Teste de hipóteses T-student bilateral para as amostras das Fases II e IV.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados físico químicos do PTabaco recebido pela FUPASC em 2016, 2017 e 2018.	25
Tabela 2 - Efeito dos níveis de amônia no processo de digestão anaeróbia.	41
Tabela 3 - Classificação de diferentes substratos quanto a relação C/N.	44
Tabela 4 – Preparação das triplicatas da Fase II.	57
Tabela 5 - Preparação das triplicatas da Fase IV.	57
Tabela 6 - Caracterização físico química dos resíduos (PTabaco e DS) e dos inóculos utilizados nos processos de digestão anaeróbia.	62
Tabela 7 - Caracterização físico química das amostras da Fase II.	66
Tabela 8 - Caracterização físico química das amostras da Fase IV.	67
Tabela 9 - Resultados da análise de pH nas amostras das Fases II e IV.	68
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de biogás da Fase II.	72
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de biogás da Fase IV.	72
Tabela 12 - Componentes presentes no biogás na Fase IV, entre o 10º e o 12º dia de operação, expressos em percentuais.	77
Tabela 13 - Resultados dos potenciais de biogás e metano e, rendimentos obtidos na Fase II.	77
Tabela 14 - Resultados dos potenciais de biogás e metano e, rendimentos obtidos na Fase IV.	78
Tabela 15 - Correlação de Pearson para as variáveis envolvidas nos ensaios de biogás.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGV	Ácido Graxo Volátil
AT	Alcalinidade total
C	Carbono
CaCo ₃	Carbonato de cálcio
C ₆ H ₁₀ O ₅	Celulose
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose
CH ₃ COOH	Ácido etanoico
CH ₄	Metano
C/N	Carbono/Nitrogênio
CO ₂	Dióxido de carbono
COREDE	Conselho Regional de Desenvolvimento
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Carga orgânica Volumétrica
CSTR	<i>Reator de mistura completa (Continuous Flow Stirred Tank Reactor)</i>
Cu	Cobre
DA	Digestão Anaeróbia
DAS	Digestão Anaeróbia Seca
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DS	Dejetos suínos
FUPASC	Fundação de Proteção Ambiental de Santa Cruz do Sul
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
IN	Inóculo
LAC	Lagoa Anaeróbia Coberta
NmL/gSV _{adic}	mL normal por grama de sólidos voláteis adicionados
N	Nitrogênio
N ₂	Gás nitrogênio
N ₂ O	Óxido nitroso
NH ₃	Nitrogênio amoniacal livre
NH ₄ ⁺	Íon amônio

NO ₃ ⁻	Nitrato
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
O ₂	Oxigênio
PBB	Potencial Bioquímico de Biogás
PBM	Potencial Bioquímico de Metano
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTabaco	Pó de tabaco
PTabaco _{total}	Fósforo total
SF	Sólidos Fixos
S/I	Substrato/Inóculo
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TCO	Taxa de carga orgânica
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UASB	Reator anaeróbico de fluxo ascendente (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>)
VDI	Associação Alemã de Engenheiros (<i>Verein Deutscher Ingenieure</i>)
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	TEMA	19
1.2	PROBLEMA	19
1.3	OBJETIVOS	19
1.3.1	Objetivo Geral	19
1.3.2	Objetivos Específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS E A BIOMASSA RESIDUAL	20
2.1.1	Dejetos suínos	21
2.1.2	Pó de tabaco	24
2.2	DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS	27
2.2.1	Inóculo microbiano	27
2.2.2	Codigestão anaeróbia	28
2.2.3	Etapas da digestão anaeróbia	30
2.2.4	Realização de testes cinéticos na DA	34
2.2.4.1	Norma VDI 4630 – <i>Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests</i>	34
2.3	PARÂMETROS DE CONTROLE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	35
2.3.1	Temperatura	36
2.3.2	pH	37
2.3.3	Ácidos graxos voláteis (AGV) e a alcalinidade total (AT)	38
2.3.4	Amônia	40
2.3.5	Umidade	41
2.3.6	Macro e micronutrientes	42
2.3.7	Carga Orgânica Volumétrica (COV)	45
2.3.8	Tempos de Retenção	47
2.4	PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	RESÍDUOS: PÓ DE TABACO E DEJETO SUÍNO	51
3.2	SISTEMA EXPERIMENTAL	52
3.2.1	Configuração dos experimentos	55

3.3	MONITORAMENTO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	58
3.4	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	62
4.1.1	Caracterização dos resíduos (PTabaco e DS) e dos inóculos	62
4.1.2	Caracterização das amostras utilizadas nos processos de DA (Fases II e IV).	65
4.2	ENSAIOS DE BIOGÁS	71
4.2.1	Tratamento estatístico dos dados.....	80
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A atual crise energética traz a necessidade da busca por fontes alternativas de energia com menos impacto ao meio ambiente. Ainda hoje, grande parte da energia consumida continua sendo produzida por fontes que não se sustentam a longo prazo, como o petróleo e o carvão mineral, tornando necessária a busca por fontes energéticas renováveis (CATANEO *et al.*, 2016).

Consoante a crise energética ocorre o aumento da geração de resíduos e efluentes, que demandam tratamentos e controles adequados (CLÁUDIO; RIBEIRO, 2006).

Estima-se que o montante de biomassa de origem agrossilvipastoril, como os dejetos de animais, resíduos agroindustriais e resíduos de vinícolas, no Rio Grande do Sul, seja em torno de 82 milhões de toneladas ao ano (KONRAD *et al.*, 2016). De acordo com esse levantamento cerca de 97% dessa biomassa provem dos dejetos de animais (bovinos, suínos, aves, equinos e ovinos). Dentre esses, os dejetos suínos representam 20,21%, o que se traduz em mais de 16 milhões de toneladas anuais. Essa biomassa residual é rica em matéria orgânica e de forma geral, concentra-se em pequenas áreas territoriais, uma vez que têm-se grandes unidades produtoras especializadas em etapas específicas de produção (AMARAL, 2017).

Outro resíduo orgânico que merece atenção é o pó de tabaco, proveniente do processo de beneficiamento do tabaco na indústria, gerado na etapa de debulhamento das folhas e extraído através de sistemas de exaustão e tamisação (separação de sólidos de diferentes granulometrias). De acordo com a Fundação para Proteção Ambiental de Santa Cruz do Sul/RS (FUPASC), o pó de tabaco, representa aproximadamente 95% do total de resíduos gerados durante o processo de beneficiamento do tabaco na indústria. Esse resíduo, em Santa Cruz do Sul/RS é tratado através do processo de compostagem e posteriormente comercializado como adubo orgânico. No entanto, nas demais regiões do país o pó de tabaco é destinado para incorporação direto ao solo.

Em 2018, o Brasil manteve a liderança mundial em exportações de tabaco pelo 26º ano consecutivo, com a exportação de 461 mil toneladas. Os números divulgados pelo Ministério da Economia, Indústria, Comércio Exterior e Serviços colocam o Brasil à frente de grandes produtores desse cultivo, como China, Índia e Estados Unidos.

Somente na região Sul do Brasil, na safra de 2017/2018, a produção alcançou 632 mil toneladas, sendo que deste volume 50% foi produzido no Rio Grande do Sul, 28% em Santa Catarina e 22% no Paraná (SINDITABACO, 2019).

Os dejetos suínos e o pó de tabaco são, portanto, resíduos gerados em volumes significativos na região Sul do Brasil. Especificamente o pó de tabaco, somente no município de Santa Cruz do Sul/RS em 2018 foi responsável por um volume de aproximadamente 13.000 toneladas.

Há poucos estudos sobre a utilização do pó de tabaco como resíduo energético para a produção de biogás e metano, no entanto é sabido que o seu elevado teor de celulose bem como sua relação carbono/nitrogênio podem favorecer a recuperação do seu potencial energético, através do processo de digestão anaeróbia que gera subprodutos, como o biogás e o metano, capazes de contribuir com parte da demanda energética de uma região, por exemplo.

O pó de tabaco, por sua vez, é um resíduo considerado de baixa umidade para processos de digestão anaeróbia e o seu elevado teor de celulose pode retardar sua taxa de degradabilidade caso for utilizado como mono substrato. Com o intuito de equilibrar a relação nutrientes/carbono/água para um processo satisfatório de digestão anaeróbia, optou-se então por utilizar o dejetos suíno como cosubstrato, pois ao contrário do pó de tabaco o dejetos possui elevado teor de água e baixa concentração de carbono orgânico. Além disso, da mesma forma que o pó de tabaco, o dejetos suíno é um resíduo produzido em grande volume e agressivo ao meio ambiente quando destinado de forma incorreta.

A codigestão do pó de tabaco (PTabaco) com o dejetos suíno (DS), apresenta-se como alternativa para controlar a estabilidade e melhorar a eficiência do processo, maximizar a produção de biogás e viabilizar o tratamento desses resíduos. Contudo, para que tenhamos um processo estável e eficiente, é crucial obter uma mistura ideal dos substratos de codigestão, além das condições ótimas de operação que permitem altos rendimentos de metano.

Busca-se através desse trabalho, determinar o potencial bioquímico de biogás e metano do PTabaco e do DS quando utilizados como mono substratos e quando submetidos ao processo de codigestão anaeróbia. Sendo o PTabaco o resíduo de maior interesse, será avaliada sua ação como um potencializador do processo de DA,

à medida que se aumenta sua quantidade em termos de concentração de matéria orgânica nas amostras testadas.

1.1 TEMA

Determinação dos potenciais bioquímicos de biogás e metano, do pó de tabaco e do dejetos suíno, dados em m³/tonelada de sólidos voláteis, quando submetidos ao tratamento de digestão anaeróbia.

1.2 PROBLEMA

Qual mistura de substrato que resultará em um maior potencial bioquímico de biogás e metano?

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Identificar o melhor potencial bioquímico de produção de biogás e metano entre diferentes misturas de pó de tabaco e dejetos suíno estudadas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Identificar o PBB e o PBM do pó de tabaco e do dejetos suíno individualmente, visando a utilização como mono substratos e controles comparativos para as diferentes relações de massa de SV utilizadas na codigestão anaeróbia;
- b) Identificar a relação mássica em termos de sólidos voláteis entre pó de tabaco e dejetos suíno na codigestão que proporciona o melhor PBB e PBM;
- c) Avaliar a influência/contribuição do inóculo no PBB e PBM nas diferentes relações PTabaco:DS.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a pesquisa realizada sobre o tema, que embasou o desenvolvimento do presente trabalho. Em linhas gerais, foram abordados a seguir, os dados relativos à classificação, geração, caracterização e disposição de resíduos sólidos orgânicos, com ênfase no resíduo de pó de tabaco, gerado pela indústria fumageira e nos dejetos suínos, gerados pela atividade da suinocultura. São apresentados também conceitos fundamentais sobre os processos de digestão e codigestão anaeróbia, bem como as fases e os parâmetros de controle do processo. Ademais, foi abordado informações relativas aos produtos oriundos da degradação anaeróbia.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS E A BIOMASSA RESIDUAL

Os resíduos sólidos são classificados segundo a Lei 12.305:10, quanto a origem, em domiciliares, de limpeza urbana, de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviço, de serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços da saúde, da construção civil, resíduos agrossilvipastoris, resíduos sólidos urbanos, de serviços de transportes e de mineração.

Além da classificação quanto à origem podem ser feitas distinções entre os resíduos úmidos e secos, orgânicos e inorgânicos e perigosos e não perigosos. Dentro destas definições, entende-se que resíduos sólidos orgânicos é todo resíduo de origem animal ou vegetal (BENTO *et al.*, 2013).

Biomassa é o nome dada à matéria vegetal que é criada pela fotossíntese em que a energia do sol converte água e CO₂ (dióxido de carbono) em matéria orgânica (TOKLU, 2017). Já a biomassa residual, caracteriza-se como subprodutos das transformações naturais ou industriais, como resíduos de poda e de cultivos agrícolas, lodos de estação de tratamento de efluentes, resíduos orgânicos e dejetos de animais (KONRAD *et al.*, 2016).

Sendo assim, a biomassa vista como uma fonte de energia é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia (ANEEL, 2002). Desta forma, entende-se que os

resíduos sólidos orgânicos utilizados nesta pesquisa, podem ser considerados biomassas residuais.

No Rio Grande do Sul, dentre as biomassas com maior potencial destacam-se os dejetos de bovinos (62,48%), principalmente no COREDE (Conselho Regional de Desenvolvimento) Fronteira Oeste; os dejetos de suínos (19,68%) nos COREDE's Vale do Taquari e Norte; os dejetos de aves (9,91%) na região da Serra e do Vale do Taquari; os dejetos de ovinos (2,84%) no COREDE Fronteira Oeste; as biomassas de origem agroindustrial (2,42%), principalmente nos COREDE's Vale do Taquari e na Serra; os dejetos de equinos (2,38%) no COREDE Fronteira Oeste; e as biomassas de vinícolas (0,35%), com maior disponibilidade no COREDE Serra (KONRAD *et al.*, 2016).

2.1.1 Dejetos suínos

A necessidade de produção de alimentos em escala global tem intensificado a pecuária e, dentre os diversos ramos desta destaca-se a suinocultura. Na criação destaca-se a inserção do sistema confinado, que potencializa a geração de dejetos (CALDARA *et al.*, 2012). O Brasil detém 3,26% da produção mundial de suínos, com crescimento médio anual de 5,7% enquanto que a média de crescimento mundial foi de apenas 2,2% (STEINMETZ *et al.*, 2016).

A produção de suínos no Brasil vem utilizando sistemas produtivos de animais confinados, desde o final do Séc. XX, cujo manejo diário, associado à limpeza das granjas, resulta na geração de elevados volumes de dejetos. Neste contexto, têm surgido problemas nas etapas necessárias ao manejo dos dejetos produzidos: produção; coleta; armazenamento; tratamento; distribuição e utilização (DARTORA; PERDOMO; TUMELERO, 1998).

Os dejetos produzidos nas granjas são constituídos por urina ($\approx 60\%$), fezes ($\approx 40\%$), resíduos de ração, cerdas, poeira e material particulado, água com origem no desperdício dos bebedouros, no programa de limpeza e desinfecção e outros materiais gerados no processo produtivo (STEINMETZ, 2016).

Os dejetos possuem elevadas concentrações orgânicas, odor desagradável e características físicas, químicas e biológicas muito variáveis (BARTHEL; OLIVEIRA; COSTA, 2008; DIESEL; MIRANDA; PERDOMO, 2002; GOMES *et al.*, 2009).

A composição e a digestibilidade dos principais nutrientes fornecidos aos animais (nitrogênio, fósforo e potássio) influencia nas características físico-químicas dos dejetos produzidos. Assim, estima-se que 92 a 96% do zinco, 72 a 80% do total de cobre e 60 a 70% do nitrogênio ingerido pelos suínos sejam excretados pelos mesmos no dejetos (TAVARES, 2016).

Perdomo; Lima; Nones (2001), afirmam que, de uma forma geral, o uso de dietas com altos valores de proteínas e de nitrogênio implica um maior consumo de água, uma vez que a metabolização das proteínas gera menor produção de água metabólica quando equiparada à de carboidratos e lipídios. Os suínos excretam maior quantidade de urina à medida que os níveis de nitrogênio da dieta aumentam. Um simples aumento de digestibilidade da matéria seca na ração de 85% para 90%, por exemplo, gera uma redução de 30% na matéria seca das fezes.

Além disso, devido a lavagem das granjas com água sob pressão, os efluentes suinícolas são diluídos e acabam com teor de ST de aproximadamente 2% (PROBIOGÁS, 2015). Soler (2012), realizou a caracterização dos DS na fase de terminação aos trinta dias de alojamento, aos sessenta dias e ao final do lote, obtendo 4,8%, 3,11% e 3,43% de ST, respectivamente. Essa matéria seca, conforme Viancelli *et al.* (2013) é composta por partículas em suspensão (grossas e finas), matéria coloidal e matéria dissolvida (sais minerais).

Sobre o percentual de sólidos voláteis nos dejetos suínos, Kunz e Oliveira (2006) observaram valores entre 70 e 75%. No entanto, de acordo com Kunz; Miele; Steinmetz (2009), o elevado tempo de retenção dos DS dentro das instalações pode favorecer a degradação parcial da matéria orgânica, causando diminuição na concentração dos SV. Popovic e Jensen (2012), observaram uma redução de 40% na concentração de SV quando o tempo de estocagem do DS dentro das instalações excedeu 8 semanas.

Os dejetos suínos (DS) são caracterizados como de alto potencial poluidor, uma vez que ao serem lançados sem tratamento em cursos d'água, reduzem o teor de oxigênio dissolvido da água, disseminam patógenos e contaminam com nitrogênio amoniacal livre (NH_3), nitratos (NO_3^-) e outros elementos tóxicos. Os dejetos são ricos em matéria orgânica, nutrientes, bactérias fecais e sedimentos. Além disso, exalam odor desagradável, devido a evaporação dos compostos voláteis como NH_3 , CH_4

(metano), ácidos graxos voláteis (AGV), ácido sulfídrico (H_2S), entre outros (SILVA; FRANÇA; OYAMADA, 2007).

Os produtores têm encontrado dificuldades para gerenciar o grande volume de dejetos suínos gerado, pois as propriedades não possuem instalações adequadas para o armazenamento e tratamento dos mesmos, o que abre caminho para impactos ambientais, além de desconforto na população local pela proliferação de odores e insetos, bem como problemas sanitários através da contaminação da água e solo (GONÇALVES; MACIEL, 2008).

De acordo com informações da EMATER/RS (Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural) as tecnologias existentes para tratamento desses resíduos ainda são precárias e ineficientes. A maioria das granjas possuem apenas esterqueiras e, a maior parte dessas sem cobertura, onde o dejetos permanece por um período determinado de tempo (emitindo gases de efeito estufa) e depois é encaminhado para ser utilizado como fertilizante. Algumas propriedades, fazem uso de biodigestores, mas sem o correto monitoramento desse sistema. Há casos ainda, onde utilizam-se sistema de compostagem, o que demanda alto custo de investimento e manutenção por parte do produtor.

A suinocultura é responsável por 37% das emissões antropogênicas de metano e 65% das emissões antropogênicas de óxido nitroso. Cerca de 30% das emissões de gases de efeito estufa são atribuídas ao gerenciamento incorreto dos efluentes (RIAÑO; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2015).

Os principais GEE referidos pelo *Intergovernmental Panel On Climate Change* (IPCC) na produção de suínos são o vapor de água, o CO_2 , o CH_4 e o N_2O . A amônia, não sendo um GEE, é usualmente designada como gás precursor do “efeito estufa”. Tal fato decorre dos efeitos observados pela sua presença nas concentrações dos demais gases, intervindo nos processos e reações químicas que regulam a sua produção e dissociação (TAVARES, 2016).

Recentemente o Brasil se comprometeu com metas para mitigação das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa e umas das principais estratégias é a atuação sobre as emissões em todo o setor pecuário. Na suinocultura brasileira, a principal tecnologia utilizada visando a mitigação das emissões de gases de efeito estufa é a DA, a qual reduz emissões de metano e óxido nitroso (N_2O) proveniente da

estocagem inadequada e utilização de efluente não estabilizado como fertilizante (AMARAL, 2017).

2.1.2 Pó de tabaco

A produção de tabaco voltada para o mercado foi iniciada apenas a partir do século XVII no Nordeste. Posteriormente, com a abertura dos portos às nações amigas em 1808, a produção de tabaco passou a ser também realizada em outras regiões. No Sul, nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a partir da segunda metade do século XIX, a produção de tabaco ganhou espaço devido ao excedente de mão de obra na região com a chegada dos imigrantes europeus. Atualmente, a distribuição geográfica da produção na região Sul se concentra nas microrregiões de Santa Cruz do Sul e Pelotas (estado do Rio Grande do Sul), na microrregião de Canoinhas no norte catarinense e; no sudeste do Paraná, nas microrregiões de Irati e Prudentópolis. O Rio Grande do Sul se destaca como o maior produtor nacional, responsável por cerca de 50% da produção brasileira. A outra metade se distribui entre Santa Catarina e Paraná, além de alguns poucos Estados do Nordeste (Alagoas, Sergipe e Bahia), cuja produção corresponde a menos de 2% do total nacional (SAITO *et al.*, 2018).

O processamento do tabaco inicia na seleção dos fardos (previamente classificados pelos produtores) para a montagem de uma segunda classificação. O tabaco selecionado passa pelas fases de corte e condicionamento. Em seguida, é realizada a busca e retirada de qualquer material estranho. É então realizado o debulhamento das folhas, processo que separa as lâminas mais valiosas dos talos. Após isso, a secagem dá uniformidade ao nível de umidade do tabaco, o que garantirá uma produção homogênea. Concluídas as etapas mecânicas de processamento, o tabaco passa por um detector de metais antes de ser prensado, embalado e distribuído ao seu destino. Da compra do tabaco dos produtores integrados ao acondicionamento nas caixas após o processamento, são utilizados, em média, 50 dias (SOUZA CRUZ, 2018).

É na etapa de debulha, onde as folhas são separadas dos talos, que ocorre a maior geração de resíduos. Esses são constituídos principalmente pelo pó, que representa aproximadamente 95%, extraído através de sistemas de exaustão e

tamisação (separação de sólidos de diferentes granulometrias), e pelos talos, o qual não possui valor comercial e representa aproximadamente 5% dos resíduos (LAUSCHNER, 2005).

A Figura 1 mostra o PTabaco recebido e tratado pela FUPASC em 2019, através de um processo de compostagem que transforma a biomassa residual em adubo orgânico para posterior comercialização.

Figura 1 - Pó de tabaco recebido e tratado pela FUPASC em 2019.



Fonte: Autora.

Na Tabela 1, apresentam-se as médias dos resultados físico químicos da análise do PTabaco recebido pela FUPASC em 2016, 2017 e 2018.

Tabela 1 - Resultados físico químicos do PTabaco recebido pela FUPASC em 2016, 2017 e 2018.

Parâmetro	Resultado
COT (Carbono Orgânico Total)	29,79%
NTK (Nitrogênio Total Kjeldhal)	2,32%
pH (Potencial hidrogeniônico)	6,61
Relação C/N (Carbono/Nitrogênio)	12,76
Umidade a 65°C	6,09%

Fonte: Adaptado de Pro Ambiente Análises Químicas e Toxicológicas e Laboratório Alac Ltda (laudos de análises fornecidos pela FUPASC)

O teor de celulose nos resíduos do tabaco varia entre 43,4% a 68,4% (YE *et al.*, 2013). A celulose faz parte do grupo dos polissacarídeos, sendo o composto orgânico mais comum na terra, o que pode representar um grande potencial de produção de biogás, porém, é de difícil degradação através de processos de DA, devido a sua estrutura complexa de difícil hidrólise (SCHUNURER; JARVIS, 2010). No caso de materiais ricos em celulose, a hidrólise passa a ser a etapa limitante da DA, tornando importante a realização de pré-tratamentos, a fim de melhorar a taxa de degradabilidade. Vários processos de pré-tratamento já foram desenvolvidos, através de intervenções físicas (explosão de vapor, hidrotermólise, extrusão e irradiação), químicas (ácido, álcali e líquidos iônicos) ou biológicas (fungos) (LIU *et al.*, 2015).

Ainda, de acordo com os resultados dos ensaios de elementos minerais fornecidos por uma das Indústrias do ramo tabagista de Santa Cruz do Sul em 2017, no resíduo de tabaco há 0,00489% de cobre, 0,007% de zinco, 0,0004% de níquel, 5% de potássio solúvel em água, 2,18% de cálcio, 0,976% de manganês e 0,944% de ferro (KRETSCHMER, 2017).

O ferro, o cobalto, o níquel e o molibdênio são os principais micronutrientes requeridos pelas bactérias que formam o CH₄ a partir do acetato. Cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianetos, dentre outros são considerados elementos e compostos tóxicos e são classificados como toxinas inorgânicas altamente tóxicas (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com Primo (2009), o tabaco contém a molécula orgânica da nicotina (C₁₀H₁₄N₂) como princípio ativo, a qual possui efeito antagônico sobre microrganismos e insetos. O autor ao analisar o teor de nicotina dos talos de fumo com folhas novas e flores, observou uma concentração de 0,001g.100.g⁻¹. No entanto, Liu *et al.* (2015), observam que o teor de nicotina nas folhas do tabaco é maior do que nos talos. A nicotina presente no resíduo do tabaco pode prejudicar então a ação dos microrganismos em processos biológicos de tratamento, como a digestão anaeróbia.

De acordo com a caracterização do PTabaco realizada por Kretschmer (2017), o mesmo possui elevado percentual de sólidos totais, de 91,39%. Desse percentual, 50% são sólidos voláteis, ou seja, matéria orgânica presente no resíduo passível de transformação, sendo substrato para as archeas metanogênicas e responsáveis diretos pela produção de biogás.

2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

O processo de DA envolve a degradação e a estabilização da matéria orgânica em situação de anaerobiose (RAJAGOPAL; MASSÉ; SINGH, 2013). Um consórcio microbiano transforma macromoléculas complexas em compostos de baixo peso molecular (KHALID *et al.*, 2011). Esses compostos são: CH₄, CO₂, água, H₂S e NH₃, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 1997).

O processo de degradação anaeróbia depende também da concentração e qualidade da comunidade microbiana anaeróbia composta de micróbios simbióticos responsáveis por cada etapa metabólica (MA *et al.*, 2004).

O biogás gerado como resultado da anaerobiose de vários substratos degradáveis serve como energia limpa que pode efetivamente reduzir as emissões de gases de efeito estufa e substituir o uso de fontes de energia fósseis (YADVIKA *et al.*, 2004). O digestato, produto final da digestão anaeróbia, pode servir como fonte útil de nutrientes para o cultivo de culturas, assim denominado como biofertilizante (SHAH *et al.*, 2015).

As vantagens da DA incluem baixa produção de biossólido, baixa necessidade de nutrientes, baixo consumo de energia no processo e alta eficiência e produção de CH₄, que pode ser usado como fonte de energia (SILES LÓPEZ *et al.*, 2009). Este processo permite a estabilização de resíduos e reduz a quantidade de sólidos que necessitam de disposição final (ÁLVAREZ; OTERO; LEMA, 2010). Caracteriza-se por ser uma tecnologia ambientalmente adequada para o tratamento de resíduos e recuperação energética (SCANO *et al.*, 2014a).

2.2.1 Inóculo microbiano

É essencial ao processo de DA, a utilização do inóculo, que é o material onde estão concentrados os microrganismos que realizam a degradação do substrato. Os inóculos geralmente utilizados são lodo anaeróbio de estações de tratamento de esgoto, esterco suíno, esterco bovino e rúmen bovino. Esses resíduos são ricos em microrganismos anaeróbios capazes de acelerar o tempo de biodegradação da matéria orgânica. A seleção de um inóculo adequado é de fundamental importância

para determinar o potencial operacional inicial do digestor e para garantir um funcionamento estável a longo prazo (SHAH *et al.*, 2015).

A produção de biogás pode variar mesmo utilizando o mesmo substrato. Essa variação deve-se ao inóculo, em que estão concentrados os microrganismos que realizam a degradação real do substrato, apresentando capacidades distintas para decompor o material (KARLSSON *et al.*, 2014).

Os resultados dos testes de fermentação dependem primeiramente da atividade do inóculo anaeróbio utilizado. O inóculo deve conter uma concentração de matéria orgânica seca (sólidos voláteis - SV) maior que 50% dos sólidos totais – ST (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Angelidaki *et al.* (2009) sugerem a utilização de um inóculo fresco proveniente de reator anaeróbio ativo. Ou seja, inóculos que contêm composição microbiana ampla (bactérias hidrolíticas, bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas). A recomendação é de que estes inóculos sejam pré-incubados durante período de 2 a 5 dias antes dos ensaios, a fim de minimizar a influência de material orgânico biodegradável residual.

As variações entre origem e métodos de enriquecimento e de aclimação do inóculo precisam ser padronizadas para que os ensaios sejam reprodutíveis e rastreáveis (DIN, 1985; LI *et al.*, 2013; VDI, 2006).

Conforme determina a norma alemã VDI 4630 (2006), para assegurar a atividade do inóculo anaeróbio utiliza-se materiais com capacidade de produção de biogás conhecida. Um possível material de referência é a celulose microcristalina de alta pureza, que produz entre 740 NmL/gSV_{adic.} a 750 NmL/gSV_{adic.} Esses valores devem ser recuperados em no mínimo 80% em um teste controle. Atingindo esse valor de recuperação, garante-se que o inóculo possui atividade biológica satisfatória e é adequado para realização de testes de PBM.

2.2.2 Codigestão anaeróbia

A codigestão é um processo no qual dois substratos são anaerobicamente digeridos para produção de biogás. A codigestão possibilita a diluição de substâncias tóxicas, aumenta a carga de matéria orgânica biodegradável, favorece a ocorrência

de efeitos sinérgicos sobre microrganismos, induz o equilíbrio nutricional e provoca maior rendimento de CH₄ por unidade de volume do digestor (SHAH *et al.*, 2015).

No caso de matérias primas com uma relação C/N desfavorável, estudos sugerem que a codigestão com outros substratos que possuem características nutricionais complementares pode melhorar o desempenho do processo (BOUALLAGUI *et al.*, 2009).

Alguns autores mostraram que a produção de CH₄ e o desempenho do processo melhoraram significativamente quando foram introduzidos cosubstratos ricos em energia no digestor anaeróbico (milho, grama, pão, frutas, etc.) (CAVINATO *et al.*, 2010), em contraste com a fraca produção de CH₄ quando as culturas foram digeridas isoladamente (POBEHEIM *et al.*, 2010).

Os resíduos ricos em lipídios são cosubstratos adequados que aumentam o rendimento do biogás graças ao seu maior potencial de biogás (1,4 m³ de biogás/tonelada de resíduos), tornando-se um fator importante para melhorar a economia das plantas (PALATSI *et al.*, 2009). No entanto, a codigestão com este tipo de cosubstrato não é livre de problemas operacionais que estão normalmente associados com a formação de espuma, entupimento e flotação de biomassa dentro do reator. Além disso, a inibição devido ao acúmulo de ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) também é um problema comum. (FIERRO *et al.*, 2014).

Na Suécia, a escolha pela codigestão foi implementada em mais de 200 locais: dez deles são usinas centralizadas onde os dejetos de animais são codigeridos junto com vários tipos de resíduos, geralmente originados das indústrias de processamento de alimentos ou da coleta separada de resíduos de restaurantes. Todos os outros são plantas em escala de fazenda que tratam dejetos com resíduos de colheita (LANTZ *et al.*, 2007).

O resíduo da suinocultura possui baixa produção de biogás – 10 a 20 m³ de CH₄/tonelada (HARTMANN; AHRING, 2005). E, a relação de baixo C (carbono) para N (nitrogênio) leva a problemas de toxicidade em digestores. A codigestão tem sido sugerida por diferentes autores como um meio de evitar a toxicidade associada a altos níveis de NH₃ (CUETOS *et al.*, 2011; PAVI *et al.*, 2017).

O uso de resíduos de tabaco, especialmente folhas de tabaco, como substrato de DA é questionável devido ao seu alto teor de nicotina. As folhas de tabaco podem inibir o metabolismo de micróbios anaeróbicos e seu uso não é indicado como mono

substrato para iniciar o processo de DA (LIU *et al.*, 2015). A codigestão com biomassa que contém altos níveis de N pode ser uma boa possibilidade para a DA desse resíduo (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014).

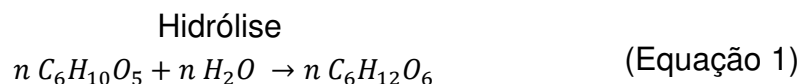
2.2.3 Etapas da digestão anaeróbia

O processo de degradação anaeróbia depende não apenas das características físico-químicas dos substratos, mas também da concentração e qualidade da comunidade microbiana anaeróbia composta de micróbios simbióticos responsáveis por cada etapa metabólica (MA *et al.*, 2004).

A DA da matéria orgânica se enquadra em quatro etapas de degradação: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. No primeiro estágio, os orgânicos complexos são convertidos em outros compostos mais simples. No segundo estágio, ocorre a conversão dos ácidos orgânicos, gás carbônico e hidrogênio em produtos finais gasosos, o CH₄ e o gás carbônico (VITOR *et al.*, 2018).

HIDRÓLISE – 1ª etapa

No processo de hidrólise, macromoléculas como proteínas, polissacarídeos e gorduras, que compõem a massa celular dos microrganismos, são convertidas em moléculas menores, que são solúveis em água: peptídeos, sacarídeos e ácidos graxos. Esse processo é realizado por exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas e é relativamente lento e geralmente limita a taxa do processo de DA global. A Equação 1 apresenta a reação de catalisação pelas enzimas extracelulares (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014).



A celulose, encontrada em resíduos vegetais e agrícolas, é um composto insolúvel submetido à hidrólise enzimática. Constitui a maior fração de carbono orgânico nos resíduos sólidos (GOMES; POVINELLI; VAZOLLER, 2015). A hidrólise enzimática da celulose é realizada, principalmente, pelas enzimas celulasas que degradam a mesma, através de ataque a sítios específicos. Essas enzimas são produzidas por microrganismos, a exemplo de bactérias e fungos (LEE, 1997).

Os fatores que afetam a hidrólise enzimática da celulose incluem o tipo e concentração do substrato, a atividade da celulase e as condições reacionais como temperatura e pH (SANTOS, 2010). O processo pode ocorrer em condições com pH em torno de 4,8 e temperatura entre 40 e 50°C e tempo médio de reação de 24 horas (SUN; CHENG, 2002).

O rúmen de animais, presente no sistema digestivo de vacas ou suínos, pode ser utilizado como inóculo para melhorar a eficiência do processo nesta etapa. No rúmen desses animais há bactérias que degradam celulose e hemicelulose. A destruição da estrutura lignocelulósica liberará os açúcares contidos na biomassa e, portanto, poderá aumentar a produção de CH₄ (CRESPO, 2013).

Para Schunurer; Jarvis (2010), existem microrganismos que excretam diferentes exoenzimas, o que lhes confere a capacidade de romperem inúmeros materiais orgânicos, já outros são capazes de secretarem apenas um tipo de exoenzimas. Pratas (2011) concorda com o que foi apresentado por Schnürer e Jarvis (2010), e complementa dizendo que todos os microrganismos anaeróbios tem a capacidade de assimilarem matéria orgânica com auxílio de enzimas intracelulares, contudo, nem todos os microrganismos tem a capacidade de secretarem enzimas e cada microrganismo, de modo geral, apresenta exoenzimas específicas para determinados substratos, condicionando então, a necessidade de inúmeras espécies envolvidas para substratos com compostos variados.

ACIDOGÊNESE – 2ª etapa

Como dada na Reação (2), o processo resulta na conversão dos produtos hidrolisados em moléculas simples com baixo peso molecular, como AGV (ácido acético, fórmico, propiônico, butírico e láctico), álcoois, aldeídos e gases como CO₂, H₂ (hidrogênio) e NH₃. A acidogênese é afetada por um grupo muito diverso de bactérias, a maioria das quais são estritamente anaeróbias (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014).

Acidogênese



Os microrganismos envolvidos na acidogênese se proliferam muito rapidamente, cerca de 30 a 40 vezes mais rápido que os metanogênicos, e podem

sobreviver em condições extremas, como pH baixo (próximo a 4), altas temperaturas e elevadas cargas orgânicas (AMANI; NOSRATI; SREEKRISHNAN, 2010).

Estes produtos finais da fermentação (H_2 , CO_2 e acetato) são os precursores da formação de CH_4 , que vai ocorrer na metanogênese. A mudança de energia livre associada à conversão do propionato e butirato em acetato e hidrogênio requer que o hidrogênio esteja em baixas concentrações no sistema ou a reação não acontecerá (METCALF; EDDY, 1991).

ACETOGÊNESE – 3ª etapa

Nesta etapa, os produtos da acidificação são convertidos em ácidos acéticos, H_2 e CO_2 . É importante notar que durante a fermentação ácida, nenhum material orgânico é removido da fase líquida: ele é transformado em uma forma adequada como substrato para o processo subsequente de metanogênese (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014).

Estão envolvidas nesta etapa dois tipos de bactérias: bactérias homoacetogênicas e bactérias sintróficas (bactérias produtoras obrigatórias de H_2). As bactérias homoacetogênicas produzem H_2 , CO_2 , acetato, formiato e metanol, a partir de compostos multicarbonados, como por exemplo, ácidos gordos, monossacarídeos, aminoácidos, purinas/pirimidinas, ácidos orgânicos voláteis e álcoois (CRESPO, 2013).

A eficácia do processo pode ser aumentada quando um equilíbrio é mantido entre a hidrólise e o estágio de acetogênese, pois a acetogênese depende dos produtos do estágio da hidrólise. No caso do estágio hidrolítico ser rápido, um registro posterior dos produtos é normalmente observado se a acetogênese não for rápida o suficiente para garantir a utilização eficiente dos substratos para torná-los disponíveis para a etapa de metanogênese, o que resulta em menor produção de biogás (SHAH *et al.*, 2015).

METANOGÊNESE – Última etapa

Nesta etapa, os produtos de fermentação do ácido, principalmente o ácido acético, são convertidos em CO_2 e CH_4 pelas acetoclásticas metanogênicas, conforme apresenta a Equação 3. Os microrganismos metanogênicos acetoclásticos são os mais importantes do consórcio microbiano na DA, porque a remoção do material

orgânico depende da conversão de acetato em gás metano (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014).

Metanogênese



Nesse processo, os microrganismos metanogênicos também promovem a manutenção da pressão parcial de hidrogênio, para que as bactérias fermentativas e formadoras de ácido possam vir a consumi-lo e produzir mais produtos solúveis oxidados, que serão substrato das metanogênicas, mantendo assim o equilíbrio da reação de fermentação (APPELS *et al.*, 2011; CHERNICHARO, 1997).

Os microrganismos metanogênicos possuem limitada capacidade de utilização de substratos, sendo os principais: ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, além de ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono (SCHUNURER; JARVIS, 2010).

No processo de DA, também pode ocorrer a etapa de redução de sulfatos (sulfetogênese), especialmente quando a degradação ocorre em substratos ricos em proteínas. As bactérias redutoras de sulfato envolvidas nessa etapa são capazes de utilizar toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e acetato para o seu metabolismo, tornando-as concorrentes em comum por substrato com as acetogênicas e metanogênicas, perturbando a relação simbiótica que há entre esses microrganismos, levando a uma menor eficiência geral no processo e, conseqüentemente, menores teores de CH₄ (CHERNICHARO, 2007).

Outro aspecto relevante que pode afetar a simbiose entre os microrganismos envolvidos é referente as taxas de degradação que devem ser iguais em ambos os estágios, para que o processo seja eficiente. Caso contrário, se no primeiro estágio o processo for rápido demais, a concentração de ácidos e de gás carbônico eleva-se e o pH cai abaixo de 7,0. Assim a fermentação ácida ocorre também no segundo estágio. Da mesma forma, se o segundo estágio ocorrer demasiadamente rápido, evidenciando que muitos microrganismos do primeiro estágio estão presentes, a produção de CH₄ diminui e se faz necessário introduzir novos microrganismos do segundo estágio para restabelecer o equilíbrio (DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, 2008).

2.2.4 Realização de testes cinéticos na DA.

Para avaliar a cinética da digestão anaeróbia (atividade de microrganismos e características de degradabilidade de substratos, por exemplo) existem ensaios laboratoriais, executados em pequena escala e sob condições controladas ou monitoradas. A caracterização da composição química e física dos resíduos é uma etapa imprescindível, porém, são de extrema importância os ensaios biocinéticos para visualizar a real interação entre microrganismos e substratos. Estes ensaios cinéticos consistem em testes respirométricos anaeróbios e geralmente envolve a avaliação da produção de biogás ou de metano a partir da massa conhecida de biomassa (ou matéria orgânica definida como SV, DQO ou COT) do inóculo ou do substrato (STEINMETZ, 2016).

2.2.4.1 Norma VDI 4630 – *Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests*

Norma desenvolvida pela Associação Alemã de Engenheiros e reconhecida na União Europeia e outras partes do mundo, pois estabelece condições bastante detalhadas para execução de ensaios cinéticos em batelada, semi-contínuo e contínuo para avaliação da recuperação de biogás e/ou metano de substratos orgânicos diversos. Trata-se de um aperfeiçoamento da norma DIN 38414-8 e desenvolvida para atender as necessidades de normatização em função do rápido crescimento da cadeia do biogás e expansão de energias de fonte renovável na Alemanha.

O procedimento da norma foi construído com foco aos substratos de origem renovável (substratos agropecuários: resíduos e culturas energéticas; além de outros resíduos provenientes de processos industriais ou urbanos). Também é usada como referência para simulação de processos em escala de bancada para auxiliar operação de plantas de produção de biogás em grande escala (VDI, 2006).

O Quadro 1, apresenta algumas informações que os testes de DA em batelada podem ou não expressar quando realizados de acordo com o que estabelece a norma alemã VDI 4630.

Quadro 1 - Informações obtidas através dos testes de DA em batelada.

Informações que podem ser obtidas	Informações que não são obtidas
a) Possibilidade de produção de biogás e a degradabilidade biológica anaeróbia de determinado material ou mistura de materiais; b) Avaliação qualitativa da velocidade de degradação do material em estudo; c) Avaliação do efeito inibitório do material investigado em um determinado intervalo de tempo.	a) Estabilidade do processo com reatores alimentados continuamente com o material investigado; b) Produção de biogás em condições práticas diferentes das de realização do teste, devido a possíveis efeitos sinérgicos positivos ou negativos; c) Mono fermentação do substrato sob condições do processo; d) Limites de carga orgânica volumétrica.

Fonte: Adaptado da Norma VDI 4630 (2006).

De acordo com a Norma VDI 4630 (2006), a fim de determinar a quantidade de substrato e inóculo utilizado no teste, devem ser consideradas algumas restrições:

- a) para prever inibições no ensaio em batelada, a quantidade de substrato não deve superar a quantidade de inóculo ($SV_{\text{substrato}}/SV_{\text{inóculo}} \leq 0,5$);
- b) a produção de biogás a partir do substrato deve ser, no mínimo, 80% maior do que a contribuição do inóculo;
- c) a concentração de sólidos no teste de batelada não deve exceder 10%, assegurando transferência de massa adequada durante o teste.

2.3 PARÂMETROS DE CONTROLE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

De maneira geral, a eficiência global do processo de DA e os teores de CH₄ no biogás dependem fundamentalmente das condições ambientais e operacionais nos reatores anaeróbios. A determinação dos sólidos é indispensável para a operação de reatores biológicos. Os ST referem-se ao material remanescente após a remoção de água. Já os voláteis referem-se a matéria orgânica presente no resíduo passível de transformação, sendo substratos para as archeas metanogênicas e responsáveis diretos pela produção de biogás. Portanto, é desejável que os seus teores sejam elevados.

A qualidade do biogás, na prática, está associada a diversos fatores, tais como: temperatura, pH, alcalinidade, ácidos orgânicos, composição do substrato, balanceamento de macro e micronutrientes, tamanho da partícula, carga orgânica, umidade e tempos de retenção hidráulico e de sólidos (VITOR et al., 2018).

2.3.1 Temperatura

A temperatura pode comprometer diretamente a termodinâmica da reação, alterando a velocidade específica de utilização (TIETZ et al., 2014). Dentre os fatores físicos que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos mais importantes na seleção das espécies, isso em virtude de os microrganismos não possuírem meios de controlar sua temperatura interna, a qual é então determinada pela temperatura ambiente externa (CHERNICHARO, 1997).

Dependendo da temperatura na qual o processo é realizado, três faixas podem ser diferenciadas: termofílica (45–60°C), mesofílica (20–45°C) e psicofílica (<20 °C) (SAFLEY; WESTERMAN, 1992).

Apesar da formação microbiana do CH₄ poder ocorrer em condições extremas de temperatura, de 0 a 97°C, dois níveis ótimos têm sido associados à DA, de 30 a 35°C na faixa mesofílica e de 50 a 55°C na faixa termofílica (CHERNICHARO, 1997).

A temperatura da operação termofílica resulta em taxas de reação química mais rápidas, melhor eficiência de produção de CH₄, maior solubilidade e menor viscosidade (SEADI et al., 2008). No entanto, durante a DA termofílica, pode ocorrer a acidificação, inibindo a produção de biogás. Outras desvantagens, como diminuição da estabilidade, efluentes de baixa qualidade, aumento da toxicidade e suscetibilidade a condições ambientais, maiores investimentos e baixa metanogênese também foram identificados (WANG et al., 2014). As bactérias termofílicas são mais sensíveis à flutuação de temperatura de +/- 1°C e exigem mais tempo para se adaptar a uma nova temperatura, a fim de atingir a produção máxima de metano. Já as bactérias mesofílicas são menos sensíveis. Flutuações de temperatura de +/- 3°C são toleradas, sem reduções significativas na produção de CH₄ (SEADI et al., 2008).

Embora os sistemas mesofílicos exibam uma melhor estabilidade do processo e maior riqueza em bactérias, eles proporcionam baixos rendimentos de CH₄ e sofrem de baixa biodegradabilidade e desvantagens relacionadas ao desequilíbrio nutricional.

Portanto, as condições ideais para DA seriam hidrólise/acidogênese termofílica e metanogênese mesofílica (WANG et al., 2014).

Para evitar diminuição na produção de biogás, a temperatura deve ser compatível com o tipo de bactérias e as variações não devem ser bruscas. Com o aumento da carga orgânica também irá aumentar a sensibilidade à temperatura. Quando a temperatura diminui, aumenta a concentração de ácidos voláteis, isto pode resultar em redução da capacidade de tamponamento do processo anaeróbio, diminuindo o pH (ZENATTI, 2013).

Chae et al., (2008), avaliaram os efeitos de diferentes temperaturas de digestão, choques de temperatura e cargas de alimentação, no rendimento de biogás e no teor de CH₄. As temperaturas do digestor foram fixadas em 25, 30 e 35°C, com quatro cargas de alimentação de 5%, 10%, 20% e 40%. A uma temperatura de 30°C, a produção de CH₄ foi reduzida em apenas 3% em comparação com 35°C, enquanto que uma redução de 17,4% foi observada quando a digestão foi realizada a 25°C. Além disso, o conteúdo de CH₄ aumentou com o aumento das temperaturas de digestão, mas apenas em pequena escala. Os choques de temperatura de 35 a 30°C e novamente de 30 a 32°C levaram a uma diminuição na taxa de produção de biogás, mas rapidamente retomaram o valor do reator de controle. Esse resultado indica que, embora os metanogênicos sejam bastante sensíveis à temperatura, eles têm considerável capacidade de adaptação às mudanças de temperatura.

Cabe reforçar que é importante manter uma temperatura constante durante o processo de digestão, pois mudanças de temperatura ou flutuações afetarão negativamente a produção de biogás (SEADI et al., 2008).

2.3.2 pH

O pH é uma medida da acidez ou alcalinidade do conteúdo líquido do reator. Ele altera os equilíbrios de dissociação das moléculas e dessa forma altera as cargas dos sítios ativos das enzimas modificando suas estruturas e, conseqüentemente perdendo suas especificidades. Existem microrganismos que possuem uma faixa mais ampla de sobrevivência do que outros. Podemos diferenciar em dois grupos principais que dependem de faixas estabelecidas de pH para obter ótima produtividade. As bactérias produtoras de ácidos (acidogênicas) e as produtoras de

metano (metanogênicas). As acidogênicas preferem pH entre 5,5 e 6,5. Já as metanogênicas preferem a faixa entre 7,8 e 8,2. Em ambiente com ambas as culturas coexistindo, a faixa ótima de pH abrange 6,8 a 7,4 (BITTON, 2005).

Se o pH do resíduo a ser testado estiver fora do intervalo ótimo, e se houver capacidade insuficiente de tampão, o processo anaeróbico será inibido. Portanto, para evitar a subestimação do potencial de CH₄, a maioria dos testes de batelada são realizados com valores de pH entre 7,0 e 7,8. Se o pH precisa ser ajustado, uma solução básica diluída, como hidróxido de sódio ou cal, ou uma solução ácida, como ácido clorídrico, pode ser usada (RAPOSO et al., 2012).

A codigestão pode permitir um valor de pH estável, evitando a extrema condição de acidificação. A alteração do valor do pH das matérias primas misturadas na codigestão é mais estável e mais fácil de manter na faixa ideal de pH durante o processo de digestão em comparação com a digestão de substrato único (MONOU et al., 2008).

2.3.3 Ácidos graxos voláteis (AGV) e a alcalinidade total (AT)

A alcalinidade total (AT) é o resultado da presença de vários compostos, principalmente bicarbonato, carbonato e hidróxidos (RAPOSO et al., 2012).

A mesma é quantificada em mg de carbonato de cálcio por litro e indica a concentração de álcalis participantes na fermentação e mede a capacidade do sistema em resistir ao abaixamento do pH quando ocorre a adição de ácidos (AMANI; NOSRATI; SREEKRISHNAN, 2010).

Em sistemas anaeróbios, o monitoramento da alcalinidade torna-se mais importante que a verificação do pH, pois pequenas reduções no pH necessitam de um elevado consumo de alcalinidade, reduzindo a solução tampão do meio.

A instabilidade do processo ocorre quando a velocidade de produção de ácidos orgânicos pelas bactérias fermentativas é maior que o consumo desses ácidos pelas bactérias acidogênicas (PAVI et al., 2017).

Os ácidos orgânicos são produtos intermediários do processo de DA, provenientes da degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos, e que se caracterizam por serem de baixo peso molecular, como o propionato, o butirato e

outros compostos mais reduzidos que o acetato, como os ácidos de cadeias curtas (CHERNICHARO, 2007).

Quando o sistema se apresenta equilibrado, com uma população de bactérias metanogênicas suficiente e em condições favoráveis, os AGV são consumidos logo após serem formados e, portanto, não se acumulam no sistema e o pH permanece neutro. Por outro lado, com o sistema sob condições de estresse e limitações cinéticas dos microrganismos metanogênicos, os AGV são gerados a uma taxa maior do que são consumidos, acumulando-se no meio e causando uma queda no pH, a qual provoca o azedamento do reator e a atividade dos microrganismos metanogênicos cessa (CHERNICHARO, 2007).

A acidez volátil, quantificada em mg de ácido acético por litro, indica a concentração de ácidos e mede a capacidade do processo fermentativo anaeróbico em resistir à elevação do pH quando uma base é adicionada.

Normalmente a alcalinidade em um reator anaeróbico varia de 1000 a 5000 mgCaCO₃/L e a estabilidade do processo também pode ser avaliada pela relação entre acidez (devida aos ácidos de cadeia curta) e a alcalinidade. Considera-se que valores entre 0,1 a 0,25 mgÁc. acético/mgCaCO₃ são considerados normais ou de subcarga no reator enquanto valores próximos de 0,35 mgÁc. acético/mgCaCO₃ são encontrados em sistemas de maior produtividade de metano. Já valores acima deste podem indicar acúmulo dos ácidos e valores próximos ou superiores a 0,45 mgÁc. acético/mgCaCO₃ geralmente estão vinculados ao colapso da metanogênese no reator (CHERNICHARO, 2007; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010).

Substratos ricos em nitrogênio (proteínas e aminoácidos) podem aumentar a capacidade alcalina, pois a amônia reage com o dióxido de carbono dissolvido e forma bicarbonato de amônia. Valores baixos de alcalinidade são atingidos quando há sobrecarga de matéria orgânica (geralmente no arranque), flutuações de temperatura, ou se os microrganismos estão sujeitados a algum componente tóxico que inibe suas atividades. Já valores muito elevados de alcalinidade também podem inibir o metabolismo dos microrganismos. (SCHUNURER; JARVIS, 2010).

2.3.4 Amônia

O íon amônio (NH_4^+) e o nitrogênio amoniacal livre (NH_3) são as duas principais formas de nitrogênio amoniacal inorgânico no processo anaeróbio aquoso. O NH_3 tem sido sugerido como a principal causa de inibição devido à sua alta permeabilidade à membrana celular bacteriana (MÜLLER *et al.*, 2006).

Embora algum amônio seja benéfico para o crescimento bacteriano, concentrações indesejáveis podem ser alcançadas durante a quebra das proteínas disponíveis no substrato. Se o processo for inibido, opções de recuperação como diluição do substrato, diluição do conteúdo do reator, ajuste do pH do processo, ajuste da relação C/N do substrato, adição externa de compostos como zeólita, glauconita e carvão ativado pode ser empregada para aumentar os rendimentos de biogás e metano e para alcançar um processo estável e eficiente (YENIGÜN; DEMIREL, 2013).

O papel da amônia em digestores anaeróbios é múltiplo. Níveis ótimos de amônia asseguram o suprimento adequado de nitrogênio como substância nutriente para a biomassa anaeróbia e aumentam a capacidade tampão do sistema, neutralizando a acidificação conduzida pela produção de AGV (RAJAGOPAL; MASSÉ; SINGH, 2013).

No entanto, o excesso do NH_4^+ (íon amônio) pode inibir o processo de DA (CAVINATO *et al.*, 2013). Quando um processo é inibido, um aumento na concentração de AGV levará a uma diminuição no pH (SEADI *et al.*, 2008).

A inibição do processo de DA é geralmente indicada pela diminuição das taxas de produção de metano no estado estacionário e pelo aumento nos produtos de digestão intermediária, como as concentrações de AGV. A toxicidade é manifestada por uma interrupção total da atividade metanogênica (Calli *et al.*, 2005; Sung; Liu, 2003).

Segundo Chernicharo (2007), concentrações de NH_3 acima de 150 mg.L^{-1} podem vir a inibir o processo, enquanto que o limite do NH_4^+ pode chegar até 3000 mg.L^{-1} .

A Tabela 2 resume as concentrações nas quais o íon amônio é benéfico, inibitório ou tóxico ao processo de DA, de acordo com determinados autores.

Tabela 2 - Efeito dos níveis de amônia no processo de digestão anaeróbia.

Efeito no processo de DA	Íon Amônio (mg N-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	Referências
Benéfico	50 – 200	McCarty (1964)
Nenhum efeito antagônico	200 - 1000	Hobson and Shaw (1976)
Inibição (especialmente para valores de pH mais altos)	1.500 – 3.000	Angelidaki and Ahring (1993)
Completa inibição, tóxico para qualquer pH	>3.000	Sung and Liu (2003) Procházka <i>et al.</i> (2012)

Fonte: Traduzido de R. Rajagopal *et al.* (2013).

Os DS são ricos em proteína, o que pode resultar em inibição no processo causada pela amônia, quando digeridos na ausência de material rico em carbono (KARLSSON *et al.*, 2014).

Entre muitas estratégias de controle de inibição de amônia, a otimização da relação C/N da matéria-prima através da mistura de resíduos para codigestão é possivelmente a técnica custo-efetiva para reduzir a toxicidade da amônia e mais fácil de implementar (SHANMUGAM; HORAN, 2009). Assim, a codigestão do esterco animal com alto teor de carbono aumenta a relação C/N e, ao mesmo tempo, aumenta a produção de biogás, essencial para a economia da planta de tratamento (RESCH *et al.*, 2011).

Para Wang *et al.* (2014), o aumento da relação C/N reduziu os efeitos negativos do NH₄⁺ e os potenciais máximos de metano foram alcançados. Baixas relações C/N causam acúmulo de NH₄⁺ que tem efeito tóxico sobre bactérias metanogênicas (YANGIN-GOMEZ; OZTURK, 2013).

2.3.5 Umidade

A umidade é fundamental para assegurar a eficiência dos processos metabólicos, a mobilização e o crescimento microbiano (SILVA, 2012). A manutenção da quantidade adequada de água no sistema é essencial para as várias reações bioquímicas, disponibilidade de nutrientes e ajustamento do pH. A mudança nos teores de umidade pode influenciar no crescimento dos microrganismos que são

responsáveis pelo transporte de enzimas, bem como pela solubilização dos principais nutrientes (PICANÇO, 2004).

Teores elevados de umidade geralmente facilitam a digestão anaeróbia; no entanto, é difícil manter a mesma disponibilidade de água ao longo do ciclo de digestão (HERNÁNDEZ-BERRIEL *et al.*, 2008). A água adicionada a uma taxa elevada é reduzida para um determinado nível inferior à medida que o processo de digestão anaeróbia prossegue. É provável que altos teores de água afetem o desempenho do processo dissolvendo matéria orgânica prontamente degradável (BOUALLAGUI *et al.*, 2003).

Hernández-Berriel *et al.*, (2008), estudaram processos de metanogênese durante a DA em diferentes níveis de umidade, 70% e 80%. Eles descobriram que o início da fase metanogênica ocorreu por volta do dia 70 em ambos os casos, com umidade de 70% e 80%. No entanto, os biorreatores sob o regime de umidade de 70% produziram um líquido mais forte e, conseqüentemente, uma maior taxa de produção de CH₄. No final do experimento, 83 ml de CH₄ por grama de matéria seca foram produzidos a 70% de umidade, enquanto 71 ml de CH₄ por grama de matéria seca foram produzidos com 80% de umidade.

2.3.6 Macro e micronutrientes

O substrato determina o potencial e a velocidade da degradação anaeróbia. Se um componente do substrato de importância vital se esgota, os microrganismos reduzem o seu metabolismo. Por conseguinte, é muitas vezes necessário suplementar a falta de substâncias (carboidratos, lipídios, proteínas, substâncias minerais e oligoelementos). Para o desenvolvimento eficiente da biomassa microbiana e geração efetiva do metano estima-se que a relação molar de nutrientes C:N:P_{total}:S seja de 500-1000:15-20:5:3. Caso a relação C/N aumente, pode ocorrer formação de amônia e possibilidade de inibição da metanogênese. Caso a relação fique muito baixa, pode influenciar negativamente na formação de proteínas, com conseqüências no metabolismo e na estrutura dos microrganismos (KHANAL, 2008).

Os microelementos como ferro, níquel, cobalto, selênio, molibdênio ou tungstênio e os macronutrientes como carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre são igualmente importantes para o crescimento e sobrevivência dos microrganismos da

DA. O fornecimento insuficiente desses elementos podem causar inibição e distúrbios no processo de DA (SEADI *et al.*, 2008).

Nitrogênio e fósforo, na forma solúvel, são nutrientes necessários em quantidades relativamente grandes para todos os microrganismos da DA. Para ter uma DA bem sucedida, a relação de DQO:N:P_{total} (Demanda Química de Oxigênio:Nitrogênio:Fósforo total) para resíduos de alta e baixa carga deve ser igual ou próxima das proporções de 1000:7:1 e 350:7:1, respectivamente (BOUALLAGUI *et al.*, 2003).

A relação C/N no material orgânico desempenha um papel crucial na DA. O processo é estável na faixa de 20-30:1 (DIVYA; GOPINATH; CHRISTY, 2015) no início do tratamento e entre 10-13:1 ao fim do tratamento (KARLSSON *et al.*, 2014).

Para a melhoria da nutrição e das relações C/N, a codigestão de misturas orgânicas é uma boa alternativa (CUETOS *et al.*, 2008). A mistura de substratos ricos em C com subprodutos ricos em N, como resíduos de cozinha e esterco animal, pode melhorar a estabilidade do processo, a disponibilidade do nutriente necessário para a produção microbiana e a geração de biogás (YE *et al.*, 2013).

A principal restrição dos subprodutos da pecuária (conforme apresentado na Tabela 3) é o desequilíbrio de nutrientes, especialmente a baixa relação C/N, que diminui a atividade dos microrganismos.

A codigestão de substratos ricos em N, como esterco animal com biomassa rica em C, pode equilibrar a relação C/N e aumentar ainda mais a taxa volumétrica de produção de biogás e o rendimento do mesmo (COMINO; ROSSO; RIGGIO, 2010; YE *et al.*, 2013).

A mistura de diferentes materiais melhora os nutrientes nos substratos afluentes e aumenta a taxa de crescimento de microrganismos, além de aumentar a regulação metabólica do sistema (KALLISTOVA; GOEL; NOZHEVNIKOVA, 2014).

Tabela 3 - Classificação de diferentes substratos quanto a relação C/N.

Materiais de valor C/N relativamente baixos		Materiais com valor C/N relativamente alto	
Substratos/materiais	Faixa da relação C/N	Substratos/materiais	Faixa da relação C/N
Estrume de vaca	16-25	Palha de arroz	51-67
Estrume de aves	5-15	Palha de trigo	50-150
Estrume de suíno	6-14	Bagaço da cana-de-açúcar	140-150
Estrume de ovelha	30-33	Talos de milho / palha	50-56
Estrume de cavalo	20-25	Palha de aveia	48-50
Resíduos de cozinha	25-29	Folhas caídas	50-53
Resíduos de frutas e vegetais	7-35	Algas marinhas	70-79
Resíduos de comida	3-17	Algas	75-100
Resíduos de cereais	16-40	Serragem	200-500
Alfafa	12-17	Batatas	35-60
Resíduos de matadouro	22-37		
Estrume de cabra	10-17		

Fonte: (Budyono *et al.*, 2010; Divya; Gopinath; Christy, 2015; Edison Muzenda, 2014; Kwietniewska; Tys, 2014). Traduzido de (Hagos *et al.*, 2017).

Jiang; Heaven; Banks (2012), utilizaram oligoelementos adicionais, incluindo o tungstênio, para manter a estabilidade do digestor, quando maiores taxas de carregamento reduziram o rendimento específico de CH₄ e a eficiência de conversão de energia, levando a uma queda no pH do digestor que não pôde ser efetivamente controlado por adições de álcali. A estabilidade também foi melhorada pela adição de extrato de levedura.

A adição de 1,5 kg.m⁻³ de extrato de levedura em todas as taxas de carregamento pode fornecer micronutrientes adequados, pois o extrato contém aminoácidos, minerais e vitaminas (AMANI; NOSRATI; SREEKRISHNAN, 2010).

A toxicidade dos metais pesados tem sido frequentemente identificada como causa de falhas no processo de DA. Embora pequenas quantidades de metais pesados sejam necessárias para a síntese celular, a sua presença pode provocar uma inibição da atividade ou mesmo a morte dos microrganismos presentes, uma vez que,

quando em concentrações elevadas, os metais pesados ligam-se às enzimas, provocando a sua inativação e conseqüentemente a interrupção da atividade dos microrganismos (APPELS *et al.*, 2008).

Estes são alguns motivos que a digestão conjunta de substratos tende a desempenhar resultados mais favoráveis do que a degradação isolada. Isso também explica a tendência de uso de substratos com maior potencial nutricional e energético (substratos agrícolas) para incrementar a produção de biogás de dejetos de animais.

2.3.7 Carga Orgânica Volumétrica (COV)

A Carga Orgânica Volumétrica (COV) é representada em função da massa de resíduos aplicada no reator. É o quociente entre a massa diária de sólidos voláteis (SV) na matéria-prima e o volume do conteúdo do digestor líquido caracterizada pela unidade $\text{kg de SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (LINDORFER *et al.*, 2008).

Uma melhor definição pode ser obtida a partir do conhecimento dos teores de ST, SV e sólidos fixos (SF) presentes na massa de resíduo. A alimentação acima da capacidade de conversão biológica pode acarretar em prejuízos no rendimento de CH_4 no biogás, devido ao acúmulo de AGV no interior do reator (REICHERT, 2005).

A comparação direta da produção de biogás a partir de diferentes matérias primas é bastante difícil, devido às diferentes condições de alimentação e operação empregadas. Por esta razão, a informação fornecida em função da massa de substrato aplicada torna os dados comparáveis entre si (WARD *et al.*, 2008).

Pavi *et al.*, (2017) utilizou diferentes proporções de substratos e substrato/inóculo (S/I). No entanto, essas proporções de mistura foram realizadas em todas as fases com base no teor de SV de cada resíduo. O mesmo foi realizado por Schmeier (2017).

A fim de manter um processo anaeróbio estável, existem limitações sobre a taxa de carga orgânica (TCO) que depende tanto do substrato como do tipo de digestor (ROBRA *et al.*, 2010).

Substratos fáceis de serem degradados são, por exemplo, águas residuárias de processos industriais a partir de alimentos com elevado teor de açúcar ou amido, enquanto que os substratos constituídos por fibras são difíceis de ser degradados, pois requerem um longo período de adaptação. Por outro lado, um substrato com

grande potencial de degradação pode causar a acumulação de ácidos orgânicos, devido à rápida degradação (KARLSSON *et al.*, 2014).

A carga orgânica deve ser adaptada à microflora que está ativa. O processo geralmente inicia com uma carga relativamente baixa, como, por exemplo, $0,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ de matéria orgânica no biodigestor, a qual aumenta gradualmente conforme há crescimento dos microrganismos. Muitas vezes podem se levar vários meses até que se consiga obter a carga orgânica desejada, o que pode ser explicado pelo lento crescimento dos microrganismos anaeróbios. Se há poucos microrganismos presentes desde o início do processo e de repente é adicionada carga orgânica, os microrganismos presentes não são suficientes para degradar esse material, o que pode resultar na formação de ácidos orgânicos. Tal situação faz com que o processo de geração de biogás não seja estável porque o pH diminui, ocasionando desequilíbrio na cadeia de degradação (KARLSSON *et al.*, 2014).

A COV está diretamente relacionada a formação de espuma que ocasionalmente ocorre em plantas de produção de biogás, causando graves problemas, tais como o bloqueio de medidores de gás, colapso de bombas, inversão do perfil de sólidos que resulta na formação de zonas mortas e redução do volume ativo do biodigestor (KOUGIAS; BOE; ANGELIDAKI, 2013).

Para que seja obtido bom funcionamento do processo de biogás, na faixa de temperatura termofílica, pode-se agregar carga orgânica ao biodigestor entre $4\text{-}5 \text{ kg}$ de $\text{SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, após a fase de arranque. Enquanto que, em um processo que atua em faixa mesofílica, normalmente se pode adicionar ao sistema cerca de $2\text{-}3 \text{ kg}$ de $\text{SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. Porém, outras quantidades podem ser obtidas. Em experiências realizadas em laboratório com digestão termofílica a partir de celulose e sorgo seco, foram obtidos $24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ de SV, sendo a maior carga orgânica encontrada na literatura. Em resíduos alimentares a carga obtida foi de $13,5 \text{ kg}$ de $\text{SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ com tempo de retenção de 10 dias e, em outro estudo com o mesmo material, foi atingida carga orgânica de 6 kg de $\text{SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ em um tempo de 20 dias (KARLSSON *et al.*, 2014).

2.3.8 Tempos de Retenção

O tempo de retenção é o tempo necessário para completar a degradação da matéria orgânica. Está associado à taxa de crescimento microbiano e depende da temperatura do processo, da TCO e da composição do substrato. Há dois tipos significativos de tempo de retenção: TRS (tempo de retenção de sólidos), que é definido como o tempo médio que as bactérias (sólidos) permanecem em um digestor e, o TRH (tempo de retenção hidráulico) que é o quociente entre o volume do reator biológico pela vazão (EKAMA; WENTZEL, 2008).

É necessário um tempo médio de retenção hidráulico de 15 a 30 dias para tratar resíduos sob condições mesofílicas. A diminuição do TRH geralmente leva ao acúmulo de AGV, enquanto que um TRH mais longo que o ideal resulta em uma utilização insuficiente dos componentes do digestor (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Uma baixa TCO e um longo TRH fornecem a melhor estratégia para atingir rendimentos de CH₄ constantes e máximos. Variações no TRS desestabilizam o desempenho dos sistemas anaeróbios (NGES; LIU, 2010).

Cada vez que o lodo é retirado, uma fração da população bacteriana é removida, implicando que o crescimento da célula deve pelo menos compensar a remoção da célula para garantir o estado estacionário e evitar a falha do processo (TUROVSKIY; MATHAI, 2006)

A concentração de ST está intimamente relacionada com o TRH. Dessa forma, quanto maior o percentual de sólidos dos resíduos maior deve ser o TRH dentro do biodigestor para melhor degradação da matéria orgânica e aproveitamento de seus potenciais de produção de biogás, além de ter sua capacidade poluidora reduzida. Entretanto, o tempo de retenção deve ser ajustado de modo que se aproveite o máximo do resíduo no menor tempo possível (RODRIGUES, 2012).

O tempo de retenção de um processo de geração de biogás é de aproximadamente 10 a 25 dias, podendo ser maior (KARLSSON *et al.*, 2014).

2.4 PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

O processo de DA resulta na produção de biogás e do digestato (efluente que pode ser rico em nutrientes).

Todavia, a DA pode compreender apenas a fase acidogênica, sendo os produtos da degradação, ácidos orgânicos que podem ser usados para a produção de combustíveis hidrocarbonados ou para a produção de hidrogênio diretamente do processo biológico (SANS *et al.*, 1995).

BIOGÁS

O biogás é produzido através da decomposição anaeróbia da matéria orgânica e é composto principalmente por CH₄ e CO₂ (LANTZ *et al.*, 2007). O teor de CH₄ contido no biogás é o que determina o seu potencial energético, e está diretamente ligado com o tipo de substrato utilizado no seu processo de geração (SALOMON; EDUARDO; LORA, 2009).

A composição do biogás gerado na DA de resíduos depende do substrato utilizado no processo. Basicamente, a composição típica do biogás é de 60 a 80% de CH₄, 20 a 40% de CO₂ e quantidades menos significativas de sulfeto de hidrogênio, outros compostos de enxofre e amônia. Também são encontradas quantidades pequenas de hidrogênio, nitrogênio gasoso, hidrocarbonetos saturados ou halogenados e oxigênio. Normalmente, o gás é saturado de vapor d'água e pode conter partículas de poeira e compostos orgânicos voláteis aromáticos e halogenados (KHALID *et al.*, 2011).

A China e a Índia foram os primeiros países a produzir biogás e a utilizá-lo como fonte de energia. A matéria prima era oriunda de restos de comida e dejetos em geral, sendo o biogás produzido utilizado para iluminação e cocção. Na segunda metade da década de 1900, esses países começaram a aproveitar o processo de DA para geração de biogás com foco nos lodos de esgoto, para reduzir o seu volume. Com o aumento do preço da energia gerado pela crise do petróleo dos anos 70, surgiu a necessidade de aproveitar o biogás produzido (KARLSSON *et al.*, 2014).

Atualmente existe em Portugal cerca de uma centena de sistemas de produção de biogás, na sua maior parte proveniente do tratamento de efluentes agropecuários (aproximadamente 85%). Entre os países em desenvolvimento, a China lidera o

ranking de produção de biogás, com mais de 41 milhões de instalações domésticas de geração de biogás e 15,4 bilhões de m³ de biogás por ano (ZUZHANG, 2013).

No Brasil, a capacidade instalada da geração de biogás a partir de resíduos de animais é de 4,481 MW (mega watts), o que representa somente 0,0027% da matriz de energia elétrica brasileira e um número de 14 usinas. 7,9 MW é a capacidade instalada da geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais, o que representa 0,0047% da matriz de energia elétrica brasileira e um número de 3 usinas. Ainda, a capacidade instalada da geração de biogás a partir de resíduos sólidos urbanos é de 133,129 MW, o que representa 0,0789% da matriz de energia elétrica brasileira e um número de 20 usinas (ANEEL, 2018).

O biogás é um combustível excelente para um grande número de aplicações e em última instância pode também ser usado como matéria prima para a produção de produtos químicos. Há quatro maneiras básicas de utilização do biogás: produção de calor e vapor de água, geração de energia elétrica/cogeração, uso como combustível de veículos e produção de produtos químicos (APPELS *et al.*, 2008).

A purificação do biogás consiste na remoção de sulfeto de hidrogênio e CO₂, a partir da dissolução dos gases H₂S e CO₂, por meio da lavagem com água pressurizada. Para produção de calor o biogás é queimado em uma caldeira que está ligada a um tanque de armazenamento. Também é possível utilizar o biogás como fonte de energia para cocção e fins domésticos. Sobre a cogeração, geralmente, as plantas de biogás visam a produção de eletricidade e calor a partir de um motor tipo Otto ou similar. Ao operar um motor de combustão interna, cerca de 30% do biogás é convertido em eletricidade e os 70% restantes representam o calor (KARLSSON *et al.*, 2014).

O poder calorífico do biogás é determinado pelo seu teor de CH₄, pois somente o CH₄ é queimado. Ele é definido pela quantidade de calor liberada quando a queima completa é realizada, ou seja, quando ocorre o processo de oxidação total por unidade de massa. Em condições normais de temperatura e pressão, o CH₄ puro possui poder calorífico de cerca de 33.980 kJ/m³. 1 m³ de biogás com 65% de CH₄ tem uma equivalência energética a 0,6 m³ de gás natural, 0,882 L de propano, 0,789 L de butano, 0,628 L de gasolina, 0,575 L de óleo diesel, 0,455 kg de carvão betuminoso e 1,602 kg de lenha (AGUSTINI, 2014).

DIGESTATO

O digestato é conhecido por conter nutrientes, tais como azoto, fósforo e potássio, benéficos para o crescimento das plantas. No entanto, pode conter algumas características indesejáveis, tais como o odor, a viscosidade, a umidade e um teor de SV elevado, podendo limitar a sua aplicação em solos agrícolas caso não sofram qualquer tipo de tratamento. Além disso, também pode representar uma fonte de agentes patogênicos, caso a DA não seja realizada sob condições termofílicas (RIGBY; SMITH, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as etapas metodológicas desenvolvidas neste trabalho. São descritos os processos para obtenção dos resíduos e inóculos, o sistema operacional dos reatores anaeróbios, bem como os parâmetros para caracterização e monitoramento do processo de DA. As fases experimentais do estudo foram desenvolvidas no Laboratório de Biorreatores da UNIVATES (Universidade do Vale do Taquari), através de Convênio que se estabeleceu entre o PPGEC (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) da UNISINOS e o PPGAD (Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento) da UNIVATES. Nesse Laboratório também foram realizadas as análises de sólidos (totais, voláteis e fixos) e a determinação do volume e qualidade do biogás. As análises e exames físico-químicos de pH, AT, AGV, DQO, NTK, NH_3 , P_{total} e COT foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS.

3.1 RESÍDUOS: PÓ DE TABACO E DEJETO SUÍNO

O PTabaco utilizado foi coletado na FUPASC, Fundação que realiza o gerenciamento dos resíduos das indústrias do setor fumageiro do município de Santa Cruz do Sul/RS.

Para a amostragem do pó, utilizou-se a técnica de quarteamento, conforme determina a Norma Brasileira 10007/2004 (ABNT, 2004). Primeiramente foram coletadas oito amostras diferentes de pó de tabaco, geradas por sete indústrias fumageiras do município de Santa Cruz do Sul/RS. Homogeneizou-se as amostras de PTabaco, dividiu-se o montante em quatro partes aparentemente iguais e tomou-se duas partes opostas em diagonal, descartando as duas restantes. Na amostra resultante, repetiu-se a técnica do quarteamento, coletando novamente duas partes opostas em diagonal e descartando as demais. A pilha que restou após realização dos dois quarteamentos, foi coletada e acondicionada em saco plástico até a sua utilização.

O DS foi coletado em uma propriedade agrícola localizada no município de Arroio do Meio, estado do Rio Grande do Sul, com criação de suínos em fase de terminação. Os dejetos foram acondicionados em bombonas plásticas e mantidos à temperatura aproximada de 4°C, para uso posterior.

A coleta dos resíduos (PTabaco e DS) foi realizada uma única vez.

3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

A organização experimental ocorreu em quatro fases, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 2.

Em todas as fases, os experimentos de DA ocorreram em escala laboratorial e foram operados em batelada, utilizando reatores de vidro com capacidade de 1.000 mL, preenchidos com 500 mL de substrato (PTabaco e/ou DS), combinados com uma parcela de inóculo com o intuito de ampliar a densidade microbiana, além de incorporar diversos outros tipos de agentes tamponantes.

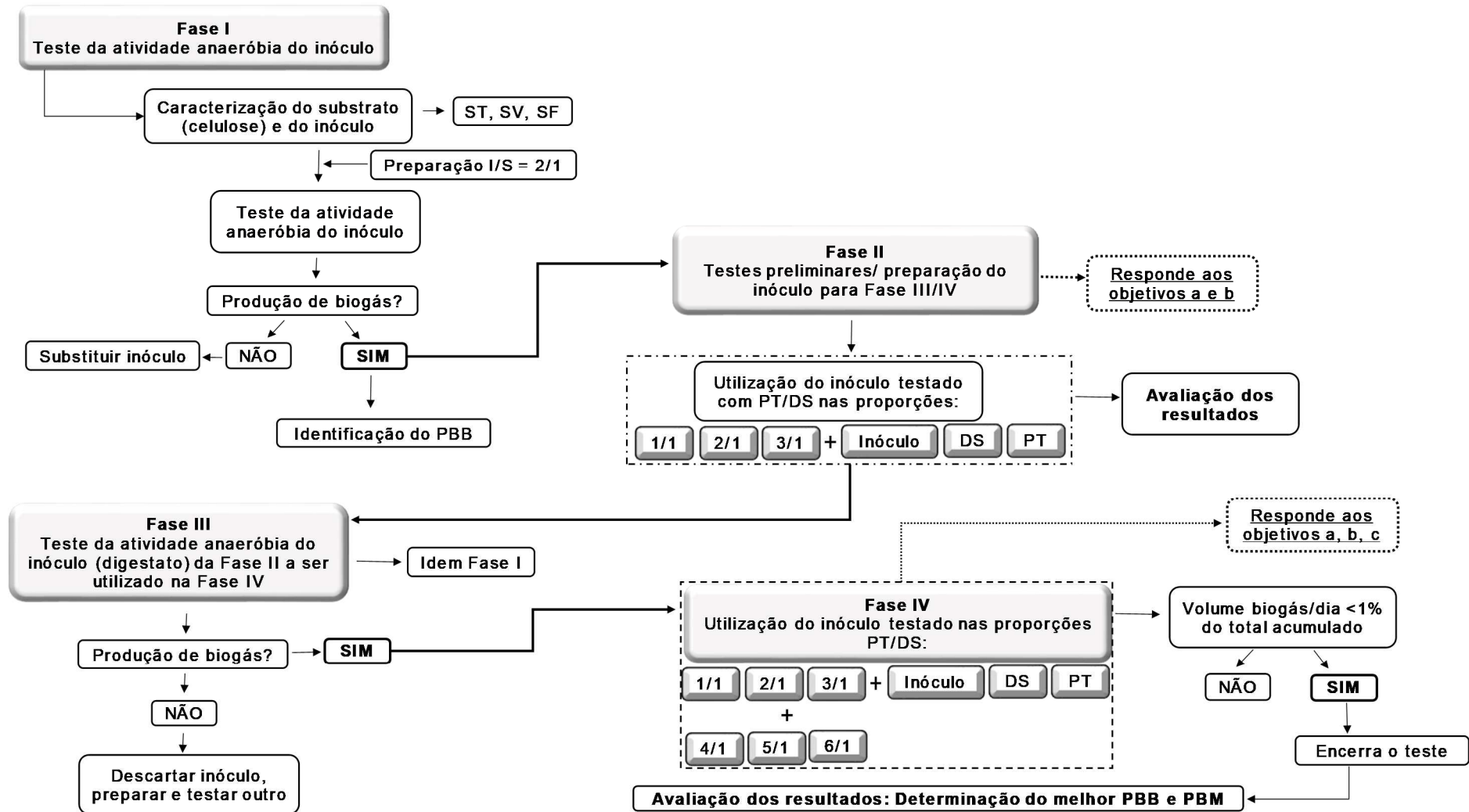
A introdução dos inóculos e dos substratos respeitou as premissas da norma alemã VDI 4630 (2006), sendo elas:

- Proporção gSV do inóculo/gSV do substrato = 2:1
- gSV do substrato/gSV do inóculo $\leq 0,5$
- Teor de ST da mistura $\leq 10\%$

Durante a realização dos experimentos, os reatores foram mantidos em temperatura mesofílica (35°C) em uma incubadora bacteriológica adaptada, conectada a um sistema automatizado de medição de biogás, que identifica os volumes diários de biogás gerados em cada reator (Figura 3). Este sistema, descrito por Konrad *et al.* (2016), baseia-se no deslocamento de um fluido dentro de um tubo em U, promovido pela entrada de um volume conhecido de gás em seu interior. Este movimento é identificado por um sensor óptico e registrado em uma memória, que baseada na equação dos gases ideais, calcula os volumes de biogás produzidos nos reatores e conduzidos até os tubos para esta aferição, considerando a pressão e temperatura do momento. A memória contendo os registros dos dados coletados e calculados pelo sistema é acessada via conexão USB (Porta Universal - *Universal Serial Bus*), exportando-se os dados para planilhas de cálculo.

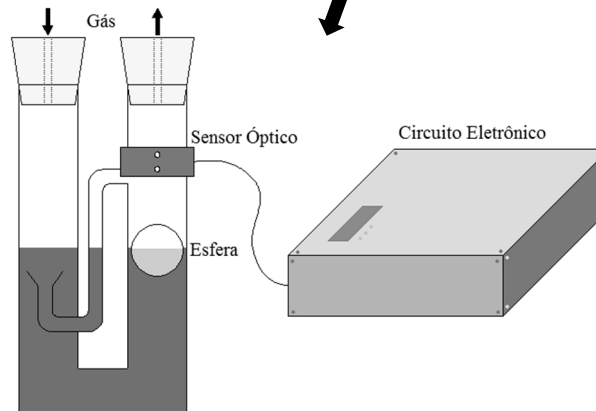
Como critério para a finalização dos experimentos adotou-se o indicado pela norma alemã VDI 4630 (2006), encerrando os experimentos quando o volume diário de biogás produzido nas triplicadas de reatores foi menor que 1% do total acumulado, por no mínimo três dias.

Figura 2 - Fluxograma do sistema experimental.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 3 - Sistema experimental.



Fonte: Registrada pela autora.

3.2.1 Configuração dos experimentos

Fase I – Teste da atividade anaeróbia do inóculo

Nesta Fase utilizou-se o lodo anaeróbio preparado no Laboratório de Biorreatores da UNIVATES. Esse lodo foi composto a partir da mistura de digestatos gerados através da DA de resíduos agroindustriais em estudos anteriores.

O lodo anaeróbio foi preparado em quantidade suficiente para compor as triplicatas executadas na Fase II, sendo considerado aPTabaco para utilização quando o volume diário de biogás foi inferior a 1% do volume total acumulado, com base em critério estabelecido pela normativa alemã VDI 4630 (2006). Ressalta-se que o teor de metano identificado no biogás produzido neste momento ultrapassava 60%, indicando a presença de microbiota específica responsável pela produção de metano na DA (arqueas metanogênicas), favorecendo a sua utilização como inóculo.

Ainda, para assegurar a atividade anaeróbia do inóculo utilizou-se a celulose microcristalina como material de referência na proporção I/S, em termos de SV, 2:1. Foram utilizadas 15,34g de SV de inóculo e 7,67g de SV de celulose.

Conforme determina a norma alemã VDI 4630 (2006), o valor de referência para a celulose encontra-se entre 740 a 750 NmL/gSV e a obtenção superior a 80% deste valor sinaliza o andamento satisfatório do teste em função da atividade do inóculo. Desta forma, se a produção de biogás resultar em um volume inferior a 80% do valor de referência da celulose, o inóculo deverá ser substituído.

Fase II – Testes preliminares/preparação do inóculo para as Fases III e IV

Esta Fase teve o objetivo de preparar o lodo anaeróbio como inóculo para DA do PTabaco e do DS nas Fases III e IV e identificar a formulação que apresenta o melhor PBB e PBM.

Primeiramente realizou-se a determinação da concentração de sólidos (totais, voláteis e fixos) do lodo anaeróbio e dos resíduos (PTabaco e DS). Com base na massa de SV dos resíduos, utilizou-se diferentes proporções de mistura entre PTabaco:DS (1:1, 2:1, 3:1). Paralelamente fez-se a digestão do PTabaco e do DS, utilizados como mono substratos e controles comparativos.

Após a preparação dos substratos realizou-se novamente a análise de sólidos (totais, voláteis e fixos) desses para compor as triplicatas na proporção I/S 2:1, em termos de SV e; teor de ST da mistura $\leq 10\%$.

Nessa Fase também foi preparada uma triplicata que fez uso somente do inóculo com o objetivo de atuar como branco para o experimento, não sendo esperada a produção de biogás em volumes significativos, pois trata-se de um material previamente decomposto, sem carga orgânica suficiente para os microrganismos degradarem.

A Tabela 4 apresenta informações sobre a preparação das triplicatas na Fase II.

Fase III – Teste da atividade anaeróbia do inóculo (digestato) da Fase II a ser utilizado na Fase IV

Nessa Fase repetiu-se os mesmos procedimentos da Fase I.

O teor de metano identificado no biogás produzido pelo inóculo (digestato) foi de 55%.

Foram utilizadas 10,69g de SV de inóculo e 5,35g de SV de celulose.

Fase IV – Utilização do inóculo (digestato) testado em diferentes configurações

Esta Fase teve o objetivo de identificar a formulação que apresentou o melhor PBB e PBM, a partir da utilização de um inóculo já aclimatado a biota do substrato utilizado.

Adotou-se para tanto, os mesmos procedimentos que na Fase II, no entanto, com base na massa de SV dos resíduos, utilizou-se além das proporções de substrato utilizadas na Fase II, as codigestões de PTabaco:DS de 4:1, 5:1 e 6:1.

A Tabela 5 apresenta informações sobre a preparação das triplicatas na Fase IV.

Tabela 4 – Preparação das triplicatas da Fase II.

Triplicatas (Fase II)	Massa de inóculo (g)	Massa dos substratos (g)			Massa total de ST (g)	Teor de ST da biomassa/mistura (%)	gSV do inóculo/gSV do substrato	Massa de SV - Inóculo (g)	Massa de SV - Substratos (g)	Massa total de SV (g)	% de SV dos substratos
		Total	PT	DS							
INÓCULO (branco)	500,00	0,00	0,00	0,00	30,65	6,13		15,59	0,00	15,59	0,00
PT	485,20	14,80	14,80	0,00	43,66	8,73		15,13	7,56	22,69	33,32
DS	171,48	328,52	0,00	328,52	15,47	3,09		5,35	2,67	8,02	33,29
PT/DS = 1/1	290,70	209,30	3,27	206,03	24,99	5,00	2/1	9,06	4,53	13,59	33,33
PT/DS = 2/1	339,91	160,09	4,92	155,17	41,98	8,40		10,60	5,30	15,90	33,33
PT/DS = 3/1	359,23	140,77	6,39	134,38	30,35	6,07		11,20	5,60	16,80	33,33

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5 - Preparação das triplicatas da Fase IV.

Triplicatas (Fase IV)	Massa de inóculo (g)	Massa dos substratos (g)			Massa total de ST (g)	Teor de ST da biomassa/mistura (%)	gSV do inóculo/gSV do substrato	Massa de SV - Inóculo (g)	Massa de SV - Substratos (g)	Massa total de SV (g)	% de SV dos substratos
		Total	PT	DS							
INÓCULO (branco)	500,00	0,00	0,00	0,00	20,11	4,02		10,81	0,00	10,81	0,00
PT	489,64	10,36	10,36	0,00	35,60	7,12		10,59	5,30	15,89	33,35
DS	214,68	285,32	0,00	285,32	15,34	3,07		4,64	2,32	6,96	33,33
PT/DS = 1/1	275,99	224,01	3,49	220,52	19,62	3,92		5,97	2,98	8,95	33,30
PT/DS = 2/1	337,16	162,84	5,00	157,83	24,86	4,97	2/1	7,29	3,65	10,94	33,36
PT/DS = 3/1	368,62	131,38	5,96	125,42	22,46	4,49		7,97	3,99	11,96	33,36
PT/DS = 4/1	392,03	107,97	6,44	101,53	27,99	5,60		8,48	4,24	12,72	33,33
PT/DS = 5/1	407,75	92,25	6,77	85,47	28,57	5,71		8,82	4,41	13,23	33,33
PT/DS = 6/1	417,20	82,80	7,19	75,61	29,91	5,98		9,02	4,51	13,53	33,33

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 MONITORAMENTO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

Teor de metano (CH₄)

O teor de CH₄ presente no biogás foi avaliado através de um sensor específico (*Advanced Gasmitter*), produzido pela Pronova *Analysentechnik GmbH & Co* e calibrado com gás padrão composto por 60,01% de CH₄. Este analisador, composto por sensor infravermelho, detecta o metano na mistura gasosa e apresenta os dados em percentual (Figura 4). Estes dados, quando combinados com os valores volumétricos de biogás fornecidos pelo sistema automatizado, permitem o cálculo e a identificação dos volumes de metano produzidos.

Figura 4 - Medição do teor metano no biogás.



Fonte: Registrada pela autora.

Na Fase IV, foram efetuadas análises de cromatografia gasosa, utilizando cromatógrafo gasoso disponível no Laboratório de Biorreatores do Tecnovates, do modelo Clarus 580 GC, da marca PerkinElmer, equipado com Detector Fotométrico de Chama (FPD) para identificação de H₂S e com Detector por Condutividade Térmica (TCD) para leitura de CH₄, CO₂, H₂, O₂ (oxigênio) e N₂, conforme descritivo apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Informações sobre a análise de cromatografia gasosa.

Cromatógrafo Gasoso - Clarus 580 GC	
Tipo de coluna	Empacotada (<i>Hayesep</i> e Peneira Molecular)
Gás de arraste e referência do TCD	Argônio
Gás de combustão do FPD	Hidrogênio
Temperatura do forno	60°C
Tipo e temperatura dos detectores	TCD (250°C) e FPD (325°C)
<i>Software</i>	<i>TotalChrom & Int LINK</i>

Fonte: Laboratório de Biorreatores Tecnovates (2019)

A análise de caracterização do biogás foi efetuada quando as triplicatas atingiram estabilidade no percentual de metano identificado a partir de sensor específico (Advanced Gasmitter - Pronova). A análise cromatográfica foi realizada para identificação dos demais constituintes presentes no biogás além do metano. A partir da coleta de uma alíquota de 20 mL de biogás em cada reator das triplicatas em análise, efetuou-se a verificação dos constituintes do biogás gerado, tendo o resultado final considerado a média obtida nas análises.

Potencial Bioquímico de Biogás e Metano (PBB e PBM)

O PBB e o PBM de um substrato referem-se à quantidade máxima de gás que pode ser obtida, em determinadas condições, sendo expressos como volume de biogás ou metano por unidade de massa de matéria orgânica (SV) (STEINMETZ *et al.*, 2016).

Para a determinação do PBB e do PBM dos substratos, os volumes acumulados em cada triplicata de biogás e metano foram divididos pela quantidade de material orgânico adicionado aos reatores, expresso pelos SV. No entanto, no reator, haverá também resíduos orgânicos referentes ao inóculo adicionado que produzirá certa quantidade de biogás no processo anaeróbio e, portanto, deve ser subtraído do volume total acumulado para obter a verdadeira produção a partir do substrato (BIOPROCESS CONTROL, 2016). Assim, o PBB e o PBM podem ser expressos de acordo com a Equação 1.

Equação 1 - Potencial bioquímico de biogás e metano

$$PBB \text{ ou } PBM = \frac{V_s - V_b \times \frac{mSV_{is}}{mSV_{ib}}}{mSV_s}$$

Fonte: Konrad *et al.*, 2018.

Em que:

V_s: Volume acumulado (biogás ou metano) do substrato com inóculo (amostra)

V_b: Volume acumulado (biogás ou metano) do branco (somente inóculo)

mSV_{is}: massa de sólidos voláteis correspondentes ao inóculo na amostra

mSV_{ib}: massa de sólidos voláteis correspondentes ao inóculo no branco

mSV_s: massa de sólidos voláteis correspondentes ao substrato na amostra

Análises físico químicas

As análises físico-químicas realizadas buscaram caracterizar os resíduos utilizados e as misturas de substratos inoculadas de acordo com os principais parâmetros sugeridos para o monitoramento de processos de DA, dentre eles: pH, alcalinidade total, AGV, ST, SV e SF, DQO, COT, P_{Tabaco}_{total}, NTK e NH₄⁺. Estas análises foram realizadas em triplicata, conforme Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros físico químicos utilizados na caracterização dos resíduos e substratos inoculados do sistema experimental.

PARÂMETROS	MÉTODO DE ANÁLISE	REFERÊNCIA
ST (%), SV e SF (%ST)	Gravimétrico	APHA (2012) 2540-B
NTK (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	APHA (2012) 4500-NH ₃ C
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	APHA (2012) 4500-NH ₃ C
P _{total} (% ST)	Calorimétrico	MAPA. IN SDA n° 28 de 07.07.2007. MAPA. IN SDA n° 03 de 26.01.2015.
COT (mg.L ⁻¹)	Analítico, Multi N/C 2100S (analytikjena)	APHA (2012) 5310-B
pH	Potenciométrico	APHA (2012) 4500+H-
AT (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	DILALLO E ALBERTSON (1961)
AGV (mg Hác/L)	Titulométrico	DILALLO E ALBERTSON (1961)
DQO (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	APHA (2012) 5220 C

Fonte: Elaborado pela autora.

O PTabaco ainda foi caracterizado quanto ao seu teor (%) de nicotina. Essa análise foi realizada pela Central Analítica da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), através da metodologia PTabacoFE32.

3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os resultados serão apresentados como média (desvio padrão) em todas as amostras. As análises estatísticas foram realizadas através do *software Microsoft Excel*.

Utilizou-se o teste de hipóteses T-student bilateral, com um nível de confiança igual a 95% para verificar se houve diferença significativa entre os volumes diários de biogás gerados entre as triplicatas das Fases II e IV.

Além disso, empregou-se o coeficiente de correlação de Pearson que expressa a medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas, associando entre si as distintas variáveis analisadas neste trabalho

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1 Caracterização dos resíduos (PTabaco e DS) e dos inóculos

A Tabela 6 apresenta os resultados da caracterização físico química dos resíduos e dos inóculos utilizados nas fases II e IV.

Tabela 6 - Caracterização físico química dos resíduos (PTabaco e DS) e dos inóculos utilizados nos processos de digestão anaeróbia.

PARÂMETROS	FASE II			FASE IV		
	Inóculo	PTabaco	DS	Inóculo	PTabaco	DS
pH	7,30	6,44	7,26	7,50	6,20	6,97
ST (%)	6,13 ± 0,07	91,04 ± 0,10	1,35 ± 0,13	4,02 ± 0,04	91,04 ± 0,10	1,35 ± 0,13
SV (%ST)	50,86 ± 0,37	56,14 ± 0,35	60,38 ± 2,91	53,77 ± 0,52	56,14 ± 0,35	60,38 ± 2,91
AT (mg.L ⁻¹)	18.370 ± 311,13	33.495 ± 700,04	8.002,50 ± 272,24	14.561,75 ± 77,71	34.182 ± 410,01	8.297,45 ± 77,71
AGV (mg.L ⁻¹)	3.129,12 ± 584,47	45.165,60 ± 417,48	2.538,72 ± 83,50	2.624,40 ± 82,48	46.001,50 ± 307,42	1.749,60 ± 329,91
NTK (mg.L ⁻¹)	3.840 ± 12	22.760 ± 1.158,75	3.129 ± 45,90	3.732,67 ± 70,24	21.620,50 ± 714,55	3.056 ± 31,10
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	3.023,20 ± 154,37	7.645,10 ± 152,28	1.978,05 ± 137,59	1.532,40 ± 5,94	7.015,35 ± 262,30	1.793,80 ± 0,00
COT (mg.L ⁻¹)	15.400 ± 0,00	312.085,12 ± 10.042	23.850 ± 70,71	19.283,33 ± 246,64	312.085,12 ± 10.042	21.400 ± 435,89
DQO (mg.L ⁻¹)	826,87 ± 328,89	-	94.824,28 ± 719,70	1.640,83 ± 18,27	-	89.567,43 ± 719,70
P _{total} (%ST)	2,13 ± 0,02	0,68 ± 0,01	2,55 ± 0,01	2,06 ± 0,01	0,68 ± 0,01	2,66 ± 0,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Dejetos suínos (DS)

O percentual determinado para ST da amostra de DS utilizada foi de 1,35%, o que representa uma elevada diluição. Os SV, expressos em percentual de ST, substratos para as archeas metanogênicas e responsáveis diretos pela produção de biogás, resultaram em 60,38%.

O DS utilizado nas Fases II e IV, apresentou uma relação C/N baixa em carbono devido ao DS ser um resíduo rico em nitrogênio. Considerando que o processo de DA é estável na faixa de C/N de 20-30:1 no início do tratamento, será importante, para a produção microbiana e maior geração de biogás a mistura do DS com resíduos ricos em carbono, como por exemplo o PTabaco, aproximando desta forma a relação C/N das condições ideais para DA.

Souza *et al.* (2009), coletou amostras de DS em fase de terminação em 12 granjas e observou que houve muita variabilidade nas características das amostras entre as granjas. A relação C/N variou entre 1,02 (10.085,09 mg.L⁻¹ de COT e 9.898 mg.L⁻¹ de NTK) e 11 (36.649,06 mg.L⁻¹ de COT e 3.322,90 mg.L⁻¹ de NTK), obtendo um valor médio igual a 5,09 ao considerar as 12 amostras. Esta baixa relação é característica dos DS e varia de acordo com o manejo dos animais, alimentação e limpeza das instalações.

Na amostra de DS analisada, verificou-se que o N-NH₄⁺ representou 63,22% (Fase II, com 1.978,0 mg.L⁻¹) e 58,70% (Fase IV, com 1.793,8 mg.L⁻¹) do NTK. Valores inferiores ao estabelecido por Yenigün e Demirel (2013) como responsáveis pela inibição dos processos de DA, de 3.000 mg.L⁻¹.

Com relação a DQO, o DS apresentou valores elevados em comparação a literatura. Soler (2012) e Souza *et al.* (2009) obtiveram valores de 11.530,20 mg.L⁻¹ a 86.959,40 mg.L⁻¹. Neste trabalho a DQO do DS na Fase II foi de 94.824,28 mg.L⁻¹ e na Fase IV foi de 89.567,43 mg.L⁻¹. Esses resultados indicam que o DS é fonte rica em matéria orgânica para o processo de DA.

O pH do DS manteve-se em 7,26 na Fase II e 7,97 na Fase IV, ambos valores dentro da faixa recomendada para a maioria dos microrganismos metanogênicos. A maior parte dos testes foram realizados com valores de pH entre 7,0 e 7,8 (RAPOSO *et al.*, 2012). O valor do pH é fator importante porque influencia na proporção de formas ionizadas e não ionizadas mudando as taxas de transporte intra e extracelular.

O sulfato de hidrogênio, os ácidos graxos e a NH_3 em excesso são tóxicos em suas formas não ionizadas (WARD *et al.*, 2008).

Dentre todas as amostras, a menor alcalinidade total foi a do DS, com 8.002,50 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ na Fase II e 8.297,45 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ na Fase IV. O DS possui então, comparado as outras amostras, menor resistência ao abaixamento do pH quando ocorre a adição de ácidos. Todavia, as concentrações obtidas são consideradas elevadas, dentro da faixa recomendada para a alcalinidade a qual deve ser de 1.000 a 5.000 mg de $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (METCALF & EDDY, 2004). Os valores elevados de alcalinidade podem estar relacionados com a concentração de nitrogênio (proteínas e aminoácidos) que pode aumentar a alcalinidade, pois a amônia livre (NH_3) reage com o dióxido de carbono dissolvido formando bicarbonato de amônia.

Lansing *et al.* (2010), consideraram benéfica a alcalinidade dos dejetos oriundos da produção animal utilizados com a finalidade de proporcionar estabilidade aos processos de biodigestão anaeróbia, implicando em resistência à acidificação.

Regueiro *et al.* (2012), ao caracterizarem o DS encontraram uma concentração para AT de 7.700 $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Restrepo (2016), também caracterizou o DS e determinou uma concentração para AT igual a 4.441,56 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

Pó de tabaco (PTabaco)

O PTabaco apresentou pH médio de 6,44 na Fase II e 6,20 na Fase IV. Resultados semelhantes aos obtidos pela FUPASC (2018) de 6,61 e, por Kretschmer (2017) que determinou pH de 6,32 para o PTabaco usado em processo de DA.

Buscou-se também caracterizar o PTabaco quanto ao seu teor de nicotina, visto que essa substância poderia ter relação com algum possível efeito inibidor da atividade dos microrganismos no processo de digestão anaeróbia.

A análise realizada para caracterização do PTabaco quanto ao teor de nicotina, na Central Analítica da Universidade de Santa Cruz do Sul, indica haver uma concentração em torno de 0,70g.100g⁻¹ correspondendo a 0,7%. Valor superior ao encontrado por Primo (2009), ao analisar o teor de nicotina dos talos de fumo de 0,001%

O PTabaco, apresentou razão média de C/N igual a 13,71. Essa razão resulta da divisão entre a concentração de COT de 312.085,12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e NTK de 22.760 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. A FUPASC em 2018, ao analisar amostras de PTabaco, obteve 304.984 mg.L⁻¹ para COT e 17.934,88 mg.L⁻¹ para NTK.

O percentual determinado para ST da amostra de PTabaco foi de 91,04%, desse percentual, 56,14% correspondem aos SV. Kretschmer (2017), realizou a caracterização do PTabaco e obteve valores de 91,39% de ST e 50% de SV (%ST).

Inóculos

Os percentuais determinados para ST das amostras de inóculos foram de 6,13% (Fase II) e 4,02% (Fase IV) e; para SV (%ST) os percentuais foram de 50,86% (Fase II) e 53,77% (Fase IV).

Observa-se que no inóculo utilizado na Fase II, a concentração do N-NH₄⁺ equivale a, aproximadamente, duas vezes a concentração do mesmo componente no inóculo da Fase IV. As elevadas concentrações de NTK e N-NH₄⁺ no inóculo podem ser resultantes da presença de substrato ainda não degradado, e das condições físico-químicas na qual o substrato foi mantido.

Pavi *et al.* (2017), observaram valores de N-NH₄⁺ da ordem de 3.096,2 mg.L⁻¹ em seu inóculo, e não apresentou quaisquer sinais de falha durante as bateladas operadas.

4.1.2 Caracterização das amostras utilizadas nos processos de DA (Fases II e IV)

As tabelas 7 e 8 apresentam os resultados da caracterização físico química das amostras utilizadas nos processos de DA nas Fases II e IV.

Tabela 7 - Caracterização físico química das amostras da Fase II.

PARÂMETROS	FASE II				
	IN + PTabaco	IN + DS	IN + PTabaco:DS (1:1)	IN + PTabaco:DS (2:1)	IN + PTabaco:DS (3:1)
pH	7,31	7,47	7,46	7,41	7,42
ST (%)	8,73 ± 0,10	3,09 ± 0,08	5,00 ± 0,07	8,40 ± 0,05	6,07 ± 0,10
SV (%ST)	53,43 ± 0,67	55,23 ± 0,83	53,39 ± 0,50	64,39 ± 0,68	51,33 ± 1,61
AT (mg.L ⁻¹)	17.105,00 ± 233,35	11.660 ± 622,25	16.775 ± 77,78	17.160 ± 311,13	17.270 ± 155,56
AGV (mg.L ⁻¹)	4.132,80 ± 166,99	2.184,48 ± 83,50	3.070,08 ± 166,99	3.188,16 ± 333,98	3.837,60 ± 250,49
NTK (mg.L ⁻¹)	6.553,33 ± 64,26	5.875,33 ± 59,53	5.548,33 ± 65,58	5.912,67 ± 81,21	6.650 ± 35,36
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	3.074,15 ± 97,21	3.215,16 ± 107,15	2.430,31 ± 101,14	2.598,16 ± 81,88	2.741,08 ± 77,83
COT (mg.L ⁻¹)	39.100 ± 141,42	19.066,67 ± 57,74	25.000 ± 100	28.350 ± 353,55	28.750 ± 70,71
DQO (mg.L ⁻¹)	11.330,05 ± 696,66	21.182,27 ± 696,66	34.586,47 ± 708,88	32.000 ± 315,12	32.581,45 ± 708,88
Ptotal (%ST)	2,13 ± 0,02	1,91 ± 0,01	2,01 ± 0,01	2,06 ± 0,00	2,07 ± 0,01

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 - Caracterização físico química das amostras da Fase IV.

PARÂMETROS	FASE IV							
	IN + PTabaco	IN + DS	IN + PTabaco:DS (1:1)	IN + PTabaco:DS (2:1)	IN + PTabaco:DS (3:1)	IN + PTabaco:DS (4:1)	IN + PTabaco:DS (5:1)	IN + PTabaco:DS (6:1)
pH	7,11	7,27	7,65	7,5	7,42	7,21	7,14	7,29
ST (%)	7,12 ± 0,09	3,07 ± 0,06	3,92 ± 0,14	4,97 ± 0,20	4,49 ± 0,80	5,60 ± 0,20	5,71 ± 0,03	5,98 ± 0,13
SV (%ST)	53,03 ± 0,71	52,76 ± ,57	53,26 ± 3,40	53,26 ± 3,86	37,93 ± 7,45	51,79 ± 1,13	52,89 ± 0,51	52,84 ± 1,15
AT (mg.L ⁻¹)	17.529,05 ± 77,71	11.264,75 ± 233,13	12.638,50 ± 0,00	14.122,15 ± 77,71	13.325,38 ± 38,86	13.336,37 ± 7,77	14.352,94 ± 93,25	15.166,20 ± 155,42
AGV (mg.L ⁻¹)	5.540,40 ± 907,25	2.682,72 ± 824,77	1.866,24 ± 164,95	2.799,36 ± 659,82	1.224,72 ± 412,38	2.857,68 ± 82,48	2.799,36 ± 164,95	2.857,68 ± 82,48
NTK (mg.L ⁻¹)	5.876,04 ± 8,68	3.441,97 ± 45,02	3.616 ± 12,12	4.013,63 ± 6,60	4.685 ± 56,35	4.765 ± 17,32	4.951,67 ± 27,54	5.260 ± 17,32
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	1.897,50 ± 8,91	1.830,76 ± 7,13	1.852,60 ± 0,00	1.911,40 ± 11,88	2.007,20 ± 17,82	2.153,40 ± 11,88	2.335,40 ± 35,64	2.390,40 ± 5,94
COT (mg.L ⁻¹)	41.116,67 ± 763,76	20.140 ± 52,92	29.103,33 ± 15,28	32.616,67 ± 76,38	33.833,33 ± 104,08	38.283,33 ± 275,38	39.870 ± 75,50	43.203,33 ± 181,75
DQO (mg.L ⁻¹)	34.581,28 ± 76,38	38.128,08 ± 417,99	52.731,83 ± 567,10	47.500,00 ± 707,11	51.328,32 ± 283,55	51.629,07 ± 708,88	53.229,97 ± 730,86	53.850,13 ± 146,17
Ptotal (%ST)	2,13 ± 0,01	2,01 ± 0,00	2,00 ± 0,01	2,05 ± 0,02	2,07 ± 0,01	2,07 ± 0,02	2,06 ± 0,00	2,09 ± 0,01

Fonte: Elaborada pela autora.

A Fase II resultou num pH médio de 7,41 e a Fase IV de 7,32. O pH de todas as amostras manteve-se dentro da faixa recomendada até o final dos experimentos, resultando em valores médios de 7,70 na Fase II e 7,94 na Fase IV, não sendo, portanto, necessária a realização de ajustes/correção no pH (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados da análise de pH nas amostras das Fases II e IV.

Triplicatas	pH					
	Fase II			Fase IV		
	Substrato	Amostra (entrada)	Amostra (saída)	Substrato	Amostra (entrada)	Amostra (saída)
Inóculo (IN)	7,30	7,30	7,91	7,50	7,50	8,05
IN + PTabaco	6,44	7,31	7,87	6,20	7,11	7,99
IN + DS	7,26	7,47	7,73	6,97	7,27	8,02
IN + PTabaco:DS (1:1)	7,11	7,46	7,81	7,09	7,65	7,96
IN + PTabaco:DS (2:1)	7,07	7,41	7,51	7,07	7,50	7,93
IN + PTabaco:DS (3:1)	7,02	7,42	7,58	7,11	7,42	7,94
IN + PTabaco:DS (4:1)	****	****	****	7,10	7,21	7,91
IN + PTabaco:DS (5:1)	****	****	****	7,06	7,14	7,9
IN + PTabaco:DS (6:1)	****	****	****	7,04	7,29	7,9

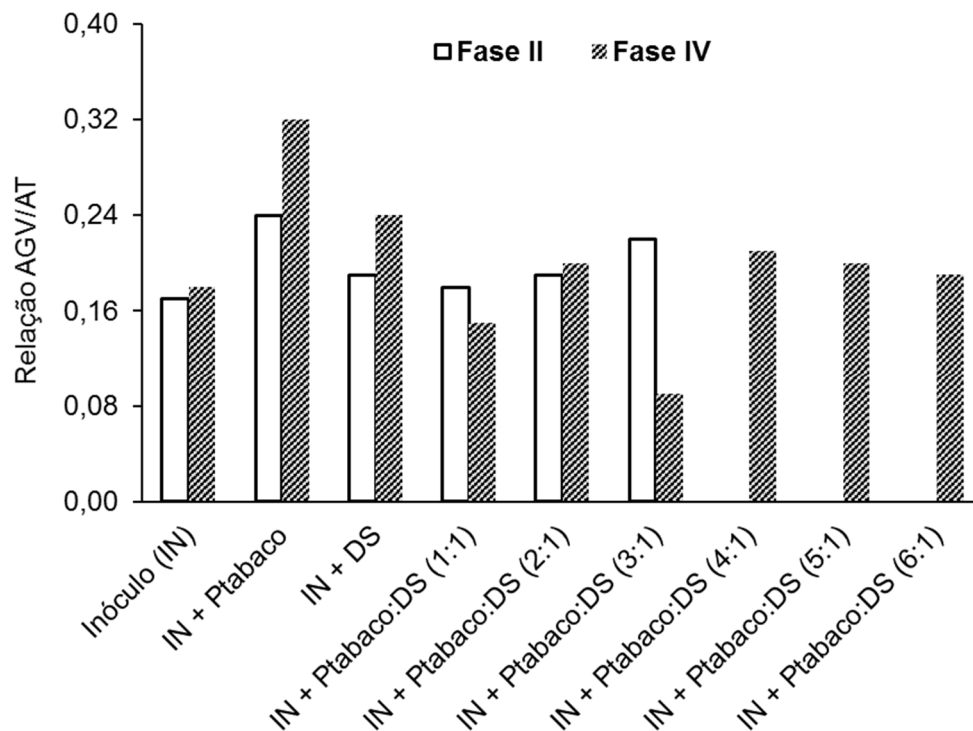
Fonte: Elaborada pela autora.

Entende-se a partir disso que houve um equilíbrio entre a geração dos AGV, provocada pela degradação de carboidratos, proteínas e lipídios e a assimilação desses pelos microrganismos para posterior conversão em metano, uma vez que o pH permaneceu na faixa neutra. O decréscimo do valor do pH é um indicativo de que os AGV estão sendo gerados numa taxa maior do que estão sendo consumidos, acumulando-se no meio, provocando a acidificação do reator. Nestas condições, a atividade dos microrganismos metanogênicos é inibida.

De forma geral os resultados encontrados para AT são elevados indicando uma boa capacidade para neutralizar a formação dos AGV-

Todas as amostras, apresentaram relações de AGV/AT abaixo do intervalo recomendado pela literatura para manutenção da estabilidade do processo de DA, o qual é de 0,3 a 0,4 (SCANO *et al.*, 2014). Os resultados observados neste trabalho são apresentados na Figura 5 e resultaram em uma média de 0,20 nas Fases II e IV.

Figura 5 - Relações de AGV/AT das Fase II e IV.



Fonte: Elaborada pela autora.

Outro fator a considerar é o teor de água presente na amostra a ser digerida. Estudos indicam que o material a ser fermentado deve possuir em torno de 90 a 95% de umidade, pois valores muito acima ou muito abaixo destes limites podem prejudicar a produção de biogás (NETO *et al.*, 2010). Inversamente proporcional ao teor de umidade está a concentração de ST, sendo considerada ideal na faixa de 8% a 10%. De acordo com a Norma Técnica da Associação Alemã de Engenheiros VDI 4630, (2006), não são recomendadas concentrações maiores que 10%, em função da diminuição da eficiência do biodigestor e do aumento da probabilidade da criação de camadas sólidas superficiais dentro do reator (HASAN, 2016).

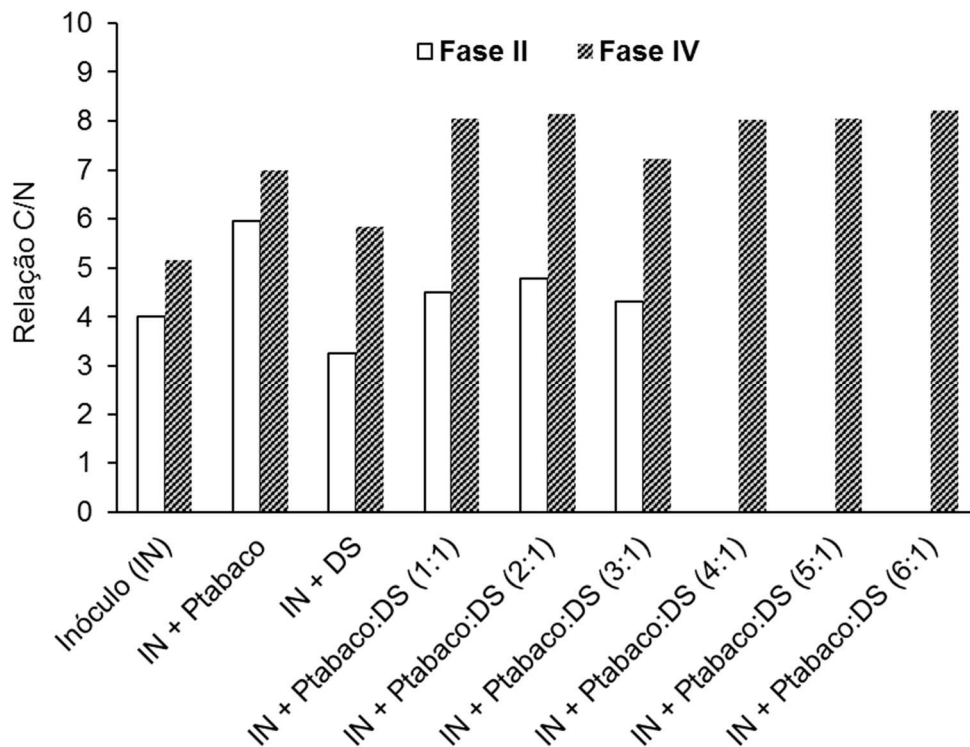
O teor de ST das amostras utilizadas nos processos de DA, com exceção das amostras utilizadas como referência – inóculos (brancos), foi em média de 6,26% na Fase II e 5,11% na Fase IV. O que resulta num teor de umidade dentro da faixa recomendada para atividade microbiana e solubilização dos principais nutrientes (PICANÇO, 2004).

A massa percentual de SV foi de 33,3% em todas as triplicatas, com exceção dos brancos, correspondendo a uma relação de 2:1 entre gSV do inóculo e gSV do substrato, conforme também estabelece a norma alemã VDI 4630 (2006).

Observa-se que todas as relações C/N iniciais estiveram muito abaixo da relação recomendada pela literatura, que é de 20-30:1 no início do tratamento. Isso está relacionado à composição das amostras utilizadas nas triplicatas que possuem níveis de nitrogênio elevados (média de 6.108,33 mg.L⁻¹ na Fase II e 4.576,16 mg.L⁻¹ na Fase IV). Nota-se que as concentrações de COT (média de 28.053,33 mg.L⁻¹ na Fase II e 34.770,83 mg.L⁻¹ na Fase IV) se apresentaram mais elevados nas amostras com menor participação de DS. Mesmo assim a relação C/N entre as amostras, variou entre 3,25 e 4,79 na Fase II e 5,17 e 8,21 na Fase IV (Figura 6).

O aumento da relação C/N nas amostras está relacionado ao acréscimo do PTabaco nos substratos. O PTabaco apresentou concentração média de NTK igual a 22.190,25 mg.L⁻¹, melhorando a relação C/N devido a elevada concentração de COT de 312.085,12 mg.L⁻¹.

Figura 6 - Relações entre C/N nos processos de DA das fases II e IV.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fase II a maior concentração do N-NH_4^+ observada foi de $3.215,16 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondente a triplicata IN+DS. Esse resultado deve-se a combinação da elevada concentração do N-NH_4^+ do inóculo ($3.023,20 \text{ mg.L}^{-1}$) e do N-NH_4^+ do DS ($1.978,05 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$).

No entanto, nas demais triplicatas das Fases II e IV, observou-se que o aumento no teor de PTabaco foi proporcional ao aumento da concentração do N-NH_4^+ , uma vez que nas amostras com maior percentual de PTabaco a concentração do N-NH_4^+ também foi maior.

Na Fase IV, a maior concentração do N-NH_4^+ ocorreu na triplicata IN+PTabaco:DS=6:1 ($2.390,40 \text{ mg.L}^{-1}$).

Uma situação instável, como o aumento na concentração de AGV, diminuição do pH e diminuição das taxas de produção de metano no estado estacionário, pode acontecer como resultado do aumento dos níveis de nitrogênio amoniacal entre $1.500-7.000 \text{ mg.L}^{-1}$ (HEJNFELT; ANGELIDAKI, 2009). A inibição da DA pela amônia pode ocorrer em função de diferentes fatores como elevada concentração, diferenças na natureza dos substratos, inóculos, condições ambientais em que a DA ocorre (temperatura, pH) e período de aclimação do inóculo (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Pesquisas sobre a aclimação de Archaea a elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal revelaram que níveis de até 5.000 mg.L^{-1} poderiam ser tolerados em lodo de esgoto digerido e 3.075 mg.L^{-1} em DS (VELSEN, 1979). Esses resultados foram confirmados por Braun; Huber; Meyrath (1981).

4.2 ENSAIOS DE BIOGÁS

Fases I e III – Testes da atividade anaeróbia dos inóculos

Na Fase I, o experimento foi validado a partir do 12º dia, quando a celulose microcristalina, alcançou um PBB igual a $605,01 \text{ NmLBiogás/gSV}$, que equivale a 80,67% da produção esperada.

Na Fase III, a validação ocorreu no 11º dia com um PBB igual a $626 \text{ NmLBiogás/gSV}$, que equivale a 83,47% da produção esperada.

O alcance desses percentuais, segundo a VDI (2006), garante que os inóculos utilizados nas Fases II e IV possuem atividade biológica satisfatória e são adequados para realização dos testes.

Fase II e IV - Utilização dos inóculos testados em diferentes configurações

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de biogás nas Fases II e IV estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. As tabelas apresentam os resultados dos ensaios considerando o volume produzido pelos substratos com o inóculo.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de biogás da Fase II.

TRIPLICATAS (Fase II)	Metano (mL)	Outros gases (mL)	Biogás (mL) Média (DP)	CH₄ (%)	Outros Gases (%)	TRH (d)
Inóculo (IN)	3,28	172,76	176,04 ± 54,44	2,40	97,60	20
IN + PTabaco	1.270,19	1.470,33	2.740,52 ± 230,80	46,35	53,65	20
IN + DS	576,61	732,10	1.308,71 ± 58,98	44,06	55,94	24
IN + PTabaco:DS (1:1)	673,48	791,39	1.464,88 ± 11,06	45,98	54,02	20
IN + PTabaco:DS (2:1)	659,91	871,16	1.531,07 ± 75,46	43,10	56,90	20
IN + PTabaco:DS (3:1)	849,09	865,59	1.714,68 ± 52,29	49,52	50,48	17

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de biogás da Fase IV.

TRIPLICATAS (Fase IV)	Metano (mL)	Outros gases (mL)	Biogás (mL) Média (DP)	CH₄ (%)	Outros Gases (%)	TRH (d)
Inóculo (IN)	36,15	289,03	325,18 ± 72,75	11,12	88,88	29
IN + PTabaco	1.278,77	1.889,36	3.168,12 ± 100,42	40,36	59,64	27
IN + DS	550,48	1.722,42	2.272,90 ± 94,11	24,22	75,78	29
IN + PTabaco:DS (1:1)	908,96	1.437,90	2.346,86 ± 41,74	38,73	61,27	28
IN + PTabaco:DS (2:1)	832,44	1.425,67	2.258,11 ± 19,32	36,86	63,14	22
IN + PTabaco:DS (3:1)	493,28	1.224,28	1.717,55 ± 69,72	28,72	71,28	19
IN + PTabaco:DS (4:1)	1.301,64	1.609,18	2.910,82 ± 25,34	44,72	55,28	23
IN + PTabaco:DS (5:1)	1.615,12	1.913,43	3.528,55 ± 37,83	45,77	54,23	23
IN + PTabaco:DS (6:1)	1.872,47	2.147,40	4.019,87 ± 79,36	46,58	53,42	23

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que os volumes de metano gerados pelas triplicatas que utilizaram o PTabaco e o DS como mono substratos foram bastante próximos nas Fases II e IV. Constata-se a partir disso que para essas triplicatas o inóculo utilizado na Fase IV não contribuiu para a geração de um maior volume de metano e que os resultados obtidos representam o potencial máximo de produção, o que justifica a utilização do substrato - PTabaco com DS - em codigestão anaeróbia.

- Tempos de Retenção Hidráulica – TRH

As triplicatas que operaram com DS como mono substratos foram as que apresentaram os maiores TRH (24 dias na Fase II e 29 dias na Fase IV), porém os menores PBB (146,71 m³Biogás/tSV na Fase II e 360,21 m³Biogás/tSV na Fase IV) e PBM (73,47 m³Metano/tSV na Fase II e 95,12 m³Metano/tSV na Fase IV). Nas demais triplicatas o material orgânico degradado foi convertido em biogás e metano em um período menor, que variou entre 17 e 20 dias na Fase II e 19 e 28 dias na Fase IV.

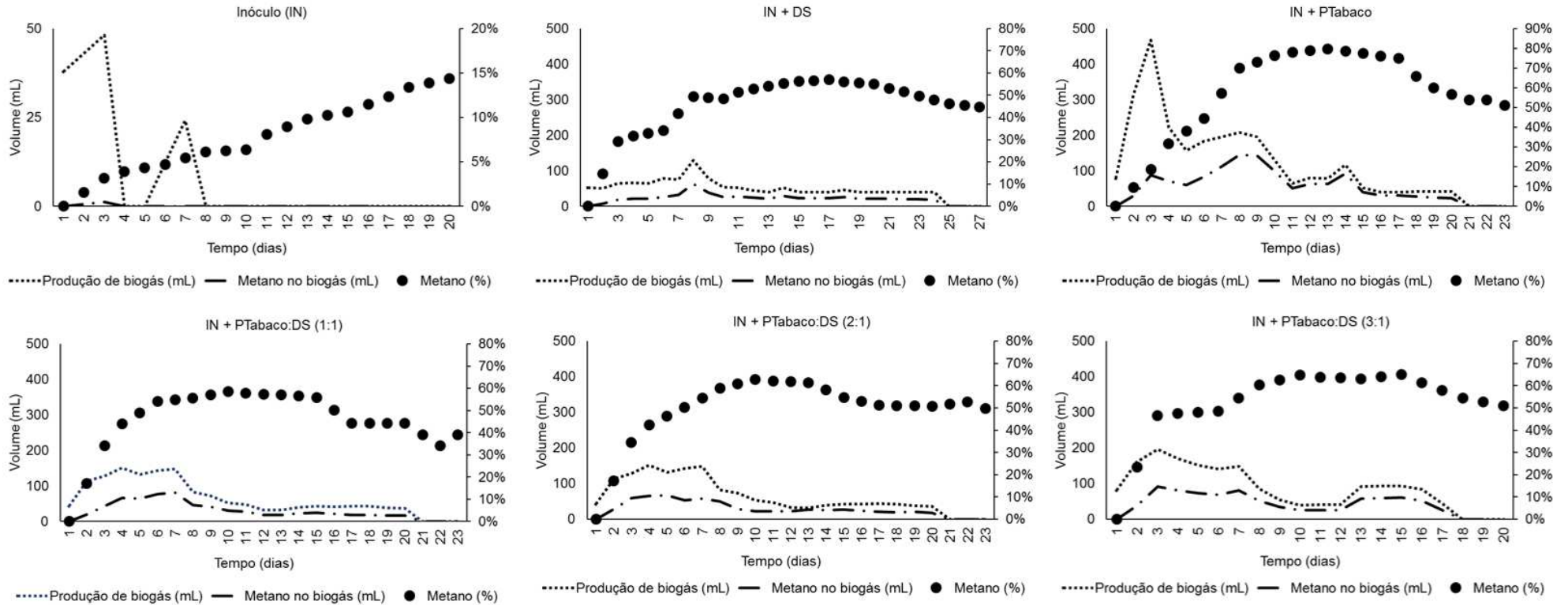
Essa variação está relacionada ao tempo exigido pelas diferentes misturas de acordo com a composição de cada uma para a sua degradação.

Os maiores tempos de retenção – necessários para a produção de biogás até o encerramento dos experimentos conforme determina a Norma VDI 4630 (2006) – foram obtidos durante a Fase IV, possivelmente devido ao efeito sinérgico do inóculo com os substratos (PTabaco:DS) que manteve a atividade dos microrganismos por um período maior.

- Comportamento diário

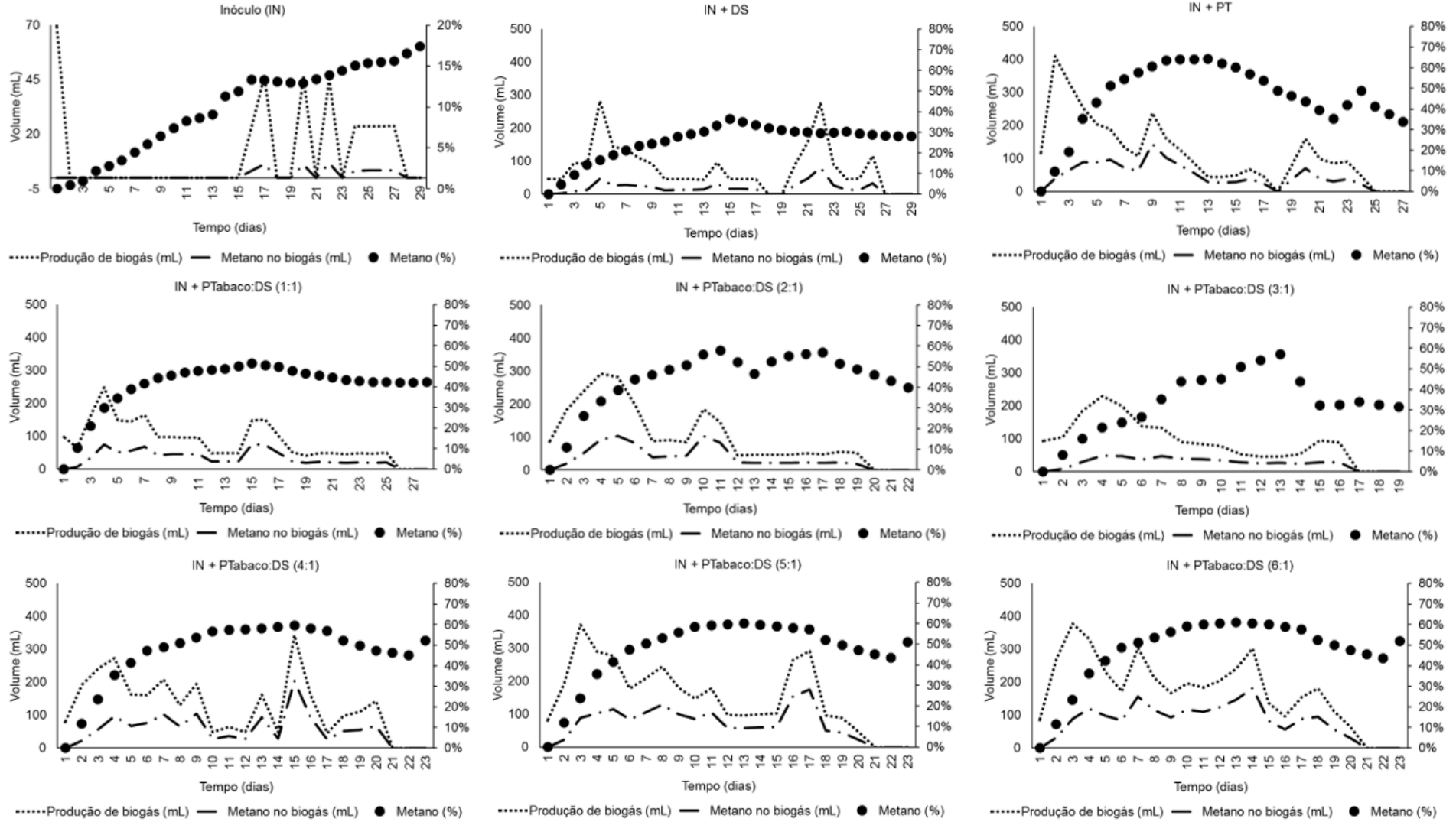
As Figuras 7 e 8 apresentam o comportamento diário das triplicatas, ilustrado por meio dos valores médios avaliados em relação às produções diárias de biogás e metano, nas Fases II e IV, respectivamente.

Figura 7 - Série de gráficos ilustrando o comportamento diário das amostras em relação às produções de biogás e metano na Fase II.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 8 - Série de gráficos ilustrando o comportamento diário das amostras em relação às produções de biogás e metano na Fase IV.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que nas triplicatas que foram alimentadas com o PTabaco, os maiores volumes de biogás foram produzidos logo nos primeiros dias de incubação (entre o 2º e o 4º dia). A pequena granulometria do PTabaco, pode ter favorecido o processo de digestão anaeróbia, tornando o PTabaco mais biodisponível, facilitando a sua absorção pelos microrganismos e acelerando a reação.

A triplicata que utilizou somente o DS como substrato obteve, na Fase II, seu pico de produção no 8º dia, enquanto na Fase IV, o pico de produção do DS ocorreu no 5º dia, possivelmente devido ao inóculo utilizado, o qual estava melhor adaptado ao substrato uma vez que o inóculo utilizado na Fase IV foi preparado na Fase II.

Nesse contexto, Tietz *et al.* (2014) afirma que o uso de um bom (adaptado) inóculo promove uma antecipação do pico de produção de biogás devido a maior concentração de microrganismos presente no biodigestor.

- Análise de cromatografia gasosa da Fase IV

A Tabela 12, apresenta os resultados da análise cromatográfica realizada nas triplicatas da Fase IV entre o 10º e 12º dia de operação. Os percentuais de CH₄ obtidos através da análise cromatográfica resultaram em valores próximos aos obtidos através do sensor de leitura (*Advanced Gasmitter*). A composição do biogás gerado na Fase IV, quando realizada a codigestão, apresentou o metano como principal componente, com percentuais que variaram de 33,19% a 59,8%.

De acordo com Khalid *et al.* (2011), na composição típica do biogás o CO₂ pode variar entre 20 e 40%. No entanto, estes percentuais podem apresentar grandes variações dependendo do substrato utilizado e das condições de condução da codigestão. Na leitura realizada o percentual médio de CO₂ foi de 15,81%.

O percentual médio de N₂ foi igual a 26,94%. Sendo que as amostras que obtiveram os maiores percentuais de N₂ foram as que obtiveram também o menor percentual de CH₄. Chama atenção os altos percentuais correspondentes ao volume de N₂ que possivelmente está relacionado com a entrada de ar no reator, contaminando o *head space*. Descartou-se a presença de N₂ gerado por ação anamoxidante devido as condições operacionais dos reatores, as quais não são propícias para ação de bactérias anamox.

Tabela 12 - Componentes presentes no biogás na Fase IV, entre o 10^o e o 12^o dia de operação, expressos em percentuais.

Valor em percentual (%)	Inóculo (IN)	IN + PTabaco	IN + DS	IN + PTabaco :DS (1:1)	IN + PTabaco :DS (2:1)	IN + PTabaco :DS (3:1)	IN + PTabaco :DS (4:1)	IN + PTabaco :DS (5:1)	IN + PTabaco :DS (6:1)
COMPONENTES H ₂	***	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	***
CO ₂	10,35	11,88	13,29	21,06	17,51	8,74	19,12	14,37	20,57
H ₂ S	0,03	***	0,06	0,03	***	0,02	0,04	0,00	0,00
N ₂	72,45	21,34	46,12	24,22	22,13	49,35	16,39	20,60	15,42
CH ₄	10,55	59,06	36,23	52,18	56,15	33,19	60,91	59,37	59,83
O ₂	6,64	7,72	4,30	2,53	4,21	8,71	3,57	5,65	4,18

Fonte: Elaborada pela autora.

- Geração acumulada de biogás e metano

As tabelas 13 e 14 apresentam os volumes acumulados de biogás e metano divididos pela quantidade de material orgânico adicionado aos reatores. Para essa determinação, foi subtraído do volume total acumulado o volume de biogás e metano produzido pelo inóculo.

Tabela 13 - Resultados dos potenciais de biogás e metano e, rendimentos obtidos na Fase II.

Triplicatas (Fase II)	PBB m ³ Biogás /tSVamostra	PBM m ³ Metano /tSVamostra	RENDIMENTO m ³ de Biogás /tBiomassa	RENDIMENTO m ³ de Metano /tBiomassa
Inóculo (IN)	10,60	0,25	0,35	0,01
PTabaco	330,38	162,44	173,63	85,61
DS	146,71	73,47	3,80	1,75
PTabaco:DS (1:1)	166,62	85,78	6,51	3,21
PTabaco:DS (2:1)	172,44	82,81	8,82	4,11
PTabaco:DS (3:1)	200,00	109,08	11,64	6,01

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 14 - Resultados dos potenciais de biogás e metano e, rendimentos obtidos na Fase IV.

Triplicatas (Fase IV)	PBB m ³ Biogás /tSVamostra	PBM m ³ Metano /tSVamostra	RENDIMENTO m ³ de Biogás /tBiomassa	RENDIMENTO m ³ de Metano /tBiomassa
Inóculo (IN)	30,07	3,34	0,65	0,07
PTabaco	525,78	229,81	268,73	117,46
DS	360,21	95,12	2,93	0,77
PTabaco:DS (1:1)	373,87	161,41	4,98	2,15
PTabaco:DS (2:1)	357,45	147,26	8,00	3,30
PTabaco:DS (3:1)	257,49	84,54	7,81	2,57
PTabaco:DS (4:1)	478,15	234,02	18,78	9,19
PTabaco:DS (5:1)	592,38	291,99	28,32	13,96
PTabaco:DS (6:1)	683,30	339,61	37,23	18,51

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fase II, a menor produção de biogás foi verificada na triplicata que utilizou o DS como mono substrato. Essa triplicata também apresentou a menor concentração de COT (19.066,67 mg.L⁻¹) e, por conseguinte, uma relação C/N de 3,25. A baixa concentração de COT no DS está relacionada a diluição do resíduo, pois de acordo com Amaral (2017), DS muito diluídos consequentemente terão uma pequena produção de metano necessitando de biodigestores maiores e com maior tempo de retenção hidráulica.

Na Fase IV, a relação PTabaco:DS 3:1, produziu um volume bastante inferior de biogás (1.717,55 mL), em comparação com as demais triplicatas da mesma fase, refletindo também na redução do PBB e do PBM, o que se atribui ao menor percentual de SV (37,93%) presente no substrato da amostra. Esse percentual pode ter resultado da dificuldade de homogeneização da amostra durante a preparação das amostras nos reatores. A baixa concentração de SV resultou então em uma baixa produção de biogás.

De forma geral, a codigestão com PTabaco:DS, possibilitou um aumento volumétrico nas produções de biogás e de metano nas duas Fases. Na Fase IV inclusive, as triplicatas correspondentes as relações PTabaco:DS 5:1 e 6:1 obtiveram maior produção de biogás do que a digestão somente do PTabaco. Infere-se a partir disso que, na codigestão anaeróbia, o acréscimo de PTabaco, em termos de massa

de SV, proporcionou maior efeito sinérgico entre os substratos, favorecendo à produção de biogás e metano, à medida que melhorou a relação C/N.

Na Fase II, a triplicata que obteve a maior produção de biogás e metano foi a que utilizou o PTabaco como mono substrato (7,56g de SV), produzindo um PBB de 330,38 m³Biogás/tSV e um PBM de 162,44 m³Biogás/tSV. Essa triplicata gerou 2.740,52 mL de biogás, sendo que 46,35% desse volume foi metano. Kretschmer (2017), ao analisar a produção de biogás e metano do PTabaco, utilizado como mono substrato em processo de DA, obteve valores médios de 1.527,72 mL de biogás acumulado e desse volume 53,19% foi metano.

Apesar da Fase IV ter apresentado percentuais de produção de metano inferiores ao da Fase II, o volume de produção de biogás foi maior, com exceção das triplicatas que operaram com DS e com a proporção PTabaco:DS 3:1.

A relação PTabaco:DS 6:1 [PTabaco(3,87g SV)/DS(0,64g SV)] produziu um PBB de 683,30 m³Biogás/tSV e um PBM de 339,61 m³Metano/tSV. Essa triplicata gerou 4.019,87 mL de biogás e 46,58% desse volume foi metano.

Observa-se que os PBB e os PBM obtidos na Fase IV são superiores aos potenciais da Fase II mesmo quando analisamos as triplicatas que fizeram uso das mesmas proporções em codigestão. Isso significa dizer que as triplicatas obtidas na Fase IV produziram maior volume de biogás e metano por unidade de massa de matéria orgânica, expressa através dos SV. Esses valores podem ser o resultado do inóculo utilizado, o qual foi previamente adaptado na Fase II a mistura de substrato, gerando um consórcio microbiano adaptado aos substratos utilizados.

Considerando que o volume de PTabaco destinado por 7 indústrias fumageiras situadas no município de Santa Cruz do Sul em 2018 foi de 13.000 toneladas e que o percentual de ST do pó é igual a 91,04% e de SV igual a 56,14%, têm-se um montante de 553,69 toneladas de SV de PTabaco por mês. Tendo em vista além disso o PBM da relação PTabaco:DS 6:1 da Fase IV pode se obter 188.038,7 m³ de CH₄.mês⁻¹. Se 1 m³ de CH₄ equivale a 6,25 KWh, então teremos uma produção de 1.175.241,86 KWh.mês⁻¹. Considerando um consumo médio de energia elétrica de 250 kWh por residência, a produção de metano, considerada acima, poderia suprir um total de aproximadamente 4.700 residências por mês.

- Rendimentos de biogás e metano (m³/tonelada)

Os rendimentos de biogás e metano são produtos dos potenciais bioquímicos de produção de biogás e metano dado em m³.kgSV⁻¹ pela massa (g) de SV que compõe os ST.

Os rendimentos estimados por Konrad *et al.* (2018) para DS foram de 24,7 m³Biogás/Tonelada de biomassa e 11,8 m³Metano/Tonelada de biomassa. Estes valores são superiores aos rendimentos determinados para DS nesse trabalho os quais foram de:

- 3,8 e 1,75 m³Biogás/Tonelada e m³Metano/Tonelada, respectivamente, na Fase II e;

- 2,93 e 0,77 m³Biogás/Tonelada e m³Metano/Tonelada, respectivamente, na Fase IV.

Os rendimentos obtidos são função das características dos substratos utilizados, como a concentração de ST e SV. No trabalho de Konrad *et al.* (2018) o teor de ST do DS foi de 12,7%. Desta forma, se considerássemos neste trabalho o mesmo teor de ST de Konrad *et al.* (2008), os rendimentos seriam de 27,62 m³Biogás/Tonelada de biomassa e de 7,29 m³Metano/Tonelada de biomassa.

De modo geral, observa-se que o aumento na massa de PTabaco proporcionou um aumento no rendimento de biogás e metano, evidenciando as qualidades do PTabaco como cosubstrato na DA com DS.

É importante ressaltar que num processo em operação contínua, há a tendência de uma adaptação crescente da biomassa anaeróbia, à medida que o reator entra em operação plena, fazendo com que a produção de biogás e metano atinja o máximo possível de acordo com as condições operacionais e variabilidade das características dos substratos. Isto faz com que a determinação do PBB e PBM possa ser utilizado como uma ferramenta importante na avaliação das potencialidades que um resíduo, ou a combinação deles, pode representar em termos de recuperação energética.

4.2.1 Tratamento estatístico dos dados

O coeficiente de correlação de Pearson, normalmente representado por ρ assume valores entre -1 e 1:

- $\rho = 1$, significa uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis;
- $\rho = -1$, significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis - Isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui;
- $\rho = 0$ Significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. No entanto, pode existir uma dependência não linear.

A Tabela 15 apresenta os resultados das correlações realizadas entre as variáveis envolvidas nos ensaios de biogás.

Tabela 15 - Correlação de Pearson para as variáveis envolvidas nos ensaios de biogás.

Triplícatas	Matriz 1	Matriz 2	FASE II		FASE IV		
			Resultado	Correlação	Resultado	Correlação	
1:1, 2:1, 3:1	gSV adicionadas de PTabaco	Biogás (mL)	0,90	F + ↑	-0,86	F + ↓	
		Metano (mL)	0,72	F + ↑	-0,88	F + ↓	
4:1, 5:1, 6:1		Biogás (mL)	-	-	1,00	F + ↑	
		Metano (mL)	-	-	1,00	F + ↑	
PTabaco; DS; 1:1; 2:1; 3:1	gSV adicionadas de substrato	PBB (m ³ /tSV)	0,88	F + ↑	0,53	M + ↑	
		PBM (m ³ /tSV)	0,88	F + ↑	0,67	M + ↑	
1:1, 2:1, 3:1		PBB (m ³ /tSV)	0,76	F + ↑	-0,84	F + ↓	
		PBM (m ³ /tSV)	0,56	M + ↑	-0,86	F + ↓	
4:1, 5:1, 6:1		PBB (m ³ /tSV)	-	-	1,00	F + ↑	
		PBM (m ³ /tSV)	-	-	1,00	F + ↑	
PTabaco; DS; 1:1; 2:1; 3:1	C/N	Biogás (mL)	0,87	F + ↑	-0,09	FR + ↓	
		Metano (mL)	0,84	F + ↑	0,30	FR + ↑	
1:1, 2:1, 3:1		Biogás (mL)	0,61	M + ↑	0,98	F + ↑	
		Metano (mL)	-0,83	F + ↓	0,97	F + ↑	
4:1, 5:1, 6:1		Biogás (mL)	-	-	0,88	F + ↑	
		Metano (mL)	-	-	0,88	F + ↑	
PTabaco				0,48	M + ↑	0,54	M + ↑
DS				0,73	F + ↑	0,90	F + ↑
1:1			0,87	F + ↑	0,80	F + ↑	
2:1	Biogás (mL)	Metano (mL)	0,75	F + ↑	0,80	F + ↑	
3:1	diário	diário	0,78	F + ↑	0,50	M + ↑	
4:1			-	-	0,81	F + ↑	
5:1			-	-	0,73	F + ↑	
6:1			-	-	0,62	M + ↑	

Nota:

F = Forte (de 0,70 a 1,00 ou de -0,70 a -1,00)

M = Média (de 0,40 a 0,70 ou de -0,40 a -0,70)

FR = Fraca (de 0 a 0,40 ou de 0 a -0,40)

↑ = Diretamente proporcional

↓ = Inversamente proporcional

Fonte: Elaborada pela autora

Observa-se a partir dos coeficientes obtidos que na Fase II, a massa de SV do PTabaco é diretamente proporcional ao volume de biogás e metano, sendo a correlação entre massa de SV e volume de biogás mais forte (0,90) que a relação entre massa de SV e volume de metano (0,72). Já na Fase IV, para as triplicatas 1:1, 2:1 e 3:1, há uma correlação negativa, ou seja, se uma variável aumenta a outra diminui. Analisando as demais triplicatas da Fase IV (4:1, 5:1 e 6:1), obtém-se uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis, quanto maior a massa de SV do PTabaco, maior também foi o volume gerado de biogás e metano.

Analisando as variáveis gSV adicionadas do substrato com os potenciais bioquímicos de biogás e metano (PBB e PBM, respectivamente) obtidos em cada triplicata, observa-se que nas duas Fases a correlação é positiva - diretamente proporcional. No entanto, na Fase II ela é mais forte, isto é, mais próxima de 1. Quando analisamos as variáveis somente das triplicatas envolvidas com codigestão, obtém-se na Fase II uma correlação positiva. O mesmo ocorre na Fase IV, para as triplicatas 4:1, 5:1 e 6:1.

A variável C/N indica relações fortes de proporcionalidade com os volumes de biogás (0,87) e metano (0,84) produzidos pelas amostras da Fase II, ou seja, quanto maior a relação entre C/N maior foi também a produção de biogás e metano. Na Fase IV as variáveis não dependem linearmente uma da outra, pois os resultados são próximos a 0. Quando analisamos as amostras submetidas a codigestão, temos relações fortes de proporcionalidade entre C/N (do início do tratamento) e o volume de biogás (0,98) e C/N (do início do tratamento) e o volume de metano (0,97) na Fase IV, o que não ocorre na Fase II. A correlação entre C/N e o volume de metano na Fase II, indica que se uma variável aumenta, a outra tende a diminuir. Nas triplicatas 4:1, 5:1 e 6:1 da Fase IV, observou-se relações fortes de proporcionalidade entre C/N e o volume de biogás (0,88) e C/N e o volume de metano (0,88).

O Quadro 4 apresenta os resultados obtidos a partir da aplicação do teste de hipóteses *T-student* bilateral para as amostras das Fases II e IV.

Quadro 4 - Teste de hipóteses *T-student* bilateral para as amostras das Fases II e IV.

FASES	TRIPLICATAS		HIPÓTESE	Diferença significativa ($p < 0,05$) no volume de biogás.
II	PTabaco	DS	O volume diário de biogás diminui quando ocorre a adição de DS na mistura	Sim
		PTabaco:DS (1:1)		
		PTabaco:DS (2:1)		Não
		PTabaco:DS (3:1)		
	PTabaco:DS (1:1)	PTabaco:DS (2:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não
		PTabaco:DS (3:1)		
PTabaco:DS (2:1)	PTabaco:DS (3:1)			
IV	PTabaco	DS	O volume diário de biogás diminui quando ocorre a adição de DS na mistura	Não
		PTabaco:DS (1:1)		
		PTabaco:DS (2:1)		
		PTabaco:DS (3:1)		
		PTabaco:DS (4:1)		
		PTabaco:DS (5:1)		
		PTabaco:DS (6:1)		Sim
	PTabaco:DS (1:1)	PTabaco:DS (2:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não
		PTabaco:DS (3:1)		
		PTabaco:DS (4:1)		Sim
		PTabaco:DS (5:1)		
		PTabaco:DS (6:1)		
	PTabaco:DS (2:1)	PTabaco:DS (3:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não
		PTabaco:DS (4:1)		
		PTabaco:DS (5:1)		Sim
		PTabaco:DS (6:1)		
	PTabaco:DS (3:1)	PTabaco:DS (4:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não
		PTabaco:DS (5:1)		Sim
		PTabaco:DS (6:1)		
	PTabaco:DS (4:1)	PTabaco:DS (5:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não
PTabaco:DS (6:1)		Sim		
PTabaco:DS (5:1)	PTabaco:DS (6:1)	O volume diário de biogás aumenta ao se acrescentar maior massa (g) de PTabaco	Não	
			Sim	
II e IV	PTabaco (Fase II)	PTabaco (Fase IV)	O volume diário de biogás é maior na Fase IV	Não
	DS (Fase II)	DS (Fase IV)		Sim
	PTabaco:DS (1:1) (Fase II)	PTabaco:DS (1:1) (Fase IV)		Não
	PTabaco:DS (2:1) (Fase II)	PTabaco:DS (2:1) (Fase IV)		
	PTabaco:DS (3:1) (Fase II)	PTabaco:DS (3:1) (Fase IV)		

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Fase II, ao confrontarmos os resultados da triplicata que usou o PTabaco como mono substrato com as demais triplicatas, estatisticamente pode-se afirmar que o acréscimo de DS nas misturas causou uma diminuição no volume diário de biogás gerado nas triplicatas 1:1, 2:1 e pela triplicata que usou dejetos como mono substrato. Somente na codigestão igual a 3:1 não se observou uma diminuição significativa ($p < 0,05$). Na Fase IV, com exceção da triplicata PTabaco:DS 6:1, a diminuição no volume diário de biogás gerado não foi significativa ($p < 0,05$).

Sobre a hipótese de que o volume diário de biogás aumenta nas triplicatas que usaram maior massa de PTabaco na mistura, os resultados indicam que na Fase II não houve diferença significativa ($p < 0,05$), enquanto na Fase IV, essa diferença ocorreu entre a triplicata 1:1 e as triplicatas 4:1, 5:1 e 6:1; entre a triplicata 2:1 e as triplicatas 5:1 e 6:1; entre a triplicata 3:1 também com as triplicatas 5:1 e 6:1 e; entre a triplicata 4:1 com a 6:1, sempre lembrando que estas relações se referem a composição PTabaco:DS.

Ao compararmos as mesmas configurações de triplicatas da Fase II com a Fase IV, observa-se que apenas as triplicatas com DS (usado como mono substrato) apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$).

5 CONCLUSÕES

- Os resultados indicam que o melhor PBB e PBM entre diferentes misturas de PTabaco e DS foi da relação PTabaco:DS 6:1 durante a Fase IV, com uma geração de 683,30 m³Biogás/tSV e 339,61 m³Metano/tSV. Na Fase II, o melhor PBB e PBM foi do mono substrato PTabaco com 330,38 m³Biogás/tSV e 162,44 m³Biogás/tSV. De forma geral, o acréscimo de PTabaco, em termos de SV, proporcionou maior efeito sinérgico entre os substratos, favorecendo à produção de biogás e metano;

- Na Fase II, o acréscimo de DS nas misturas causou uma diminuição no volume diário de biogás gerado por todas as triplicatas, exceto para a triplicata 3:1, onde não se observou uma diminuição significativa ($p < 0,05$) em virtude dos volumes produzidos serem próximos aos gerados pela triplicata que usou o PTabaco como mono substrato.

- Na Fase IV, apenas a triplicata 6:1, não apresentou redução significativa ($p < 0,05$) com o acréscimo de DS, pois como ocorrido na Fase II, os volumes produzidos por essa triplicata foram próximos aos gerados pela triplicata que usou somente o PTabaco.

- De forma geral, nas Fases (II e IV), as triplicatas que utilizaram a codigestão, obtiveram maiores produções de biogás e metano à medida que se aumentou a massa de SV correspondente ao PTabaco. Na Fase IV as triplicatas 5:1 e 6:1 obtiveram uma maior produção que o PTabaco quando utilizado como mono substrato. Infere-se a partir disso que, na codigestão anaeróbia, o acréscimo da massa de SV correspondente ao PTabaco, proporcionou maior efeito sinérgico entre os substratos, favorecendo à produção de biogás e metano.

- Entretanto, estatisticamente na Fase II, os resultados indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) no volume diário de biogás produzido entre as triplicatas da codigestão PTabaco:DS. Entende-se a partir disso que, nessa Fase, o volume diário de biogás não aumentou significativamente devido ao acréscimo insuficiente de PTabaco, em termos de massa de SV, entre as relações 1:1, 2:1 e 3:1.

- Ao compararmos as mesmas configurações de triplicatas da Fase II com a Fase IV, observa-se que apenas as triplicatas com DS (usado como mono substrato) apresentou diferença significativa ($p < 0,05$).

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a codigestão dos resíduos em fluxo semi contínuo, em escala piloto, utilizando como substratos o PTabaco somente e o PTabaco com o DS, na proporção 6:1, avaliando o PBB e o PBM em condições operacionais e em escala superior ao que foi realizado neste trabalho.
- Operar em escala laboratorial e em regime de batelada, utilizando o PTabaco com o resíduo de lodo proveniente das estações de tratamento de efluentes das indústrias fumageiras, com o intuito de avaliar o PBB e o PBM, buscando uma alternativa conjunta para estabilização do resíduo de lodo e do PTabaco.
- Avaliar a qualidade do digestato visando uso agrícola.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT. 2004.

AGUSTINI, C. B. **Isolamento microbiano na biodegradação de resíduos de curtumes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. 2014.

ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1153–1158, 2010.

AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological , chemical , and operational aspects — a review. **Environmental Reviews**, v. 18, p. 255–278, 2010.

AMARAL, A. C. DO. **Digestão anaeróbia de dejetos suíno: potencial bioquímico de metano e a influência de estratégias operacionais**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola., 2017.

ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Agência Nacional de Energia Elétrica. Brasília, 2002.

ANEEL. **Matriz de energia elétrica**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.

APPELS, L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295–4301, 2011.

BARTHEL, L.; OLIVEIRA, P. A. V.; COSTA, R. H. R. Plankton biomass in secondary ponds treating piggery waste. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 6, p. 1287–1298, 2008.

BENTO, A. L. et al. **Sistema de Gestão Ambiental para Resíduos Sólidos Orgânicos**. Universidade Federal de Alfenas . Unifal-MG, 2013.

BIOPROCESS CONTROL. **Operation and Maintenance Manual**, 2016.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. Department of Environmental Engineering Sciences University of Florida, Gainesville, Florida. 3rd. ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons. 2005.

BOUALLAGUI, H. et al. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 1, p. 85–89, 2003.

BOUALLAGUI, H. et al. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1844–1849, 2009.

BRAUN, R.; HUBER, P.; MEYRATH, J. Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. **Biotechnology Letters**, v. 3, n. 4, p. 159–164, 1981.

BUDIYONO et al. The kinetic of biogas production rate from cattle manure in batch Mmde. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 39–45, 2010.

CALDARA, F. R. et al. Behavior, performance and physiological parameters of pigs reared in deep bedding. **Engenharia Agrícola, Jaboticabal**, v. 32, p. 38–46, 2012.

CALLI, B. et al. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1285–1292, 2005.

CATANEO, I. et al. Comparativo do potencial de produção de metano utilizando glicerol e sacarose como substrato orgânico, em reatores operados de forma descontínua alimentada. **Scientia Cum Industria**, v. 4, p. 80–86, 2016.

CAVINATO, C. et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 545–550, 2010.

CAVINATO, C. et al. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors. **Renewable Energy**, v. 55, p. 260–265, 2013.

CHAE, K. J. et al. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 1, p. 1–6, 2008.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores Anaeróbios** (UFMG, Ed.). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

CLÁUDIO, S.; RIBEIRO, W. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**, 2006.

COMINO, E.; ROSSO, M.; RIGGIO, V. Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3013–3019, 2010.

CRESPO, E. DE J. M. **Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares: Reutilização das frações líquidas e sólidas (state-of-art)**. Dissertação de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.

CUETOS, M. J. et al. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, p. 99–106, 2008.

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

DARTORA, V.; PERDOMO, CA. C.; TUMELERO, I. L. **Manejo de dejetos de suínos**. Boletim informativo pesquisa EMBRAPA-CNPQA. Vol. 7, 1998.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. (Dieter Deublein and Angelika Steinhauser, Ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos**. Boletim Informativo de Pesquisa—Embrapa Suínos e Aves e Extensão—EMATER/RS. 2002.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; CHRISTY, P. M. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 690–699, 2015.

EDISON MUZENDA. **Bio-methane Generation from Organic Waste: A Review**. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2014, Vol II, 2014.

EKAMA, G.; WENTZEL, M. **Organic material removal**. Biol Wastewater Treat: Princ, Modell Des; Pages 53, 2008.

FIERRO, J. et al. Valorisation of used cooking oil sludge by codigestion with swine manure. **Waste Management**, v. 34, p. 1537–1545, 2014.

GOMES, L. P.; POVINELLI, J.; VAZOLLER, R. F. **Biodegradação anaeróbia de celulose a partir de cultura bacteriana mista presente no chorume de depósito de lixo urbano a céu aberto**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 2015–2024, 2015.

GOMES, S. D. et al. Efeito do manejo da lâmina d'água na minimização do volume de efluentes gerados na produção de suínos. **Irriga**, v. 14, n. 2, p. 233–242, 2009.

GONÇALVES, R. H.; MACIEL, C. A. C. Efeitos do biossólido de suinocultura em

latossolo e na produção de feijão. **Engenharia na Agricultura**, v. 16, p. 248–256, 2008.

HAGOS, K. et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485–1496, 2017.

HARTMANN, H.; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. **Water Research**, v. 39, p. 1543–1552, 2005.

HASAN, C. **Análise da sinergia de resíduos agroindustriais submetidos à biodigestão anaeróbia visando geração de biogás para aproveitamento energético**. Centro Universitário UNIVATES, p. 99, 2016.

HEJNFELT, A.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1046–1054, 2009.

HERNÁNDEZ-BERRIEL, M. C. et al. The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (México). **Waste Management**, v. 28, p. 14–20, 2008.

JIANG, Y.; HEAVEN, S.; BANKS, C. J. Strategies for stable anaerobic digestion of vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 44, p. 206–214, 2012.

KALLISTOVA, A. Y.; GOEL, G.; NOZHEVNIKOVA, A. N. Microbial Diversity of Methanogenic Communities in the Systems for Anaerobic Treatment of Organic Waste. **Microbiology**, v. 83, n. 0026?2617, p. 462–483, 2014.

KARLSSON, T. et al. **Manual Básico de Biogás**. 1ª edição. Editora Univates. Lajeado/RS, 2014.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, p. 1737–1744, 2011.

KHANAL, S. K. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. 1. ed. Ames/Iowa/USA: Wiley-Blackwell. 2008.

KONDUSAMY, D.; KALAMDHAD, A. S. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. **Biochemical Pharmacology**, v. 2, p. 1821–1830, 2014.

KONRAD, O. et al. **Atlas das biomassas do Rio Grande do Sul para produção de biogás e biometano**. Editora Univates. Lajeado, 2016.

KONRAD, O. et al. **Produção de biogás a partir de biomassas residuais provenientes do setor agroindustrial**. Boletim Técnico. Laboratório de Biorreatores Parque Científico e Tecnológico do Vale do Taquari - Tecnovates Universidade do Vale do Taquari - Univates 2008.

KOUGIAS, P. G.; BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Effect of organic loading rate and feedstock composition on foaming in manure-based biogas reactors. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 1–7, 2013.

KRETSCHMER, F. **Avaliação do potencial de geração de biogás através do método de biodigestão do resíduo de beneficiamento do tabaco**. Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC): Engenharia Ambiental. Santa Cruz do Sul/RS. 2017.

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.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A. V. DE. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Revista de Política Agrícola**, v. 3, p. 28–35, 2006.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. DO. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia, SC. Embrapa Suínos e Aves. 2019.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics , inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process , with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 491–500, 2014.

LANSING, S. et al. Methane production in low-cost, unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. **Bioresource Technology**, v. 101, p.

4362–4370, 2010.

LANTZ, M. et al. The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden- Incentives, barriers and potentials. **Energy Policy**, v. 35, n. 3, p. 1830–1843, 2007.

LAUSCHNER, M. H. **Potencial de reciclagem agrícola de resíduos de agroindústria fumageira**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Porto Alegre - RS, 2005.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1–24, 1997.

LINDORFER, H. et al. Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure – A full scale case study. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1148–1156, 2008.

LIU, Y. et al. Co-digestion of tobacco waste with different agricultural biomass feedstocks and the inhibition of tobacco viruses by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 210–216, 2015.

MA, J. et al. A simple methodology for rate-limiting step determination for anaerobic digestion of complex substrates and effect of microbial community ratio. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 391–395, 2004.

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.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse**. New York: McGraw Hill Book, 2004.

METCALF, B.; EDDY, I. N. C. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse** New York: McGraw-Hill. E.U.A., 1991.

MONOU, M. et al. Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater. **Journal of Chemical Technology and**

Biotechnology, v. 83, p. 1658–1663, 2008.

MÜLLER, T. et al. Ammonium Toxicity in Bacteria. **Current Microbiology**, v. 52, n. June, p. 400–406, 2006.

NETO, E. D. D. et al. Implementação e avaliação de um biodigestor de produção descontínua. **Revista eletrônica Exacta**, v. 3, p. 36–43, 2010.

NGES, I. A.; LIU, J. Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2200–2206, 2010.

PALATSI, J. et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4588–4596, 2009.

PAVI, S. et al. Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 362–367, 2017.

PERDOMO, C. C.; LIMA, G. J. M. M. DE; NONES, K. **Produção de suínos e meio ambiente**. 9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura. 25 a 27 de abril de 2001— Gramado, RS. **Anais 2001**

PICANÇO, A. P. **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, 2004.

POBEHEIM, H. et al. Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 836–839, 2010.

POPOVIC, O.; JENSEN, L. S. Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. **Water Research**, v. 46, p. 3849–3858, 2012.

PRATAS, R. S. **Produção de biogás a partir da co-digestão anaeróbia de lamas de suinicultura com farinhas animais.** Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. Universidade de Lisboa. Faculdade de Ciências. Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia. 2011.

PRIMO, D. C. **Compostagem do resíduo sólido gerado na cultura do fumo (*Nicotiana tabacum* L.) e sua utilização para produção de mudas arbóreas.** Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas. Programa de Pós Graduação em Ciências Agrárias. Dissertação de Mestrado. Cruz das Almas. 2009.

PROBIOGÁS. **Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: Substratos, digestores e uso de biogás.** Brasil. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Probiogás. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2015.

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

RAPOSO, F. et al. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 861–877, 2012.

REGUEIRO, L. et al. Enhanced methane production from pig manure anaerobic digestion using fish and biodiesel wastes as co-substrates. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 507–513, 2012.

REICHERT, G. A. Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–16, 2005.

RESCH, C. et al. Enhancement options for the utilisation of nitrogen rich animal by-products in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2503–2510, 2011.

RESTREPO, J. C. P. S. **Codigestão anaeróbia de dejetos suínos e carcaças**

desidratadas de suínos. Francisco Beltrão/PR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Engenharia Ambiental. 2016.

RIAÑO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Greenhouse gas emissions of an on-farm swine manure treatment plant compared with conventional storage in anaerobic tanks. **Journal of Cleaner Production. Agricultural Technological Institute of Castilla y León, Ctra. Burgos, Valladolid, Spain**, v. 103, p. 542–548, 2015.

RIGBY, H.; SMITH, S. R. New markets for digestate from anaerobic digestion. **Material change for a better environment**, n. ISS001-001, p. 53, 2011.

ROBRA, S. et al. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1330–1335, 2010.

RODRIGUES, J. P. **Efeito da adição de óleo e lipase sobre a biodigestão anaeróbia de dejetos suínos**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Grande Dourados. Programa de Pós Graduação em Zootecnia. Dourados, MS: UFGD, 2012.

SAFLEY, L. M.; WESTERMAN, P. W. Performance of a Low Temperature Lagoon Digester. **Bioresource Technology**, v. 41, p. 167–175, 1992.

SAITO, C. et al. Relevância do setor de tabaco no Brasil. **Tendências Consultoria Integrada**, p. 1–45, 2018.

SALOMON, K. R.; EDUARDO, E.; LORA, S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101–1107, 2009.

SANS, C. et al. Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 105–110, 1995.

SANTOS, E. L. DOS. **Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió - AL, 2010.

SCANO, E. A. et al. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 22–30, 2014.

SCHMEIER, N. P. **Avaliação da operação de biodigestor no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos**. Dissertação de Mestrado - Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. São Leopoldo - RS, 2017.

SCHUNURER, A.; JARVIS, A. **Microbiological Handbook for Biogas Plants Avfall Sverige Development**, 2010.

SEADI, T. AL et al. **Biogas Handbook**. Esbjerg, Denmark University of Southern Denmark Esbjerg, , 2008.

SHAH, F. A. et al. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 627–642, 2015.

SHANMUGAM, P.; HORAN, N. J. Simple and rapid methods to evaluate methane potential and biomass yield for a range of mixed solid wastes. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 471–474, 2009.

SILES LÓPEZ, J. Á. et al. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5609–5615, 2009.

SILVA, C. M. DA; FRANÇA, M. T. DE; OYAMADA, G. C. Características da suinocultura e os dejetos causados ao ambiente. **Revista Eletrônica do UNIVAG**, v. 12, n. 1980–7341, p. 44–59, 2007.

SILVA, G. A. **Estimativa da geração de biogás no aterro sanitário metropolitano de João Pessoa através do teste BMP**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2012.

SINDITABACO. **Exportações**. Disponível em: <<http://www.sinditabaco.com.br/sobre-o-setor/exportacao/>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

SOLER, A. L. D. **Levantamento de dados da geração e caracterização de dejetos na suinocultura em fase de creche e terminação**. Centro Universitário UNIVATES, 2012.

SOUZA, C. DE F. et al. Caracterização de dejetos de suínos em fase de terminação. **Revista Ceres**, v. 56, n. 2, p. 128–133, 2009.

SOUZA CRUZ. **Processamento do tabaco**. Disponível em: <http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU_AG6LVH.nsf/vwPagesWebLive/DOAG9GAD>. Acesso em: 3 nov. 2018.

STEINMETZ, R. L. R. et al. Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of BMP assays. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 21–28, 2016.

STEINMETZ, R. L. R. **Avaliação do efeito de drogas veterinárias na produção específica de biogás de substratos agropecuários**. Tese - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1–11, 2002.

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

TAVARES, J. M. R. **Modelagem do consumo de água, produção de dejetos e emissão de gases de efeito estufa e amônia na suinocultura**. Tese - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

TIETZ, C. M. et al. Produção de biogás a partir de dejetos suínos. **Acta Iguazu, Cascavel**, v. 3, n. 2316–4093, p. 92–102, 2014.

TOKLU, E. Biomass energy potential and utilization in Turkey. **Renewable Energy**, v. 107, p. 235–244, 2017.

TUROVSKIY, I. S.; MATHAI, P. K. **Wastewater sludge processing**. New York: Wiley, 2006.

VDI 4630. *Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests Ausg.* **Norma Técnica da Associação Alemã de Engenheiros**. 2006.

VELSEN, A. F. M. VAN. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. **Water Research**, v. 13, p. 995–999, 1979.

VIANCELLI, A. et al. Performance of two swine manure treatment systems on chemical composition and on the reduction of pathogens. **Chemosphere**, v. 90, p. 1539–1544, 2013.

VITOR, M. et al. Parâmetros operacionais do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares: uma revisão. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, p. 17–25, 2018.

WANG, X. et al. Effects of temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: Focusing on ammonia inhibition. **Plos One**, v. 9, n. 5, p. 1–7, 2014.

WARD, A. J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928–7940, 2008.

YADVIKA et al. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques — a review. **Bioresource Technology**, v. 95, p. 1–10, 2004.

YANGIN-GOMEZ, C.; OZTURK, I. Effect of maize silage addition on biomethane recovery from mesophilic co-digestion of chicken and cattle manure to suppress ammonia inhibition. **Energy Conversion and Management**, v. 71, p. 92–100, 2013.

YE, J. et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Management**, v. 33, p. 2653–2658, 2013.

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

ZENATTI, C. **Influência da variabilidade da temperatura ambiente na co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinocultura de leite e cama de aviário.** Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis. Palotina - PR. 2013.

ZUZHANG, X. **Domestic biogas in a changing China. Can biogas still meet the energy needs of China's rural households?** International Institute for Environment and Development. London. UK, 2013.