UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA P E

PROGRAMA DE POS-GRADUAÇAO EM ECOLOGIA APLICADA AO MANEJO
CONSERVAÇÃO DE RECURSOS NATURAIS
Henrique Vieira de Mendonça
4
Tratamento e Valorização de Efluentes da Bovinocultura por Processos Biológicos

Henrique Vieira de Mendonça

Tratamento e Valorização de Efluentes da Bovinocultura por Processos Biológicos

Tese apresentada ao Instituto de Ciências

Biológicas, da Universidade Federal de Juiz de

Fora, como parte dos requisitos necessários à

obtenção do título de Doutor em Ecologia

Aplicada ao Manejo e Conservação dos Recursos

Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Jean Pierre Henry Balbaud Ometto

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Otenio

Juiz de Fora

2017

TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE EFLUENTES DA BOVINOCULTURA POR PROCESSOS BIOLÓGICOS

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial desta pesquisa, por qualquer meio convencional ou digital, para fins de estudos e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mendonça, Henrique Vieira de.

Tratamento e Valorização de Efluentes da Bovinocultura por Processos Biológicos / Henrique Vieira de Mendonça. -- 2017. 126 p. : il.

Orientador: Jean Pierre Henry Balbaud Ometto Coorientador: Marcelo Henrique Otenio Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Ecologia, 2017.

Águas residuárias.
 Bovinos.
 Digestão anaeróbia.
 Bioenergia.
 Microalgas.
 Ometto, Jean Pierre Henry Balbaud, orient.
 Otenio, Marcelo Henrique, coorient.
 Título.

"TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE EFLUENTES DA BOVINOCULTURA POR PROCESSOS BIOLOGICOS."

Henrique Vieira de Mendonça

Orientador: Prof. Dr. Jean Pierre Henry Balbaud Omettto

Tese apresentada ao Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação Recursos Naturais.

Aprovado em 08 de março de 2017.

Jean Pierre Henry Balbaud Ometto Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Marcelo Henrique Otenio

EMBRAPA

Prof. Dr. Alberto José Delgado dos Reis

Dr. Maria Lucia Cakijuri VFV

Prof. Dr. Tamiel Khan Baiocchi Jacobson

UNB

Eles trabalharam em silêncio, sem equações ou tecnologias se revelaram na tradição de adubar o solo com resíduos de gado por quase 100 anos. Os riachos que correm ao lado das áreas por eles cultivadas ainda são repletos de vida. Esta tese é dedicada: Ao Vô Pedro e ao Vô Joaquim.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Jean Ometto pela oportunidade, sobretudo confiança.

Ao Co-orientador Marcelo Otenio por acreditar comigo que muito era possível.

À Dr. a Isabel Paula Ramos Marques e ao Dr. Alberto Reis pela impecável orientação durante o periodo sanduíche do doutorado em Portugal.

Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), em especial à unidade de bioenergia, investigadores e funcionários: Dr. Santino Di Berardino, às Paulas: Passarinho e Marques, Luisa Gouveia (Nini), Belina Ribeiro, Graça Gomes, Natércia Maria, Maria do Céu Silva, Teresa Lopes, Carla Amarelo Santos, Ana Eusébio Rosário, Ana Cristina Ramos, Luiz Ramalho, José Carlos Roseiro, António José Gonçalves Brás Gano "o salvador de reactores".

Ao Dr. Carlos Gonçalves Nogueira integrante indispensável à malta do almoço na cantina.

Aos amigos de Portugal Anibal Roque Junior, Cristina Andrade Correia, Márcia Santos, Michele Alexandre, João Pedro (Velejador), Pedro Vieira.

Ao homem que abre portas, o engenheiro da câmara de Lisboa Pedro Monteiro.

À minha consultora em assuntos internacionais Leonilde Marchão, muitíssino obrigado por tudo!

Para el amigo español Marcos Robles, su madre e su tia, por la amistad e por las tortillas tan ricas!

À EMBRAPA Gado de Leite pelo apoio e incentivo à minha pesquisa, com agradecimento especial ao Dr. Wadson Rocha e Dr. Carlos Eugênio (Cacá), também ao Cristiano Amancio Vieira Borges e Reginaldo.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche (Processo n°: 99999.010229/2014-634 00).

A todos funcionários do PGECOL, em especial à Rose e José Carlos (em memória), e aos professores por suas contruibuições sempre edificantes, em especial ao Prof. Fabrício Alvim Carvalho.

Aos integrantes do Laboratório de Ecologia Aquática em especial ao Dr. Fábio Roland, Dr^a. Simone Jaqueline Cardoso e Gladson Marques.

Eternamente grato ao Engenheiro Guaraniense Marco Antônio (Pipa) e a Engenheira Dr^a. Paula Assemany.

Às minhas colegas de trabalho Magdeny e Nilcéia pela amizade e por compartilhar a luta diária na Hidrosphera Engenharia Ambiental.

À primeira turma de Engenharia Ambiental da DOCTUM Campus Itamar Franco de Juiz de Fora por me homenagear como Patrono.

Aos membros da banca pela disponibilidade e valiosas sugestões.

Ao pai Luiz Gonzaga Mendonça e Mãe Maria Aparecida Vieira, maiores incentivadores e culpados por tudo isso!



RESUMO

Nesta pesquisa reatores e métodos biológicos foram testados para tratamento e valorização de águas residuais da bovinocultura. Um biodigestor plug flow seguido de lagoa de estabilização foram testados em escala real, temperatura ambiente e tempos de retenção hidráulica de 32 e 6 dias, respectivamente. Foram produzidos volumes de biogás entre 278,5 e 2186,1 m³ mês⁻¹, com concentração média de CH₄ de 65% que proporcionou geração mensal de energia entre 2.070 e 19.168 KWh, valores suficientes para suprir a demanda energética da fazenda. As remoções médias anuais de DBO_{5 20}, DQO, NH₄ e NTK foram de 86, 70, 88,5 e 85,5%, respectivamente. O efluente após lagoa foi utilizado como biofertilizante para cultivo de canade-açúcar (Saccharum officinarum). Foi verificado que a ureia pode ser substituída pelo biofertilizante como fonte de nitrogênio. Quando aplicado o biofertilizante foram atingidas produtividades acima de 147,5 Kg ha⁻¹, valor superior à média Brasileira. Visando potencializar a produção de biogás, um reator anaeróbio híbrido foi testado em condições mesófilas (37°C ± 1°C) e operado com tempos de retenção hidráulica de 6, 5, 3 e 2 dias. Concentrações de metano entre 69 e 75 % e volumes de biogás de até 1,4 m³ m⁻³ d⁻¹ foram registrados, valor mais alto descrito pela literatura dos últimos 15 anos para este tipo de efluente. As remoções da matéria orgânica com valores de 60-81% (DQO_t) e 51-75% (DQO_s) proporcionaram a obtenção de rendimentos em metano de 0,155-0,183 m³ CH₄ Kg⁻¹ DQO_t e 0,401-0,513 m³ CH₄ Kg⁻¹ DQO_s. O efluente tratado pelo reator híbrido foi submetido a sedimentação em cone de Imhoff e encaminhado para tratamento secundário em fotobioreatores. Foram testados os métodos em bateladas e escoamento contínuo. Em regime de bateladas remoções de 65 a 70% de DQOs, 98 a 99% de NH₄⁺ e 69 a 77,5% de PO₄⁻³foram registradas em 12 dias. Em escoamento contínuo foram registradas remoções entre 57 e 61% de DQOs, 94 a 96% de NH₄⁺ e 65 a 70% de PO₄⁻³ com 12 dias de retenção hidráulica. Maiores produtividades volumétricas de biomassa da microalga Scenedesmus obliquus foram atingidas em regime de bateladas (213 - 358 mg L⁻¹ d⁻¹). A produtividade máxima de proteínas, carboidratos e lipídeos foram de 150, 110 e 64 mg L⁻¹ d⁻¹. O processo de biorremediação e valorização do efluente em fotobioreatores pode ser considerado promissor, podendo a biomassa ser utilizada não só como biofertilizante, mas também para suplementação na alimentação de ruminantes e ou para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Dejetos, biogás, biomassa, nutrientes, microalgas.

ABSTRACT

In this study, reactors and biological methods were tested for treatment and valorization of cattle wastewater. The waste was treated in real scale in a plug flow biodigestor followed by a stabilization pond, at ambient temperature and hydraulic retention times of 32 and 6 days, respectively. Biogas volumes between 278.5 and 2,186.1 m³ month⁻¹ were produced, with average CH₄ concentration of 65%, which enabled monthly electricity generation between 2,070 and 19,168 KWh, sufficient to supply the farm's energy needs. The average annual removals of BOD_{5 20}, COD, NH₄ and TKN were 86, 70, 88.5 and 85.5%, respectively. The treated effluent from the pond was used as biofertilizer to grow sugarcane (Saccharum officinarum), and the results showed that this biofertilizer can replace urea as a source of nitrogen. With application of the biofertilizer, cane yields greater than 147.5 Kg ha⁻¹ were attained, higher than the Brazilian average. Seeking to enhance the production of biogas, a hybrid anaerobic bioreactor was tested in mesophilic conditions (37 °C ± 1 °C), operated with water retention times of 6, 5, 3 and 2 days. Methane concentrations between 69 and 75% and biogas volumes up to 1.4 m³ m⁻³ d⁻¹ were obtained, the last value being higher than described in the literature over the past 15 years for this type of effluent. The removals of organic matter, with values of 60-81% (COD_t) and 51-75% (COD_s), allowed obtaining methane yields of 0.155-0.183 m³ CH₄ Kg⁻¹ COD_t and 0.401-0.513 m³ CH₄ Kg⁻¹ COD_s. The effluent treated in the hybrid reactor was submitted to sedimentation in an Imhoff cone and then sent for secondary treatment in photobioreactors, applying both batch and continuous flow methods. In the batch regime, removals of 65 to 70% of CODs, 98 to 99% of NH₄⁺ and 69 to 77.5% of PO₄⁻³ were recorded after 12 days. In continuous flow mode, the removals were 57 to 61% of CODs, 94 to 96% of NH₄⁺ and 65 to 70% of PO₄⁻³ with hydraulic retention time of 12 days. Higher volume yields of biomass of the microalga Scenedesmus obliquus were achieved in batch operation (213 - 358 mg L⁻¹ d⁻¹). The maximum productivity of proteins, carbohydrates and lipids were 150, 110 and 64 mg L⁻¹ d⁻¹. The process of bioremediation and valorization of cattle wastewater in photobioreactors can be considered promising, since besides energy generation, the biomass can be used as fertilizer, feed for ruminants and/or production of biodiesel.

Keywords: Waste, biogas, biomass, nutrients, microalgae.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma do processo de tratamento e produção de biogás (vista	
superior)	21
Figura 2.2 - Valores de pH afluente e efluente a cada sistema de tratamento	25
Figura 2.3 - Valores de alcalinidade no afluente, após o biodigestor e lagoa de	
estabilização	25
Figura 2.4 - Concentrações de ST (A) e SV (B) no afluente e após cada sistema de	
tratamento	27
Figura 2.5 - Comportamento temporal das concentrações de DBO (A) e DQO (B). Afl -	
Afluente, Bio - Após o biodigestor, Lag - Após a lagoa	30
Figura 2.6 - Produção de biogás calculada e percentual de metano medido por	
cormatografia	34
Figura 2.7 - Volume de biogás acumulado	38
Figura 2.8 - Concentrações afluentes e efluentes, (A) NH ₄ , (B) NTK	39
Figura 3.1 - Configuração experimental	50
Figura 3.2. (A) Boxplots para o ganho de altura no tempo. (B) Perfis médios de	
crescimento em relação às doses de N. (C) Perfis médios de crescimento em relação às	
combinações de fonte x cultivar, sendo Biof.= Biofertilizante, 1 cultivar RB 867515, 2 =	
cultivar SP 803280	52
Figura 3.3 - Boxplots para o incremento de altura em relação à dose de N, em cada fonte	
de adubação, após (A) 50 dias; (B) 80 dias; (C) 120 dias; (D) 140 dias; (E) 180 dias; (F)	
220 dias	54
Figura 3.4 - Boxplots para altura final: comparação entre cultivares e fontes de	
nitrogênio	55
Figura 3.5 - Boxplots para concentração de ^o brix: compração entre cultivares e fontes de	
nitrogênio	56
Figura 3.6 - Boxplots para produtividade de colmos: compração entre cultivares e fontes	
de nitrogênio	57
Figura 3.7 - Proteína bruta: compração entre cultivares e fontes de nitrogênio	58
Figura 4.1 - Configuração experimental: (1) tanque de alimentação, (2) bomba	
peristáltica, (3) reator anaeróbio híbrido, (4) recolha do efluente tratado, (5) coleta de	
biogás, (6) amostrador do fluxo gasoso, (7) contador de biogás. Pontos de amostragem:	
P3 - 7,5 cm, P2 - 31cm, P1 - 41 cm, P0 - 48 cm	64

Figura 4.2 - Produção de biogás e concentrações de CH ₄ e CO ₂	68
Figura 4.3. Microscopia ótica do manto de lodo (Ponto P3): (A) Aumento de 400 x,	
resíduos vegetais não degradados no manto lodo. (B) Aumento de 1000 x, em destaque	
célula vegetal	74
Figura 4.4 - Parâmetros no interior do reator: (A) DQO_t ; (B) pH e (C) AGV . In $-$	
Afluente; Out – Efluente	81
Figura 5.1 - Delineamento experimental com e sem adição de CO ₂	88
Figura 5.2 - Biomassa seca: (A) Bateladas. (B) Contínuo	93
Figura 5.3 - Depleção de nitrogênio amoniacal, aumento de nitrogênio orgânico e	
variação de pH no efluente (biomassa + líquido): (A) R1 Batelada; (B) R2 Batelada; (C)	
R1 Contínuo e (D) R2 Contínuo	101
Figura 5.4 - Depleção PO ₄ ⁻³ e P ₂ O ₅ : (A) R1 vs R2 Bateladas, (B) R1 vs R2 bateladas,	
(C) R1 vs R2 contínuo; (D) R1 vs R2 Contínuo	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Caracterização físico-química da ARB	23
Tabela 2.2 - Comportamento anual da remoção de DBO _{5,20} e DQO	29
Tabela 2.3 - Produção de biogás e rendimento em metano	35
Tabela 2.4 - Produção de energia por metro cúbico de gás e mensal	37
Tabela 2.5 - Consumo mensal de energia elétrica na fazenda	37
Tabela 2.6 - Concentrações afluentes após o biodigestor e efluentes (após lagoa)	40
Tabela 3.1 - Atributos médios do solo em diferentes profundidades	47
Tabela 3.2 - Atributos físico-químicos do biofertilizante	48
Tabela 3.3 - Valores de nitrogênio aplicados e fontes de adubação utilizadas	50
Tabela 4.1 - Caracterização da água residual da bovinocultura	65
Tabela 4.2 - Operação do reator anaeróbio híbrido	66
Tabela 4.3 - Remoção de DQO e produção de biogás	67
Tabela 4.4 - Digestão anaeróbia de dejetos de bovinos	69
Tabela 4.5 - Valores percentuais de celulose e hemicelulose no afluente e efluente	74
Tabela 4.6 - Remoção de sólidos e rendimento em metano (CH ₄ yield)	71
Tabela 4.7 - Remoção de SVs e rendimento (CH ₄ yield) por digestão anaeróbia	75
Tabela 4.8 - pH, Alcalinidade e remoção de AGV	76
Tabela 4.9 - Entrada e saída de compostos nitrogenados e fosfato do reator híbrido	78
Tabela 5.1 - Caracterização do efluente utilizado como meio de cultura	87
Tabela 5.2 - Biomassa: Percentual de carbono, produtividade volumétrica de biomassa e	
taxa de fixação de CO ₂ aparente	95
Tabela 5.3 - Valores de DQOt, DQOs e DQOp na entrada e saída dos PAVs	98
Tabela 5.4 - Bioremediação de efluentes agroindustriais em fotobiorreatores	99
Tabela 5.5 - Composição macromolecular e produtividades	105

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Af Afluente
- AP Resíduos do processamento de peras
- AR Água russa
- ARAO Água residual do processamento de azeite de oliva
- ARB Água residuária da bovinocultura
- ARS Água residual da suinocultura
- ASBR Anaerobic sequencing batch reactor
- AVG Ácidos graxos voláteis
- C Concentração de carbono
- CCG Consumo de energia na criação de gado
- CEEF Consumo de energia elétrica na fazenda
- CERH Conselho Estadual de Recursos Hídricos
- CH₄ Metano
- CO Carga orgânica
- CO₂ Dióxido de Carbono
- COPAM Conselho Estadual de Política Ambiental
- COV Carga orgânica volumétrica
- CSAD Conventional slurry anaerobic digestion
- CSTR Continuous stirred tank reactor
- CT Consumo total
- CTE Consumo de energia para tratamento do efluente
- DB Dejetos bovino
- DBL Dejetos de bovinos de leite
- DBO Demanda bioquímica de oxigênio
- DBO_{5,20} Demanda bioquímica de oxigênio incubada por 5 dias a 20° C.
- DBP Dejetos de pança de bovino
- DN Deliberação Normativa
- DO Densidade ótica
- DQO Demanda química de oxigênio
- DQO_{Ad} Demanda química de oxigênio adicionada
- DQO_p Demanda química de oxigênio particulada
- DQO_{Rem} Demanda química de oxigênio removida

DQO_s - Demanda química de oxigênio solúvel

DQO_t - Demanda química de oxigênio total

DTH - Digestor tubular horizontal

EB - Eficiência do biodigestor

Ef - Efluente

EL - Eficiência da lagoa de estabilização

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ET - Eficiência total

FA - Filtro anaeróbio

FAL - Fotobioreator Air Lift

FBRC - Fotobioreator de coluna de bolhas

FBRH - Fotobioreator horizontal

FBRT - Fotobioreator tubular

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

M - Concentração média de biomassa

 M_{C} - Massa molar do carbono

M_{CO2} - Massa molar do CO₂

NH₄ - Nitrogênio amoniacal

NO₂ - Nitrito

NO₃ - Nitrato

N_{org} - Nitrogênio orgânico

NR - Não reportado

NTK - Nitrogênio total de kjeldahl

Ø - Coeficiente de diluição

OFR - Oscillatory flow reactor

Op. - Operação

P - Produtividade de biomassa

PAV - Fotobioreator vertical de painel alveolar

PB - Proteína bruta

Pb - Produtividade volumétrica média de biomassa em bateladas

Pc - Produtividade volumétrica média de biomassa em contínuo

PE - Potencial energético

PF - Plug flow

PO₄⁻³ - Fosfato

R1 - Fotobioreator sem adição de CO₂

R2 - Fotobioreator com adição de CO₂

RAH - Reator anaeróbio híbrido

RALF - Reator anaeróbio de leito fluidizado

rpm - rotações por minuto

RTH - Reator tubular horizontal

SF - Sólidos fixos

SL - Soro de leite

SSF - Sólidos suspensos fixos

SST - Sólidos suspensos totais

SSV - Sólidos suspensos voláteis

ST - Sólidos totais

SV - Sólidos voláteis

SVr - Sólidos voláteis removidos

T - Temperatura

TCO - Taxa de aplicação de carga orgânica

Td - Tempo de duplicação

TFA - Taxa de fixação de CO₂ aparente

TPAD - Temperature Fased Anaerobic Digestion

TR - Tempo de remoção

TRH - Tempo de retenção hidráulica

UASB - Up-flow anaerobic sludge blanket

UFJF - Universidade Federal de Juiz de Fora

UNFCCC - Brazilian National Communication to the United Nation Framework on Climate

Change

USEPA - United States Environmental Protection Agency

V - Válvula

vvm - Volume de ar por volume de reator, por minuto

 $\mu_{\text{máx}}$ - Taxa específica de crescimento máxima

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO GERAL	17
2 CAPÍTULO 1. PRODUÇÃO DE ENERGIA E VALORIZAÇÃO AGRÍO	COLA
DE EFLUENTES DE BOVINOS EM FAZENDAS COM CRIA	AÇÃO
INTENSIVA DE GADO	18
2.1 RESUMO	18
2.2 INTRODUÇÃO	19
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.3.1Características do local de condução do experimento	20
2.3.2 Configuração experimental	21
2.3.3 Sistemas de tratamento biológico	22
2.3.4 Caracterização quantitativa e qualitativa do efluente	22
2.3.5 Métodos analíticos e cromatográficos	23
2.3.6 Determinação do biogás produzido	24
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
2.4.1 pH	24
2.4.2 Alcalinidade	25
2.4.3 Sólidos totais e voláteis	26
2.4.4 Remoção de DBO _{5,20} e DQO	28
2.4.5 Produção de biogás e balanço energético	33
2.4.6 Transformação dos nutrientes ao longo do tratamento	39
2.5 CONCLUSÕES	42
3 CAPÍTULO 2. CRESCIMENTO E PRODUTIVIDADE DA CANA-	DE-
AÇÚCAR FERTIRRIGADA COM EFLUENTE DE BOVIN	IOS
ANAEROBIAMENTE DIGERIDOS	44
3.1 RESUMO	44
3.2 INTRODUÇÃO	45
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.3.1 Características do local de condução do experimento	46
3.3.2 Caracterização do biofertilizante e cálculo da dose de referência	47
3.3.4 Análise da qualidade da cana	49
3.3.5 Configuração experimental	49
3.3.6 Análise estatística	51

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.4.1 Crescimento vegetativo	51
3.4.2 Altura final	55
3.4.3 Brix	56
3.4.4 Produtividade	57
3.4.5 Proteína Bruta (PB)	58
3.5 CONCLUSÕES	59
4 CAPÍTULO 3. RECUPERAÇÃO DA BIOENERGIA DE EFLUENTES DA	
BOVINOCULTURA EM REATOR ANAERÓBIO HÍBRIDO	61
4.1 RESUMO	61
4.2 INTRODUÇÃO	62
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.3.1 Configuração experimental	63
4.3.2 Métodos analíticos e cromatográficos	64
4.3.3 Substrato/efluente	65
4.3.4 Modo de operação	66
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.4.1 Produção de biogás	67
4.4.2 Capacidade de remoção do Híbrido: DQO total e solúvel	71
4.4.3 Rendimentos em biogás e metano em função da DQO removida	72
4.4.4 - Capacidade de remoção do Hibrido: sólidos totais, voláteis e fixos	74
4.4.5 pH, Alcalinidade e AGV	76
4.4.6 Compostos nitrogenados e fosfato	78
4.4.7 Comportamento do Reator Híbrido ao longo da coluna	80
4.5 CONCLUSÕES	83
5 CAPÍTULO 4. BIOREMEDIAÇÃO E VALORIZAÇÃO DE EFLUENTES	
DE BOVINOS ANAEROBICAMENTE DIGERIDOS POR REATOR	
HÍBRIDO EM FOTOBIOREATORES: COMPARAÇÃO ENTRE O MODO	
BATELADA VS CONTÍNUO	84
5.1 RESUMO	84
5.2 INTRODUÇÃO	84
5.3 MATERIAIS E MÉTODOS	86
5.3.1 Microalga	86
5.3.2 Efluente utilizado como meio de cultura	87

5.3.3 Características físicas e operacionais dos fotobioreatores	87
5.3.4 Taxa aparente de fixação de CO ₂	89
5.3.5 Cálculo da perda de amônia por volatilização	89
5.3.6 Experimento em bateladas	89
5.3.7 Experimento em escoamento contínuo	90
5.3.8 Métodos analíticos	91
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.4.1 Taxa específica de crescimento: Bateladas	91
5.4.2 Concentração de biomassa: Bateladas vs Contínuo	92
5.4.3 Produtividade volumétrica de biomassa e taxa de fixação de ${\rm CO}_2$	94
5.4.4 Biorremediação do efluente: remoção de matéria orgânica	98
5.4.5 Biorremediação do efluente: remoção de nutrientes	999
5.4.6 Composição macromolecular: Bateladas vs contínuo	104
5.5 CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	109
ANEXO 1: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 1	122
ANEXO 2: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 2	123
ANEXO 3: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 3	124
ANEXO 4: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 4	125

1 INTRODUÇÃO GERAL

Esta tese está dividida em 4 capítulos. Os capítulos 1 e 2 foram conduzidos no Brasil, sendo o primeiro referente ao tratamento de efluentes de bovinocultura, concomitante à produção de bioenergia e biofertilizante. O segundo diz respeito à aplicação do biofertilizante no solo para cultivo de cana-de-açúcar. A produção destes capítulos foi realizada por meio de parceria entre a EMBRAPA - Gado de Leite e UFJF.

Os capítulos 3 e 4 foram produzidos no Laboratório Nacional de Energia e Geologia em Lisboa - Portugal. O capítulo 3 trata da otimização na produção de bioenergia por meio da digestão anaeróbia de efluentes de bovinos em reator anaeróbio híbrido. No capítulo 4 o efluente tratado pelo reator híbrido foi submetido à tratamento secundário em fotobioreatores (microalgas) visando potencialização na produção de biomassa com vistas à extração de proteínas, carboidratos e lipídeos. Foram testados para tal o modo de operação contínuo e em bateladas, ambos com e sem adição de CO₂ para controle de pH.

A produção destes dois últimos capítulos foi financiada pela CAPES, por meio de bolsa de doutorado sanduíche (processo n° 99999.010229/2014-634 00).

Inicialmente foi idealizada a potencialização do biofertilizante em termos do aumento de compostos nitrogenados, porém a pesquisa avançou além da expectativa, verificando que a biomassa produzida nos fotobioreatores poderia ter aplicações mais nobres como exemplo: suplemento alimentar de ruminantes e ou produção de biodiesel.

2 CAPÍTULO 1. PRODUÇÃO DE ENERGIA E VALORIZAÇÃO AGRÍCOLA DE EFLUENTES DE BOVINOS EM FAZENDAS COM CRIAÇÃO INTENSIVA DE GADO¹

2.1 RESUMO

Este trabalho avalia a eficácia de tratamento, produtividades em biogás produzido por sistema integrado compostos por biodigestor *plug flow* (com recirculação de lodo) seguido de lagoa de estabilização. Os sistemas foram operados em escala real por 12 meses, à temperatura ambiente e em escoamento contínuo. As produções volumétricas em biogás variaram em conformidade com as cargas orgânicas aplicadas entre 114 a 294 Kg DQO d⁻¹, atingindo valores de 0,026 a 0,173 m³ m³ d⁻¹, com concentrações de CH₄ ente 56 e 70%. Em termo de produção mensal em biogás foram registrados valores entre 378,5 a 2.186,1 m³ mês⁻¹, equivalendo a um potencial energético de aproximadamente 2.070 a 19.168 KWh mês⁻¹. A remoção anual média de DBO e DQO pela integração dos sistemas de tratamento foi de 70 e 86%, respectivamente. As remoções médias anuais de NH₄ e NTK foram de 88,5 e 85,5%, respectivamente. Valores de pH estiveram sempre próximos à neutralidade e a alcalinidade em faixas propícias à digestão anaeróbia. Os resultados deste trabalho indicaram boa eficácia de tratamento, em termos de remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados e ainda garantindo valorização energética e agrícola do efluente, que quando aplicadas podem reduzir seguramente custos de produção no setor pecuário.

Palavras-chave: água residual de bovinos, digestão anaeróbia, biogás, bioenergia, biofertilizante.

¹ Publicado em: Water, Air and Soil Pollution - DOI: 10.1007/s11270-017-3264-1.

2.2 INTRODUÇÃO

Atualmente, na maioria dos países, a pecuária intensiva de leite está em pleno desenvolvimento (MAO et al., 2015). A produção de leite no Brasil aumentou 37% entre 1996 e 2013 (CAVICCHIOLI et al., 2015). A população em Países em desenvolvimento como Brasil e China, continuam a aumentar concomitantemente ao desenvolvimento econômico (IMF, 2010) refletindo em respectivo aumento da demanda por produtos pecuários por exemplo, carne e leite (GERBENS-LEENES; MEKONNEN; HOEKSTRA, 2013).

A criação de gado é a maior fonte de emissão de CH₄ por fermentação entérica (LIMA et al., 2001). Os mesmos autores indicam que a emissão global de CH₄ por processos entéricos é estimada em cerca de 80 teragramas (Tg), correspondendo a aproximadamente 22% da emissão total de CH₄ gerada por fontes antrópicas por ano. Valores atualizados por Kirschke et al. (2013) indicam aumento da emissão do gás entre 85 a 95 Tg CH₄ por ano.

De acordo com a Brazilian National Communication to the United Nation Framework on Climate Change (UNFCCC), quase 70% da emissão CH₄ no país são decorrentes de fermentação entérica (BRASIL, 2016). A emissão proveniente dos dejetos de bovinos é estimada em cerca de 25 Tg ano⁻¹, correspondendo a 7% da emissão total mundial (USEPA, 2000). Nos Estados Unidos (U.S.) e Europa os dejetos de bovinos, isoladamente contribuem para emissão de 12% e 23% de CH₄ em relação à emissão total do gás produzidos nas fazendas de criação (HINDRICHSEN et al., 2005).

Com a crescente demanda por energias renováveis e controle da poluição ambiental, as tecnologias para produção de biogás por meio da digestão anaeróbia tem atraído atenção considerável da comunidade científica (MAO et al., 2015), embora raramente trabalhos em escala real são referidos. Ferreira, Marques e Malico (2012) compararam o potencial do processo de digestão anaeróbia, para geração de energia elétrica, em seis países da União Europeia (Áustria, Dinamarca, Alemanha, Espanha, Suécia e Portugal), revelando que o uso do biogás gerado por meio de efluentes agropecuários pode desempenhar um papel importante quanto à substituição do gás natural convencional, energia hidroelétrica e termoelétrica no cenário Europeu. Um estudo conduzido por Fujino et al. (2005) no Japão, registrou que 2,5% do gás natural utilizado no País poderia ser substituído pelo biogás produzido por meio da digestão anaeróbia de resíduos de bovinos.

Nos últimos anos, com o crescimento da atividade pecuária mundial houve necessidade de promover a criação intensiva, proporcionando relevante aumento na geração

de águas residuárias contribuindo para poluição dos recursos hídricos superficiais (MOURI and AISAKI, 2015). Como exemplo, uma unidade de criação de gado confinado para 1.000 animais pode gerar uma carga orgânica média de 2.250 Kg DBO dia⁻¹ (40,5 t DBO mês⁻¹), correspondente a um equivalente populacional de aproximadamente 41.670 pessoas, considerando que cada habitante produza 54 g de DBO dia⁻¹ (VON SPERLING, 2014). Dada a necessidade em gerir tais resíduos líquidos de forma a diminuir o seu impacto ambiental, a aplicação da digestão anaeróbia de forma descentralizada como tratamento primário de efluentes desta natureza surge como uma opção apropriada com as vantagens adicionais de se proceder à valorização energética do substrato por meio da produção de biogás/biometano, além de se obter um efluente final com reconhecido potencial para ser utilizado como biofertilizante na agricultura (CHENG et al., 2013; RAHEEN; HASSAN; SHAKOOR, 2016).

Os objetivos deste trabalho dizem respeito à avaliação da remoção de poluentes orgânicos (DBO_{5,20}, DQO), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e nutrientes (NH₄, NTK, NO₃, NO₂, PO₄-3), ao longo de 12 meses de operação de um sistema de tratamento composto por biodigestor *plug flow* (com recirculação de lodo) seguido de lagoa de estabilização operados em escala real. Foi também objetivo mensurar as produtividades em biogás pelo processo de digestão anaeróbia e seu potencial energético para suprir a demanda energética da fazenda estudada, além de propor o reuso do efluente final como biofertilizante nitrogenado.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Características do local de condução do experimento

O experimento foi conduzido na área experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), município de Coronel Pacheco, MG, Brasil, em coordenadas geográficas, 21° 33′ 26″ S; 43° 15′ 24″ W. O clima da área é classificado como Cwa, segundo Köppen & Geiger, com temperatura média de 21,7 °C, máxima de 30 °C e mínima de 15 °C, apresentando 1.516 mm de pluviosidade média anual e pressão atmosférica de 0,97 atm. Durante a condução do experimento o número de bovinos leiteiros confinados no *free stall* variou entre 120 a 150 animais.

2.3.2 Configuração experimental

O tratamento da água residual, gerada na edificação de confinamento bovino (*free stall*), integrou diversas fases, compostas por equalização, tratamento preliminar (peneira centrífuga para remoção de sólidos grosseiros e caixa de sedimentação para remoção de sólidos finos), biodigestor *plug flow* com recirculação de lodo, lagoa de estabilização, queimador de biogás e um motogerador de energia elétrica (ER-BR, GMWM 50, 50 kVA, Brasil). O fluxograma integrado do tratamento da ARB está apresentado na Figura 2.1.

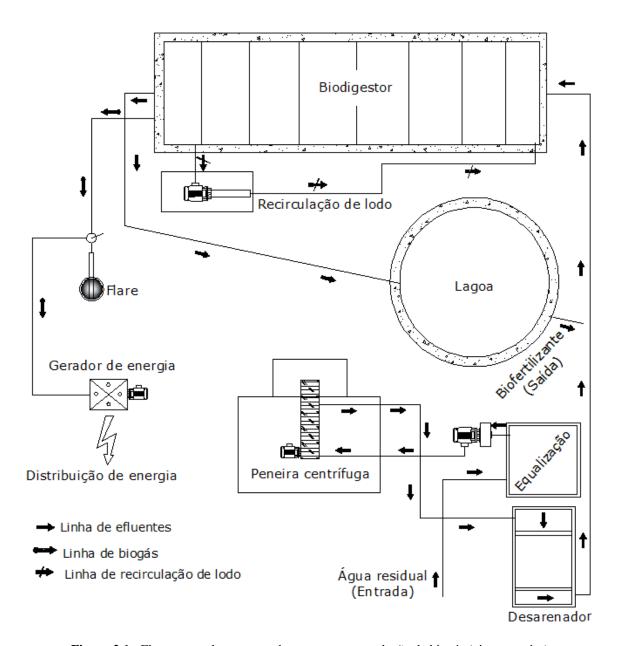


Figura 2.1 - Fluxograma do processo de tratamento e produção de biogás (vista superior)

2.3.3 Sistemas de tratamento biológico

Um biodigestor *plug flow* de 540 m³ foi utilizado como tratamento primário, tendo operado com tempo de retenção hidráulica (TRH) médio de 32 dias (±6,4). O biodigestor foi revestido superficialmente por uma campânula com capacidade para armazenamento de 270 m³ de biogás. Cerca de 40 m³ do lodo, depositado no fundo, foi diariamente recirculado para entrada do sistema por meio de bomba helicoidal Helifer Brasil (4 CV). Cargas orgânicas (CO) variáveis foram aplicadas ao biodigestor, na gama de 24 a 97 Kg DBO d⁻¹ e de 114 a 294 Kg DQO d⁻¹. Uma lagoa de estabilização de 450 m³ com TRH médio de 6 dias (±4,8) foi utilizada como tratamento secundário. As unidades de tratamento operaram na faixa de temperaturas ambiente, entre 15 e 30°C média anual de 21,7°C (±5,4), faixa esta que oscilou entre as condições de temperaturas pscicrófilas (10 - 25°C) e mesófilas (30 - 40°C). O acompanhamento experimental foi iniciado 6 meses após o *start up* dos sistemas para garantir o crescimento e estabilização dos microrganismos colonizadores. O próprio substrato (ARB) serviu como inoculo.

2.3.4 Caracterização quantitativa e qualitativa do efluente

A vazão da água residual da bovinocultura (ARB) contabilizada durante o período experimental, variou entre 15 e 20 m³ dia⁻¹, apresentando valor médio anual de geração de 18 m³ dia⁻¹ (± 3,6). As medições foram realizadas pelo método volumétrico após o sistema preliminar (antes do biodigestor), quinzenalmente, local onde também eram coletadas as amostras para caracterização físico química da ARB. Foi contabilizada uma geração de efluentes entre 120 e 130 L animal⁻¹ dia⁻¹, em conformidade com as medições de vazão e o número de animais confinados no período experimental. As amostragens (24 coletas), foram realizadas quinzenalmente, de janeiro a dezembro de 2014 e analisadas em duplicatas.

A caracterização da água residual da bovinocultura (ARB), antes da entrada do biodigestor está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Caracterização físico-química da ARB

pН	DBO _{5,20}	DQO	NH_4	NTK	NO ₃	NO ₂	PO_4^{-3}	CaCO ₃	ST	SV
UpH	mg L ⁻¹									
7,5 _(0,37)	2.822 ₍₅₆₎	10.828 ₍₆₉₄₎	373 ₍₇₂₎	420(77)	1,2(0,05)	$0,2_{(0,0)}$	16(0,7)	2.735(65)	10.954 ₍₉₅₃₎	6.860 ₍₂₄₄₎

Valores entre parênteses indicam desvio padrão.

2.3.5 Métodos analíticos e cromatográficos

As amostras foram coletadas antes e depois de cada unidade de tratamento biológico. O pH foi avaliado no campo (medidor digital de pH Starter modelo 2.100). A DBO_{5 20} foi determinada após diluições de 1:25 e 1:30 em frascos da marca Hach, posteriormente encaminhados para incubadora BOD digital da marca Cielab (por 5 dias a 20 °C), após este período foi efetuada a leitura das amostras no equipamento BODTrak e multiplicado pelo valor da diluição. Para determinação da DQO foram utilizados equipamentos e reagentes da marca HANNA, diluições de 1:50 e 1:100 foram realizadas nos efluentes e posteriormente adicionadas em tubos de ensaio contendo os reagente, as amostras foram aquecidas no equipamento Termo Reator a 150° C por 2 h, após o resfriamento das amostra a 120°C efetuou-se a leitura em equipamento Fotômetro Multiparâmetro. Para determinação da amônia, nitrito, nitrato, fosfato, foi utilizado espectrofotômetro de emissão ótica. O NTK foi analisado pelo método de Kjedahl. A alcalinidade (CaCO₃) foi analisada por titulometria com solução de ácido sulfúrico 1N até o pH atingir 4,3. Para quantificar os sólidos totais, as amostras foram incubadas em estufa à 105 °C, resfriadas em dessecador e quantificado o peso seco. Para sólidos voláteis as mesmas amostras foram encaminhadas à mufla (575 °C), resfriadas em dessecador e quantificado o peso de cinzas, que foi subtraído do peso seco. As medições foram realizadas em conformidade com o standard methods (APHA, 2012).

As concentrações de metano contidas no biogás foram determinadas por cromatografia gasosa, por meio do cromatógrafo Agilent Technologies, modelo 7.820A, tendo hélio como gás de arraste. As amostras eram coletadas quinzenalmente e medidas em duplicatas, obtendse 4 amostras/repetição por mês. O período de amostragem occoreu de janeiro a agosto de 2014.

2.3.6 Determinação do biogás produzido

A vazão volumétrica mensal de biogás foi calculada por meio da Equação (1) (Chernicharo, 2010), modificada:

$$Q_{\text{Biogas}} = Nd \left(\frac{Q_{\text{med}} \times [(S_{\text{Af}} - S_{\text{Ef}}) - (Y_{\text{obs}} \times S_{\text{Af}})]}{\left(\frac{P \times K}{R \times (273 + t)}\right) \times (\%)_{\text{CH4}}} \right)$$
(1)

Em que, Q_{Biogas} - produção volumétrica de metano (m³ mês⁻¹); Nd - número de dias do mês de estudo; Q_{med} - vazão média do período de estudo (m³ dia⁻¹); S_{Af} - concentração de DQO afluente (kg DQO m³); S_{Ef} - concentração de DQO efluente (kg DQO m³); Y_{obs} - coeficiente de produção de sólidos no reator (kg de DQO $_{lodo}$ kg de DQO $_{aplicada}$ -¹) - Y_{obs} utilizada 0,21 kg de DQO $_{lodo}$ para cada kg de DQO $_{aplicada}$ (Chernicharo, 2010); K - DQO correspondente a um mol de CH $_4$: 64 g DQO mol $^{-1}$, P - pressão atmosférica local = 0,97 atm, R - constante dos gases: 0,08206 atm L mol $^{o}K^{-1}$; t = temperatura operacional; (%) $_{CH4}$ - concentração em CH $_4$ medida: (%).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 pH

O valor médio de pH no substrato (ARB) foi 7,4 (± 0,37). Entre a faixa de pH 6,7 e 8,0 a maior parte dos ácidos orgânicos (> 99%), estão em sua forma ionizada (não tóxica), sendo estas condições favoráveis ao estabelecimento do tratamento anaeróbio (PEREIRA; CAMPOS; MONTERANI, 2009). Após a biodigestão anaeróbia os valores de pH em média foram de 7,1 (± 0,16). O pH próximo da neutralidade indica que ácidos graxos voláteis não foram acumulados no reator e que, ao serem convertidos em CO₂ e CH₄, evitaram o declínio acentuado do pH e favoreceram a decomposição do material orgânico biodegradável (Mendonça et al., 2015).

Na lagoa de estabilização a média do pH passou para 7,4 (±0,13), tendo sido mantida as condições de pH ideais na faixa ótima para crescimento da microbiota em torno da

neutralidade (6,9 a 7,4) (KOTHARI et al., 2014). Os valores de pH medidos no afluente, saída do biodigestor e lagoa estão apresentados na Figura 2.2.

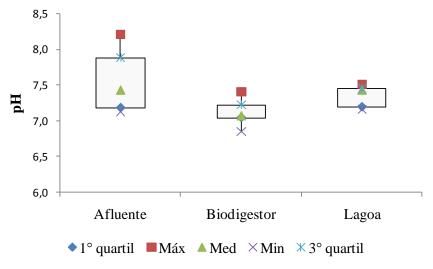


Figura 2.2 - Valores de pH afluente e efluente a cada sistema de tratamento

2.4.2 Alcalinidade

Os valores de alcalinidade registrados neste trabalho de 2.735 mg L^{-1} (\pm 643) no afluente e 2.948 mg L^{-1} (\pm 540), após a digestão anaeróbia (Figura 2.3) encontram-se entre a faixa de concentrações de 2.500 a 5.000 mg L^{-1} , referida por Grady e Lim (1980) como favoráveis à ocorrência de um relevante efeito tampão em reatores anaeróbios.

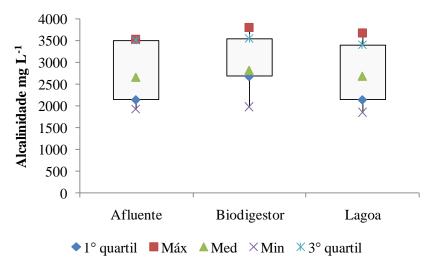
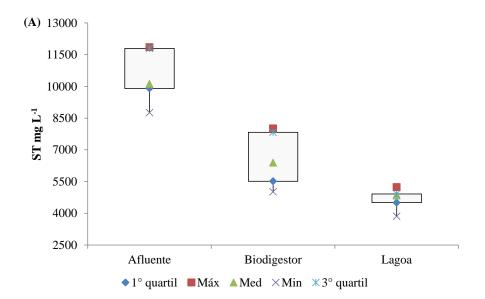


Figura 2.3 - Valores de alcalinidade no afluente, após o biodigestor e lagoa de estabilização

O aumento da alcalinidade em função de acúmulo de substâncias carbonatadas em reatores anaeróbios é um fato observado por diversos autores (TILCHE et al., 1984; HARIKISHAN e SUNG, 2003; SAMPAIO; GONÇALVES; MARQUES, 2011). Em específico no tratamento de efluentes derivados da bovinocultura de leite deve-se levar em conta que na dieta dos animais são fornecidos compostos carbonatados contendo CaCO₃, (NICODEMO, 2001) e que ao longo do tempo de operação dos reatores, estes vão sendo acumulados no sistema. Segundo Saady e Massé (2015) a própria produção de metano em sistemas anaeróbios, quando bem operados, gera alcalinidade como um subproduto. O aumento de alcalinidade após sistemas de tratamento de efluentes remete a um aspecto positivo quando dispostos em solos agrícolas ácidos contribuindo para a neutralização e controle do pH (SALEK et al., 2016).

2.4.3 Sólidos totais e voláteis

Na figura 2.4 (A e B), estão representados os valores de concentração dos sólidos totais ST (A) e sólidos voláteis SV (B) no afluente e após cada sistema biológico.



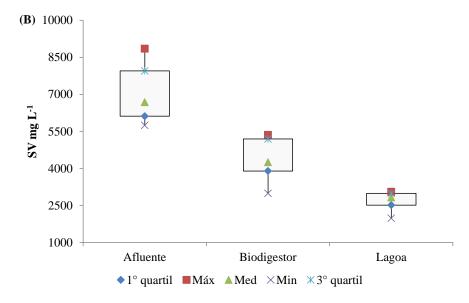


Figura 2.4 - Concentrações de ST (A) e SV (B) no afluente e após cada sistema de tratamento

Valores de sólidos totais afluentes ao biodigestor (após tratamento preliminar) estiveram entre 0,9 a 1,2%. Wilkie (2005) recomendam para operação mesófila de reatores plug flow, uma faixa de sólidos totais entre 10 e 14%. Por outro lado, quando estes digestores são operados fora da faixa mesófila e sujeitos à temperatura ambiente, menores percentuais de sólidos totais são requeridos. Isto ocorre pois torna-se mais difícil a degradação destes sólidos, o que pode levar à queda de eficiência, acúmulo de material junto ao fundo do reator e aumento do TRH a ser empregado no projeto.

A remoção média anual de ST e SV após a digestão anaeróbia foi de 37 e 40%, após a lagoa de 29 e 39% e a eficiência global de 55 e 62%, respectivamente. No Brasil, Orrico Junior; Orrico e Lucas Júnior (2010) operaram biodigestores sem recirculação de lodo, registrando valores de remoção de ST (≈ 32-42) e SV (≈ 38-41%) a TRH 2 vezes maior ao adotado na presente pesquisa, indicando que a metodologia e concepção adotada proporcionam redução em área de implantação, sem ser necessário aquecimento do reator. Hayes et al. (1980) registraram 40,6% de remoção de SV, valor próximo ao da presente pesquisa, ao estudar, em escala piloto, um reator *plug flow* aquecido a 35 °C e TRH de 30 dias.

Usack; Wiratni e Angenent (2014) atingiram remoções de 27,9 a 36,6% de SV operando um digestor tubular horizontal à temperatura de 27°C e TRH de 21 dias. Rico et al. (2011) operando um reator CSTR à 37° C e 20 dias de TRH registraram 46% e Demirer e Chen (2005a) por meio de um reator híbrido alcançaram 44% de remoção adotando 20 dias de

TRH e temperatura de 36°C. Os valores na remoção de SV verificados nesta pesquisa estiveram próximo aos verificados para gama de temperatura mesófila entre 35 e 37°C associados à TRHs entre 20 e 30 dias.

2.4.4 Remoção de DBO_{5,20} e DQO

Na Tabela 2.2 estão apresentadas as cargas orgânicas (CO) aplicadas ao biodigestor, concentrações de DBO_{5,20} e DQO afluentes (Af) e efluentes (Ef) aos sistemas biológicos de tratamento com suas respectivas eficiências de remoção, assim como a eficiência total (ET) proporcionada pela integração do sistema Biodigestor/Lagoa de estabilização.

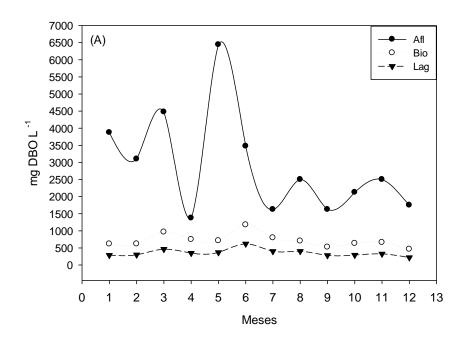
Tabela 2.2 - Comportamento anual da remoção de DBO_{5,20} e DQO

DBO _{5,20}										
Meses	^a CO	¹ Af	² Ef	³ EB	⁴ Ef	⁵ EL	⁶ ET			
	KgDBO d ⁻¹ mg L ⁻¹				mg L ⁻¹	(%)	(%)			
Janeiro	78	3.875(0.9)	615 _(0,02)	84,1	287 _(1,5)	53	93			
Fevereiro	62	$3.100_{(2,6)}$	618 _(0,8)	80,1	300(0,01)	51	90			
Março	90	4.475 _(5,2)	963 _(0,5)	79,0	463 _(0,2)	52	90			
Abril	28	1.375 _(0,3)	747 _(0,02)	46,0	348(4,6)	53	75			
Maio	97	6.441 ₍₁₀₎	709(1.1)	89,0	370(2,4)	48	94			
Junho	52	3.475 _(2,1)	1.175 _(3,6)	66,2	390(1,8)	66	82			
Julho	24	$1.625_{(0,1)}$	794 ₍₅₎	51,1	400(0,02)	50	75			
Agosto	38	$2.500_{(0,1)}$	701 _(1,4)	72,0	403 _(0,1)	43	84			
Setembro	24	1.625 _(0,2)	525 _(0,05)	67,7	282 _(0,07)	46	83			
Outubro	43	2.125 _(3,2)	632 _(0,2)	70,3	292 _(0,01)	54	86			
Novembro	50	$2.500_{(0,4)}$	$661_{(0,03)}$	73,6	325 _(0,01)	51	87			
Dezembro	35	$1.750_{(0,01)}$	461 _(0,03)	73,7	$220_{(0,2)}$	52	87			
*Média	52	2.906	717	71	359	52	86			
Máximo	97	6.441	1.175	89	620	66	94			
Mínimo	24	1.375	461	46	220	43	75			
*DP	±25	±1.412	±193	±12	±105	±3,4	±4,8			
			DQO		1103		± 4 ,0			
Meses	^b COA	¹ Af	² Ef	³ EB	⁴ Af	⁵ EL	⁶ ET			
	KgDQO d ⁻¹	$mg L^{-1}$	(%)	mg L ⁻¹	(%)	(%)				
Janeiro	265	$13.225_{(14)}$	$4.080_{(0,01)}$	70,0	$2992_{(0,3)}$	27	77,4			
Fevereiro	182	$9.100_{(2,6)}$	$4.920_{(2,5)}$	46,0	$2745_{(0,04)}$	44	69,8			
Março	294	$14.675_{(22)}$	$3.346_{(8,9)}$	77,2	$2747_{(0,1)}$	18	81,3			
Abril	146	$7.286_{(1,2)}$	$4.225_{(0,3)}$	42,1	$3917_{(0,0)}$	13	46,0			
Maio	195	$13.000_{(0,3)}$	$3.731_{(0,02)}$	71,3	$3907_{(0,2)}$	15	69,9			
Junho	220	$14.675_{(1,8)}$	$3.346_{(1,3)}$	77,2	$2747_{(0,03)}$	18	81,3			
Julho	224	$14.925_{(2,2)}$	$4.075_{(2)}$	72,7	$2386_{(2,8)}$	41	84,0			
Agosto	114	$7.591_{(0,05)}$	$4.477_{(0,5)}$	41,0	$3943_{(0,9)}$	12	48,1			
Setembro	224	$14.925_{(3,7)}$	$4.075_{(7,7)}$	72,7	2386(0,4)	41	84,0			
Outubro	186	$9.316_{(0,9)}$	$4.457_{(1,8)}$	52,2	2316(4,3)	48	75,1			
Novembro	152	$7.591_{(0,1)}$	$4.477_{(0,3)}$	41,0	3943 ₍₁₅₎	12	48,1			
Dezembro	193	$9.625_{(0,08)}$	$2.519_{(1,6)}$	73,8	2188(0,04)	13	77,3			
*Média	199	11.328	3.956	61	3071	25	70,0			
Máximo	294	14.925	4.920	77,2	4548	48	84,0			
Mínimo	114	7.286	2.519	42,1	2188	12	46,0			
**DP	±50	±3.175	±729	±13,7	±798	±12,5	±11,5			

^aCarga orgânica aplicada (DBO_{5,20}), ^bCarga orgânica aplicada (DQO), ¹Concentração no afluente, ²Concentração após biodigestor, ³Eficiência do biodigestor. ⁴Concentração após a lagoa de estabilização, ⁵Eficiência da lagoa de estabilização, ⁶Eficiência total. Valores entre parêntesis indicam desvio padrão das amostras. *Média anual, **Desvio padrão dos 12 meses de operação.

A partir daqui será referenciado DBO_{5,20} apenas como DBO.

Na Figura 2.5 (A e B), estão apresentados o comportamento das concentrações de DBO e DQO no afluente e a jusante do biodigestor e lagoa de estabilização.



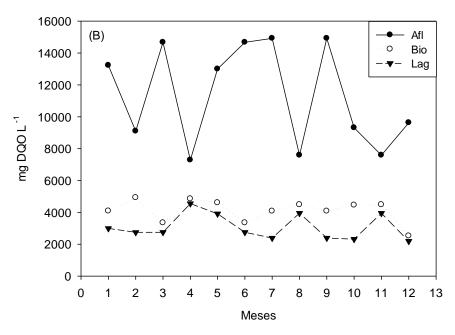


Figura 2.5 - Comportamento temporal das concentrações de DBO (A) e DQO (B). Afl - Afluente, Bio - Após o biodigestor, Lag - Após a lagoa

Analisando a Tabela 2.2 e a Figura 2.5 (A e B) foram observadas amplas variações de concentração de DBO e DQO afluente ao biodigestor, apresentando valores ente 1.375 a 6.441 mg DBO L⁻¹ e 7.286 a 14.925 mg DQO L⁻¹. Isto ocorreu, pois em escala real, algumas dificuldades operacionais foram verificadas, por exemplo, variação do número de animais confinados ao longo do ano, geração desuniforme de resíduos (estrume e urina), tempo de confinamento dos animais, tipo de alimentação fornecida para o gado e a forma e tempo de lavagem da edificação de confinamento pelos operadores. Tais condições de operação também refletiam diretamente sobre os valores das cargas orgânicas aplicadas. Analisando o comportamento temporal das concentrações de DBO após o biodigestor e a lagoa de estabilização, foi verificada pouca oscilação, salvo no 3° e 5° mês de operação, período onde foram registradas as maiores concentrações deste parâmetro, que atingiram valores de 4.475 e 6.441 mg L⁻¹, proporcionando ligeira acentuação da DBO efluente, principalmente após o biodigestor. A oscilação na concentração da DQO foi mais acentuada. Quando aplicadas menores concentrações de DQO, maiores foram as respectivas concentrações nas saídas dos sistemas (biodigestor e lagoa), indicando que maiores remoções de DQO são alcançadas quando aplicadas maiores cargas deste parâmetro. Comportamento inverso foi verificado para DBO (Figura 2.5 A).

As médias anuais de remoção de DBO registradas à jusante do biodigestor e lagoa de estabilização foram de 71% (± 12), 52 (± 3,4), respectivamente. A eficiência total do sistema foi de 86 % (± 4,8). Em termos do atendimento aos padrões legais para descarte de efluentes agroindustriais em corpos hídricos estabelecida pela legislação de Minas Gerais (DN-COPAM/CERH, 01/2008), que prevê eficiência de tratamento ≥ 85% na remoção de DBO, o efluente final poderia ser descartado em corpo hídrico. Por outro lado, concentrações entre 220 e 463 mg L⁻¹ (Tabela 2.2) foram verificadas ao longo do experimento na saída da lagoa. Estes valores podem ainda ser prejudiciais à corpos hídricos com menores escoamentos.

Cargas orgânicas (COs) acima de 62 Kg DBO d⁻¹, aplicadas ao biodigestor, proporcionaram eficiências de remoção próximas a 80%. Quando aplicadas COs entre 24 e 28 Kg DBO d⁻¹, foram registradas eficiências menores entre 46 e 67,7% (Tabela 2.2). Isto ocorreu devido ao menor fornecimento de matéria orgânica biodegradável ao sistema concomitante ao registro de temperaturas mais baixa nos meses de abril (18° ± 2,2) e julho (17° ± 0,9). Segundo Castano; Martin e Ciotola (2014) inibição e acidificação parcial em reatores anaeróbios podem ocorrer à temperaturas abaixo de 20°C, prejudicando a eficiência do sistema. O TRH utilizado no biodigestor de 32 dias pode ser considerado relevante, para remoção de matéria orgânica biodegradável, uma vez que, segundo Ferrer et al. (2011), são

usuais TRH de 60 a 90 dias para digestão anaeróbia das águas residuais de bovinos em condições ambientes em Países de clima tropical. A possibilidade do uso de um menor TRH nesta pesquisa foi atribuída ao processo de recirculação de lodo. Este procedimento intensificou a concentração de biomassa no sistema e possibilitou bom revolvimento da biomassa do reator assim como estabilidade da metanogênese. A lagoa de estabilização, mesmo operada com TRH relativamente baixo (6 dias) proporcionou eficiências razoáveis contribuindo para o processo de oxidação da matéria orgânica biodegradável (Tabela 2.2).

O biodigestor removeu 41 a 77,2% de DQO, apresentando média anual de 61% (± 13,7). A eficiência de remoção da DQO após a lagoa de estabilização variou entre 12 a 48%, com média anual de 25 % (±12,5), apresentando baixo desempenho na remoção deste parâmetro na maior parte da condução do experimento. As eficiências registradas pelo conjunto biodigestor e lagoa de estabilização proporcionaram redução mínima de 46% e máxima de 84%, com média anual de 70 % (±11,5). A legislação do Estado de Minas Gerais, DN-COPAM/CERH 01/2008, exige uma remoção média anual de DQO ≥ 75% para descarte em corpos hídricos. Não foi alcançado o percentual de remoção anual preconizado pela legislação estadual por um déficit de apenas 5%.

Cargas orgânicas aplicadas acima de 193 Kg DQO d⁻¹ proporcionaram eficiências de remoção \geq 70%. Menores cargas aplicadas da ordem de 114 a 152, proporcionaram eficiências próximas a 40% (Tabela 2.2). Estudos recentes conduzidos na Alemanha por Wirth; Reza e Mumme (2015), relataram que o aumento das cargas orgânicas aplicadas à reatores anaeróbios conferem maior eficiência na remoção de DQO, sem prejuízo á metanogênese. Segundo Chernicharo (2010), para projetos de reatores anaeróbios em escala plena, dever-se-ia adotar valores de taxa de carregamento orgânico (TCO) inferiores a 15 Kg DQO $m^{-3}d^{-1}$. Nesta pesquisa valores da TCO aplicados variaram entre 0,21 a 0,54 Kg DQO m^{-1} ³d⁻¹, com média de 0,40 Kg DQO m⁻³ d⁻¹ (±50). Estes valores de TCO podem ser considerados baixos em relação a capacidade suportada pelos reatores anaeróbios, embora as características de biodegradabilidade do substrato devem ser cuidadosamente observadas como critério de projeto. Segundo Møller; Sommer e Ahring (2004), a biodegradabilidade de dejetos de bovinos situa-se entre a faixa de 0,21 a 0,44. Na presente pesquisa a biodegradabilidade do efluente foi determinada pela relação DBO/DQO e apresentou valor de 0,26 (±0,09), entre a faixa estabelecida pelo autor. Geralmente a baixa biodegradabilidade da ARB decorre em função da presença de frações sólidas contendo em média 18,3% a 26,33% de celulose e de 19,8% a 26,06% de hemicelulose (CESTONARO et al., 2015; SAADY e MASSÉ, 2015). Esta fração fibrosa não biodegradável a um tempo viável para operação do reator acaba por reduzir o volume útil de substrato apto à biogaseificação (WILKIE et al., 2004).

Blanco et al. (2014), tratando dejetos de bovinos, misturados com camas de aves, atingiram uma remoção de DQO de média 36%, com TRH de 51 dias. Os valores de TCO aplicadas pelos autores foram próximos aos da presente pesquisa, por outro lado a remoção de DQO, em média, foi 1,7 vezes menor, mesmo os autores aplicando um TRH 1,6 vezes maior.

Considerando a baixa biodegradabilidade do efluente, poder-se-á afirmar que houve relevantes remoções de DBO, e razoáveis de DQO, embora os valores na saída da lagoa de estabilização ainda possuíam valores (Tabela 2.2) possivelmente elevados para descarte em cursos de água com menores vazões, podendo afetar relevantemente o ecossistema em função da depleção do oxigênio dissolvido (PORWAL; MANE; VELHAL, 2015). Por outro lado, quando aplicado no solo, tais efeitos poluentes provocados pela matéria orgânica remanescente no efluente podem ser convertidos em benefícios como: aumento da capacidade de troca catiônica, fixação/retenção de elementos químicos (eg. N, P, K, Ca, Fe, Zn etc), intensificação da atividade microbiológica, proteção contra escoamento superficial, dentre outras.

2.4.5 Produção de biogás e balanço energético

O biogás produzido apresentou valor médio de 65% (±0,06) em metano, com valor máximo de 70% e mínimo de 56%. As concentrações de metano não oscilaram relevantemente mesmo com a oscilação de temperatura entre os meses de inverno e verão (Figura 2.6).

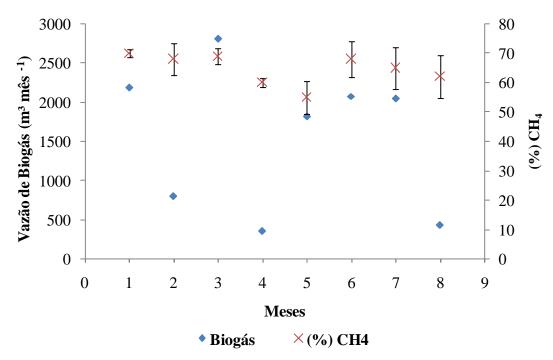


Figura 2.6 - Produção de biogás calculada e percentual de metano medido por cormatografia

Mesmo no inverno a produção de metano ainda manteve-se relevante, atingindo 68% a uma temperatura média mensal de 15°C (± 1,2). Tal fato foi reportado à recirculação de biomassa do fundo do biodigestor, que proporcionou duas funções fundamentais na melhoria da qualidade do biogás: 1 - O revolvimento/agitação eficiente da biomassa no interior do digestor; 2 - O retorno de parte da biomassa bacteriana para a entrada do biodigestor, garantiu estabilidade no processo de metanogênese. Segundo Noorollahi et al. (2015) o biogás gerado no processo de digestão anaeróbia de dejetos de bovinos apresenta valores de metano entre 55 e 65 %. A concentração média de CH₄ atingiu o valor máximo descrito pela literatura, apresentando um baixo desvio padrão. Em comparação com as concentrações de metano produzidas por aterros sanitários, que podem variar entre de 50% a 55% (DUBOIS e MERCIER, 2009), os resultados obtidos na presente pesquisa apresentaram maiores concentrações.

Foram registrados rendimentos médios em produção de biogás de $0,23 \text{ m}^3 \text{ Kg COD}_{Add}^{-1}$ e $0,37 \text{ m}^3 \text{ Kg COD}_{Rem}^{-1}$ (Tabela 2.3).

Meses	$^{1}\mathrm{T}$	² CO _{DQO}	$^{3}\text{CH}_{4}$	$^4Q_{Vol}$	Biogás	(Yield)	CH ₄ (Yield)
	(°C)	Kg DQO d ⁻¹	(%)	m³ m ⁻³ d ⁻¹	m³ Kg DQO _{Ad} -1	m³ Kg DQO _{Rem} -1	m³ Kg DQO _{Rem} -1
Jan	30 _(3,5)	265	70 _(0,5)	0,135	0,28	0,39	0,28
Fev	29(3,6)	182	68(0,2)	0,049	0,15	0,31	0,22
Mar	23 _(3,5)	294	69(0,8)	0,173	0,32	0,41	0,29
Abr	18(2,2)	146	61 _(0,3)	0,019	0,08	0,24	0,14
Mai	$17,5_{(3)}$	195	56(0,5)	0,112	0,31	0,48	0,25
Jun	15 _(1,2)	220	68(2,9)	0,130	0,31	0,40	0,27
Jul	$17_{(0,9)}$	224	65 _(1,1)	0,126	0,30	0,42	0,28
Ago	19(4,5)	114	62 _(0,2)	0,026	0,12	0,30	0,19
Méd	21	205	65	0,096	0,23	0,37	0,24
Máx	30	294	70	0,173	0,32	0,48	0,29
Mín	15	114	54	0,019	0,08	0,24	0,14

Tabela 2.3 - Produção de biogás e rendimento em metano

¹Temperatura média mensal, ²Carga orgânica de DQO aplicada, ³Percentual de metano medido no biogás, ⁴Produção de biogás por metro cúbico de reator. DQO_{Ad} = DQO adicionada, DQO_{Rem} = DQO removida.

±0,1

 ± 0.078

±0,057

±0,06

±59

DP

O rendimento médio em produção de biogás (por adição de DQO), apresentou valor intermédio aos reportados por Güngör-Demirci e Demirer (2004) de 0,18 a 0,27 m³ Kg COD_{Add}-¹, quando aplicadas concentrações de DQO de 12.000 mg L⁻¹. Em relação ao rendimento por Kg de DQO removida, foi observado que quanto maior a carga de DQO aplicada, maiores eram os valores obtidos (Tabela 2.3). Efeito operacional similar foi reportado por Maranon et al. (2001) em reatores UASB operados a 37° C, registrando rendimentos de 0,20 a 0,39 m³ biogás kg DQO_{rem}-¹.

Os rendimentos em metano variaram de 0,14 a 0,29 m³ CH₄ Kg COD_{rem}-¹, apresentando baixo desvio padrão (± 0,052). Menores valores de rendimento em metano (0,14 e 0,19 CH₄ Kg DQO_{rem}-¹) e menores produções volumétricas e mensais de biogás (Tabela 2.3) e (Figura 2.6), foram registradas nos meses de abril e agosto. Estas reduções foram associadas às baixas cargas de DQO aplicadas nestes períodos. Valores abaixo de 146 Kg COD d¹ afetaram consideravelmente o rendimento na produção de biogás e metano. Cada redução do rendimento em metano verificada, está relacionada à estresse fisiológico da biomassa devido baixa disponibilidade de energia contida no substrato. Neste trabalho, valores acima de 0,27 m³ CH₄ Kg DQO_{rem}-¹ foram considerados relevantes e somente alcançados aplicando-se

cargas acima de 220 Kg DQO d⁻¹. Cheng e Liu, (2002) registraram rendimentos em metano de 0,23 a 0,24 m³ CH₄ Kg DQO_{rem}⁻¹ ao tratar efluentes de suínos em um reator anaeróbio híbrido com meio suporte flutuante a 35° C. Considerando que águas residuais de suínos possuem melhor biodegradabilidade que águas residuais de bovinos (HILL 1991; WILKIE et al., 2004), os valores de rendimento em metano e produção de biogás registrados no biodigestor da presente pesquisa podem ser considerados promissores.

Os valores da produção volumétrica de biogás na presente pesquisa apresentaram variação entre 0,026 a 0,173 m³ m⁻³ d⁻¹ (Tabela 2.3). Resende et al. (2015) operando biodigestores *plug flow* em escala piloto, em condições climáticas semelhantes ao da presente pesquisa, atingiram uma produção volumétrica de biogás superiores de 0,311 no verão e 0,266 m³ m⁻³ d⁻¹ no inverno. Os autores utilizaram um TRH de 60 dias, aplicando concentrações de DQO da gama de 44.680 mg L⁻¹ (± 3,6) a 55.500 mg L⁻¹ (± 4,2), valores 4 a 6 vezes superiores ao da presente pesquisa, o que justifica os maiores valores da geração de biogás por metro cúbico de reator.

Em termos de produção volumétrica de biogás, valores superiores aos obtidos neste trabalho também foram reportadas por Rico et al. (2011) e Dareioti et al. (2010), ambos operando com o reator CSTR (*continuous stirred tank reactor*), à temperatura mesófila (35 - 37°C), referindo produtividades de cerca de 1,3 m³ m⁻³ d⁻¹, recorrendo a TRHs de 10 e 19 dias, respectivamente. A maior produtividade registrada por esses autores em relação a presente pesquisa é atribuída à condução do experimento em condições de temperatuas constantes e mesófilas, e ausência de oscilação nas cargas orgânicas aplicadas.

Na Itália, um reator *plug flow* operado por Tilche et al. (1984) chegou a produzir 1,7 m³ de biogás por metro cúbico de reator (56 % CH₄) a um TRH de 20 dias e temperatura próxima a 35°C. Este reator recebeu elevadas cargas de SV (85.600 - 116.000 mg L⁻¹), 12 a 15 vezes maiores do que os aplicados na presente pesquisa, o que refletiu em maiores produções de biogás. Contudo, concentração de metano registrada pelos autores pode ser considerada baixa quando comparados aos valores da Tabela 2.3.

Em relação ao potencial energético, segundo Coldebella et al. (2006), um biogás com teores CH₄ de 50% e 80% possui capacidade de geração energética de 4,95 KWh m⁻³ e 7,92 KWh m⁻³, respectivamente. Nesta pesquisa a média dos teores de CH₄ medidos ao longo da pesquisa foi de 65 % (\pm 0,06), o que possibilitou um potencial energético de aproximadamente 6,5 KWh m⁻³.

Na tabela 2.4 é apresentado o potencial para geração de energia em conformidade com a vazão de biogás e percentual de produção de metano para cada mês analisado.

Tabela 2.4 - Produção de energia	a por metro cúbico do	e biogás e mensal
---	-----------------------	-------------------

*PE	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago
kWh m ⁻³	6,93	6,73	6,83	5,94	5,35	6,73	6,44	6,14
PE kWh mês ⁻¹	15.149	5.380	19.168	2.070	9.689	13.177	13.177	2.614

^{*}PE = Potencial energético

Na Tabela 2.5 estão apresentados os consumos mensais de energia elétrica da fazenda considerando todos os equipamentos elétricos utilizados na produção e os utilizados para funcionamento do sistema de tratamento da ARB.

Tabela 2.5 - Consumo mensal de energia elétrica na fazenda

¹CEEF	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago
			k	Wh mês ⁻¹				
² CCG	2.550	2.907	2.618	2.661	3.272	3.056	2.172	2.522
³ CTE	1.778	1.655	1.369	1.560	1.742	1.302	1.115	1.763
⁴ CT	4.328	4.562	3.987	4.221	5.014	4.358	3.287	4.285

¹Consumo de energia elétrica da fazenda; ²Consumo na criação de gado; ³Consumo no tratamento do efluente; ⁴Consumo total. Criação entre 120 e 150 cabeças.

A energia elétrica gerada por meio do biogás atingiu máximo valor (15.146 KWh mês¹) no mês de janeiro e menor valor (2.070 KWh mês⁻¹) no mês de abril. Tal variação foi atribuída à oscilação das TCOs aplicadas em função da variação número de animais confinados nos respectivos períodos.

Comparando os valores da Tabela 2.4 com os da Tabela 2.5, a produção de energia elétrica gerada pelo biogás apenas não atenderia ao consumo total de energia da fazenda nos meses de abril e agosto, embora para o período estudado supriria a demanda de energia necessária para funcionamento do sistema de tratamento da água residual, tornando-o 100% sustentável. Por outro lado, em função da existência da campânula acumuladora de biogás (270 m³) posicionada na parte superior do sistema, excedentes de biogás eram armazenados, suprindo a demanda nos meses de menores produtividades, o que possibilitou o contínuo e controlado uso do biogás para operação dos equipamentos elétricos da fazenda.

O excedente de biogás, que não é utilizado, era queimado por sistema tipo *flare*. Embora parte do biogás produzido não ser aproveitado e emitido para atmosfera após sua queima, a conversão de CH₄ em CO₂ acaba por refletir em efeito benéfico, uma vez que, o metano possui 25 vezes mais tempo de permanência na atmosfera e possui efeito de aquecimento 72 vezes maior que a do dióxido de carbono (IPCC, 2007). Este excedente de biogás poderia ser melhor aproveitado, uma vez que a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL - Brasil) em 1996 regulamentou a compra de energia produzida por biodigestores, assegurando que se houver excedente de produção elétrica, o produtor poderia vendê-la para a concessionária de energia elétrica local.

Na Figura 2.7, é apresentado o gráfico de acúmulo de biogás ao longo de 8 meses, durante janeiro a agosto de 2014.

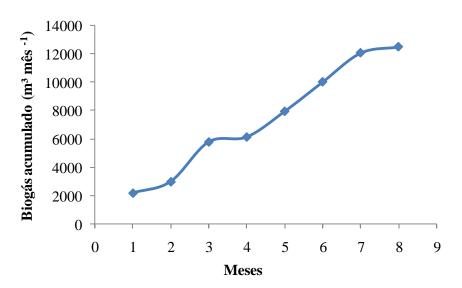


Figura 2.7 - Volume de biogás acumulado

Considerando o volume acumulado durante 8 meses, o biodigestor produziu um volume de 12.503,3 m³ de biogás, que equivale a um montante de 81.234 (KWh) ou 81,234 MWh.

Considerando que uma residência comum no Brasil, para habitação entre 3 a 4 pessoas, consome em média 150 KWh mês⁻¹, a produção acumulada de biogás registrada na presente pesquisa, poderia suprir as necessidades energéticas de aproximadamente 542 residências.

Esta pesquisa aponta promissores resultados no tratamento da ARB, assim como seu potencial para geração de biogás e energia de forma descentralizada, assim como verificado

por outros diversos autores no mundo (BLANCO et al., 2014; CASTANO et al., 2014; RESENDE et al., 2015; MOURI e AISAKI, 2015).

Em muitos países Europeus a digestão anaeróbia voltada para geração de energia elétrica ou térmica atualmente é uma realidade Ferreira; Marques e Malico (2012). Por outro lado, o uso do biogás no Brasil ainda é cercado de empirismo e incertezas, principalmente pelas políticas energéticas e receio dos próprios produtores de gado.

2.4.6 Transformação dos nutrientes ao longo do tratamento

Na Figura 2.8 (A e B) estão apresentadas as variações nas concentrações de NH₄ e NTK no afluente e após cada tratamento biológico.

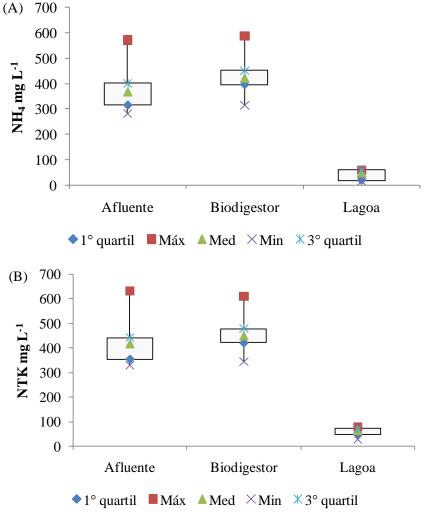


Figura 2.8 - Concentrações afluentes e efluentes, (A) NH₄, (B) NTK

Na Tabela 2.6, estão apresentadas as concentrações finais NH₄, NTK, NO₂, NO₃ e PO₄³, após o tratamento proporcionado pelo conjunto biodigestor/lagoa de estabilização.

Tabela 2.6 - Concentrações afluentes após o biodigestor e efluentes (após lagoa)

	NI	$\overline{\mathbf{H}_4}$	NT	'K	NO	O_2	N	O ₃ -	PC) ₄ ³⁻
Meses					mg L ⁻¹					
	Af _B	Ef_{L}	Af_B	Ef_{L}	Af_B	$\mathrm{Ef_L}$	Af_B	Ef_{L}	Af_B	Ef_L
Jan	$392_{(2,3)}$	$15_{(0,01)}$	$442_{(1,7)}$	35(0,01)	$0,0_{(0,0)}$	$0,06_{(0,01)}$	$1,4_{(0,1)}$	34,4(1,3)	$15_{(2,7)}$	$8_{(0,5)}$
Fev	$364_{(4,3)}$	$56_{(0,05)}$	$419_{(0,2)}$	59 _(0,09)	$0,01_{(0,0)}$	$0,04_{(0,004)}$	$2,1_{(0,04)}$	31(2)	$16_{(3,1)}$	$10_{(2)}$
Mar	$357_{(0,5)}$	$40_{(0,04)}$	$398_{(0,04)}$	$77_{(0,02)}$	$0,013_{(0,0)}$	$0,22_{(0,01)}$	$0,5_{(0,0)}$	$36_{(0,2)}$	$22_{(1,8)}$	$6_{(0,4)}$
Abr	$315_{(0,02)}$	$39_{(0,1)}$	$354_{(0,1)}$	69 (1,4)	$0.02_{(0,0)}$	$0,11_{(0,05)}$	$0,2_{(0,0)}$	$48,5_{(1,4)}$	32(5)	$14_{(0,1)}$
Mai	$385_{(6,7)}$	$20_{(0,3)}$	$437_{(0,06)}$	$46_{(2,2)}$	$0,03_{(0,001)}$	$0.01_{(0.0)}$	$0,6_{(0,01)}$	25 _(3,4)	$14_{(0,1)}$	$5_{(0,07)}$
Jun	$315_{(0,03)}$	$17_{(0,1)}$	$355_{(1,1)}$	$49_{(1,7)}$	$0,1_{(0,002)}$	$0,10_{(0,0)}$	$3,6_{(0,5)}$	$48,3_{(0,6)}$	$44_{(3,8)}$	$19_{(1,5)}$
Jul	$413_{(0,01)}$	$17_{(0,01)}$	$466_{(0,9)}$	$26_{(0,2)}$	$0,1_{(0,001)}$	$0,16_{(0,01)}$	$5,1_{(1,1)}$	$40_{(7,6)}$	$51_{(4,1)}$	$18_{(0,7)}$
Ago	$371_{(0,07)}$	$60_{(0,01)}$	$414_{(0,0)}$	$67_{(0,1)}$	$0.05_{(0,0)}$	$0,18_{(0,0)}$	$6,1_{(0,04)}$	$28_{(5)}$	$25_{(0,04)}$	$20_{(0,06)}$
Set	$306_{(12)}$	$49_{(1,1)}$	$347_{(1,2)}$	$62_{(0,7)}$	$0,09_{(0,0)}$	$0,26_{(0,06)}$	$1,1_{(0,01)}$	$45,8_{(0,08)}$	$68_{(1,2)}$	$14_{(1,2)}$
Out	$406_{(2,2)}$	$61_{(0,04)}$	$441_{(5,2)}$	$63_{(0,05)}$	$0,1_{(0,004)}$	$0,22_{(0,007)}$	$4,5_{(0,1)}$	19(3,7)	$56_{(0,3)}$	$17_{(0,03)}$
Nov	$570_{(0,05)}$	$32_{(0,08)}$	$632_{(3,4)}$	$70_{(0,04)}$	$0,0_{(0,0)}$	$0,18_{(0,0)}$	$8,7_{(0,7)}$	$46_{(0,01)}$	$64_{(0,8)}$	$19_{(2,2)}$
Dez	$282_{(1,1)}$	58 _(1,6)	330 _(0,8)	73 _(0,01)	$0,01_{(0,0)}$	$0,14_{(0,0)}$	$0,9_{(0,02)}$	$41_{(0,07)}$	$71_{(1,5)}$	20(0,08)
MA	373	42	375	58	0,04	0,15	2,9	37	38	14,2
Máx	570	60	632	77	0,1	0,26	8,7	49,5	71	20
Mín	282	15	330	26	0	0,01	0,2	19	14	5
DP	±75	±20	±80	±16	±0,04	±0,1	±2,7	±10	±23	±6

 $\label{eq:Valores} Valores entre parêntesis indicam desvio padrão. Af_B - Afluente que vem do biodigestor; Ef_L - Efluente após lagoa de estabilização; MA - Média anual; DP - Desvio padrão para médias anuais.$

Por meio da Figura 2.8 (A), foi observado que as concentrações de NH₄ aumentaram após a digestão anaeróbia, indicando que proteínas e aminoácidos foram degradados (processo de amonificação). Tal aumento é intensificado neste tipo de água residual, devido à presença de relevantes concentrações de matéria orgânica de origem vegetal (Noukeu et al., 2016) como exemplo restos de vegetais não digeridos no rume dos animais (celulose e hemicelulose). Valores de NH₄ entre 282 e 570 mg NH₄ L⁻¹, foram registrados (Figura 2.8 A), e a média anual obteve valor de 373 mg NH₄ L⁻¹ (±75). Embora tenha ocorrido aumento do nitrogênio amoniacal isto não proporcionou toxicidade ao processo de digestão anaeróbia. Segundo Lay et al. (1997) em concentrações entre 4.090 a 5.550 mg de NH₄ L⁻¹, a atividade metanogênica decai 50%, entre 5.880 a 6.600 mg de NH₄ L⁻¹ a atividade metanogênica é cessada por completo. O aumento de amônia após a digestão anaeróbia foi também registrado

por Sampaio, Gonçalves e Marques (2011), ao tratar águas residuárias do azeite de olivas (água russa), em reatores anaeróbios híbridos em Portugal.

Valores de NTK entre 330 a 632 mg L⁻¹, foram registrados durante o período de operação (Figura 2.8 B), apresentando média anual de 375 mg L⁻¹ (±80). Aumentos nas concentrações de NTK após digestão anaeróbia são reflexos dos respectivos aumentos de nitrogênio amoniacal.

A remoção total média de NH₄ após passagem do efluente pela lagoa de estabilização foi de 88,5 % (±6), mínima de 80% e máxima de 88,5%. A remoção média de NTK foi de 85,5% (±5), mínima de 78% e máxima de 94,5%. Isto indica que após contato com o oxigênio o processo de nitrificação e desnitrificação foram essenciais na remoção dos compostos nitrogenados. As concentrações de NH₄ e NTK após o tratamento na lagoa foram da gama de 15 a 60 e 26 a 70 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 2.6).

Em conformidade com a legislação Estadual DN-COPAM/CERH 01/08, os valores para descarte de efluentes em cursos de água em termos de nitrogênio amoniacal devem ser \leq 20 mg L⁻¹.

O efluente final tratado após a lagoa de estabilização, atendeu às premissas das legislações apenas nos meses de janeiro, maio, junho e julho onde as concentrações do parâmetro foi de 15, 20, 17 e 17 mg L⁻¹, respectivamente.

Considerando que as formas preferenciais de absorção de nitrogênio pelas plantas são a amônia e o nitrato (EPSTEIN e HAGEN, 1952; MENDONÇA et al., 2012), e que o efluente não está apto ao descarte em curso hídrico na maior parte do ano, sua diposição no solo como insumo agrícola é uma solução economicamente e ambientalmente viável.

O íon nitrito foi detectado em baixas concentrações na saída do biodigestor, entre 0,08 a 0,7 mg L⁻¹. Na saída da lagoa de estabilização a concentração do íon foi ainda menor, decrescendo para valores entre 0,01 a 0,26 mg L⁻¹ (Tabela 2.8). Baixas concentrações de nitritos são verificadas em águas residuais devido este íon ser extremamente instável e intermediário (THOMAS, 1995). Na presença de oxigênio a instabilidade do NO₂⁻ é ainda mais intensa e tipicamente apresenta valores menores em relação ao nitrato e a amônia (THOMAS, 1995; NOUKEU et al., 2016).

O íon nitrato somente foi detectado em concentrações relevantes na saída da lagoa de estabilização, com concentrações variando entre 19 a 49,5 mg L⁻¹ (Tabela 2.8).

A remoção total de fosfato obteve valores entre 20 a 79%. Compostos contendo fósforo são os principais causadores de eutrofização em ecossistemas de águas doces (AGOSTINI et al., 2015) e mais uma vez, neste sentido aplicação no solo possui potencial

para redução deste tipo de impacto. Segundo WHO (2006) e NOUKEU et al. 2016), concentrações de nitratos entre 20 - 50 mg L⁻¹ e 0-20 mg L⁻¹ de fosfatos são permissíveis à irrigação sem efeito deletério ao solo.

Por exemplo, no Japão 89% da ARB gerada em sistemas de confinamento de gado é disposta no solo como fertilizante Mouri and Aisaki (2015).

Os fertilizantes nitrogenados industriais são essenciais para o desenvolvimento das culturas agrícolas e demandam uma grande quantidade de energia fóssil em seu processo de fabricação. Este fato implica no aumento do custo energético e ambiental, evidenciando problemas de ordem ecológica e sócio-econômica, que ameaçam a sustentabilidade (Mendes Junior e Bueno (2015).

Em relação à utilização de energia no processo de produção dos fertilizantes nitrogenados convencionais, Makhijani e Poole (1975), reportaram que para a produção de 1 kg de N são necessários 18.750 kcal (21,8 kWh) em países "subdesenvolvidos" e 25.000 kcal (29,1 kWh) em países "em desenvolvimento", como o Brasil.

Levando em consideração os teores residuais de compostos nitrogenados após o tratamento secundário (lagoa de estabilização), foi verificado que o efluente possui potencial para ser utilizado como biofertilizante. Tal procedimento além de evitar gastos com fertilizantes convencionais proporciona benefícios no contexto ambiental e social uma vez que as atividades agropecuárias tem sido alvo de críticas mundiais em termos de poluição por emissão de compostos nitrogenados no ambiente, em especial, por despejar efluentes em cursos de água (FLAHERTY, 2014).

2.5 CONCLUSÕES

O biodigestor atingiu as maiores produtividades de biogás (0,40 a 0,48 m³ Kg COD_{Rem}-¹) e rendimento em metano (0,27 a 0,29 m³ Kg DQO_{Rem}-¹) quando aplicadas cargas acima de 220 Kg DQO d⁻¹. Produções entre 350 a 2.806 m³ biogás mês⁻¹, em média com 65% CH₄, proporcionaram geração de 2.070 a 19.168 KWh mês⁻¹, que foi suficiente para suprir a demanda energética da fazenda e do próprio sistema de tratamento, tornando o processo autosustentável. Cargas abaixo de 146 Kg DQO d⁻¹ proporcionaram drástica queda na produção de biogás.

Para operação de biodigestores *plug flow* sujeitos à temperatura ambiente (15 a 30 °C) em regiões tropicais recomenda-se aplicações de sólidos totais entre 0,9 e 1,2%.

A recirculação de lodo proporcionou estabilidade do processo metanogênico, mesmo nos períodos de menores médias de temperatura.

As eficiências médias anuais totais verificadas na remoção de DBO_{5,20} e DQO foram de 86 e 70%, NH₄ e NTK de 88,5 e 85,5%, de ST e SV de 55 e 62%.

O efluente final tratado possui concentrações residuais de matéria orgânica e nutrientes que podem ser utilizados como biofertilizante na agricultura, evitando a depreciação de recursos hídricos no meio rural valorizando o resíduo gerado e proporcionando economia aos produtores de gado.

3 CAPÍTULO 2. CRESCIMENTO E PRODUTIVIDADE DA CANA-DE-AÇÚCAR FERTIRRIGADA COM EFLUENTE DE BOVINOS ANAEROBIAMENTE DIGERIDOS²

3.1 RESUMO

Neste trabalho foram aplicadas doses de 0, 16, 48, 64, 80, 96 kg ha⁻¹ de N, usando como fontes biofertilizante produzidos por meio da água residuária da bovinocultura anaerobiamente digerida e ureia. A aplicação de 80 kg ha⁻¹ de N foi considerada a dose de referência. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, totalizando 96 parcelas com quatro repetições. Durante 220 dias foi acompanhado o crescimento vegetativo das plantas e verificado que as cultivares adubadas com biofertilizante apresentaram crescimento semelhante às adubadas com ureia, onde as doses de 64, 80 e 96 Kg de N ha⁻¹ proporcionaram melhor eficácia no crescimento. A altura final das cultivares estiveram entre 4,5 e 4,8 m nas parcelas onde foi aplicada a dose de referência e não houveram diferenças significativas entre as médias de alturas das parcelas que receberam a mesma dose de ureia. Valores acima de 21% de °Brix foram verificados nas parcelas onde se aplicou doses acima de 80 Kg ha⁻¹ de N. Para as doses 80 Kg ha⁻¹ e 96 Kg ha⁻¹, foram registrados percentuais de °Brix entre 20 e 24% não havendo diferenças significativas (P>0,05) em relação às parcelas com ureia. A produtividade média registrada para cultivar 1 (RB 867515) utilizando o biofertiliante como fonte de N foi de 147,5 Kg ha⁻¹ e utilzando a ureia 136,87 Kg ha⁻¹. Para cultivar 2 (SP 803280) quando aplicado biofertilizante a produtividade média foi de 152,25 e quando aplicado ureia 154,37 Kg ha⁻¹. Em termos de produtividade também não foram verificadas diferenças significativas entre uso de ureia ou biofertilizante. Difereças significativas (P<0,05) entre uso de biofertilizante e ureia somente foram detectadas para a cultivar RB 867515 em termos de concentração de proteínas.

Palavras-chave: reuso, dejetos, nitrogênio, crescimento, produtividade.

_

² Publicado em: Revista RAMA - DOI: 10.17765/2176-9168.2016v9n4p973-987.

3.2 INTRODUÇÃO

O Brasil é um tradicional produtor de cana-de-açúcar desde o início do século XVII (DIAS et al., 2015). A área cultivada e a produção estimada para safra 2015/2016 no País foi de 8.999,5 mil hectares e 658,7 milhões de toneladas, respectivamente (BRASIL 2016). Houve aumento de aproximadamente 4% na produção em relação à safra anterior.

A criação intensiva de gado de leite está em pleno desenvolvimento (MAO et al., 2015), registrado um aumento de aproximadamente 40% na produção de leite no Brasil (CAVICCHIOLI et al., 2015; MENDONÇA; OMETTO; OTENIO, 2017). A produção brasileira deste produto em 2014 foi de 35,2 bilhões de litros (IBGE 2015). Estes dados são promissores e levam a crer que a disposição final de águas residuárias da bovinocultura no solo para cultivo de cana-de-açúcar é uma prática viável em território nacional.

A aplicação de águas residuárias no solo é mencionada desde tempos antes de Cristo, sendo praticada em Atenas na Grécia e na Roma antiga e tem sido praticada em diversos países como Inglaterra, China, Áustria, México, França, África do Sul, Argentina, Israel, Índia, Hungria, Bélgica, Estados Unidos etc (MATOS, 2007). Por outro lado, as taxas de aplicação variam de acordo com o tipo de efluente e também das características do solo.

Segundo Silva et al. (2012), o aproveitamento de águas residuárias na fertirrigação de culturas é uma opção recomendada para a redução da poluição ambiental, além de promover melhoria nos atributos do solo e economia com a adubação convencional.

Nas águas residuárias da bovinocultura (ARB) estão contidos macro e micronutrientes essenciais às culturas agrícolas, e que podem ser utilizados na agricultura de forma controlada, (ERTHAL et al., 2010; ANDRADE FILHO et al., 2013).

No capítulo anterior, foi verificado que com a aplicação da digestão anaeróbia da ARB foi possível gerar energia elétrica suficiente para suprir a demanda energética da fazenda obtendo-se um efluente final com concentrações residuais de matéria orgânica e nutrientes apto ao uso na agricultura. Foi verificado também que a diminuição na concentração de sólidos mitiga a possível colmatação da superfície do solo.

A cana-de-açúcar é uma cultura que produz grande quantidade de biomassa, requerendo entradas substanciais de água e nitrogênio para alcançar elevadas produtividades (WIEDENFELD, 2000). Logo, o uso da tecnologia da fertirrigação com base na dose de nitrogênio torna-se benéfica e promissora para o desenvolvimento das plantas por meio do seu potencial genético (DANTAS NETO et al., 2006; FARIAS et al., 2008, SILVA et al., 2014),

sem gerar gasto adicional com fertilizantes nirogenados convencionais como a ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio.

O primeiro objetivo deste trabalho foi avaliar o crescimento vegetativo de dois cultivares de *Saccharum officinarum* (SP 803280 e RB 867515), por 220 dias, submetidos a diferentes doses de nitrogênio fornecido por biofertilizante e comparado com a adubação convencional com ureia. Posteriormente, quando alcançado a maturação das cultivares com 345 dias foi mensurado a concentração de Brix (sólidos solúveis), produtividade do colmo, altura final e proteína bruta e verificado a possibilidade da substituição da ureia pelo biofertilizante.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Características do local de condução do experimento

O experimento foi conduzido na área experimental da Embrapa Gado de Leite, município de Coronel Pacheco, MG, nas coordenadas geográficas: 21° 33′ 58″ S; 43° 15′ 21″ O, a 445 m de altitude. O clima local é classificado como Cwa, segundo Köppen & Geiger, com temperatura média de 22°C, máxima de 35°C e mínima de 18°C, apresentando 1.516 mm de pluviosidade média anual. Os dados climatológicos foram coletados de estação meteorológica automática localizada a 800 metros do experimento.

O solo da área é classificado como NITOSSOLO VERMELHO, com textura franco argilo arenosa. Foram realizadas amostragens compostas de solo (23 pontos) em três profundidades (Tabela 3.1). As análises foram realizadas em conformidade com o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

Tabela 3.1 - Atributos médios do solo em diferentes profundidades

Atributos	P 1	P 2	P 3
pH (H ₂ O)	5,0	5,1	5,5
$P (mg dm^{-3})$	3,6	2,8	3,0
$K (mg dm^{-3})$	63	43	18
Na (mg dm ⁻³)	7,0	7,0	7,0
Ca (cmol _c dm ⁻³)	2,3	2,3	2,4
Mg (cmol _c dm ⁻³)	1,0	1,0	0,7
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	4,95	4,46	2,15
SB (cmol _c dm ⁻³)	3,49	3,44	3,18
CTC (cmol _c dm ⁻³)	8,44	7,90	5,33
V (%)	60	51	44
ISNa (%)	0,87	0,88	0,96
MO (dag Kg ⁻¹)	2,75	1,97	1,35
Argila (%)	18	25	43
Silte (%)	18	17	13
Areia (%)	64	58	44
ρ (t m ⁻³)	1,28	1,32	1,30

P1: 0-20 cm; P2: 20-40 cm; P3: 40-60 cm.

3.3.2 Caracterização do biofertilizante e cálculo da dose de referência

O biofertilizante foi produzido por meio do processo descrito no capítulo 1, embora para caracterização e aplicação no solo, um agitador no fundo da lagoa de estabilização era acionado, proporcionando mistura completa do tanque. Foram realizadas amostragens mensais, por 1 ano, sendo as amostras encaminhadas para o laboratório de análises de resíduos da Embrapa Gado de Leite (Tabela 3.2), executadas em conformidade com *Standard Methods* (APHA, 2012).

Tabela 3.2 - Atributos físico-químicos do biofertilizante

Atributos	Média	Máx	Mín
pН	7 _(0,15)	8	7
$N_{\mathrm{Org\hat{a}nico}}$	$22,5_{(2,5)}$	36,59	13,2
NH_4	29(6)	56	15,4
NO^{2-}	$0,0_{(0,05)}$	0,16	0,01
NO^{3-}	43 ₍₁₄₎	60	25
$N_{\text{inorg}\hat{a}\text{nico}}$	72 ₍₁₈₎	96	44,3
N_{Total}	94 ₍₂₁₎	127	70
P_{Total}	32 ₍₁₅₎	57	17
PO ₄ ³⁻	$13,7_{(6)}$	21	7
K_{Total}	$0,2_{(0,02)}$	0,5	0,1
Mg	$0,05_{(0,01)}$	0,1	0,0
Na	$0,01_{(0)}$	0,01	0,01
Zn	$1,0_{(0,5)}$	1,8	0,35
Ca	$0,05_{(0,02)}$	0,1	0,0
Fe I -1	19,8 _(2,7)	36	7,0

Valores em mg L⁻¹, exceto pH. Entre parênteses desvio padrão (48 amostras)

A taxa de aplicação foi calculada por meio da Equação 2 (MATOS, 2014), levando em consideração o nutriente em maior concentração, neste caso o nitrogênio.

$$DA_{AR} = \frac{1000 \times \left[N_{abs} - \left(Tm1 \times MO \times \rho_{s} \times p \times 10^{7} \times 0,05 \times \frac{n}{12} \right) \right]}{\left[\left(Tm2 \times \frac{n}{12} \times N_{org} \right) + \left(N_{amoniacal} + N_{nitrato} \right) \times TR \right]}$$
(2)

em que:

DA_{AR}: dose de referência ou taxa de aplicação, m³ ha⁻¹;

N_{abs}: absorção de nitrogênio pela cultura, kg ha⁻¹;

MO: concentração de matéria orgânica no solo, kg kg⁻¹;

Tm1: taxa anual de mineralização da MO no solo, kg kg⁻¹ ano⁻¹;

ρs: massa específica do solo, t m⁻³;

p: profundidade do solo considerada, m;

n/12: fração anual relativa ao período de cultivo, ano;

Tm2: taxa de mineralização do nitrogênio orgânico, kg kg⁻¹ ano⁻¹;

 N_{org} : nitrogênio orgânico, mg L^{-1} ;

 $N_{amoniacal}$: nitrogênio amoniacal, mg $L^{\text{-1}}$;

N_{nitrato}: nitrogênio nítrico, mg L⁻¹;

TR: taxa de recuperação do nitrogênio mineral pela cultura, kg kg⁻¹ano⁻¹.

As taxas anuais de mineralização da matéria orgânica, nitrogênio orgânico e nitrogênio mineral recuperados pela cultura, utilizados na Equação (2) foram 0,01, 0,5 e 0,7 kg kg⁻¹ano⁻¹, respectivamente (MATOS, 2014). A taxa de aplicação ideal para a cultura da cana-de-açúcar, calculada foi de 80 kg ha⁻¹ de N, sendo esta a dose de referência.

O biofertilizante foi aplicado na superfície do solo, por meio de mangueira adaptada a reservatório e controlada a lâmina aplicada por sucessivas medições de vazão.

Devido ao baixo teor de potássio no biofertilizante, em todas as parcelas foi adicionado 120 kg ha⁻¹ de K₂O, sendo o cloreto de potássio usado como fonte, fracionados em duas aplicações, uma aos 60 e outra aos 90 dias após o plantio (aplicado no mesmo dia que o nitrogênio). Durante o plantio foram aplicados no fundo do sulco 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅, sendo utilizado o superfosfato simples, complementando o déficit deste elemento no biofertilizante.

3.3.4 Análise da qualidade da cana

A produtividade agrícola da cana-de-açúcar em tonelada de colmos por hectare foi avaliada por pesagem, após o corte, com a utilização de balança de precisão. °Brix ou sólidos solúveis (%) foram determinados em campo por refratômetro digital (marca Hanna), extraindo o caldo no segundo entrenó da base (a partir do solo) e no último entrenó maduro no topo da planta. Para determinação da concentração de proteína bruta (PB), as amostras foram digeridas em solução sulfúrica e analisadas pelo método de Kjeldahl (EMBRAPA, 1997). A medida da altura das plantas foi realizada a partir da base do solo até o ponto mais alto das folhas.

3.3.5 Configuração experimental

A área total do experimento possuiu 1.728 m², subdividida em 4 blocos de 24 x 18 sendo as parcelas de 18 m² (3 x 6 m). O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, em um esquema fatorial de parcela subdividida, totalizando 24 tratamentos (2 cultivares de cana-de-açúcar, 2 fontes de nitrogênio e 6 doses), com 4 repetições, sendo 96 o número total de parcelas/unidades experimentais (Figura 3.1).

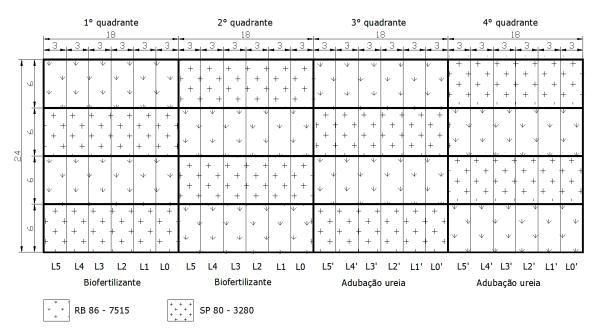


Figura 3.1 - Configuração experimental

Foram utilizadas as cultivares de cana-de-açúcar SP 803280 e RB 867515, o biofertilizante e ureia como fontes de nitrogênio por meio das seguintes taxas de aplicação 0, 16, 48, 64, 80, 96 kg ha⁻¹ (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Valores de nitrogênio aplicados e fontes de adubação utilizadas

	Biofertiliz	ante	Ureia - CO(NH ₂) ₂				
Lâmina	kg ha ⁻¹ de N	Lâmina (mm)	Parcela	kg ha ⁻¹ de N	kg ha ⁻¹ de Ureia		
L5	96	65	L5'	96	213		
L4	80	54	L4'	80	178		
L3	64	43	L3'	64	142		
L2	48	33	L2'	48	107		
L1	16	22	L1'	16	35		
L0	0	0	L0'	0	0		

Cada parcela possuía 6 linhas espaçadas em 1 metro.

A irrigação com água de manancial foi utilizada quando necessário, de acordo com a evapotranspiração da cultura (ETc) sendo a evapotranspiração de referência (ETo) calculada pelo método de Penman (1948), usando os coeficientes de cultivo (Kc) para as culturas

determinados por Bernardo; Soares e Mantovani (2008). Durante o experimento foram contabilizados 1.000 mm de precipitação, sendo aplicada uma lâmina complementar de 350 mm, utilizando sistema de irrigação por aspersão.

3.3.6 Análise estatística

Durante 220 dias foram medidas as alturas das cultivares, de 10 em 10 dias, obtendose 1.920 dados médios de altura das cultivares. Para verificar diferenças entre os tratamentos, procedeu-se às análises de variância (ANOVA), dentro de cada tempo.

Após 345 dias foi realizado o corte das plantas para mensurar os demais parâmetros. A análise de variância (ANOVA) *post hoc* de Tukey foram utilizados para verificar diferenças significativas entre as médias. Em todos os testes, diferenças entre médias foram consideradas significativas quando $p \le 0.05$. Para tal, foi utilizado o software SAS, versão 9.2.

Os gráficos foram elaborados utilizando o software R, versão 3.1.3.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Crescimento vegetativo

Os resultados do aumento na altura das cultivares em função do tempo são apresentados na Figura 3.2 (A), na Figura 3.2 (B) os perfis de crescimento em relação à dose de N aplicada e na Figura 3.2 (C) os perfis médios de crescimento em relação ao tipo de fonte (biofertilizante ou ureia) correlacionados com o crescimento das cultivares.

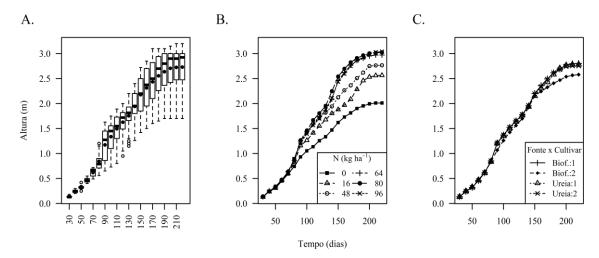


Figura 3.2 - (A) Boxplots para o ganho de altura no tempo. (B) Perfis médios de crescimento em relação às doses de N. (C) Perfis médios de crescimento em relação às combinações de fonte x cultivar, sendo Biof.= Biofertilizante, 1 cultivar RB 867515, 2 = cultivar SP 803280

Observando o crescimento da cana em relação ao tempo, ignorando os demais fatores, foi possível identificar três períodos distintos.

Até os 80° dia experimental não houve diferenças (p \geq 0,05) no crescimento das cultivares (Figura 3.2 A), havendo crescimento exponencial, em função do tempo, onde as cultivares atingiram 0,85 m em média. Durante este período as cultivares ainda utilizavam reservas dos colmos. De 90 a 140 dias, houve crescimento linear, também observado por Farias et al. (2008), com variância constante, onde as plantas cresceram em média de 1 a 2 m. De 150 dias a 220 dias, etapa de estabilização no ganho de altura, houve crescimento não linear quadrático, com maior variância, onde as cultivares atingiram em média 2,75 m.

Oliveira et al. (2010) cultivando a variedade RB 867515, aplicando, 30 kg ha⁻¹ de N, 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 70 kg ha⁻¹ de K₂O, respectivamente, na forma de sulfato de amônio, cloreto de potássio e superfosfato triplo, realizando a adubação de cobertura no 90° dia experimental aplicando 50 kg ha⁻¹ de N e 50 kg ha⁻¹ de K₂O, obtiveram altura da cultivar de 2,75 metros aos 220 dias experimentais, valor idêntico ao deste trabalho. Notadamente a soma da adubação nos sulcos e de cobertura utilizados pelos autores, equivalem a 80 kg ha⁻¹ de N, demonstrando que esta dose de referência nitrogenada, independente do uso do biofertilizante, ureia ou sulfato de amônio proporcionam crescimentos equivalentes para a cultura RB 86-7515. A dose de 80 kg ha⁻¹ de N esteve sempre associada ao maior crescimento das cultivares, confirmando sua frequente consideração como um nível de referência ideal calculada para fontes nitrogenadas.

As doses de 16 e 48 kg ha⁻¹ de N proporcionaram menores crescimentos, entre 2,5 e 2,7 m respectivamente, havendo diferença, ($p \le 0,05$) em relação às doses 64, 80, 96 kg ha⁻¹ de N, passados 160 dias (Figura 3.2 B). As parcelas testemunhas (0 kg ha⁻¹ de N) atingiram alturas abaixo de 2 m, em média 1,75 m, indicando a existência da influência das doses de biofertilizante nitrogenado e ureia no crescimento das cultivares (Figura 3.2 B).

Verificou-se ainda que não há efeito da dose de nitrogênio até 100 dias da brotação, após decorrido este tempo é possível verificar que o crescimento é menor na testemunha em relação as demais doses. A partir de 160 dias é possível verificar diferenças entre as maiores doses (64, 80, 96 kg ha⁻¹) e as menores (0, 16, 48 kg ha⁻¹). Analisando a relação fonte nitrogenada x cultivar (Figura 3.2 C), a cultivar SP 803280, obteve queda na altura iniciada no 160° dia, em relação a RB 867515, sendo evidente para o biofertilizante.

Batista et al. (2013), conduziram um experimento por 230 dias, visando avaliar a modelagem do crescimento de cultivares de cana-de-açúcar no período de formação da cultura. Os autores utilizaram as variedades RB 92579, RB 867515, RB 928064 e RB 855453, fazendo uso de adubação no plantio, por meio de 45 kg ha⁻¹ de N, 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 45 kg ha⁻¹ de K₂O, aplicados no fundo dos sulcos e realizando adubação de cobertura aos 60 dias após o plantio com 45 kg ha⁻¹ de N e 45 kg ha⁻¹ de K₂O nas linhas das plantas. Os maiores valores de crescimento encontrado pelos autores foram das cultivares RB 867515 e RB855453. Os autores ainda relatam que a cultivar RB 86 7515 é a mais difundida no nordeste do Brasil, cujos diversos estudos têm demonstrado sua superioridade em relação a outras cultivares (ALMEIDA et al., 2008; SILVA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2010).

Oliveira et al. (2011), cultivando as variedades RB 855453 e SP 801816, por 300 dias, obtiveram uma média geral na altura das cultivares de 3,083 m, aplicando diferentes doses de N e K₂O. Os autores relataram que o aumento no crescimento dos colmos com a aplicação de N é justificada pelo importante efeito do nitrogênio na taxa de perfilhamento das culturas, pelo fato deste elemento intensificar o perfilhamento e o desenvolvimento da cana-de-açúcar, obtendo-se folhas mais longas e largas de coloração verde intensa e menos áspera.

O comportamento do crescimento das cultivares em função das doses é apresentado na Figura 3.3, pelos boxplots do aumento de altura em relação às doses de N, para cada tipo de fonte de adubação, em seis instantes de tempo.

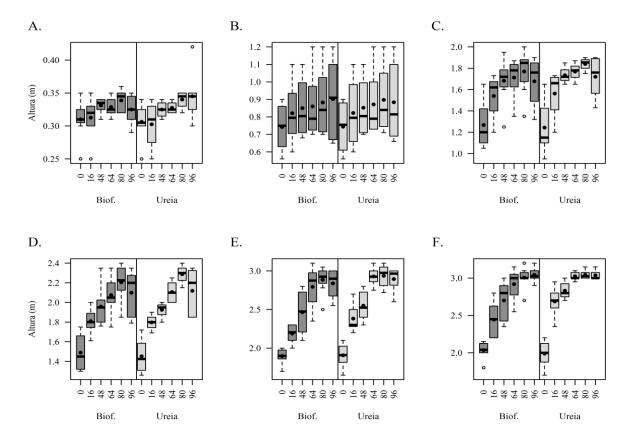


Figura 3.3 - Boxplots para o incremento de altura em relação à dose de N, em cada fonte de adubação, após (A) 50 dias; (B) 80 dias; (C) 120 dias; (D) 140 dias; (E) 180 dias; (F) 220 dias

Por meio da Figura 3.3 (A, B e C), foi verificado efeito linear em função das doses, até 80 dias de crescimento, e efeito não linear após 120 dias. A partir do 120° dia experimental, a dose de referência de (80 kg ha⁻¹ de N), foi melhor em relação às demais, verificada até o 180° dia experimental (Figura 3.3 E).

De acordo com a Figuras 3.3 (D, E e F), foi observada equivalência entre as doses 64, 80, 96 kg ha $^{-1}$ de N, não havendo diferênças significativas (p \geq 0,05) entre as médias das alturas.

No 220° dia experimental, os efeitos das doses 64, 80 e 96 kg ha⁻¹, tornaram-se equivalentes, induzindo as três a uma altura média de 3 m.

Santos et al. (2009), usando 66 kg ha⁻¹ de N, cultivando a variedade RB 75126, obtiveram uma altura de 0,472 m após 4 meses, 1,382 m após 6 meses, 1,855 após 8 meses, usando ureia e cloreto de potássio como adubação de cobertura após 90 dias do plantio. Os menores valores de altura da planta foram atribuídos ao potencial de crescimento intrínseco à cultivar utilizada.

Silva et al. (2014) aplicando 30 kg ha⁻¹ de nitrogênio (ureia), 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ (superfosfato simples) e 80 kg ha⁻¹ de K₂O (cloreto de potássio), cultivando *Saccharum officinarum* L., obtiveram alturas de 0,52 m a 120 dias, 0,80 m a 140 dias, 1,3 m a 180 dias e 1,5 m a 220 dias. Os menores valores na altura da cultivar foi atribuído a resposta às menores doses de nitrogênio e K₂O aplicadas. Os autores aplicaram o nitrogênio via água de irrigação parcelado em dez vezes ao longo da condução do experimento, o que pode ter afetado o crescimento por déficit do nutriente em alguma fase do crescimento vegetativo da cultura.

De modo geral as doses de N equivalentes a 64, 80 e 96 kg ha⁻¹ apresentaram mesmo efeito de crescimento, com destaque para a dose ideal calculada de 80 kg ha⁻¹. O uso do biofertilizante nitrogenado nas doses acima de 64 kg ha⁻¹ de N surtiram o mesmo efeito no crescimento das cultivares, quando a ureia foi utilizada, indicando que o biofertilizante pode ser utilizado em substituição à ureia, sem afetar o crescimento vegetativo das plantas.

3.4.2 Altura final

A altura final das cultivares está apresentada na Figura 3.4.

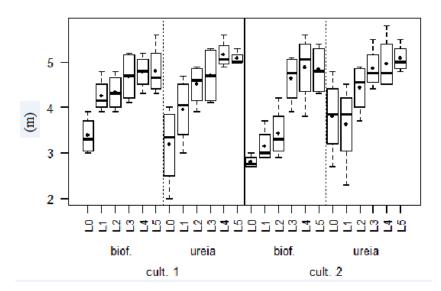


Figura 3.4 - Boxplots para altura final: comparação entre cultivares e fontes de nitrogênio

Nas parcelas que receberam ureia não foram verificadas diferenças significativas (p ≥ 0,05) entre as alturas médias finais das plantas adubadas com 48 a 96 kg ha⁻¹ de N. Nas parcelas adubadas com biofertilizante cultivada com RB 867515 (Cult. 1) não foram verificadas diferenças significativas entre as doses 16 e 96 kg ha⁻¹ de N. Para SP 803280 (Cult. 2) não foram verificadas diferenças significativas entre as doses 64 e 96 kg ha⁻¹ de N.

Embora maiores doses de N aplicadas tenham surtido efeito na aceleração de crescimento vegetativo das plantas, a altura final entre parcelas e cultivares foram próximas, exceto para L1 e L0. Houve estabilização mais rápida no crescimento das cultivares entre as parcelas L3 e L5. As plantas cultivadas nas parcelas de L2 a L0 continuavam a desenvolver, embora vagarosamente. Este crescimento (desenvolvimento vegetativo) possivelmente ocorreu devido a presença de concentrações residuais de compostos nitrogenados no solo. A cultivar RB 867515 mostrou-se mais eficiente no crescimento a menores concentrações de N. Considerando a dose de referência 80 Kg ha⁻¹ de N aplicadas por meio de ureia e biofertilizante não foram verificadas diferenças significativas (ANOVA e Tukey) entre parcelas ou cultivares, indicando que em termos de altura final, a ureia pode ser substituida pelo biofertilizante.

3.4.3 Brix

As concentrações de Brix nas cultivares estão apresentadas na Figura 3.5.

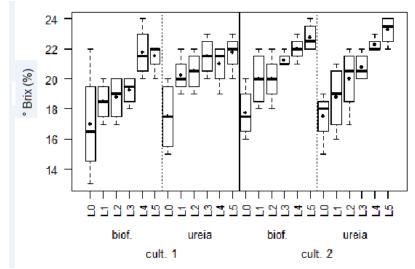


Figura 3.5 - Boxplots para concentração de °brix: comparação entre cultivares e fontes de nitrogênio

A concentração de °Brix nas parcelas testemunhas (controle), obteve valores abaixo de 18 % (Figura 3.5) em todos os tratamentos. Em média, valores acima de 21% de °Brix foram verificados nas parcelas onde se aplicou doses acima de 80 Kg ha⁻¹ de N. Para as doses L4 e L5, foram registrados percentuais de Brix entre 20 e 24% não havendo diferenças significativas (p ≥ 0,05) em relação às parcelas com ureia.

3.4.4 Produtividade

As produtividades de colmos registrados para as cultivares estão apresentadas na Figura 3.6.

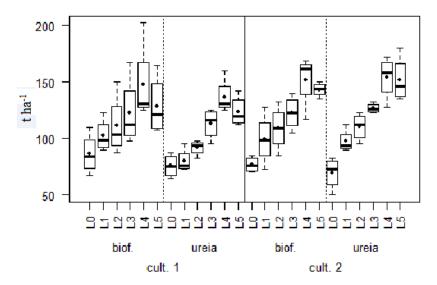


Figura 3.6 - Boxplots para produtividade de colmos: comparação entre cultivares e fontes de nitrogênio

Em termos de produtividade não é recomendado aplicações de laminas de fertirrigação abaixo de 80 Kg ha⁻¹ de N. Foram verificadas diferenças significativas ($P \le 0.05$) entre a dose de referência L4 e todas as outras doses exceto a L5.

A produtividade média registrada para cultivar 1 (RB 867515) utilizando o biofertiliante como fonte de N foi de 147,5 t ha⁻¹ e utilizando a ureia 136,87 t ha⁻¹. Para cultivar 2 (SP 803280) quando aplicado biofertilizante a produtividade média foi de 152,3 e quando aplicado ureia 154,4 t ha⁻¹. A maior produtividade de colmos esteve sempre associada

a dose de referência e não foram verificadas diferenças significativas ($P \ge 0.05$) entre parcelas adubadas com biofertilizante ou ureia.

Segundo Doorenbos e Kassan (1979) rendimentos de produtividade em áreas de plantação de cana-de-açúcar acima de 100 t ha⁻¹, são considerados bons resultados. Oliveira et al. (2012), determinou a produtividade média da cana-de-açúcar (RB 835486) para o Estado de Minas Gerais, registrando valores entre 107,4 a 108,3 t ha⁻¹, valores inferiores ao registrado na presente pesquisa. As maiores produtividades estão relacionadas à características fisiológicas das plantas cultivadas.

Para Cardoso; Bordonal e La Scala Jr. (2016), a produtividade média da cana-de-açúcar irrigada no Brasil, determinada por diversos estudos, atinge valores superiores à 140 t ha⁻¹. Em comparação à presente pesquisa, considerando a dose de referência (L4), todos os valores de produtividade registrados ficaram acima de 140 t ha⁻¹, exceto para RB 867515, cultivadas em parcelas que receberam ureia. Os resultados desta pesquisa para a variedade de cana-de-açúcar RB 867515, ficou próximo ao encontrado por Silveira et al. (2002) que avaliou a mesma variedade adubada com fertilizantes convencionais em regime de irrigação, os autores obtiveram uma produtividade média entre 122 e 151 t ha⁻¹, respectivamente.

3.4.5 Proteína Bruta (PB)

Os teores de PB registrados para as cultivares estão apresentados na Figura 3.7.

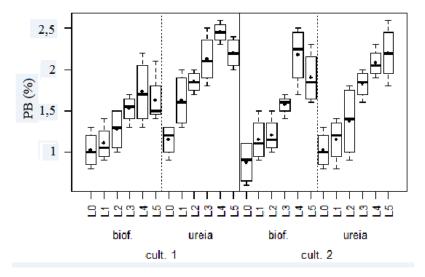


Figura 3.7 - Proteína bruta: comparação entre cultivares e fontes de nitrogênio

Como esperado maiores doses contendo N resultaram em maiores concentrações de proteínas. As parcelas adubadas com ureia, contendo a cultivar 1 (RB 867515) apresentaram maiores concentrações de PB, havendo diferenças significativas ($P \le 0.05$) entre as médias de PB das parcelas que receberam biofertilizante. O inverso ocorreu para cultivar 2 em relação a dose de referencia (L4), obtendo maior porcentagem de proteínas nas parcelas adubadas com biofertilizante. Para as demais doses aplicadas quando se fez-se uso de ureia maiores percentuais de PB foram alcançados. Estes resultados indicam duas possibilidades: (1) o nitrogênio em sua forma orgânica não ficou disponível em tempo hábil prejudicando a conversão do N em proteínas/aminoácidos; (2) houveram perdas por infiltração no perfil do solo (lixiviação). Como o estudo foi conduzido em campo (full scale) não foram mensuradas perdas por lixiviação. O fato de ter sido aplicado 20% a mais de N nas parcelas L5 em relação as parcelas que receberam a dose de referencia L4, não surtiu efeito no aumento de proteínas e independente da cultivar, os maiores teores de PB foram atingidos quando aplicada a dose de 80 Kg ha⁻¹ de N, no que diz respeito a adubação com biofertilizante. Caso seja do interesse do produtor utilizar o biofertilizante para cultivo de cana, é recomendado o uso da cultivar 2, pelo fato desta ter assimilado N com maior facilidade, produzindo mais proteínas sem apresentar diferenças significativas em relação ao uso da ureia.

3.5 CONCLUSÕES

O biofertilizante possui concentração de compostos nitrogenados suficientes para sua utilização no cultivo da cana-de-açúcar.

Não houve diferença no crescimento entre as cultivares em relação ao tempo ou as fontes equivalentes a 64, 80 e 96 kg ha⁻¹ de adubação nitrogenada utilizada até 220 dias. Com 345 dias, as alturas finais da cultivar RB 867515 foram muito próximas, exceto para L0 e a cultivar SP 803280 obteve alturas médias equivalentes entre L3 e L5, apresentando queda de mais de 1 metro de altura a partir de L2 até L0.

As doses 64, 80 e 96 kg ha⁻¹ de nitrogênio proporcionaram o mesmo efeito no crescimento das cultivares, independente de ser utilizado biofertilizante ou ureia.

O biofertilizante pode ser utilizado em substituição à ureia para adubação nitrogenada das cultivares RB 867515 e SP 803280.

Maiores teores de °brix foram registrados para SP 803280. O uso de biofertilizante ou ureia para as duas cultivares não apresentaram diferenças significativas.

Em termos de produtividade a aplicação do biofertilizante deve seguir rigorosamente a dose de referência e não houveram diferenças significativas entre parcelas adubadas com ureia ou biofertilizante.

As cultivares apresentaram produtividades acima da média descrita pela literatura para cultivo de cana em território nacional, exceto para RB 867515 cultivada em parcelas com ureia.

A cultivar RB 867515 apresentou maiores concentrações de PB quando cultivada com ureia. A cultivar SP 803280 apresentou maior teor de PB apenas nas parcelas L4 com biofertilizante (dose de referência).

O biofertilizante pode ser utilizado como fonte de nitrogênio em substituição a ureia para o cultivo das variedades de cana-de-açúcar estudadas, sendo recomendado o uso de uma lâmina de referência de 54 mm, para as condições de campo contempladas neste estudo.

4 CAPÍTULO 3. RECUPERAÇÃO DA BIOENERGIA DE EFLUENTES DA BOVINOCULTURA EM REATOR ANAERÓBIO HÍBRIDO

4.1 RESUMO

O tratamento e a valorização energética das águas residuárias de bovinos por digestão anaeróbia foi realizada num reator híbrido que, em condições mesófilas de temperatura (37°C ± 1°C) e regime semi-contínuo de alimentação, operou com tempos de retenção hidráulica de 6, 5, 3 e 2 dias e com taxas de carregamento orgânico de 3,8, 4,6, 7,0 e 10,8 Kg DQO m⁻³ d⁻¹. O bom desempenho do reator híbrido, aplicado ao tratamento de águas residuárias de bovinos, foi demostrado pelas produções de biogás registradas serem superiores às referenciadas na literatura, além da qualidade do gás obtido nas várias fases experimentais. Volumes de biogás de cerca de 0,6-0,8 m³ m⁻³ d⁻¹ (3,8-4,6 Kg DQO m⁻³ d⁻¹) e de 1,2-1,4 m³ m⁻³ d⁻¹ (7,0-10,8 Kg DQO m⁻³ d⁻¹), com teores de metano entre 69 e 75%, foram registradas no reator híbrido. As remoções da matéria orgânica com valores de 60-81% (DQO total) e 51-75% (DQO solúvel) proporcionaram a obtenção de rendimentos em metano de 0,155-0,183 m³ CH₄ Kg⁻¹ DQO total e 0,401-0,513 m³ CH₄ Kg⁻¹ DQO solúvel. Quanto à fração dos sólidos, a relativa aos sólidos voláteis foi removida em proporções de 34 a 69%, tendo-se verificado um correspondente rendimento em metano de 0,27 a 0,42 m³ CH₄ Kg⁻¹ sólidos voláteis. Em nenhuma etapa verificou-se acumulo de ácidos gordos voláteis nem os valores de pH e da alcalinidade ficaram fora da faixa ideal para o desenvolvimento do processo da digestão anaeróbia. O reator híbrido utilizado nesta pesquisa apresenta adicionais vantagens comparativamente, em particular, às unidade convencionais de mistura completa, considerando-se a referência econômica quer a nível de consumos de energia e volume de reator quer à área de implantação. O efluente tratado tem aplicação agrícola podendo ser valorizado como biofertilizante.

Palavras-chave: digestão anaeróbia, água residual de bovinocultura, biogás/metano, reator híbrido.

4.2 INTRODUÇÃO

A produção de leite no Brasil aumentou 37% entre 1996 e 2013 (FAO-STAT, 2013; CAVICCHIOLI et al., 2015). Atualmente é contabilizado um consumo correspondente a 8,3 % da produção global de gado no país (FAO-STAT, 2015; Oliveira Silva et al., 2016). Nos últimos anos, com o crescimento da atividade pecuária houve necessidade de promover a criação intensiva de gado em áreas confinadas, contribuindo para a geração de água residuária (SCHOFIELD; SEAGER; MERRIMAN, 1990; ZEBARTH; PAUL; VAN KLEECK, 1999; HUAXIANG et al., 2011; MOURI e AISAKI, 2015). Dada a necessidade de manejo dos resíduos de forma a diminuir o seu impacto ambiental, a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de efluentes desta natureza surge como uma opção apropriada com as vantagens adicionais de se proceder à valorização energética e agrícola do substrato através da produção de biogás/biometano e do efluente digerido (CHENG et al., 2013; RAHEEN; HASSAN; SHAKOOR, 2016). Outros dos benefícios inerentes à digestão anaeróbia são o baixo consumo em nutrientes e a formação de um reduzido volume de lamas devido ao baixo metabolismo dos microrganismos metanogênicos (MARQUES, 2011; PARASKEVA e DIAMADOPOULOS, 2006; GELEGENIS et al., 2007; MCNAMARA et al., 2008).

Diversos tipos de reatores têm sido utilizados na digestão anaeróbia de efluentes agroindustriais, entre estes: o reator tubular horizontal *plug flow* (RTH) e o *anaerobic sequencing batch reactor* (ASBR) (NASIR; MOHD GHAZI; OMAR, 2012). Nos últimos anos, novos modelos de reatores foram estudados e adaptados na perspectiva de melhorar o rendimento do processo de digestão, tornando possível a utilização de unidades com menores dimensões para tratar o mesmo volume de efluente (BOUALLAGUI et al., 2005; NASIR; MOHD GHAZI; OMAR, 2012), tais como o filtro anaeróbio (FA), *up-flow anaerobic sludge blanket* (UASB), reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), e o *oscillatory flow reactor* (OFR). Os reatores FA, UASB e RALF acumulam uma elevada concentração de biomassa permitindo um tempo de retenção de sólidos prolongada mesmo quando operam a baixos tempos de retenção hidráulica (TRH) (GHAZI et al., 2008; NASIR; MOHD GHAZI; OMAR, 2012). O reator anaeróbio híbrido (RAH) possui uma configuração específica na medida em que associa as vantagens do UASB e do FA. Um reator híbrido, concebido e testado no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), obteve sucesso no tratamento da água residual do processamento da azeitona para a produção de azeite de oliva (água ruça - AR).

Ao operar com TRHs de 6 e 7 dias e carga orgânica volumétrica (COV) de 8 Kg DQO m⁻³ d⁻¹, apresentou uma remoção de 81 a 82 % de DQO e atingiu produções em biogás entre 3,7 e 3,8 m³ m⁻³ d⁻¹ (63 – 64 % de CH₄), (SAMPAIO; GONÇALVES; MARQUES, 2011). Usando o mesmo reator híbrido no tratamento de um efluente análogo, GONÇALVES; FREITAS e MARQUES (2012) ao aplicarem a carga orgânica de 7,1 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (TRH de 6 dias, 37 °C) obtiveram 3,16 m³ m⁻³ d⁻¹ em biogás com uma concentração de 75% em metano.

O objetivo da presente pesquisa foi avaliar o comportamento e a eficiência desta mesma unidade, reator anaeróbio híbrido, quando aplicada ao tratamento da água residual de bovinos e compará-lá com outros trabalhos desenvolvidos nos últimos 15 anos. É ainda objeto deste trabalho, caracterizar o funcionamento do reator ao longo da sua coluna vertical e identificar a função das diversas seções no tratamento global.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Configuração experimental

O experimento foi conduzido num reator anaeróbio híbrido de escoamento ascensional (Figura 4.1), construído em polimetil-metacrilato e com um volume útil de 1,7 L. O meio de enchimento, caracterizado por um índice de vazios de 75%, foi colocado na porção superior da unidade que correspondeu apenas a 1/3 da sua altura. O reator possuia uma camisa de recirculação de água para manter a temperatura de operação no cilindro central em 37 ± 1 °C. A alimentação do reator foi realizada em semi contínuo tendo sido controlada por bomba peristáltica (8 rpm e vazão de 1,10 ml/min). A produção de biogás foi medida por meio de um contador mecânico húmido tendo o respectivo volume sido convertido para as condições normais de temperatura e pressão (273,15 K, 1 atm). O reator híbrido possui quatro pontos de toma ao longo de sua coluna vertical, de forma a possibilitar a coleta de amostras em diferentes zonas de reação: manto de lodo (P3: 7,5 cm), zona intermédia (P2: 31 cm), zona ocupada pelo filtro (P1: 41 cm) e zona do efluente (P0: 48 cm).

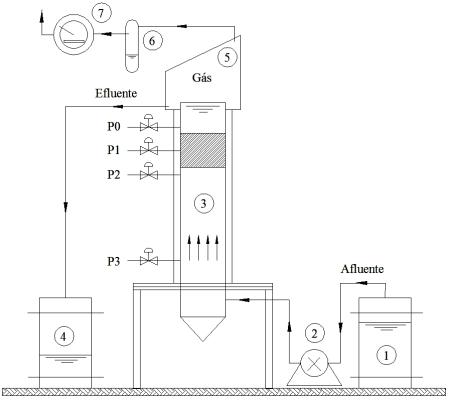


Figura 4.1 - Configuração experimental: (1) tanque de alimentação, (2) bomba peristáltica, (3) reator anaeróbio híbrido, (4) recolha do efluente tratado, (5) coleta de biogás, (6) amostrador do escoamento gasoso, (7) contador de biogás. Pontos de amostragem: P3 - 7,5 cm, P2 - 31cm, P1 - 41 cm, P0 - 48 cm.

4.3.2 Métodos analíticos e cromatográficos

A demanda química de oxigênio total e solúvel (DQO_t e DQO_s), os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF), nitrogênio amoniacal (NH₄⁺), nitrogênio total de Kjeldahl (NTK), alcalinidade, pH, fosfato (PO₄⁻³) e nitrato (NO⁻³), foram determinados de acordo com as metodologias do *Standard Methods* (APHA, 2012). Os ácidos graxos voláteis (AGVs) foram avaliados por *High-performance liquid chromatography* (HPLC), marca Agilent, modelo 1100. Os gases CH₄ e CO₂ no biogás foram medidos por cromatografia gasosa no equipamento Varian 430-GC, equipado com detector de condutividade térmica e uma coluna *Varian Capillary Column Select*TM *Permanent Gases/CO2 HR - Malsieve 5 A Parabond Q Tandem #CP7430*. As temperaturas na coluna, injetor e detector foram 50, 80 e 120°C, respectivamente. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste (52 mL mn⁻¹). A injeção utilizada no cromatografo foi de 0,5 mL de biogás, coletado na porção superior do

reator. Para obtenção das concentrações de celulose e hemicelulose procedeu-se ao método da hidrólise ácida quantitativa (HAQ).

4.3.3 Substrato/efluente

O substrato foi coletado na zona de Loures (Portugal), numa exploração de gado de leite em confinamento com cerca de 400 animais. O efluente foi previamente sujeito a uma separação grosseira dos sólidos através de um tamizador com fendas de 6 mm (Vanguard V2, AxFlow, Sweden), instalado na própria unidade. Posteriormente foi peneirado com malha de 2 mm e armazenado à 4°C. A caracterização da água residual da bovinocultura (ARB) está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização da água residual da bovinocultura

Parâmetros	Valor
pН	7,0 _(0,1)
Alcalinidade	4.234 _(0,08)
$DQO_t (mg L^{-1})$	$20.000_{(4,1)}$
$DQO_s (mg L^{-1})$	$8.698_{(2,7)}$
NTK (mg L ⁻¹)	1.246 _(0,05)
$NH_4 (mg L^{-1})$	$522,2_{(0,3)}$
$N_{\rm Org}$ (mg L ⁻¹)	720 _(1,1)
PO ₄ -3 (mg L ⁻¹)	36 _(4,2)
$NO^{-3} (mg L^{-1})$	$0,0_{(0,0)}$
ST (mg L ⁻¹)	15.267 _(18,4)
$SF (mg L^{-1})$	$3.793_{(61,2)}$
$SV (mg L^{-1})$	11.475 _(31,2)
SST (mg L ⁻¹)	10.000 _(7,3)
$SSF (mg L^{-1})$	$100_{(7,8)}$
SSV (mg L ⁻¹)	$9.900_{(45,6)}$
AGV (mg L ⁻¹)	$2.035_{(8,9)}$
Celulose (%)	18,6(0,84)
Hemicelulose (%)	19,7 ₍₁₎

DQO_t - Demanda química de oxigênio total; DQO_s - Demanda química de oxigênio solúvel; NTK - Nitrogenio total de Kjeldhal; N_{Org} - Nitrogênio orgânico; ST-Sólidos totais; SV-Sólidos voláteis; SF-Sólidos fixos; SST-Sólidos suspensos totais; SSV-Sólidos suspensos voláteis; SSF-Sólidos suspensos fixos, AGV - Ácidos graxos voláteis. Valores entre parentesis indicam desvio padrão (número de amostras = 10).

4.3.4 Modo de operação

A operação do reator foi realizada em seis fases, estando as duas primeiras relacionadas com a partida do sistema e as outras quatro com a operação da unidade sob diferentes tempos de retenção hidráulica (TRHs).

O reator foi inicialmente preenchido com água residual e após 18 dias foi realizada uma análise cromatográfica que acusou uma inexpressiva concentração de metano, da ordem de 2% (Fase I). Para promover o processo, nesse mesmo dia, foi inserido no reator um volume de 400 mL de erterco de bovino fresco, diluído em 200 mL de água, totalizando um volume de 600 ml com DQO_t de 45.130 mg L⁻¹ (±5,4). Após a nova inoculação do reator (Fase II), aguardou-se 12 dias tendo sido realizada uma nova análise cromatográfica cuja concentração de metano foi de 60 % (±0,89). Comprovada a produção de metano e o progressivo aumento da produção de biogás, foi iniciada a operação do reator híbrido. As principais características operacionais do reator de acordo com as diferentes fases encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Operação do reator anaeróbio híbrido

Fases - regime	TRH	COV	COV'	Tempo
	Dias	Kg DQO _t m ⁻³ d ⁻¹	Kg SV m ⁻³ d ⁻¹	Dias
I - Start-up				0-18
II - Start-up				19-30
III - Semi contínuo	6	3,8	4,3	31-61
IV - Semi contínuo	5	4,6	5,2	62-85
V - Semi contínuo	3	7,0	7,9	86-120
VI - Semi contínuo	2	10,8	12	121-140

TRH - Tempo de retenção hidráulica; COV - Carga orgânica volumétrica em termos de DQO_t; COV' - Carga orgânica volumétrica em termos de SV.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Produção de biogás

A produção de biogás variou entre 0,6 a 1,4 m³ m⁻³ d⁻¹, com concentrações de metano entre 69-75%, ao longo dos 140 dias experimentais. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores médios das produções em gás, das remoções em DQO e do rendimento na produção de metano (CH₄ yield) registradas para cada um dos períodos operacionais.

Tabela 4.3 - Remoção de DQO e produção de biogás

	DQO _t		DQO_s	s *Biogás		*CH ₄	¹ CH ₄ yield	² CH ₄ yield
Fase	Ent	Rem	Ent	Rem	m³ m-3 d-1	(%)	$\mathrm{m^3~Kg^{-1}}$	$\mathrm{m^3~Kg^{-1}}$
	(mg L^{-1})	(%)	(mg L^{-1})	(%)	m-m u	(70)	DQO_t	$\mathrm{DQO}_{\mathrm{s}}$
III	22.963 _(7,3)	81	9.445 _(4,1)	75	0,60 _(0,03)	69 _(5,5)	0,155	0,401
IV	$23.096_{(9,4)}$	76	$9.865_{(6,3)}$	71	$0,76_{(0,09)}$	$75_{(0,19)}$	0,162	0,408
V	$20.986_{(4,2)}$	68	$8.758_{(2,1)}$	58	$1,20_{(0,12)}$	$71_{(0,3)}$	0,183	0,513
VI	21.512(3,2)	60	$9.314_{(1,6)}$	51	$1,40_{(0,06)}$	$72_{(0,11)}$	0,166	0,423

Ent - Entrada do reator; Rem - Remoção. *Médias por fases. CH₄ yield = rendimento na produção de metano.

A produção de biogás evoluiu gradualmente com o aumento das COVs como evidenciado na Figura 4.2, tendo volumes diários superiores a 1 m³ m⁻³, obtidos nas últimas fases da experiência (V e VI).

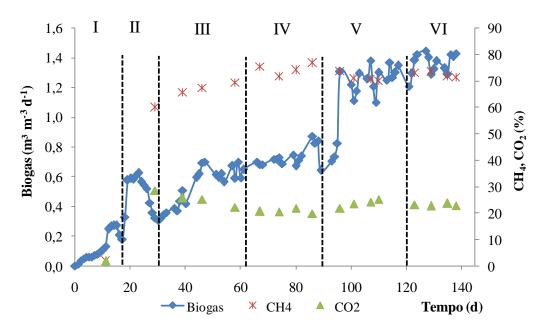


Figura 4.2 - Produção de biogás e concentrações de CH_4 e CO_2 I e II - fases de arranque

Comparativamente com as publicações realizadas nos últimos 15 anos (Tabela 4.4), verificou-se que a produção máxima de biogás (1,40 m³ m⁻³ d⁻¹) obtida na Fase VI foi a mais relevante. Na Tabela 4.4 é apresentada a comparação do desempenho do reator híbrido com outros modelos de reatores utilizados para tratamento da ARB, evidenciando a vazão diária de biogás com respectivo percentual de metano detectado e a remoção de DQO_t.

Tabela 4.4 - Digestão anaeróbia de dejetos de bovinos

Reator, Temp. (°C)	Subs.	TRH (d)	COV (Kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	Biogás m³ m⁻³ d⁻¹)	DQO _t rem. (%)	CH ₄ (%)	Referências	
Batch CSTR, 35	DB + SL	56	NR	NR	74	51,4	Comino et al. (2009)	
CSTR, 35	DB 80% + ARAO20%	19	3,63	1,31	63,2	68,9	Dareioti et al. (2010)	
CSTR, 37	DBL	10	NR	1,34	36	67	Rico et al. (2011)	
CS1K, 57	DBL	20	INK	0,7	43	70,2	Kico et al. (2011)	
CSTR,37	DB + RP	14	NR	NR	NR	64	Dias et al. (2014)	
DTH, 14-35	DB	60	NR	0,27-0,31	NR	53,7- 59,2	Resende et al. (2015)	
DTH, 20-25	DB	60	NR	0,07	NR	63	Ferrer et al.	
D1H, 20-23	DВ	90	INK	0,47		67	(2011)	
DTH, 53	DB	10	NR	NR	48,5	NR	Abubakar e Ismail (2012)	
*PF, 15-30	ARB	32	0.40	0.173	61	65	Mendonça <i>et al.</i> (2017)	
	DB	7,3	5,06		54,8			
		8,9	4,16		61,2		Castrillón et al.	
UASB, 55		10,6	3,15	NR	68,1	56-67,7	(2002)	
		16	2,84		74,9		(2002)	
		22,5	1,67		79,7			
UASB, 37	DB	14	3,7	NR	85	NR	Marañón et al. (2006)	
		5,3	8,63		32,2	64,4		
		7.3	5,22		50	65		
HACD 27	DD	8,9	4,91	NR	55,1	66,4	Marañón et al.	
UASB, 37	DB	10,6	4,32	NK	61	73	(2001)	
		16	3,68		70	74		
		22,5	2,35		75,5	68,3		
RAH, 36	DBL	20	0,87	0,21	32	63,5	Demirer e Chen,	
кап, 30	DBL	10	6.89	0,83	64	03,3	(2005b)	
		6	3,8	0,60	81	69,3		
RAH, 37	ARB	5	4,6	0,76	76	75,4	Presente trabalho	
кап, эт	AND	3	7,0	1,20	68	71,3	r resente travallio	
		2	10,8	1,40	60	72,3		

DB - Dejetos bovino; AP - Resíduos do processamento de peras; SL - Soro de leite; ARAO - Água residual do processamento de azeite de oliva; DBL - Dejetos de bovinos de leite; ARB- Água residual da bovinocultura leiteira; CSTR - *continuous stirred tank reactor*; DTH - Digestor tubular horizontal; UASB - *upflow anaerobic sludge blanket*; RAH - Reator anaeróbio híbrido; CSAD - *conventional slurry anaerobic digestion*; Temp. - Temperatura; Subs. - Substrato; TRH - Tempo de retenção hidráulica; COV - Carga orgânica volumétrica; NR - Não reportado; DQO rem. - percentual de DQO_t removida. * Escala real.

Valores próximos aos obtidos neste trabalho foram encontrados por Rico et al. (2011), Dareioti et al. (2010), ambos operando com o reator CSTR, à temperatura mesófila, que referem produtividades de cerca de 1,3 m³ m⁻³ d⁻¹, recorrendo a TRHs de 10 e 19 dias, respectivamente.

As vantagens do reator híbrido em relação aos reatores CSTR dizem principalmente respeito à não utilização de sistemas mecânicos de agitação e à necessidade de um menor volume útil do reator para o mesmo volume de substrato a ser tratado. Por sua vez, Demirer e Chen (2005b) ao tratarem dejetos de bovinos num reator anaeróbio híbrido com TRH de 10 e

20 dias, registaram valores menores do que os alcançados pelo reator híbrido desta pesquisa e que se traduziram em produções em biogás de 0,21 e 0,83 m³ m⁻³ d⁻¹ (63,5% CH₄). Ferrer et al. (2011), no Peru, e Resende et al. (2015), no Brasil, operaram digestores tubulares horizontais (DTH) à temperatura ambiente (Tabela 4.4). O primeiro estudo reportou produtividades de 0,07 e 0,47 m³ m⁻³ d⁻¹ a TRHs de 60 e 90 dias, enquanto o segundo apresentou produtividades de 0,27 e 0,31 m³ m⁻³ d⁻¹ para TRH de 60 dias. Os maiores valores de produção de biogás encontrados por estes autores ficaram abaixo do menor valor de produção proporcionado pelo híbrido (0,60 m³ m⁻³ d⁻¹) a operar com TRHs de 6 dias, 10 a 15 vezes inferiores. Mesmo em países de clima tropical, as baixas temperaturas durante o inverno podem prejudicar o desempenho da digestão anaeróbia. Resende et al. (2015) observaram oscilações térmicas entre 14 e 25 °C, no inverno, e 24 a 35 °C, no verão. Os autores reportaram um declínio de 14,5% na produção de biogás quando a temperatura decresceu de 29,5 para 19,5°C. Castano et al. (2014) referem que para não existir inibição e acidificação nos reatores, a operação quando em temperatura ambiente deve ser superior a 20°C. Witarsa e Lansing (2015) reforçam esta premissa no seu estudo, ao verificarem uma queda de 70% na produção de metano perante um decréscimo da temperatura de 24 para 14°C.

Como descrito por Gerardi (2003) e Witarsa e Lansing (2015), as temperaturas mais adequadas para a digestão anaeróbia da ARB encontram-se nas gamas mesófilas (30-35 °C) e termófilas (50-60°C). As vantagens do uso das temperaturas mesófilas, em relação às termófilas, principalmente no inverno, traduzem-se na maior facilidade em evitar choques térmicos no processo, ser mantida a produção do biogás mais estável e de os gastos energéticos no aquecimento do reator serem inferiores aos necessários para as temperaturas mais elevadas. Estas afirmações, associadas aos resultados da presente pesquisa, induzem a uma reflexão sobre as vantagens de iniciar a adoção de reatores a operar na faixa mesófila em países de clima tropical, como o Brasil, onde atualmente são adotadas plantas que operam em temperaturas ambiente/pscicrófilas (10-25°C), no inverno.

A composição do biogás obtido não foi sujeita a grandes oscilações ao longo da experiência, como apresentado na Figura 4.2. O valor médio da concentração de metano de 69 % evoluiu até 75 %, respectivamente nas Fases III e IV, tendo posteriormente estabilizado em valores de 71-72% (Fases V e VI: Tabela 3). Quanto ao dióxido de carbono, concentrações entre 20,6 % (±1,04) e 23,7 % (±1,3) foram registradas.

Segundo Noorollahi et al. (2015), a concentração média do metano presente no biogás encontra-se na faixa de 55 a 65 %. Outros autores, Comino, Rosso e Riggio (2009); Dareioti et al. (2010); Rico et al. (2011) e Dias et al. (2015), utilizando reatores CSTR, e Demirer e

Chen, (2005b), usando um reator híbrido, referem concentração em metano cujos valores mínimos são de 51 e 64 % e os máximos de 67 e 69 % (Tabela 4.4). Comparativamente, o valor mais baixo obtido no presente estudo (69 % CH₄) corresponde à percentagem mais elevada referida nas literaturas (Tabela 4.4) o que indica que o processo ocorrido no presente digestor híbrido permitiu obter um biogás com maior concentração em metano do que o referido nos outros trabalhos.

4.4.2 Capacidade de remoção do Híbrido: DQO total e solúvel

À medida que a carga organica aplicada aumentou e o TRH decresceu verificou-se diminuição da capacidade de remoção da unidade (Tabela 4.3). As maiores remoções foram encontradas na operação com os TRHs mais longos (5 e 6 dias), onde eficiências médias de 76 e 81 % DQOt foram atingidas, respectivamente. Os reatores UASB, utilizados nos trabalhos de Maranon et al. (2006) e Maranon et al. (2001), alcançaram eficiências de remoção de DQO de 85 % e 75,5 % ao serem aplicados TRHs de 14 e 22,5 dias, respectivamente (Tabela 4.4). Embora estes valores sejam comparáveis aos registrados no reator híbrido, os TRHs utilizado pelos autores são 2,3 e 3,8 vezes superiores, indicando que o híbrido possui uma capacidade de remoção superior à do UASB para este tipo de efluente. As remoções de 55 e 61 % obtidas por Maranon et al. (2001) ao alterar o TRH de 8,9 para 10,6 dias e ao aplicar cargas próximas das testadas no híbrido, 4,91 e 4,32 *versus* 4,6 Kg DQO m⁻³ d⁻¹ (Fase IV), continuam a indicar uma manifesta vantagem de comportamento por parte do presente reator.

Valores de remoção (79,7% de CQO) comparáveis aos registrados no reator híbrido foram obtidos num reator UASB mas que, além das condições termófilas de temperatura (55°C), operou com tempos de 22,5 dias (CASTRILLON et al., 2002). Estas constatações são reforçadas quando a comparação é feita com outro tipo de unidade. Comino, Rosso e Riggio (2009) ao digerirem uma mistura de dejetos de bovino e soro de leite num CSTR em descontínuo, atingem remoções de 74 % DQO após uma permanência de 56 dias. (Tabela 4.4).

A diminuição do TRH para 3 e 2 dias (Fases V e VI) não favoreceu a capacidade de remoção do reator híbrido, quando comparado com os resultados obtidos nas duas fases anteriores, tendo-se registrado um decréscimo para valores de 68 e 60 %, respectivamente.

Contudo, comparativamente, verifica-se que a utilização de TRH mais elevados, de cerca de 10 dias, não beneficiou o desempenho nem do reator híbrido (DEMIRER e CHEN, 2005b) nem do UASB (MARANON et al., 2001) que, ao operarem com cargas de cerca de 7 e de 4 kg DQO m⁻³ d⁻¹, possibilitaram remoções de 64 e 61 %, respectivamente. Ainda, o uso de temperaturas mais elevadas (53°C) e TRHs de 10 dias em reator tubular horizontal, (ABUBAKAR e ISMAIL, 2012) e 17 dias em reator Biostat B, Germany, em bateladas (OMAR et al., 2008) resultou em remoções de 49 e 51 % DQO, respectivamente, inferiores à registradas no reator deste trabalho, operado em condições mesófilas de temperatura. As remoções mais baixas (61 e 55 % DQO) registradas no trabalho de CASTRILLON et al. (2002) são comparáveis com os valores mais baixos obtidos no reator híbrido (Fase VI), mas com as desvantagens inerentes à aplicação de temperaturas de digestão mais elevadas e de TRHs mais prolongados que os usados neste trabalho: gama termófila, TRH de 8,9 e 7,3 dias *versus* gama mesófila, TRH de 2 dias.

Em conformidade com os resultados encontrados, o reator híbrido testado neste trabalho apresenta capacidade de remover matéria orgânica em condições mais favoráveis dado poder operar sob condições mesófilas de temperatura e com THR mais baixos do que os divulgados na literatura disponível.

4.4.3 Rendimentos em biogás e metano em função da DQO removida

Os valores de rendimentos na produção de gás metano (CH₄ yield), em função da DQO_t e DQO_s aumentaram com o incremento das COVs e diminuição do TRHs, durante as três primeiras fases de operação (Tabela 4.3). A exceção diz respeito ao último período experimental (Fase VI), onde o valor de rendimento em metano foi semelhantes aos obtidos nas duas primeiras fases experimentais em contínuo (Fases III e IV). Os resultados obtidos indicam que o melhor rendimento em metano produzido foi verificado na Fase V, a um TRH de 3 dias com valores de 0,183 e 0,513 m³ de CH₄ por Kg de DQO total e solúvel removida, respectivamente.

Os valores em rendimento de CH₄ (CH₄ yield), em relação à DQO_t foram inferiores aos obtidos em função da DQO_s (Tabela 4.3). Isto indica que os TRHs adotados na pesquisa foram suficientes para a degradação do material solúvel e que parte da matéria orgânica particulada de mais difícil biodegradação ficou retida no interior do reator. Comportamento

similar foi identificado por Gonçalves; Freitas e Marques (2012) ao usar o mesmo reator para tratamento da água russa. Os autores obtiveram um aumento na produção de biogás de 1,5 para 2,41 m³ m⁻³ d⁻¹, mas uma redução do CH₄ yield de 0,352 para 0,290 m³ Kg⁻¹ DQOt que foi igualmente atribuída à retenção de material menos biodegradável no interior do reator.

Neste trabalho, ficaram retidos no reator resíduos vegetais oriundos das fezes dos animais que não foram removidos pelo tratamento preliminar efetuado. Tais resíduos celulósicos são recalcitrantes e não biodegradáveis num período de tempo viável para a operação do reator. A retenção deste material no interior reator, justifica os maiores valores de remoção da DQO_t em relação a DQO_s em todas as fases experimentais. Os valores de celulose e hemicelulose detectados no afluente e efluente do reator são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores percentuais de celulose e hemicelulose no afluente (Afl) e efluente (Efl)

Fase	Celulos	se (%)	Hemicelulose (%)		
Tase .	Ent	Saí	Ent	Saí	
III	18,2(0,12)	3,4(0,35)	19,0(0,08)	5,0(0,02)	
IV	$18,5_{(0,33)}$	$3,4_{(0,07)}$	$21,1_{(1,2)}$	$7,0_{(0,6)}$	
V	$18,3_{(0,20)}$	$4,2_{(0,04)}$	$19,8_{(0,52)}$	$6,0_{(0,22)}$	
VI	$18,6_{(0,77)}$	$3,9_{(0,24)}$	$19,7_{(0,01)}$	$5,9_{(0,9)}$	

Ent - Entrada do reator; Saí - Saída do reator.

Pouca oscilação nos valores de celulose e hemicelulose detectados no efluente em todas as fases experimentais permite aferir que a velocidade ascencional adotada nesta pesquisa (0,02 m h⁻¹) foi suficiente para evitar arraste excessivo destes resíduos vegetais. Entre a entrada e saída do reator, cerca de 15% de celulose e 14 % de hemicelulose ficaram retidos, sendo que 7,7 (±0,21) e 8,6 % (±0,1), destes compostos, foram determinados analiticamente no ponto P3 (Figura 1) nas fases III e IV. Nas fases V e VI foram retidos cerca de 14% de celulose e hemicelulose, sendo 8 e 8,8 % verificados no ponto P3.

Na Figura 4.3 - (A) e (B), são apresentadas imagens de microscopia ótica de amostra do ponto P3 (Figura 1), evidenciando a presença de material vegetal na primeira seção do reator.

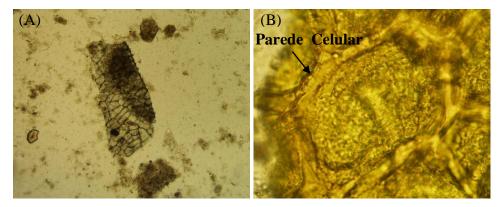


Figura 4.3 - Microscopia ótica do manto de lodo (Ponto P3): (A) Aumento de 400 x, resíduos vegetais não degradados no manto lodo. (B) Aumento de 1000 x, em destaque célula vegetal.

4.4.4 - Capacidade de remoção do Híbrido: sólidos totais, voláteis e fixos

As remoções de ST e SV foram decrescendo com a diminuição dos TRHs (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Remoção de sólidos e rendimento em metano (CH₄ yield)

ST			SV	7	SI	¹ CH ₄ yield	
Fase	Ent	Rem(%)	Ent	Rem(%)	Ent	Rem(%)	m³ Kg
	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	$^{1}VS_{r}$
III	$17.192_{(65,4)}$	65,1	15.076 ₍₂₄₎	69	2.116 _(9,1)	37,2	0,27
IV	$17.651_{(41)}$	64,8	$15.401_{(59)}$	65,9	$2.250_{(79)}$	31,4	0,28
V	15.993 ₍₂₈₎	52,6	$13.898_{(42)}$	52,3	$1.632_{(13,4)}$	21,3	0,36
VI	$18.413_{(10,4)}$	45,1	$14.025_{(36,8)}$	34,4	986 _(5,1)	18,1	0,42
	SS	Γ	SSV		SS		
Fase	Ent	Rem(%)	Ent	Rem(%)	Ent	Rem(%)	
	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	$(mg L^{-1})$	Kelli (%)	
III	9.300 _(1,9)	58,5	9.238(20,3)	64,9	62 _(1,4)	45,1	
IV	$9.451_{(21)}$	58,3	$9.379_{(5,6)}$	59,8	$72_{(2,3)}$	43,9	
V	$10.103_{(63)}$	50,5	$10.001_{(47)}$	50,6	102 _(4,2)	33,3	
VI	$9.583_{(1,8)}$	38,8	$9.458_{(15,5)}$	38,6	98(2,2)	29,8	

Ent - Entrada no reator; Rem - Remoção; ¹CH₄ yield = rendimento de CH₄ em função dos SV_r.

Tal fato é reportado ao aumento da biomassa microbiana no reator que proporcionou a saída de material biológico (lodo anaeróbio) junto ao efluente tratado, concomitante à acumulação de material e ao menor período disponível para degradação do substrato. O mesmo padrão foi verificado para os SST e SSV, como esperado.

A remoção de SV atingiu um máximo de 69 % na fase III tendo vindo sucessivamente a decrescer até um mínimo de 34,4 % na fase VI, para o TRH inicial de 6 e final de 2 dias, respectivamente. Valores próximos aos destes foram alcançados por diversos autores: Demirer e Chen (2005a e 2005b), usando um CSAD-conventional slurry anaerobic digestion; Resende et al. (2015), operando um reator DTH - digestor tubular horizontal, à temperatura predominantemente mesófila e Jansen et al. (2016), utilizando o processo TPAD - Temperature Fased Anaerobic Digestion (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. Remoção de SVs e rendimento (CH₄ yield) por digestão anaeróbia

Reator, Temp. (°C)	Subs.	TRH (d)	SV rem. (%)	CH ₄ yield (m ³ Kg ⁻¹ SV _r)	Referências
CSAD, 36	DB	20	52	0,235	Demirer e Chen. (2005a)
CSAD, 50	DΒ	10	68	0,176	Definiter e Chen. (2003a)
RAH,36	DBL	20	44	0,299	Daminar a Chan (2005h)
кап,30	DBL	10	69	0,255	Demirer e Chen. (2005b)
CSTR,35	DB + SL	56	NR	0,21	Comino et al. (2009)
DTH 20.25	DD	60	ND	0.32	E4 -1 (2011)
DTH, 20-25	DB	90	NR	0,36	Ferrer et al. (2011)
CCEPP AT	DBL	10	38	ND	P' (1 (2011)
CSTR, 37		20	46	NR	Rico et al. (2011)
DELL 27	DDI	21	27,9	0.15	II 1 (1 (2014)
DTH, 27	DBL	21	36,6	0,15	Usack et al. (2014)
DTH, 14-35	DB	60	68	NR	Resende et al. (2015)
TPAD, 35	DPB	21	57	0,230	Jensen et al. (2016)
PF	ARB	32	40	NR	Mendonça et al. (2017)
		6	69	0,27	
DAH 27	4.00	5	68,9	0,28	D 1 11
RAH, 37	ARB	3	53,3	0,36	Presente trabalho
		2	34,4	0,42	

DB - Dejetos bovino; SL - Soro de leite; DBL - Dejetos de bovinos de leite; DPB - Dejetos de pança de bovino; ARB - Água residual da bovinocultura; CSTR - continuous stirred tank reactor; DTH - Digestor tubular horizontal; UASB - *up-flow anaerobic sludge blanket*; RAH - Reator anaeróbio híbrido; CSAD - *conventional slurry anaerobic digestion*; Temp. - Temperatura; Subs. - Substrato; TRH - Tempo de retenção hidráulica; NR - Não reportado.

Em termos comparativos, enquanto o rendimento na produção de metano sob o TRH de 2 dias (Fase VI) foi superior a todos os valores listados na Tabela 4.7, o rendimento em metano, obtido com o TRH de 3 dias, assemelha-se ao encontrado por Ferrer et al. (2011), operando um DTH, à temperatura ambiente e com TRHs de 60 a 90 dias. Demirer e Chen (2005b) testaram os dejetos de bovinos misturados com água na proporção 2:1 (v/v) num reator anaeróbio híbrido. Os autores para os TRH de 20 a 10 dias atingiram um rendimento na produção de metano de 0,299 e 0,255 m³ Kg⁻¹SV_r, com reduções de 44 e 69% de SVs. Nesta pesquisa os valores de remoção de SVs foram semelhantes ao do estudo anteriormente citado, porém utilizando TRHs inferiores.

4.4.5 pH, Alcalinidade e AGV

Os valores médios obtidos nos afluentes e efluentes do reator estudado, quanto aos parâmetros pH, alcalinidade e AGV (ácidos graxos voláteis) encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - pH, Alcalinidade e remoção de AGV

	pH 		Alcali	nidade	AC	AGV	
Fase			mgCaCO ₃ L ⁻¹		mg	(%)	
	Ent	Saí	Ent	Saí	Ent	Saí	Remoção
III	$6,9_{(0,01)}$	$7,3_{(0,0)}$	$3.540_{(2,1)}$	$3.996_{(0,85)}$	$2.115_{(2,8)}$	$O_{(0,0)}$	100
IV	$7,1_{(0,0)}$	$7,5_{(0,02)}$	$3.589_{(5,3)}$	$4.186_{(0,71)}$	$3.244_{(5,6)}$	$29,1_{(0,09)}$	99
V	$7,2_{(0,01)}$	$7,1_{(0,1)}$	$3.698_{(3,2)}$	$3.703_{(0,12)}$	$2.896_{(0,3)}$	59,2(0,07)	98
VI	$7,4_{(0,006)}$	$7,1_{(0,01)}$	$2.986_{(5,1)}$	$2.479_{(0,22)}$	$2.598_{(1,1)}$	$62,8_{(0,85)}$	98

Ent – Entrada do reator; Saí – Saída do reator

Os valores de pH no afluente mantiveram-se próximos da neutralidade (entre 6,9 e 7,4), indicando haver condições pertinentes à degradação da matéria orgânica e crescimento microbiano (METCALF e EDDY, 2003; KOTHARI et al., 2014). O processo anaeróbio promoveu o pH nas primeiras duas fases experimentais (III e IV) e originou a sua manutenção ou um ligeiro decréscimo nas fases consequentes (Tabela 4.8), tendo-se registrado valores de pH de 7,1-7,5 no efluente digerido.

De forma idêntica, verifica-se que a alcalinidade registrada no substrato foi incrementada durante as Fases III e IV, manteve-se em valores idênticos na Fase V e por fim decreceu no último período (Tabela 4.8). Contudo, os valores registrados no efluente encontram-se na gama de 2.500-5.000 mg L⁻¹, recomendada por Grady e Lim (1980), indicando que o efeito tampão foi suficiente para manter o processo anaeróbio em boas condições de funcionamento.

O adequado funcionamento do reator híbrido é confirmado pelas remoções em termos de AGV que variaram entre 98 e 100 % (Tabela 4.8) em todas as fases experimentais. Os AGV não se acumularam no sistema em nenhuma das etapas do tratamento, tendo sido consumidos e transformados principalmente em CH₄ e CO₂, como descrito por Demirer e Chen (2005a). Os valores dos AGV à saída do reator, mantiveram-se entre valores de 50 a 500 mg L⁻¹, gama considerada por Gerardi (2003) como segura quanto à estabilidade de um processo anaeróbio. Segundo Sung e Santha (2003), a alcalinidade das lamas anaeróbias de um digestor em boas condições de funcionamento são capazes de neutralizar o excesso de AGV e manter o pH num intervalo ideal (6,5 - 7,5).

Isto explica o comportamento deste reator na remoção dos AGV (Figura 4.3-C) que ocorreu primordialmente entre a entrada do sistema e o ponto P2 (Figura 4.1), local onde se concentra o manto de lodo.

O aumento da alcalinidade e a redução dos AGV foi referida por Harikishan e Sung (2003) que, ao utilizarem o processo "TPAD-*Temperature Fased Anaerobic Digestion*" em condições mesófila de temperatura (35°C) e em semicontínuo, obtiveram uma remoção de 60 a 65% em AGV, inferiores aos da presente pesquisa, e aumentos de 3.070 para 5.000 e de 7.000 para 15.000 mg CaCO₃ L⁻¹ de alcalinidade que, comparativamente, são superiores aos obtidos no híbrido deste trabalho. Sampaio; Gonçalves e Marques (2011), ao testar o mesmo reator híbrido no tratamento da água russa, reportaram aumentos de alcalinidade de 2,42 para 6,32 Kg CaCO₃ m⁻³.

O acúmulo de substâncias carbonatadas junto ao lodo reator é um fator que contribui para o aumento dos valores de alcalinidade, observado por diversos autores. No caso especifico do efluente de gado leiteiro, deve-se ter em conta a sua alimentação, dado que na complementação nutricional são utilizados compostos como o carbonato de cálcio (CaCO₃), calcário calcítico (CaCO₃) e o calcário dolomítico (CaCO₃.MgCO₃) (NICODEMO, 2001). Estes compostos são eliminados em conjunto com os dejetos e acumulam-se no lodo durante o processo de digestão anaeróbia. Outro fato é que a própria produção de metano gera

alcalinidade como um subproduto (SAADY e MASSÉ, 2015), sendo assim, quando bem operado, o aumento de CaCO₃, pode ser considerado benéfico ao processo de tratamento.

O aumento da alcalinidade no fluxo tratado, além de ter sido benigno quanto à neutralização dos AGV durante o processo da digestão, possui outro aspecto positivo e que diz respeito à sua valorização agrícola. As lamas ou o próprio efluente tratado ao serem dispostos em solos agrícolas ácidos contribuem para a respectiva neutralização e controle do pH (SALEK et al., 2016).

4.4.6 Compostos nitrogenados e fosfato

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores na entrada e saída do reator no que diz respeito aos nutrientes analisados.

Tabela 4.9 - Entrada e saída de compostos nitrogenados e fosfato do reator híbrido

	$\mathrm{NH_4}^+$		NTK		N_{Org}		PO_4^{-3}		
Fase	mg	L^{-1}	mg	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
	Ent	Saí	Ent	Saí	Ent	Saí	Ent	Saí	
III	560 _(0,0)	840 _(0,3)	$1.344_{(0,1)}$	896(2,5)	$784_{(0,5)}$	56(0,6)	42 _(1,3)	$15.5_{(0,2)}$	
IV	492 _(0,2)	758 _(1,2)	$1.402_{(3,2)}$	$852_{(0,02)}$	910 _(0,04)	94 _(0,9)	38(0,05)	$23.5_{(0,1)}$	
V	706(1,2)	$726_{(0,06)}$	$1.064_{(0,6)}$	$1.008_{(1,2)}$	$358_{(0,5)}$	282(3,4)	$45_{(0,3)}$	$68_{(0,03)}$	
VI	562 _(1,0)	560 _(0,2)	$1.152_{(0,7)}$	$1.059_{(0,1)}$	590 _(0,01)	499 _(0,9)	$32_{(0,5)}$	$51,2_{(0,4)}$	

Ent – Entrada do reator; Saí – Saída do reator.

A concentração em nitrogênio total decresceu em todas as fases experimentais, como era esperado, embora de forma menos acentuada nas fases que operaram com cargas mais elevadas, tendo-se registrado remoções de 33 e 39 % (Fases III e IV) e de 5 e 8 % (Fases V e VI). De acordo com o previsto, verificou-se igualmente um incremento da concentração em nitrogênio amoniacal após a digestão anaeróbia e uma redução do nitrogênio orgânico (Tabela 4.9). A variação no acréscimo da concentração de NH₄⁺ foi mais acentuada nos dois TRHs mais elevados (50 e 54 %) do que nos mais baixos. Para a fase VI foi observado que o valor entre a entrada do substrato e a saída do digerido em azoto amoniacal permanecia

praticamente inalterado, o que revela uma drástica redução da amonificação, relacionada com o baixo TRH utilizado neste período.

Um comportamento semelhante ao descrito foi observado por outros autores. Damirer e Chen (2005a), ao operarem com um reator anaeróbio convencional numa só fase (Reator 1) e outro em duas fases (Reator 2 – acidogênico e metanogênico), descreveram o aumento do azoto amoniacal após a digestão anaeróbia nas duas situações operacionais. Para o reator de uma fase, aumentos de 58 a 70% e de 20 a 37% (NH₄⁺) foram mencionados para TRH de 20 e 10 dias, respectivamente. Para o reator de duas fases, aumentos de 22 a 53 % e de 2 a 42% foram obtidos com TRH de 10 dias. Quanto ao NTK, os mesmos autores detetaram remoções até 34% (R1) e 39% (R2). Damirer e Chen, (2005b), usando um RAH com TRH de 10, 15 e 20 dias, no tratamento de efluentes de bovinocultura, detetaram aumento do nitrogênio amoniacal apenas para a operação com 20 dias de retenção. As eficiências na remoção de NTK ficaram entre 9 e 36 %. Ledda et al. (2015), na Itália, tratando dejetos de bovino num biodigestor à escala real, com TRH de 32,3 dias, relataram o aumento na relação NH₄/NTK de 29,3 para 51,2 %, como resultado do aumento do nitrogênio amoniacal após a digestão anaeróbia. Em conformidade com o que foi observado no presente trabalho, tal fato é reportado à amonificação, onde compostos nitrogenados orgânicos (material particulado, moléculas orgânicas, proteínas e aminoácidos) são bioconvertidos em amônia.

Em relação ao fosfato, Castrillon et al. (2002) verificaram que concentrações da ordem dos 150 mg L⁻¹ no afluente eram suficientes para o adequado funcionamento de um reator UASB. Embora as concentrações registradas no presente ensaio (32-45 mg L⁻¹: Tabela 4.9) se apresentem comparativamente inferiores, elas não impediram o desenvolvimento e a estabilidade do processo no reator. Os resultados obtidos indicam que o processo pode ocorrer satisfatoriamente mesmo a digerir substratos contendo gamas de concentrações em fósforo mais baixas.

A análise do processo decorrido no reator híbrido indica que o fósforo disponível no afluente foi utilizado mais eficientemente nas fases iniciais do ensaio, em que remoções de 63 e 38 % foram respectivamente obtidas de acordo com os TRH de 6 e 5 dias (Fases III e IV). Em termos comparativos, estes valores são compatíveis com os registrados em outros trabalhos. Enquanto Damirer e Chen (2005a) referem remoções em fósforo semelhantes (61%, R1-reator convencional, TRH=2; e 42%, R2-reator em duas fases, TRH=8); Damirer e Chen, (2005b) mencionam eficiências mais baixas (remoções em fósforo total entre 8 e 35 %, TRH=10 e 20 dias) do que as registradas no híbrido.

Posteriormente, durante as Fases V e VI, verificou-se um aumento das concentrações à saída da unidade correspondentes a incrementos de 51 e 60 %, respectivamente. Mais uma vez a semelhança do que aconteceu com o nitrogênio, este aspecto não é irrelevante em termos de valorização agrícola do digerido na medida em que o efluente final pode ser utilizado como biofertilizante em áreas de cultivo, dado a influência positiva do fósforo na nutrição das plantas. Porém, caso o efluente tenha de ser descartado em corpos hídricos é recomendável proceder a um pós tratamento para remoção de fosfato e dos compostos nitrogenados.

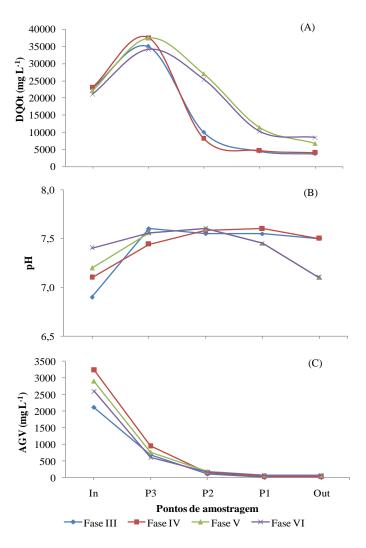
4.4.7 Comportamento do Reator Híbrido ao longo da coluna

As diferentes zonas do reator híbrido e respectivas funções e eficiências de tratamento foram avaliadas de acordo com a Figura 4.4. A alteração dos valores em DQO_t ao longo da coluna do reator, em função do tempo experimental, mostra existir uma evolução da unidade ao longo do ensaio, tendo sido identificadas duas tendências comportamentais que foram consideradas distintas (Figura 4.4-A). Verificou-se que nos primeiros 7,5 cm de altura de coluna (Figura 4.1 e 4.4-A, Toma P3) não existiram grandes diferenças de comportamento ao longo do tempo experimental, tendo-se registrado idênticos aumentos na concentração da DQO_t, em todas as fases do ensaio. Os aumentos observados são atribuídos ao desenvolvimento do manto de lamas provavelmente em mistura com material orgânico particulado de difícil biodegradação.

A avaliação a 31 cm de altura do reator (Figura 4.4-A, Toma P2) mostra, como seria de esperar, que os valores da DQO_t nesta seção foram mais baixos do que os do ponto anterior. Contudo, é notório que o decréscimo da concentração em DQO_t é mais acentuado no caso das duas primeiras fases experimentais (III e IV) do que nas seguintes (Fases V e VI): 57 e 65 % *vs* 22 e 21 %, respectivamente. Quando o material em digestão atinge o meio de enchimento, a 41 cm de altura de coluna (Toma P1), verificou-se haver um novo decréscimo nos valores de DQO_t, porém, relativamente menos acentuado nas Fases III e IV do que nas V e VI, quando comparados com os valores da toma anterior (Figura 4.3-A). Remoções próximas de 20 e 15 % foram registradas no caso das duas primeiras fases experimentais, onde foram administradas as cargas orgânicas mais baixas (3,8 e 4,6 kg DQO m⁻³ d⁻¹), e de

cerca de 49 e 51 % nas fases seguintes, quando se operou com as cargas mais elevadas (7,0 e 10,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹).

Os resultados obtidos indicam existir um comportamento diferenciado por parte do reator híbrido mediante a carga administrada. Se por um lado, a seção da base da unidade desempenhou um papel de maior relevo na degradação do substrato quando se aplicam cargas orgânicas mais baixas, de forma contrária, é a zona do meio de enchimento que se apresenta como determinante no grau de tratamento obtido quando se usam cargas mais elevadas. Esta verificação mostra a importância do meio de enchimento no comportamento do híbrido quando aplicado à digestão anaeróbia de substratos com frações recalcitrantes, como as observadas no efluente de gado leiteiro, e em particular, na situação em que se pretenda operar mediante cargas mais elevadas ($\geq 7~{\rm kg}~{\rm DQO}~{\rm m}^{-3}~{\rm d}^{-1}$). Na Figura 4.4 (A), (B) e (C) são evidenciados o comportamento da alteração dos valores de DQO_t, pH e AGV, ao longo da coluna do reator híbrido.



 $\textbf{Figura 4.4} \text{ - Parâmetros no interior do reator: (A) DQO}_{t}; (B) \text{ pH e (C) AGV. In - Afluente; Out - Efluente}$

Quanto ao trecho final do reator, verificou-se que esta seção do topo não contribuiu relevantmente para a alteração da concentração em DQOt obtida à saída no escoamento tratado, em nenhuma das fases experimentais. Contudo, é de salientar que a situação onde se aplicaram as cargas mais baixas (Fases III e IV) foi a que permitiu obter uma remoção em DQOt um pouco maior, de cerca de 8 %, comparativamente à remoção registrada por aplicação de cargas mais elevadas (Fases V e VI). Esta ocorrência é associada à expansão do leito de lamas que ao longo do tempo foi incorporando frações da matéria orgânica menos biodegradáveis, como resposta ao aumento de carga. O reator avaliado neste trabalho caracteriza-se por um funcionamento flexível possuindo um comportamento ajustável às condições de operação quanto a diferentes concentrações do substrato. Para cargas mais baixas a seção do meio de enchimento (filtro) serviu apenas para o polimento final do efluente, substancialmente degradado anteriormente, enquanto que para cargas mais elevadas o meio de enchimento veio a funcionar como uma barreira de retenção do manto de lamas e partículas nele integradas, justificando a obtenção de remoções em DQOt superiores a 60%, em qualquer das condições operacionais.

A avaliação da alteração dos valores do pH ao longo da coluna acusou a existência de um comportamento semelhante ao analisado durante o tempo experimental em termos de DQO₁. Foi observado que todos os valores iniciais de pH foram sujeitos a um incremento na primeira seção da coluna (Toma P3, 7,5 cm), para qualquer das condições de operação ensaiadas, tendo sido atingidos valores muito semelhantes entre si (7,4 - 7,6), independentemente dos valores de partida do afluente (Figura 4.4-B). Na seção seguinte, até ao meio de enchimento (Toma P2, 31 cm), não foram detetadas grandes alterações, tendo estas apenas resultado numa maior proximidade entre valores (pH ≈ 7,5). Em oposição, quando o fluxo em digestão atinge a zona do meio de enchimento (Toma P1), é manifesta a diferença entre a operação com cargas mais baixas ou mais elevadas. No primeiro caso (Fases III e IV), os valores de pH mantiveram-se muito idênticos aos anteriormente registrados e semelhantes aos valores obtidos no efluente. No caso da operação com cargas mais elevadas (Fases V e VI), verificou-se um ligeiro decréscimo do pH na zona do meio o qual se acentuou na porção final, mas mantendo os valores na zona da neutralidade.

Os AGV são praticamente consumidos na sua totalidade nas seções que antecedem do meio de enchimento, tendo a primeira seção (In-P3, Figura 4.4-C) desempenhado um maior contributo do que a seguinte (P3-P2, Figura 4.4-C) na remoção total obtida: 85 % vs 68 % (III), 84 vs 70 % (VI), 74 vs 77% (V) e 72 vs 77%, respectivamente. Os perfis de

concentrações AGV, a produção de metano estável e rendimento durante os ciclos em todas as fases indicam que as reações acetogênicas e metanogênicas ocorreram de forma apropriada.

4.5 CONCLUSÕES

O reator anaeróbio híbrido atingiu as maiores produtividades de biogás, 1,20 e 1,40 m³ m⁻³ d⁻¹, quando aplicadas as cargas de 7,0 e 10,8 Kg DQO m⁻³d⁻¹, de acordo com TRHs de 3 e 2 dias, respectivamente. Mesmo operando com tempos de retenção reduzidos, valores da concentração em CH₄ entre 69 e 75% foram registrados indicando que nenhuma das fases do processo de digestão anaeróbia foi afetada.

O tipo de reator que forneceu uma produção de biogás proxima da obtida nesta pesquisa foi o CSTR. Porém o reator híbrido apresenta como relevante vantagem a não utilização de sistemas mecânicos para revolvimento do substrato, consumidores de enegia, e de necessitar um menor volume de reação para tratar o mesmo volume de substrato. Estas caracteríticas refletem uma economia a nível da energia de operação bem como uma redução dos custos associados à respectiva construção.

A digestão da matéria orgânica e sólidos voláteis foi promissora, sem que ocorresse acumulação de ácidos graxos voláteis ou desajustes de pH e de alcalinidade no híbrido. A remoção de CQO_t no perfil do reator acusou dois comportamentos distintos. Com cargas mais elevadas (>7 kg DQO_t m⁻³ d⁻¹) o filtro anaeróbio contribui mais intensamente, em quanto a cargas mais baixas (< 4,6 kg DQO_t m⁻³ d⁻¹), a maior parte da CQO_t fica removida entre os pontos de entrada até P2, servido o filtro apenas para polimento do efluente.

Levando em consideração as concentrações residuais de compostos nitrogenados e fosfato no efluente tratado, é recomendado sua aplicação como biofertilizante.

Caso o efluente não seja utilizado como biofertilizante é recomendável o pós tratamento do mesmo com vistas à remoção de matéria organica e nutrientes residuais.

84

5 CAPÍTULO 4. BIOREMEDIAÇÃO E VALORIZAÇÃO DE EFLUENTES DE

BOVINOS ANAEROBICAMENTE DIGERIDOS POR REATOR HÍBRIDO EM

FOTOBIOREATORES: COMPARAÇÃO ENTRE O MODO BATELADA VS

CONTÍNUO

5.1 RESUMO

A microalga Scenedesmus obliquus (ACOI 204/07), foi cultivada em águas residuais de

bovinos previamente digeridas por reator anaeróbio híbrido em fotobioreatores verticais de

placas alveolares, operados em bateladas e contínuo. CO2 foi utilizado para controle de pH e

como fonte de carbono adicional em uma das unidades. Em regime de bateladas remoções de

65 a 70% de DQOs, 98 a 99% de NH₄⁺ e 69 a 77,5% de PO₄⁻³ foram registradas em 12 dias.

Em escoamento contínuo foram registradas remoções entre 57 e 61% de DQOs, 94 a 96% de

NH₄⁺ e 65 a 70% de PO₄⁻³ com 12 dias de retenção hidráulica. Maiores taxas de fixação média

de CO₂ (327 - 547 mg L⁻¹ d⁻¹) e maior produtividade volumétrica em biomassa (213 - 358 mg

L⁻¹ d⁻¹) foram verificadas em regime de bateladas. Produtividades volumétricas médias de

proteínas, carboidratos e lipídios de 150, 110 e 64 mg L⁻¹ d⁻¹ foram registradas,

respectivamente, podendo ser considerado o processo promissor para biorremediação e

valorização do efluente.

Palavras-chave: biomassa, nutrientes, biodiesel, lipídio, proteína, carboidrato.

5.2 INTRODUÇÃO

Atualmente o cultivo de microalgas é considerado uma alternativa renovável e

promissora para substituição dos combustíveis fósseis (MARKOU; VANDAMME;

MUYLAERT, 2014). Além do potencial para demanda energética, as microalgas podem

servir como matéria-prima para produção de outros produtos ambientalmente sustentáveis

contendo lipídios, proteínas e carboidratos, principais componentes macromoleculares das

células destes organismos e que possuem interesse industrial (ABINANDAN e SHANTHAKUMAR, 2015).

Segundo Mata, Martins e Caetano (2010), os principais produtos de interesse industrial passíveis de serem obtidos por meio de biomassa de microalgas são: biocombustíveis, cosméticos, produtos farmacêuticos e nutricionais, aditivos alimentares (humano e animal), além de auxiliar na prevenção e combate à poluição.

Algumas das principais vantagens do processo de cultivo das microalgas são: rápido crescimento e menor consumo de água em comparação à biomassa terrestre (RAWAT et al., 2011), contribuição para redução das emissões de CO₂ para atmosfera, (McKENDRY, 2002) aproveitamento do O₂ produzidos no processo fotossintético para redução de custos envolvidos no arejamento mecânico/pneumático em reatores com vistas à oxidação da matéria orgânica (MUÑOZ e GUIEYSSE, 2006), substituição de fontes de proteínas convencionais (e.g. farelo de soja, farinha de peixe, farelo de arroz etc), pela biomassa na alimentação de bovinos, aves e peixes (BECKER, 2007).

Algumas espécies de microalgas são mixotróficas, podendo simultaneamente realizar o autotrofismo e o heterotrofismo, consumindo tanto o carbono inorgânico (CO₂) quanto o carbono orgânico contido no substrato (SUN et al., 2008). O mecanismo mixotrófico cria um efeito aditivo e sinérgico que proporciona aumento tanto na produtividade de biomassa quanto na capacidade de depuração das águas residuais através do consumo de substratos orgânicos nelas presentes, refletindo também na redução de custos de produção (BHATNAGAR et al., 2011). Segundo os autores Girard et al. (2014) a microalga *Scenedesmus obliquus* tem a capacidade de crescer tanto mixotroficamente quanto autotroficamente, sendo atualmente utilizada com sucesso para cultivo em vasta gama de efluentes.

Embora existam diversas metodologias e reatores para cultivo das microalgas, uma das principais limitações desta tecnologia para implantação em grande escala é o fornecimento de nutrientes (MOLINUEVO-SALCES et al., 2016). Por outro lado, o uso dos nutrientes contidos nas águas residuais, poderia ser uma solução para ultrapassar esta barreira, contribuindo ao mesmo tempo para biorremediação e polimento final destes resíduos líquidos (ABINANDAN e SHANTHAKUMAR, 2015).

Neste cenário há de se considerar que além possibilidade de produção de vários produtos por meio da biomassa, o cultivo das microalgas aplicado ao pós tratamento de efluentes para remoção de nutrientes (e.g. N e P), contribui para a mitigação de um grave problema ambiental que se tornou generalizado desde a metade do século 20, a eutrofização (CAI; PARK; LIN, 2013).

Nos últimos anos, alguns estudos em fotobioreatores foram realizados para investigar o crescimento de microalgas e sua eficiência de remoção de poluentes orgânicos e nutrientes de águas residuais de bovinos (WOERTZ et al., 2009; WANG et al., 2010; LEVINE et al., 2011; PRAJAPATI et al., 2014; QIN et al., 2014; HENA et al., 2015) por outro lado, são inexistentes estudos aplicados especificamente ao cultivo de microalgas em efluentes de bovinos previamente digeridos por reatores anaeróbios híbridos em fotobioreatores com painéis de placas alveolares, que foi o objetivo deste trabalho.

Primeiramente procedeu-se à operação em bateladas para verificar a taxa de crescimento e produtividade da microalga *Scenedesmus obliquus* (ACOI 204/07), neste tipo de efluente bem como à recolha de dados que permitiu delinear a experiência de cultura em regime contínuo. Subsequentemente os fotobioreatores foram operados em escoamento contínuo. Para as duas condições de operação foram verificadas as concentrações de remoção de nutrientes, sólidos e demanda química de oxigênio. Também foi caracterizada a biomassa produzida em termos de lipídios, carboidratos e proteínas.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

5.3.1 Microalga

A espécie *Scenedesmus obliquus* (ACOI 204/07), utilizada nesta pesquisa foi extraída do banco de cultivo do Laboratório Nacional de Energia e Geologia - Lisboa, que foi obtida na algoteca da Universidade de Coimbra - Portugal. As células foram pré cultivadas em meio Chu (Chu, 1942), em frascos de 1 L, sob condição estacionária à 23°C (± 3°C), iluminada a 5 Klx por meio de 5 lâmpadas de luz branca florescentes da marca Philips 18 W e agitadas à 100 rpm em incubadora (Controlled Environment Incubator Shaker – New Brunswicks científic co. inc. Edison, N.J. U.S.A.). A concentração de biomassa microalgal total utilizada para inoculação nos fotobioreatores foi de 0,36 g L⁻¹ (±0,02).

5.3.2 Efluente utilizado como meio de cultura

A água residual bruta foi coletada em um estábulo de confinamento de bovinos na região de Loures – Portugal. A remoção prévia de sólidos grosseiros foi realizada por peneiramento centrífugo com fendas de 6 mm (Tamisador Vanguard V2, AxFlow, Sweden) e sólidos finos por peneiramento manual em malha de 2 mm. Posteriormente o efluente foi digerido anaerobicamente em um reator anaeróbio híbrido (1,7 L) em escala laboratorial, operado à 37°C (± 1°C), vazão de 0,285 L d⁻¹, carga orgânica aplicada de 0,0046 kg DQO L⁻¹ e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 dias. Após a digestão anaeróbia, o efluente foi submetido à sedimentação complementar em cone de Imhoff por 2 horas, posteriormente foi armazenado em câmara frigorífica à 4°C (±1°C), até que o volume fosse suficiente para operação dos fotobioreatores. A caracterização físico-química do efluente utilizado como meio de cultura após tratamento prévio está apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Caracterização do efluente utilizado como meio de cultura

Parâmetros	Valores	Parâmetros	Valores
рН	$7,1_{(0,0)}$	$NH_4 (mg L^{-1})$	498 _(2,5)
$DQO_t \ (mg \ L^{\text{-}1})$	$2.913_{(0,02)}$	NTK (mg L ⁻¹)	$618_{(0,2)}$
$DQO_s (mg L^{-1})$	$2.422_{(0,9)}$	$N_{Org} (mg L^{-1})$	$120_{(0,01)}$
$ST (mg L^{-1})$	$1.160_{(6,2)}$	NO_3^- (mg L ⁻¹)	ND
$SV (mg L^{-1})$	946 _(7,7)	$PO_4^{-3} (mg L^{-1})$	$23,5_{(0,01)}$
$SF (mg L^{-1})$	$214_{(0,4)}$	$P_2O_5(mg\ L^{-1})$	$17,1_{(1,3)}$

Valores entre parênteses indicam o desvio padrão. DQOs - Demanda bioquímica de oxigênio solúvel; DQOt - Demanda bioquímica de oxigênio total; $N_{\rm Org}$ - Nitrogênio orgânico; ND - Não detectado.

5.3.3 Características físicas e operacionais dos fotobioreatores

Dois fotobioreatores verticais de painel alveolar (PAV), idênticos, com 4 alvéolos, foram utilizados para crescimento da espécie *Scenedesmus obliquus*. Procedeu-se primeiramente à operação em bateladas, posteriormente em escoamento contínuo. As condições aqui descritas são válidas para ambas condições de operação. Os PAVs foram construídos em acrílico,

possuindo dimensões 176 cm de altura, 13 cm de largura e 1,2 cm de espessura, com volume útil de 2,8 L. A iluminação foi mantida constante (fotoperiodo: 24 h d⁻¹), realizada por 4 luzes frias brancas (Philips 58 W), posicionadas a 10 cm de cada PAV verticalmente. A intensidade de luminosidade utilizada foi de 4,3 Klux (58 µmol m⁻² s⁻¹), medida com Lux-Meter - Phywe, Germany. A relação de iluminação área/volume foi de 166 m⁻¹. Dois injetores de ar foram posicionados ao fundo das unidades para promover circulação air-lift, aplicando-se uma vazão contínua de 2,6 L min⁻¹ (≈ 1 vvm). A concentração de CO₂ no ar aplicado era de 0,044% mensurada por cromatografia gasosa (equipamento Varian 430-GC, USA). Ao fotobioreator R2, foi injetado além do ar, 0,008 L min⁻¹ de CO₂ (99,99% de pureza), proveniente de um cilindro pressurizado, servindo para controle de pH. O percentual total de CO₂ injetado no R2 foi de 0,35%. A unidade R1 somente recebeu ar (controle). Em ambos os PAVs foi inserido 400 mL de inóculo (nas condições descritas no item 2.1), o que correspondia a 1/7 do volume útil dos reatores. A temperatura da cultura durante o período experimental esteve entre 18-21°C. O efluente utilizado como meio de cultura (Tabela 1), não foi esterilizado, embora para se evitar contaminações externas tanto os PAVs quanto os reservatórios de entrada e saída foram mantidos selados. Para alterar a operação de bateladas para contínuo, era aberta a válvula indicada por (V) e acionada a bomba de alimentação, na Figura 5.1.

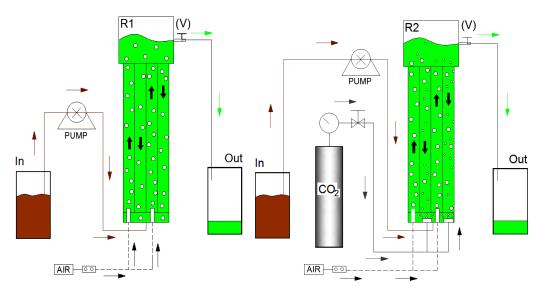


Figura 5.1 - Delineamento experimental com e sem adição de CO₂

5.3.4 Taxa aparente de fixação de CO₂

A taxa de fixação aparente de CO₂ foi calculada por meio da relação entre a produtividade de biomassa e concentração de carbono (Equação 3), sendo o último determinado por analise elementar (Elementar Vario EL III, German). Esta taxa é aquela que seria obtida se todo o carbono fosse assimilado por modo de nutrição exclusivamente fotoautotrófico e não contempla a fração que foi assimilada a partir de carbono orgânico.

Taxa de Fixação Aparente de
$$CO_2$$
 (mg L⁻¹ d⁻¹) = P × C × (M_{CO2}/M_C) (3)

Onde, P = Produtividade de biomassa, $mg\ L^{-1}\ d^{-1};\ C = Concentração de carbono na biomassa, <math>g\ g^{-1};\ M_{CO2} = Massa\ molar\ do\ CO_2,\ g\ mol^{-1};\ M_C = Massa\ molar\ do\ carbono,\ g\ mol^{-1}$

5.3.5 Cálculo da perda de amônia por volatilização

As perdas de nitrogênio para atmosfera por volatilização da amônia (*stripping*) foram calculadas por meio da Equação (4) (Emerson et al., 1975) em função da temperatura (graus Kelvin) e pH.

$$\frac{\text{FreeNH}_3}{\text{TotalNH}_4} = \frac{100}{1+10^{\left\{ \left(0.09018 + \frac{2729.92}{T+273.20}\right)\right\} - pH}}$$
(4)

5.3.6 Experimento em bateladas

A operação em bateladas ocorreu por 16 dias. Neste período foram traçadas curvas do comportamento das concentrações de compostos nitrogenados e fosfatos. A concentração em biomassa foi avaliada até o 12° dia experimental. Foram determinadas as curvas de crescimento em função da biomassa seca e densidade ótica a 540 nm (espectrofotômetro U-

2000 - Hitachi, Japan), em duplicatas. Posteriormente foi realizadaa correlação linear entre biomassa seca Y (g L⁻¹) *versus* densidade ótica (DO_{540nm}).

Para R_1 , foi encontrada a equação: Y_{R1} (g L^{-1}) = 0,8099 ×(DO_{540nm}) – 0,915 e para R_2 : Y_{R2} = 0,329 ×(DO_{540nm}) + 0,4363, com respectivos coeficientes de correlação (r^2 ₁=0,98) e (r^2 ₂=0,99).

Para cálculo do tempo de duplicação mínimo foi utilizada a Equação (5).

$$Td = \frac{LN(2)}{\mu_{max}}$$
 (5)

Onde, Td = Tempo de duplicação mínimo, d.

*µmax =taxa específica de crescimento máxima, d-1.

*Corresponde ao declive máximo da curva traçada por meio dos logaritmos Neperianos (LN) dos valores de DO medidos na fase de crescimento exponencial (fase Log).

As produtividades médias foram calculadas por meio da Equação (6).

$$Pb = \frac{Xf - Xi}{Tf - Ti}$$
 (6)

Onde, Pb = Produtividade volumétrica média de biomassa em bateladas (g L^{-1} d $^{-1}$); Xf- Xi = Concentração de biomassa final menos a inicial, (g L^{-1}); Tf - Ti = Intervalo de tempo até o fim do experimento (d).

5.3.7 Experimento em escoamento contínuo

A operação em contínuo foi conduzida por 22 dias. O tempo de residência hidráulica (TRH) adotado foi de 12 dias. Foi dado início ao escoamento contínuo após 8 horas da inoculação do sistema. As vazões aplicadas aos fotobioreatores foram reguladas por meio de bomba peristáltica Watson Marlow - 520 Du, USA. Os PAVs receberam a mesma vazão de efluentes de 9,6 x 10⁻³ L h⁻¹. A média da massa seca dos últimos 7 dias de operação foi utilizada para cálculo da produtividade por meio da Equação (7).

$$Pc = M \times \emptyset \tag{7}$$

Onde, Pc = Produtividade volumétrica de biomassa em contínuo, (g L^{-1} d^{-1}); M = Concentração média de biomassa, (g L^{-1}); Ø = Coeficiente de diluição, d^{-1} .

5.3.8 Métodos analíticos

A demanda química de oxigênio total e solúvel (DQO_t, DQO_s), os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), sólidos suspensos voláteis (SSV), nitrogênio amoniacal (NH₄⁺), nitrogênio total de Kjeldahl (NTK), alcalinidade, pH, fosfato (PO₄⁻³), pentóxido de fósforo (P₂O₅) e nitrato (NO⁻³), foram determinados em triplicatas em conformidade com as metodologias do *Standard Methods* (APHA, 2012). O nitrogênio orgânico (N_{Org}) foi obtido pela subtração do nitrogênio amoniacal do nitrogênio total de Kjeldahl. Ao final de cada experimento o líquido foi centrifugado (Centrífuga Multifuge 3SR+, Thermoscientific, USA), por 7 minutos a 13.000 rpm e a biomassa liofilizada no liofilizador Heto Power Dry LL 3000, Thermos cientific, USA. Posteriormente foram analisados os componentes macromoleculares contidos na biomassa em triplicatas (alíquotas de 200 mg). Os teores de proteínas foram quantificados pelo método de Kjeldahl (APHA et al., 2012). Os terores de carboidratos forma mensurados por hidrólise ácida quantitativa (HAQ), medida a densidade ótica a 490 nm (espectrofotômetro U-2000 - Hitachi, Japan) onde foi construída uma reta de calibração com concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹ de glicose.

Lipídios foram quantificados pelo método de extração soxhlet tendo como solventes hexano (130 mL) e etanol (130 mL), em balões de destilação, sendo contabilizado um período 6 horas para o primeiro e 3 horas para o segundo solvente, fazendo uso do mesmo cartucho contendo a biomassa. Após a extração, o solvente foi evaporado em rotavapor (BUCHI Waterbath B-480, German) com banho termostático a 50°C. Em termos de pressão, para o hexano foi utilizado 500 mbar e para o etanol 350 mbar.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Taxa específica de crescimento: Bateladas

A taxa específica de crescimento máxima ($\mu_{máx}$) e o tempo de duplicação mínimo (Td) encontrados para os PAVs R1 e R2 foram (0,15 d⁻¹ e 4,7 d) vs (0,27 d⁻¹e 2,5 d). A adição de CO₂ no PAV R2 aumentou a taxa específica de crescimento máxima em aproximadamente 2

vezes. Zhu et al. (2016) cultivaram *Chlorella* sp. em resíduos sólidos de bovinos diluídos e posteriormente filtrados, com DQOs váriável entre 500 e 2.680 mg/L, obtendo taxas de crescimento específica entre 0,275 e 0,375 d⁻¹ e tempos de duplicação entre 2,52 e 1,85 d⁻¹. Em comparação à presente pesquisa com valores de DQOs de 2.132 mg L⁻¹ (Tabela 5.3), os valores reportados pelos autores ficaram próximos apenas do PAV R2 com controle de pH. Wang et al. (2010) relataram valores μ_{máx} para *Chlorella* sp. entre 0,282 e 0,409 d⁻¹, cultivada em efluentes de bovinos anaerobiamente digeridos em reator *plug-flow*, diluídos (10 - 25 x). Os valores verificados na presente pesquisa com efluente não diluído ficaram próximos aos encontrados pelos autores apenas para a diluição de 10 x, em quanto nas demais (15, 20, 25 x) o crescimento foi mais rápido, devido à maior clarificação do meio de cultura, o que facilitou a entrada de luz, tendo-se dado maior expressão à fotossíntese (e logo ao modo autorófico).

Asmare, Demessie e Murthy (2014) cultivaram *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus dimorphus*, em água residual de bovinos (ARB) evidenciando $\mu_{máx}$ para as espécies de 0,063 e 0,263 d⁻¹ (10% diluído) e 0,234 e 0,232 d⁻¹ (25% diluído), respectivamente. Valores de $\mu_{máx}$ desta pesquisa, com *Scenedesmus obliquus*, foram próximos aos da *Scenedesmus dimorphus* para as diluições de 10 e 25%, e superior à *Chlorella vulgaris* com diluição de 10%.

Os estudos anteriormente citados, associados aos da presente pesquisa indicam que o gênero de microalga *Scenedesmus* possui melhor adaptação para crescimento em meios de cultivo em efluentes oriundos da bovinocultura mais concentrados em relação ao gênero *Chlorella*.

5.4.2 Concentração de biomassa: Bateladas vs Contínuo

Os maiores valores de biomassa seca foram verificados na operação em bateladas, 3,22 g L⁻¹ (R1) *vs* 3,70 (R2) g L⁻¹ (Figura 5.2 - A). Em operação contínua foram verificados valores máximos de 1,92 g L⁻¹ (R1) *vs* 2,40 (R2) g L⁻¹ (Figura 5.1 - B). Para ambas as condições operacionais o PAV R1 atingiu o máximo valor de biomassa seca em 11 dias e o PAV R2 em 8 dias (Figuras 5.1 - A e B), verificado contribuição da adição de CO₂ para redução do tempo de latência da espécie. No experimento em contínuo o intervalo de tempo entre a fase estacionária e o estado estacionário foi de 5 dias, a partir daí, foi observado estabilidade da curva de crescimento da biomassa (Figura 5.1 - B) em ambos PAVs. O tempo que o sistema levou até atingir o estado estacionário foi inferior ao previsto na bibliografia

descrita por Fonseca e Teixeira (2007), que sugere de 3 a 5 *turnovers*, o que corresponderia a um período entre 36 e 60 dias. Em média a concentração de biomassa (em base seca) à saída dos PAVs nos últimos sete dias de operação em contínuo (estado estacionário) para R1 e R2 foram 1,6 (±0,05) e 2,2 (±0,04) g L⁻¹. Tang et al. (2012) relataram que alterações na taxa de diluição aplicada aos fotobioreatores (FBRs) operados em escoamento contínuo refletem em significativo efeito sobre concentração de biomassa algal. No presente estudo em modo de escoamento contínuo, o efeito de reposição do líquido concomitante ao arraste de parte da biomassa para saída do PAV proporcionou menores valores de massa seca em relação à operação em bateladas. Efeito similar, porém mais tênue, foi verificado por Molinuevo-Salces et al. (2016), operando FBRs em bateladas (10 dias) e em semicontínuo (TRH = 8 dias) para tratamento de água residual da suinocultura (ARS) diluída 7 x. Os autores atingiram valor máximo de 1,25 g SSV L⁻¹ em bateladas e em semicontínuo de 0,90 g SSV L⁻¹. Na Fig.1 (A e B) estão apresentados os valores de biomassa seca para as duas condições operacionais ao longo do tempo.

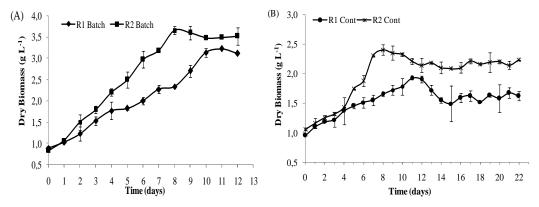


Figura 5.2 - Biomassa seca: (A) Bateladas. (B) Contínuo

Wang et al. (2010) cultivando *Chlorella* sp. em efluente de bovino tratado anaerobiamente em biodigestor plug-flow, após sua diluição em 10x, 15x, 20 x e 25x, atingiram valores de 1,57, 1,47, 1,71 e 1,48 g L⁻¹, de biomassa seca, respectivamente, valores inferiores aos encontrados nesta pesquisa em bateladas e mais próximos ao procedimento em modo contínuo no período de fase estacionária.

Prajapati et al. (2014) atingiram concentrações de biomassa seca de 3,83 g L⁻¹ (12 dias) e de 4,34 g L⁻¹ (16 dias) cultivando a espécie *Chroococcus* sp. em frascos (bateladas) contendo água residual de bovinos sem diluição filtrada em *muslin cloth* (*pore size* 0,5 mm).

Em relação à presente pesquisa os valores registrados pelos autores foram atribuídos a dois fatores: 1 - a não existência de tratamento primário preservou maiores concentrações de nutrientes no efluente, 2 - boa capacidade de adaptação da espécie no meio de cultivo.

Em fotobioreatores aplicando 2,5% de CO₂, Marjakangas et al. (2015), registraram valores máximos de biomassa seca de 3,24 a 3,9 g L⁻¹ da espécie *Chlorella vulgaris* CY5 que foi cultivada em efluentes de suínos previamente tratados por quatro lagoas anaeróbias, com posterior centrifugação. Em relação aos valores registrados nesta pesquisa em modo de operação em bateladas (3,22 - 3,70 g L⁻¹), os valores em biomassa seca ficaram próximos aos reportados pelos autores apenas com utilização do reator anaeróbio híbrido seguido de sedimentação (sem centrifugação), o que reverte considerável economia de área e volume de reatores em comparação às bacias anaeróbias, além do biogás produzido pelo reator híbrido poder ser utilizado para geração de energia térmica ou elétrica. Além disso, gastos com centrifugação do meio de cultivo podem ser dispensados utilizando a metodologia de pré tratamento proposta nesta pesquisa, garantindo economia energética no processamento da biomassa.

O presente estudo associado a outras pesquisas mostraram que maiores concentrações de biomassas podem ser alcançadas em efluentes sem diluição, o que é conveniente ao tratamento de efluentes, por não usar água limpa adicional no processo de cultivo. Ao fim do experimento em bateladas os valores de SSV aumentaram 3,5 e 4,2 vezes em R1 e R2 respectivamente. Os aumentos foram de 0,74 para 2,6 g L⁻¹ em R1e em R2 de 0,70 para 2,96 g L⁻¹. Em escoamento contínuo, o aumento dos SSVs foi inferior aos das bateladas. Foram verificados aumentos de 1,7 vezes em R1 (0,84 para 1,45 g L⁻¹) e 2 vezes em R2 (0,93 para 1,95 g L⁻¹). No processo em bateladas, após a centrifugação da biomassa, obteve-se valores de remoção dos STs e SSVs em 91 e 96 % (R1) vs 90 e 95% (R2). Em escoamento contínuo após centrifugação as eficiências de remoção de ST e SSV foram de 79 e 87 % (R1) vs 80 e 90% (R2), respectivamente.

5.4.3 Produtividade volumétrica de biomassa e taxa de fixação de CO₂

Os percentuais de carbono verificados na biomassa seca, produtividade volumétrica em biomassa e a taxa de fixação aparente de CO₂ estão apresentados na Tabela 5.2.

	20 20 00 00 0 0 2 op									
Batelada				Contínuo						
PAVs	С	Prod.	TFA CO ₂ *	С	Prod.	TFA CO ₂ *				
	(%)	mg	mg L ⁻¹ d ⁻¹		mg L ⁻¹ d ⁻¹					
R1	43,9(0,01)	213 _(0,047)	327	35,7(0,005)	134(0,08)	175				
R2	$43,5_{(0,03)}$	$358_{(0,045)}$	547	$37,1_{(0,04)}$	$183_{(0,2)}$	247				

Tabela 5.2 - Biomassa: Percentual de carbono, produtividade volumétrica de biomassa e taxa de fixação de CO₂ aparente

Maiores teores de carbono na biomassa foram verificados na operação em bateladas, sendo a diferença entre a operação contínua de 8,2 e 6,4% em R1 e R2, respectivamente (Tabela 5.2 - colunas 2 e 5). Entre modos de operação, não houve discrepância entre os percentuais de carbono analisados na biomassa. O mesmo comportamento foi verificado por Tang et al. (2011), aplicando concentrações de CO₂ entre 5 a 15% para cultivo da *Scenedesmus obliquus* em meio sintético BG11 (RODOLFI et al., 2009), obtendo percentuais de carbono entre 49,48 e 50,58 %.

Em um estudo conduzido por Wang et al. (2010), em bateladas, os autores registraram concentrações de carbono na biomassa de *Chlorella* sp. semelhantes ao desta pesquisa 41,6 - 45,6 % ao utilizar como meio de cultura efluentes de bovinos tratados por reator *plug flow*. Prajapati et al. (2014) registraram 58% de carbono em biomassa de *Scenedesmus obliquus* cultivada em efluentes de bovinos sem diluição em FBRs operados em bateladas, indicando que a espécie tem potencial para acumular maiores teores de carbono em efluentes de bovinos não antecedidos por digestão anaeróbia.

A maior produtividade em biomassa foi registrada em R2 em operações em bateladas, seguido de R1 em mesmo modo de operação (Tabela 5.2 - coluna 3). Em operação contínua as produtividades registradas em fase estacionária, foram 1,6 e 2 vezes menores em R1 e R2 (Tabela 2 - coluna 6) comparadas ao modo em bateladas. Levine et al. (2011), alcançaram produtividades em biomassa da espécie *Neochloris oleoabundans* de 88,3; 64 e 39 mg L⁻¹ d⁻¹ em fotobioreatores (bateladas) tendo como substrato efluentes de bovinos coletados na saída de um biodigestor *plug-flow*. As menores produtividades atingidas pelos autores comparativamente a este trabalho foram atribuídas às menores concentrações de nutrientes aplicadas em função da diluição em água destilada do efluente (50x, 100x e 200x) o que limitou o crescimento da microalga. Na mesma pesquisa, citada anteriormente, ao esterilizar o efluente (autoclavagem) que foi 200x diluído, os autores registraram produtividade de 43,8 mg L⁻¹ d⁻¹, obtendo apenas 4,8 mg L⁻¹ d⁻¹ a mais na produtividade em biomassa. Os resultados

^{*}Calculadas (Eq. 1); C-Carbono. TFA - Taxa de fixação aparente; Prod. - Produtividade

obtidos na presente pesquisa (com efluente não esterilizado), associado ao estudo de Levine et al. (2011), induzem que custos com a autoclavagem de efluentes utilizados como meio de cultura, em específico de bovinos anaerobiamente digeridos, podem ser evitados, sem prejuízo à produção de biomassa e dispensando gastos com energia térmica no processo de tratamento/produção de biomassa.

O bom crescimento e produtividades alcançados em meio de cultivos não axênicos pode estar associado ao fato de vários metabolitos com efeito bactericida serem excretados a partir destas microalgas (KÜMMERER, 2008), o que proporciona redução da competição por recursos (e.g. nutrientes e matéria orgânica biodegradável) com outros microrganismos, em especial os heterotróficos. Um recente estudo conduzido por Gupta et al. (2016) registraram remoções de 99,93 a 99,97% de coliformes totais de esgoto sanitário cultivando *Scenedesmus obliquus* em fotobioreatores, reforçando a capacidade adaptativa e de eliminação de outros microrganismos pela espécie quando cultivada em meios não estéreis.

Kaewkannetra; Enmak e Chiu (2012), registraram produtividades máximas de 145 mg L⁻¹ d⁻¹ de Scenedesmus *obliquus* cultivada em meio Chu modificado (axênico) aplicando 15% de CO₂ em fotobioreatores tubulares com volume de 3 L. O valor alcançado pelos autores somente foi superior à produtividade registrada em R1 (0,044% de CO₂) operado em escoamento contínuo (134 mg L⁻¹ d⁻¹), contudo foi 2,5 vezes inferior à máxima produtividade registrada em R2 (0,35% de CO₂) operado em bateladas. Levando em consideração às menores concentrações de CO₂ aplicadas na presente pesquisa, pode ser afirmado que o meio de cultivo oriundo da digestão anaeróbia de efluentes de bovino por reator híbrido, seguido de sedimentação, tem potencial para produzir biomassa superior a meios de cultivos sintéticos axênicos tradicionais, revertendo potencial economia ao cultivo de microalgas, em especifico da espécie Scenedesmus obliquus. Há de se considerar também, que a robustez desta espécie e sua capacidade de realizar tanto autotrofia quanto mixotrofia (GIRARD et al., 2014) contribui para minimizar custos com fornecimento de CO₂, quando cultivadas em meios orgânicos. Ji et al. (2015) reportaram o uso da espécie Scenedesmus obliquus em condições mixotróficas como uma estratégia rentável, ambientalmente sustentável e eficaz quando aplicada ao tratamento de águas residuais com vistas à produção de biomassa.

Cultivando *Scenedesmus* sp. em efluentes de indústria de carpetes Chinnasamy et al. (2010) atingiram 126,54 mg L⁻¹ d⁻¹ e apenas 23 mg L⁻¹ d⁻¹ para *Chlorella asccharophila* destacando o potencial da espécie também ao tratamento de outro tipo de água residual.

No que diz respeito à fixação aparente de CO₂ pela biomassa, foram registrados taxas aproximadamente 2 vezes maiores na operação em bateladas comparativamente ao modo

contínuo. Em bateladas, R2 fixou 1,7 vezes mais CO₂ que R1, já em contínuo a fixação foi maior 1,4 vezes (Tabela 5.2 - colunas 4 e 7). Os resultados relativos à fixação aparente de CO₂ obtidos na presente pesquisa, não contemplam a fração de carbono orgânico utilizado pelas microalgas (como parte de sua fonte de carbono). Contudo houve também eficaz assimilação do CO₂ por meio do processo fotossintético autotrófico. A medição experimental da taxa de fixação real de CO₂ é muito morosa e complexa, quer sob a forma direta quer indireta através do balanço de massa do carbono orgânico que entrou, saiu e foi acumulado nos PAVs.

Outro fator para sucesso da fixação de CO₂ é a apropriada iluminação do sistema (OUYANG et al., 2015). Segundo Ho; Chen e Chang (2012), para espécie Scenedesmus obliquus as melhores taxas de fixação do CO₂ são alcançadas a 150 μmol m⁻² s⁻¹, embora no presente estudo, relevantes taxas de fixação foram alcançadas com constante iluminação 58 μ mol m $^{-2}$ s $^{-1}$ (24 horas). Prandini et al. (2016), alcançaram máxima taxa de fixação de 219 mg L⁻¹ d⁻¹, com iluminação de 148,5 µmol m⁻² s⁻¹, ao purificar biogás em fotobioreatores em bateladas cultivando Scenedesmus obliquus em efluente de suinocultura anaerobiamente digerido por reator UASB. O valor alcançado pelos autores foi apenas superior ao fotobioreator R1 operado em escoamento contínuo (175 mg L⁻¹ d⁻¹) e 2,5 x menor que melhor taxa identificada neste trabalho em R2 operado em bateladas (547 mg L⁻¹ d⁻¹). Este estudo mostra que relevantes taxas de fixação de CO2 podem ser alcançadas, principalmente em modo operacional em bateladas, aplicando taxas de iluminação menos elevadas, pelo fato da espécie de microalga utilizada possuir boa capacidade de crescimento a moderada intensidade de iluminação, associada a sua flexibilidade nutricional (por hetero e autotrofia). Deve-se levar também em consideração que o modelo do fotobioreator (PAV) utilizado na presente pesquisa apresentou bons dispositivos de troca gasosa e pelo fato deste possuir baixa espessura em relação aos reatores raceways convencionais, menores taxas de iluminação puderam ser utilizadas, sem prejuízo ao cultivo.

Considerando que somente no preparo do meio de cultivo é gasto aproximadamente 35% do valor total do custo da produção de biomassa de microalgas (GRIMA et al., 2003), neste sentido é possível que o uso de efluentes, especialmente os produzidos pela bovinocultura anaerobiamente digerido por reator híbrido seguido de sedimentação, tenha potencial para reduzir estes custos de produção quando utilizados como meio de cultura.

5.4.4 Biorremediação do efluente: remoção de matéria orgânica

A remoção de DQOt nos PAVs R1 e R2 em bateladas foram de 25 e 29% e em contínuo 31 e 35%. Em termos de DQOs as remoções foram superiores da ordem de 65 e 70% em bateladas e 57 e 61% em contínuo, para R1 e R2, respectivamente. Maiores remoções de DQOt foram verificadas em escoamento contínuo e DQOs em bateladas, não ocorrendo relevante disparidade entre os PAVs. Na Tabela 5.3, estão apresentados os valores de DQO total (DQOt), solúvel (DQOs) e particulada (DQOp) na entrada e saída nos PAVS.

Tabela 5.3 - Valores de DQOt, DQOs e DQOp na entrada e saída dos PAVs

Parâmetro .	Batelada			Contínuo			
	Ent. Saí. R1 Sa		Saí. R2	Ent. Saí. R1		Saí. R2	
			mg L ⁻¹				
DQOt	2.387 _(0,02)	1.998 _(0,1)	2.077 _(0,6)	2.913(0,02)	2.456 _(7,1)	2.381 _(5,2)	
*DQOs	2.132 (0,0)	$767_{(0,03)}$	656(0,05)	$2.422_{(0,9)}$	1.034 _(3,4)	941 _(3,7)	
DQOp	255(0,01)	1.231(0,04)	1.421 _(0,01)	491 _(0,07)	1.422 _(0,9)	$1.440_{(1,5)}$	

^{*}Centrifugada; Bateladas (após 12 dias); Contínuo (média dos últimos 7 dias); Ent. - Entrada; Saí. Saída.

No processo em bateladas, foi observado um aumento de aproximadamente 5 vezes da DBOp, em contínuo o aumento foi de aproximadamente 3 vezes. Nos dois processos operacionais houve conversão biológica da matéria orgânica solúvel em particulada (biomassa de microalgas), possivelmente por auxílio da mixotrofia, de forma mais intensa em bateladas. Sendo assim, torna-se a extração e separação sólido-liquida da biomassa uma operação unitária e uma estratégia obrigatória para reduzir de forma relevante os poluentes orgânicos, neste tipo de efluente.

Na Tabela 5.4 está comparado a remoção de DQOs e nutrientes registrados neste trabalho, com várias outras pesquisas do gênero com efluentes agroindustriais.

Tabela 5.4 - Bioremediação de efluentes agroindustriais em fotobiorreatores

Origem do efluente	Espécie	Reator ,TR,	DQOs (%)	NH4 ⁺ (%)	PO ₄ -3 (%)	Ref.
Processamento de amido anaerobiamente digerido	Chlorella pyrenoidosa	FAL, 14, Bat.	65,99	NR	96,97*	Tan et al. 2014
Abatedouro (efluente primário)	Scenedesmus		43,8	100	47,2*	Assemany et
(Efluente secundário)	sp. Scenedesmus staurastrum	FBRC, 13, Bat.	NR	100	100*	al. 2016
Suinocultura	Chlorella sorokiniana	FBRH, 10, Cont.	58,1	82,7	80,7*	Hernández et al. 2013
Suinocultura	C. vulgaris JSC-6	FBT, 13, Bat.	60-70	40-90	NR	Wang et al. 2015
Suinocultura	¹ Mix	FBRT,10, Bat. FBRT, 8, S.cont.	NR	100 99	100 82	Molinuevo- Salceset al. 2016
Bovinocultura	Chlorella sp.	Flask, 21, Bat.	27,4-38,4	100	62,5-74,7*	Wang et al. 2010
Bovinocultura	Neochloris oleoabundans	Flask, 6, Bat.	NR	95	NR	Levine et al, (2011)
Bovinocultura	C. vulgaris	FBRC, 4, Bat.	51,5-74,8	99,3-99,8	91,6-99,7	Qin et al. 2014
Bovinocultura	Chroococcus sp.	Flask, 16, Bat.	80	98	86,4	Prajapati et al. (2014)
Bovinocultura	² Mix	FBRH, 15, Bat.	NR	96	< 99	Woertz et al. (2009)
Bovinocultura	³ Mix	FBRT, 4, Bat.	98,8	100	98,8	Hena et al. 2015
		DAW 12 Dat	65	98	69	Pres. Est. (R1)
D : 1	Scenedesmus	PAV, 12, Bat.	70	99	77,5	Pres. Est. (R2)
Bovinocultura	obliquus	DAY 12 C	57	96	65	Pres. Est. (R1)
		PAV, 12, Cont.	61	94	70	Pres. Est. (R2)

TR - Tempo de remoção (quando o escoamento for semi ou contínuo equivale ao TRH); Bat – Bateladas; Cont – Contínuo; S.cont – Semi contínuo; Op. - Operação; FBRC – Fotobioreator de coluna de bolhas, FBRT - Fotobioreator tubular; FBRH – Fotobioreator horizontal, FAL – Fotobioreator *Air Lift*; PAV – Fotobioreator de painéis alveolares; Pres. Est. - Presente Estudo.

5.4.5 Biorremediação do efluente: remoção de nutrientes

Em bateladas ao 12° dia experimental foram registradas remoções de 98 e 99 % de NH₄⁺, em R1 e R2, respectivamente. Em 14 dias 100% do nitrogênio amoniacal foi

^{*}Indica remoção de fósforo total solúvel.

¹Mix = Chlorella vulgaris, Scenedesmus obliquus e Chlamydomonas reinhardtii.

²Mix = Gêneros: Actinastrum, Scenedesmus, Chlorella, Spirogyra, Nitzschia, Micractinium, Golenkinia, Chlorococcum, Closterium, Euglena e duas espécies não identificadas.

³Mix = Chlorella accharophila, Chlamydomonas pseudococcum, Scenedesmus sp. e Neochloris oleoabundans.

consumido em ambos fotobioreatores (Figura 5.3 A e B). Wang et al. (2010), cultivaram *Chlorella* sp. em efluentes de bovinos anaerobiamente digeridos (Tabela 4.4), alcançando 100% de remoção de NH₄⁺ em 21 dias, 9 a mais que o encontrado nesta pesquisa em bateladas. Levine et al. (2011), atingiram 95% de remoção de NH₄⁺em 6 dias, de efluentes da bovinocultura digeridos em biodigestor *plug flow* cultivando a espécie *Neochloris oleoabundans*. Embora neste mesmo estudo anteriormente citado, quando a cultura foi submetida a concentrações de NH₄⁺ de 100 mg L⁻¹, os autores evidenciaram toxicidade, registrando completo branqueamento do meio concomitante à baixa densidade celular. Na presente pesquisa a espécie *Scenedesmus obliquus*, suportou concentrações NH₄⁺ entre 395 e 498 mg L⁻¹ em operação por bateladas e contínua, respectivamente (Fig. 5.3 - A, B, C e D).

Woertz et al. (2009) registraram em operações por bateladas remoções de NH₄⁺ de 96% utilizando mix de microalgas (Tabela 5.4 - coluna 5), ao tratar efluentes de bovinos previamente digeridos por biodigestor a temperatura ambiente (TRH = 6 semanas). A elevada remoção da amônia foi atingida em diluições de 25x. Os mesmos autores registraram dificuldades no crescimento do mix de algas quando utilizado o efluente sem diluição com concentração de 160 mg L⁻¹ NH₄⁺ ao aplicar diluições com inóculo nas proporções de 1:4 e 1:10, embora na presente pesquisa a diluição com inóculo contendo *Scenedesmus obliquus* de 1:7 proporcionou êxito tanto no crescimento da cultura, quando na remoção de nutrientes.

Os resultados desta pesquisa indicam que a espécie *Scenedesmus obliquus* possui maior capacidade de adaptação e crescimento neste tipo de água residual, suportando concentrações de NH₄⁺ próximas a 400 mg L⁻¹ (em bateladas) e 500 mg L⁻¹ (contínuo).

Diversos autores cultivando microalgas do gênero *Scenedesmus* e *Chlorella* em fotobioreatores reportaram remoções de NH₄⁺ acima de 90% em diferentes tipos de efluentes agroindustriais (Tabela 5.4 - coluna 5), indicando seu potencial para bioremediação destes resíduos líquidos.

Em relação ao nitrogênio orgânico foram verificados aumentos de concentração de 3 vs 2 vezes em R2 e R1, respectivamente, em bateladas no efluente (biomassa + líquido). Em R2 o pico foi de 346 mg N_{Org} L⁻¹ registrado no 8° dia (Figura 5.3 B), posteriormente estabilizando a concentração em torno de 322 mg N_{Org} L⁻¹ ($\pm 7,6$). Em R1 o maior valor detectado foi de 220 mg N_{Org} L⁻¹, ocorrido no 12° dia de operação, estabilizando em 215 mg N_{Org} L⁻¹ ($\pm 1,2$).

Em regime de escoamento contínuo foram registrados entre os dias 12 e 22, remoções de nitrogênio amoniacal de 95 a 98% em R1 e 96 a 98% em R2. Picos de 214 e 315 mg L⁻¹, foram registrados na saída de R1 e R2, respectivamente, ambos no 14° dia operacional. Após

os picos, os valores do nitrogênio orgânico em R1 estabilizaram em torno de 200 mg N_{Org} L⁻¹ (±0,01) e em R2 em 307 mg N_{Org} L⁻¹ (±9,5). O comportamento temporal dos compostos nitrogenados e do pH, antes da separação da biomassa por centrifugação, estão apresentados na Figura 5.3.

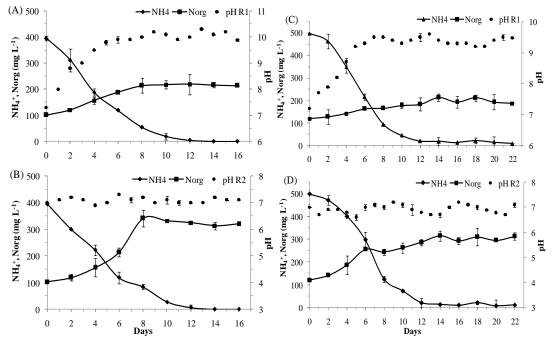


Figura 5.3 - Depleção de nitrogênio amoniacal, aumento de nitrogênio orgânico e variação de pH no efluente (biomassa + líquido): (A) R1 Batelada; (B) R2 Batelada; (C) R1 Contínuo e (D) R2 Contínuo

Os valores superiores de nitrogênio orgânico verificados nos PAVs com adição de CO₂ ocorreram devido à manutenção das faixas de pH próximas à neutralidade, evitando a volatilização da amônia. Com a permanência de maiores concentrações de NH₄⁺no sistema, pela adição de CO₂, foram atingidas maiores produções de biomassa e consequentemente aumento das concentrações de nitrogênio na forma orgânica.

Em bateladas quando adicionado somente ar (R1), a média do pH para o período experimental obteve valor de 9,5 (±0,8), sendo registrados valores máximos de até 10,3 (Figura 5.3 A). Segundo Liu; Jin e Sun (2005) quando atingidos valores de pH entre 8,5 e 9,5 os teores de clorofila diminuem, outro fator que contribui para justificar a menor produção de biomassa quando obteve-se valores de pH mais elevados. Em R2, obteve-se uma média do pH de 7,1 (±0,09) e valor máximo de 7,3 (Fig. 5.3 B), nestas condições de pH as perdas por volatilização da amônia podem ser consideradas insignificantes (GAO et al. 2015). Segundo Breuer et al. (2013) maiores produtividades para *Scenedesmus obliquus* podem ser alcançadas

em pH próximo a 7, como ocorreu no presente trabalho, evidenciando que a aplicação adicional de CO₂ em R2 nas duas condições operacionais foi suficiente para manter o pH em um nível próximo do ideal.

Em modo contínuo registrou-se em R1 e R2 médias no valor de pH de 9 (± 0.66) e 7 (±0,17) com valores máximos de 9,5 e 7,2, respectivamente. Estes valores foram próximos aos encontrados em operação em bateladas, havendo também influência do pH na maior concentração do nitrogênio orgânico identificado em modo contínuo. Em função da temperatura do meio de cultivo e seu respectivo pH, foram calculadas as perdas de amônia (Eq. 2). Foram verificadas perdas insignificantes em R2 com 0,5 e 0,4 % em quanto em R1 foram contabilizadas perdas de aproximadamente 70% e 45,5% em bateladas e contínuo, respectivamente. Um estudo conduzido por Molinuevo-Salces et al. (2016), tratando efluentes de suínos em fotobiorreatores, sem injeção de CO2 para controle de pH, relataram perdas de nitrogênio amoniacal por stripping entre 17 - 29% em faixas de pH de 8,8 e 7,8 com carregamento de NH₄⁺ próximos a 250 mg L⁻¹ e de 6 - 12% em carregamento de amônia mais baixos, próximos a 80 mg L⁻¹. Comparativamente ao presente estudo, o fotobioreator R1, que não recebeu suplemento de CO₂ apresentou maiores perdas de amônia por stripping devido a ocorrência de valores de pH mais básicos, associado a maiores cargas de nitrogênio amoniacal aplicadas (Fig. 5.3), que segundo Zimmo; Vander Steen e Gijzen (2003) as perdas de amônia por stripping são aumentadas em função de maiores cargas de amônia aplicadas. Embora a remoção de amônia por stripping tenha se mostrado um potencial método complementar ao pós tratamento de efluentes de bovinos anaerobiamente digeridos em reator híbrido, por outro lado deve-se atentar pela consequente redução da biomassa causada pela perda deste composto (NH₄⁺), caso seja objetivo não só o tratamento, mas também o aproveitamento industrial da biomassa produzida.

Em termos de remoção de PO₄-3, foram registradas remoções de 69 e 77,5 % em R1 e R2, respectivamente, em bateladas com 12 dias. Por influência do relevante declínio do nitrogênio amoniacal a partir do 10° dia experimental (Figura 5.3 - A e B), a falta deste nutriente pode ter afetado a continuidade do consumo de fosfato (Figura 5.4 - A). Embora as eficiências de remoção deste composto podem ser consideradas promissoras, levando em consideração que boa parte das estações de tratamento de águas residuais convencionais muitas vezes apresentam dificuldades para remover este íon (MENDONÇA et al., 2012). As remoções de P₂O₅ foram da ordem de 58 e 71% em R1 e R2, respectivamente. Embora o pentóxido de fósforo ser uma molécula de maior complexidade que o fosfato, o comportamento temporal de suas remoções foi similar (Fig. 5.4 A e B). Na Fig. 5.4 - (A), (B),

(C) e (D), estão apresentados os comportamentos temporais da remoção de fosfato e pentóxido de fósforo nos fotobioreatores operados em bateladas e contínuo.

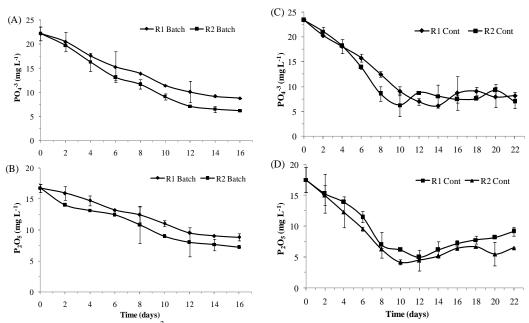


Figura 5.4 - Depleção PO₄⁻³ e P₂O₅ (após centrifugação): (A) R1 vs R2 Bateladas, (B) R1 vs R2 bateladas, (C) R1 vs R2 contínuo; (D) R1 vs R2 Contínuo

Tratando efluente de bovinos, Wang et al. (2010) atingiram remoções de fósforo total solúvel em fotobioreatores (bateladas) cultivados com *Chlorella* sp. entre 62,5-74,7 %, valores próximos aos compostos fosfóricos solúveis investigados nesta pesquisa. Utilizando efluentes de mesma origem desta pesquisa autores como Woertz et al. (2009), Qin et al, (2014) e Hena et al, (2015) alcançaram remoções de fosfato superiores a 90%. Em efluentes de suinocultura Molinuevo-Salces et al. (2016) atingiram remoção de 100% em 10 dias de cultivo com mix de algas em bateladas. Outros processos em bateladas com água residual do processamento de carnes (ASSEMANY et al., 2016) e em efluente de processamento de amido anaeróbiamente digerido (Tan et al., 2014) os autores registraram remoções de fósforo total solúvel de 100 e 96,97%, respectivamente. (Tabela 5.4 - Coluna 6).

Em modo contínuo foram registrados em R1 e R2 remoções de 65 e 70% de fosfato. A partir do 12° dia experimental (fase estacionária) na saída de R1 foram registrados valores entre 6,2 e 9 mg PO₄⁻³ L⁻¹ e em R2, 7 a 8 mg PO₄⁻³ L⁻¹ em comportamento oscilatório (Figura 5.4 - C). A remoção de P₂O₅ em R1 foi máxima no 12° dia com 71,4% e em R2 no 10° dia com 76%. No 12° dia os dois PAVs obtiveram valores de P₂O₅ similares na saída do sistema, próximos a 4,5 mg L⁻¹, e a partir de então os valores foram aumentando, evidenciando

acúmulo desta molécula, acusando preferência das microalgas pela assimilação de fosfato nesta condição operacional, a partir deste período (Figura 5.4 - D). Em termos gerais, pode-se afirmar que nesta pesquisa o cultivo da espécie *Scenedesmus obliquus*, nos PAVs foi limitada por nitrogênio, ocasionando permanência de traços de compostos fosfóricos no efluente.

Hernández et al. (2013), alcançaram remoções de 80,7% de fósforo total solúvel ao tratar efluentes de suinocultura com 10 dias de TRH em fotobioreatores operados em contínuo. Molinuevo-Salces et al. (2016) em operação semi contínua registraram remoção de 82% de fosfato (Tabela 5.4 - coluna 6). Esta pesquisa associada às demais evidenciaram que há pouca variabilidade na remoção de compostos fosfatados solúveis entre modos de operação em bateladas ou contínuos.

5.4.6 Composição macromolecular: Bateladas vs contínuo

A composição macromolecular contida na biomassa desta pesquisa variou em função do modo de operação dos PAVs: Contínuo *vs* bateladas e com adição ou sem adição de CO₂ para controle de pH. Os melhores rendimentos observados foram atribuídos à produção de proteínas, contudo a de lipídios e carboidratos também podem ser considerados razoáveis. Maiores acúmulos de proteínas ocorreram devido às elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal fornecido à cultura. Segundo Cai et al. (2013) os teores de proteínas são altamente dependentes das concentrações de nitrogênio contido no meio de cultura.

Nas literaturas (MATA; MARTINS e CAETANO, 2010; CAI et al., 2013), os autores reportam concentrações de médias em proteínas, carboidratos e lipídios em biomassa de *Scenedesmus obliquus* entre as faixas: 50-56%, 10-17%, 12-14%, respectivamente. Os resultados da composição macromolecular e produtividades em proteínas, carboidratos e lipídios encontrados na presente pesquisa estão apresentados na Tabela 5.5.

Composição	R1 Bat.		R2 Bat.		R1 Cont.		R2 Cont.	
macromolecular	(%)	mg L ⁻¹ d ⁻¹	(%)	mg L ⁻¹ d ⁻¹	(%)	mg L ⁻¹ d ⁻¹	(%)	mg L ⁻¹ d ⁻¹
Proteínas	32(0,1)	68	42(0,02)	150	53 _(0,3)	68	55(0,07)	100
Carboidratos	$27_{(0,5)}$	53	22(0,01)	110	$18_{(0,01)}$	27	$19_{(0,05)}$	33
Lipídios	29(0,3)	62	18(0,2)	64	13(0,06)	17	$15_{(0,01)}$	27

Tabela 5.5 - Composição macromolecular e produtividades

As produtividades em proteínas, carboidratos e lipídios foram calculadas em função dos percentuais detectados na biomassa seca (%) com os valores de produtividade de biomassa apresentados na Tabela 5.2 (colunas 3 e 6).

Em modo contínuo de operação os valores percentuais de proteínas contidos na biomassa de *Scenedesmus obliquus* estiveram entre a faixa descrita pelas literaturas citadas, apresentando valores de 53 e 55% para R1 e R2, respectivamente. Embora no processo em bateladas os valores em proteínas estivessem abaixo dos valores descritos na literatura, 32 % em R1 e 42% em R2, a produtividade em R1 em bateladas foi idêntica à de R1 em contínuo, com valor de 68 mg L⁻¹ d⁻¹. O valor mais baixo em proteínas de 32% em R1 (bateladas) possivelmente ocorreu devido às perdas por volatilização da amônia, por outro lado, na operação em continuo, mesmo não havendo controle de pH pelo fornecimento de CO₂, o nutriente era constantemente reposto aos sistemas, possibilitando maior armazenamento de N na biomassa. Foram verificadas em R2 as maiores produtividades em proteínas de 150 e 100 mg L⁻¹ d⁻¹, em bateladas e contínuo, respectivamente. Tais produtividades foram alcançadas em função do controle de pH, que proporcionou maiores produtividades em biomassa e menor volatilização da amônia, como discutido no item 5.4.5.

Estes resultados indicam potencial para o uso da biomassa desta pesquisa como fonte proteínas em complementação alimentar animal ou como biofertilizantes para culturas agrícolas.

Em relação à composição de carboidratos (Tabela 5.5), todos os valores estiveram acima do registrado pelas literaturas (citadas no 2° parágrafo deste item 5.4.6). Isto possivelmente ocorreu devido à iluminação constante do sistema associado a maior exposição à radiação proporcinada pela elevada relação área/volume dos PAVs.

De fato, o aumento das horas de iluminação tem sido relatado como propulsor no aumento da síntese de carboidratos (GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ e BALLESTEROS, 2012), embora acredita-se que maiores teores poderiam ser alcançados a maiores intensidades luminosas consorciado a menores aplicações de NH₄⁺. Neste sentido, o modelo de fotobioreator utilizado por possuir baixa espessura intensificou a exposição da cultura à luz, podendo ser considerado mais eficaz em comparação aos reatores raceways convencionais.

Outro fator que contribuiu para a relevante concentração de carboidratos foi atribuído às relevantes taxas de fixação de CO₂ (discutidas no item 5.4.3), proporcionadas pelo modelo de fotobioreator utilizado e à capacidade da Scenedesmus obliquus de realizar tanto autotrofia quanto heterotrofia. Em bateladas, foram verificados maiores teores de carboidratos: 27% (R1) e 22% (R2) vs 18% (R1) e 19% (R2) em contínuo. As menores respostas em percentuais de carboidratos alcançadas em contínuo podem ser atribuídas às menores taxas de fixação aparente de CO₂ ocorridas nestes reatores (Tabela 5.2) e também pelo constante fornecimento de nitrogênio neste modo de operação. Wang et al. (2015) reportaram que aumento de teores de carboidratos são atingidas com a redução do nitrogênio no sistema, reforçando a hipótese. O fotobioreator R1 em bateladas atingiu maiores percentuais de carboidratos (27%) em função das maiores perdas de nitrogênio amoniacal por volatilização, embora os valores em R2 tenham sido menores (22%) e mais próximos dos que ocorreram em escoamento contínuo, a maior produtividade (78 mg L⁻¹ d⁻¹) foi verificada neste reator, em função da maior produtividade de biomassa 358 mg L⁻¹ d⁻¹, contra 213 mg L⁻¹ d⁻¹ verificadas em R1 (Tabela 5.2 - coluna 3). Molinuevo-Salces et al. (2016), reportaram parecer provável que maiores acúmulos de carboidratos sejam alcançados em operações em bateladas, como ocorrido também no presente trabalho. Os mesmos autores reportaram percentuais de carboidratos de até 60% em operações por bateladas e 28% em semi contínuo, cultivando em ambos os casos um mix de microalgas (Tabela 5.4 - rodapé), em efluentes de suinocultura.

A maior concentração de lipídios foi verificada em R1 no processo em bateladas, atingindo 29%, possivelmente a cultura sofreu estresse por falta de nitrogênio, acumulando lipídios. Este valor já havia sido alcançado por Woertz et al. (2009), em tratamento de efluente similar ao desta pesquisa (efluente de bovinos após digestão anaeróbia), diluído 25 x. Os autores utilizaram como inoculo um mix de microalgas (Tabela 5.4), contendo preponderantemente o gênero *Scenedesmus*. A produtividade máxima registrada por estes autores foi de 17 mg L⁻¹ d⁻¹, valor abaixo dos verificados em R1 e R2 (bateladas) 62 e 64 mg L⁻¹ d⁻¹ e também ao de R2 em contínuo (27 mg L d⁻¹) e idêntico à R1 em contínuo (Tabela 5.5). Isto permite aferir que relevantes produtividades de lipídios podem ser alcançadas em efluentes sem diluição, nas condições executadas nesta presente pesquisa, porém na ocorrência de valores de pH mais elevados (básicos). Neste caso o processo de tratamento primário com o reator anaeróbio híbrido (em condições mesófilas), seguido de sedimentação, proporcionou obter um efluente com qualidade e apto ao cultivo da espécie, sem haver necessidade de diluição.

Mesmo quando o percentual de lipídios identificados na biomassa foi menor da ordem de 18% (R2 em bateladas), a alta produtividade em biomassa atingida pelo sistema (358 mg L⁻¹ d⁻¹), proporcionou relevante resultado para este produto.

Levine et al. (2011) cultivando a espécie *Neochloris oleoabundans* em efluentes de bovinos previamente digeridos anaerobiamente (*plug-flow* reactor), alcançaram produtividades em lipídios de entre 1,4 e 4,7 mg L⁻¹ d⁻¹. Os valores encontrados pelos autores foram inferiores devido a elevadas diluições do meio de cultura entre 50 - 200 x.

A menor produtividade em lipídios observada no reator R1 em escoamento contínuo (17 mg L⁻¹ d⁻¹), foi próxima à alcançada por Guerrero-Cabrera et al. (2014), cultivado *Scenedesmus obliquus* em efluentes de piscicultura com criação de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), alcançando os autores 15 mg L⁻¹ d⁻¹ e aos de Chinnasamy et al. (2010) em efluentes da industria de carpetes, onde os autores reportaram produtividades de 16,2 mg L⁻¹ d⁻¹.

Valores mais próximos ao do presente trabalho em bateladas (62-64 mg L⁻¹ d⁻¹), foram alcançados por Zhou et al, (2011), cultivando *Scenedesmus* sp em líquido extraído de lamas aeróbias oriundas de sistema de lodos ativados utilizado para tratamento de esgoto sanitário (Centrate). Os autores registraram percentuais de lipídios na biomassa de 30,09 % e produtividades lipídicas entre 49,8 - 74,5 mg L⁻¹ d⁻¹, reportando que estes valores são promissores e acima do reportado em literaturas do gênero.

Hena; Fatimah e Tabassum (2015), utilizando como meio de cultivo efluentes de bovinos tratados aerobiamente, verificaram 15,73% de lipídios em biomassa de *Scenedesmus* sp. com respectiva produtividade de 32,7 mg L⁻¹ d⁻¹, valor próximo à metade aos registrados no processo em bateladas utilizado na presente pesquisa e superior ao verificado em escoamento contínuo (Tabela 5.5).

Zhu et al. (2016), registraram concentrações em lipídios superiores aos da presente pesquisa entre 33,9 e 44,3 %, assim como produtividades entre 81,6 e 104,89 mg L⁻¹ d⁻¹, cultivando *Chlorella* sp. em dejetos de bovinos oriundos de leiras de compostagem e que foram posteriormente diluidos e filtrados.

Visando maximizar economia e em virtude das maiores concentrações e produtividade em proteínas verificadas na biomassa desta pesquisa, uma destinação recomendada e simples, seria o uso desta para alimentação animal, em específico de bovinos. A biomassa poderia ser somente seca e posteriormente adicionada à ração em substituição parcial à fontes de proteínas convencionais como farelo de soja, farinha de peixe, farelo de arroz etc (BECKER, 2007). O potencial uso de microalga como suplemento lipídico na alimentação de vacas em

lactação foi mensurado por Stamey et al. (2012) que verificaram que ocorre modificação no perfil de ácidos graxos no leite, em especial pelo aumento de ω 3, trazendo indícios que os traços de lipídios contidos nas microalgas também podem trazer beneficio quando utilizados na alimentação de ruminantes.

Além do uso de microalgas como uma fonte de proteína para o gado, muitos dos benefícios para a saúde dos animais foram reportados: melhoria na resposta imune, aumento de fertilidade, controle de peso, evidencia de pele saudável e com revestimento brilhante (PULZ e GROSS, 2004), melhorando assim os produtos para consumo humano (ex. carne e leite).

A proximidade das unidades de produção de microalgas das instalações de produção intensiva de bovinos reflete em economia com transporte, logística, fácil obtenção de efluente para o cultivo, além de que o biogás gerado em processo primário de tratamento da água residual (por digestão anaeróbia) pode ser revertido em energia para secagem e separação da biomassa sem custo adicional de energia elétrica no processo.

5.5 CONCLUSÕES

O cultivo da espécie *Scenedesmus obliquus* em PAVs mostrou-se como um potencial método para bioremediação de efluentes de bovinos previamente tratados por reator híbrido.

Foram alcançadas remoções de DQO_s, NH₄ e PO₄⁻³ de 70, 99 e 77,5 % em bateladas (12 dias) e de 61, 96, 70% em escoamento contínuo (TRH - 12 dias).

A elevada relação área/volume dos PAVs (166 m⁻¹) proporcionou utilização de menores intensidades de iluminação (58 μmol m⁻² s⁻¹), onde produtividades em biomassa de até 358 e 183 mg L⁻¹ d⁻¹ foram registradas em bateladas e contínuo, respectivamente.

Houve preponderante produtividade em proteínas (68-150 mg L⁻¹ d⁻¹), independente do modo operacional, embora maiores concentrações 53 e 55 % foram verificadas em escoamento contínuo.

No reator R1 houve maior acúmulo de lipídios na biomassa (29%), atingindo produtividades volumétricas de 62 mg L⁻¹ d⁻¹, indicando potencial para produção de biodiesel.

Em função do elevado valor protéico da biomassa seca, também é recomendado seu uso como complemento na alimentação de ruminantes ou como biofertilizante.

REFERÊNCIAS

ABINANDAN, S.; SHANTHAKUMAR, S. Challenges and opportunities in application of microalgae (Chlorophyta) for wastewater treatment: a review. Renew. Sust. **Energy Rev**, v. 52, 123-132, 2015.

ABUBAKAR, B. S. U. I.; ISMAIL, N. Anaerobic digestion of cow dung for biogas production. **J. Eng. Appl. Sci.** v. 7, p. 169-172, 2012.

AGOSTINI, A.; BATTINI, F.; GIUNTOLI, J.; TABAGLIO, V.; PADELLA, M.; BAXTER, D.; MARELLI, L.; AMADUCCI, S. Environmentally sustainable biogas? The key role of manure co-digestion with energy crops. **Energies 8**, p. 5234-5265, 2015.

ALMEIDA, A. C. S.; SOUZA, J. L.; TEODORO, I.; BARBOSA, G. V. S.; MOURA FILHO, G.; FERREIRA JÚNIOR, R. A. Desenvolvimento vegetativo e produção de variedades de cana-de-açúcar em relação à disponibilidade hídrica e unidades térmicas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1441-1448, 2008.

ANDRADE FILHO, J.; SOUSA NETO, O. N.; DIAS, N. S.; NASCIMENTO, I. B.; MEDEIROS, J. F.; COSME, C. R. Atributos químicos de solo fertirrigado com água residuária no semiárido brasileiro. **Revista Irriga**, Botucatu, v. 18, n. 4, p. 661-674, 2013.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Lei nº 9.427.** Brasília-DF, 1996. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/area.cfm?id_area=50>. Acesso em: 20.nov.2015.

APHA. American Public Health Association; American Waterworks Association - AWWA; Water Environment Federation - WEF., 2012. **Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water**. 22.ed. Washington, APHA; AWWA; WEF, 2012, 1.220 p.

ASMARE, A. M.; DEMESSIE, B. A.; MURTHY, G. S. Investigation of microalgae cocultures for nutrient recovery and algal biomass production from dairy manure. **Appl. Eng. Agric.**, v. 30, p. 335-342, 2014.

ASSEMANY, P. P.; CALIJURI, M. L.; TANGO, M. D.; COUTO, E. A. Energy potential of algal biomass cultivated in a photobioreactor using effluent from a meat processing plant. **Algal Res**, v. 17, p. 53-60, 2016.

BATISTA, E. L. S.; ZOLNIER, S.; RIBEIRO, A.; LYRA, G. B.; SILVA, T. G. F.; BOEHRINGER, D. Modelagem do crescimento de cultivares de cana-de-açúcar no período de formação da cultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 10, p. 1080-1087, 2013.

BECKER, E. W. Microalgae as a source of protein. **Biotechnol. Adv.**, v. 25, p. 207-210, 2007.

BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. **Manual de irrigação**. 8.ed. Viçosa: UFV, 2008. 625 p.

- BHATNAGAR, A.; CHINNASAMY, S.; SINGH, M.; DAS, K.C. Renewable biomass production by mixotrophic algae in the presence of various carbon sources and wastewaters. **Appl. Energy.**, v. 88, p. 3425-3431, 2011.
- BLANCO, M. F. J.; ZENATTI, D. C.; FEIDEN, A.; WEBER, R.; TIEZ, C. M.; GIACOBBO, G. Produção de biogás a partir de dejetos da bovinocultura de leite e cama de aviário. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 3, n. 1, p. 14-27, 2014.
- BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, R. B.; HAMDI, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Proc. Biochem.**, v. 40, p. 989-995, 2005.
- BRASIL COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento (safra 2015/16), V.2, N.3. Brasília, dezembro/2015.
- BRASIL. Ministry of Science, Technology and Innovation MSTI. 2016. **Third national communication of brazil to the united nations framework convention on climate change**. In: <sirene.mcti.gov.br/publicacoes>. Acessado em: 12.dez.2016.
- BREUER, G.; LAMERS, P. P.; MARTENS, D. E.; DRAAISMA, R. B.; WIJFFELS, R. H. Effect of light intensity, pH, and temperature on triacylglycerol (TAG) accumulation induced by nitrogen starvation in *Scenedesmus obliquus*. **Bioresour. Technol.**, v. 143, p. 1-9, 2013.
- CAI, T.; PARK, S.Y.; LIN, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 19, p. 360-369, 2013.
- CARDOSO, N. P.; BORDONAL, R. O.; LA SCALA JR, N. Greenhouse gas emission estimate in sugarcane irrigation in Brazil: is it possible to reduce it, and still increase crop yield? **Journal of Cleaner Production,** v. 112, p. 3988-3997, 2016.
- CASTANO, J. M.; MARTIN, J. F.; CIOTOLA, R. Performance of a Small-Scale, Variable Temperature Fixed Dome Digester in a Temperate Climate. **Energies**, v. 7, p. 5701-5716, 2014.
- CASTRILLON, L.; VAZQUEZ, I.; MARANON, E.; SASTRE, H. Anaerobic thermophilic treatment of cattle manure in UASB reactors. **Waste Manage. Res.** v. 20, p. 350-356, 2002.
- CAVICCHIOLI, A. Q.; SCATAMBURLO, T. M.; YAMAZI, F. A.; PIERI, F. A.; NERO, L. A. Occurrence *of Salmonella, Listeria monocytogenes*, and enterotoxigenic *Staphylococcus* in goat milk from small and medium-sized farms located in Minas Gerais State, Brazil. **J. Dairy Sci**, v. 98, n. 12, p. 8386-8390, 2015.
- CESTONARO, T.; COSTA, M. S. S. de M.; COSTA, L. A. de M.; ROZATTI, M. A. T.; LORIN, H. E. F; CARNEIRO, L. J. The anaerobic co-digestion of sheep bedding and $P \ge 50\%$ cattle manure. **Waste Management,** v. 46, p. 612-618, 2015.
- CHENG, S.; LI, Z; MANG, H. P.; HUBA, E. M. A review of prefabricated biogas digesters in China. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 28, p. 738-748, 2013.

CHENG, J.; LIU, B. (2002). Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium. **Transactions of ASAE**, v. 45, 799–805.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias:** Reatores anaeróbios. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2010.

CHINNASAMY, S.; BHATNAGAR, A.; HUNT, R.W.; DAS, K. C. Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 3097-3105, 2010.

CHU, S. P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. **J Ecol.**, v. 30, p. 284-325, 1942.

COLDEBELLA, A.; SOUZA, S. N. M.; SOUZA, J.; KOHELER, A. C. Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bovinocultura de leite. Congresso Internacional sobre Geração Distribuída de Energia no Meio Rural, **AGRENER GD.** 2006. In: http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/123.pdf>. Acessado em: 04.out.2016.

COMINO, E.; ROSSO, M.; RIGGIO, V. Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix. **Bioresour. Technol.**, v. 100, p. 5072-5078, 2009.

DANTAS NETO, J.; FIGUEIRÊDO, J. L. C.; FARIAS, C. H. A. de; AZEVEDO, H. M. de; AZEVEDO, C. A. V. de. Resposta da cana-de-açúcar, primeira soca, a níveis de irrigação e adubação de cobertura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 283-288, 2006.

DAREIOTI, M. A.; DOKIANAKIS, S. N.; STAMATELATOU, K.; ZAFIRI, C.; KORNAROS, M. Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. Waste Manage, v. 30, p. 1841-1848, 2010.

DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Anaerobic digestion of dairy manure in a hybrid reactor with biogas recirculation. World J. Microbiol. **Biotechnol**, v. 21, p. 1509-1514, 2005a.

DEMIRER, G.; CHEN, S. Two-Fase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Proc. Biochem**, v. 40, p. 3542-3549, 2005b.

DIAS, M. O. D. S.; FILHO, R. M.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSEL, E. V.; BONOMI, A.; LEAL, R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015.

DIAS, T., FRAGOSO, R., DUARTE, E. Anaerobic co-digestion of dairy cattle manure and pear waste. **Bioresour. Technol.** v. 164, p. 420-423, 2014.

DOORENBOS, J.; KASSAM, A. H. **Yield response to water**. Rome: FAO, 1979. 172p. Irrigation and Drainage Paper, 33.

DUBOIS, E.; MERCIER, A. Energy Recovery. **Nova Science Publishers Inc.**, New York, p. 6-60, 2009.

- EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMERSON, K., RUSSO, R.E., LUND, R.E., THURSTON, R.V. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. J. Fish. Res. Board Can. 32, 2379–2383, 1975.
- EPSTEIN, E.; HAGEN, C. E. A kinetic study of the absorption of alkali cations by barley roots. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 27, n. 3, p. 457-472, 1952.
- ERTHAL, V. J. T.; FERREIRA, P. A.; MATOS, A. T.; PEREIRA, O. G. Alterações físicas e químicas de um argissolo pela aplicação de água residuária de bovinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 5, p. 467-477, 2010.
- FAO-STAT. **The Statistics Division of the FAO** (Food and Agriculture Organization of the Uninited Nations), 2013. Disponível em: http://faostat.fao.org>. Acesso em: 25.jan.2015.
- FAO-STAT. **The Statistics Division of the FAO** (Food and Agriculture Organization of the Uninited Nations). (2015). Disponível em: http://faostat.fao.org. Acesso em: 12.mar.2016.
- FARIAS, C. H. A.; FERNANDES, P. D.; AZEVEDO, H. M.; NETO, J. D. Índice de crescimento da cana-de-açúcar de sequeiro no Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.12, n.4 p. 356-362, 2008.
- FERREIRA, M.; MARQUES, I. P.; MALICO, I. Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. **Energy Policy**, v. 43, p. 267-274, 2012.
- FERRER, I.; GARFÍ, M.; UGGETTI, E.; FERRER-MARTÍ, L.; CALDERON, A.; VELO, E. Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1668-1674, 2011.
- FLAHERTY, E. Assessing the distribution of social-ecological resilience and risk: Ireland as a case study of the uneven impact of famine. Ecol. **Complex**, v. 19C, p. 35-45, 2014.
- FONSECA, M. M; TEIXEIRA, J. A. **Reactores Biológicos Fundamentos e Aplicações**. First edition. Lisbon, Portugal, 2007.
- FUJINO, J.; MORITA, A.; MATSUOKA, Y.; SAWAYAMA, S. Vision for utilization of livestock residue as bioenergy resource in Japan. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 5, p. 367-374, 2005.
- GAO, F.; YANG, Z. H.; LI, C.; ZENG, G. M.; MA, D. H.; ZHOU, L. A novel algal biofilm membrane photobioreactor for attached microalgae growth and nutrients removal from secondary effluent. **Bioresour. Technol.**, v. 179, p. 8-12, 2015.
- GELEGENIS, J.; GEORGAKAKIS, D.; ANGELIDAKI, I.; CHRISTOPOULOU, N.; GOUMENAKI., M. Optimization of biogas production from alive-oil mil wastewater, by DQO igesting whith diluted poultry- manure. **Applied Energy**, v. 84, p. 646-663, 2007.

- GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2003.
- GERBENS-LEENES, P. W.; MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. The water footprint of poultry, pork and beef: a comparative study in different countries and production systems. Water Resour. Ind, 1 (2), 25-36, 2013.
- GHAZI, A. T. M.; RESUL, M. G.; YUNUS, R.; YAW, T. S. Preliminary design of oscillatory flow biodiesel reactor for continuous biodiesel production from jatropha triglycerides. **J. Eng. Sci. Technol.**, v. 3, p. 138-145, 2008.
- GIRARD, J.; ROY, M.; HAFSA, M. BEN.; GAGNON, J.; FAUCHEUX, N.; HEITZ, M.; TREMBLAY, R.; DESCHÊNES, J. S.; BEN, M. Mixotrophic cultivation of green microalgae *Scenedesmus obliquus* on cheese whey permeate for biodiesel production. **Algal Res.**, 2014.
- GONÇALVES, M. R.; FREITAS, P.; MARQUES, I. P. Bioenergy recovery from olive mill wastewater in a hybrid reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 253-260, 2012.
- GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; BALLESTEROS, M. Linking microalgae and cyanobacteria culture conditions and key-enzymes to carbohydrate accumulation. **Biotechnol. Adv.**, v. 30, p. 1655-1661, 2012.
- Grady, C. P. L. Jr., Lim, H. C. **Biological Waste Treatment**. 1st Ed. New York: Marcel Dekker, 1980.
- GRIMA, E. M. E. A. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491-515, 2003.
- GUERRERO-CABRERA, L.; RUEDA, J. A.; GARCIA-LOZANO, H.; NAVARRO, A. K. Cultivation of *Monoraphidium* sp., *Chlorella* sp. and *Scenedesmus* sp. algae in batch culture using Nile tilapia effluent. **Bioresour Technol.**, v. 161, p. 455-460, 2014.
- GÜNGÖR-DEMIRCI, G.; DEMIRER, G. N. Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure. **Bioresour. Technol,** v. 93, p. 109-117, 2004.
- GUPTA, S. K.; ANSARI, F. A.; SHRIWASTAV, A.; SAHOO, N. K.; RAWAT, I.; BUX, F. Dual role of *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus obliquus* for comprehensive wastewater treatment and biomass production for bio-fuels. **J. Clean. Prod.**, v. 115, p. 255-264, 2016.
- HARIKISHAN, S.; SUNG, S. Cattle waste treatment and Class A biosolid production using temperature-Fased anaerobic digester. **Adv. Environ. Res.**, v. 7, n. 3, p. 701-706, 2003.
- HAYES, T. D.; JEWELL, W. J.; DELL'ORTO, S.; FANFONI, K. J.; LEUSCHNER, A. P.; SHERMAN, D. F. Anaerobic digestion of cattle manure. In: **Anaerobic Digestion Applied Science Publishers Ltd.**, London, 1980.
- HENA, S.; FATIMAH, S.; TABASSUM, S. Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production. **Water Resour. Ind.**, v. 10, p. 1-14, 2015.

- HERNÁNDEZ, D.; RIAÑO, B.; COCA, M.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Treatment of agro-industrial wastewater using microalgae-bacteria consortium combined with anaerobic digestion of the produced biomass. **Bioresour. Technol.**, v. 135, p. 598-603, 2013.
- HILL, D. T. Steady-state mesophilic design equations for methane production from livestock wastes. **Transactions of the ASAE**, v. 34, n. 5, p. 2157–2163, 1991.
- HINDRICHSEN, I. K.; WETTSTEIN, H. R.; MACHMULLER, A.; JORG, B.; KREUZER, M. Effect of the carbohydrate composition of feed concentratates on methane emission from dairy cows and their slurry. **Environ. Monitor. Assess,** v. 107, p. 329-350, 2005.
- HO, S. H.; CHEN, C. Y.; CHANG, J. S. Effect of light intensity and nitrogen starvation on CO₂ fixation and lipid/carbohydrate production of an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Bioresour. Technol.** 113, 244–252, 2012.
- HUAXIANG, H.; CUNWEN, N.; ZUHAO, Z.; JINMING, L. The spatial distribution law of non-point pollution by livestock and its application in Songhua River. **Procedia Environ. Sci.** v. 10C, p. 2108-2111, 2011.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da pecuária Municipal.** (2015). Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2015/>. Acessado em 23.jan.2017.
- IMF. World Economic Outlook (WEO). Rebalancing Growth, World Economic and Financial Surveys, International Monetary Fund. Washington, D.C., USA, 2010.
- IPCC. In: SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K. B.; TIGNOR, M.; MILLER, H. L. (Eds.). **Climate Change 2007**: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, New York, USA, 2007.
- JANSEN, P. D.; MEHTA, C. M.; CARNEY, C.; BATSTONE, D. J. Recovery of energy and nutrient resources from cattle paunch waste using temperature Fased anaerobic digestion. **Waste Management.**, v. 51, p. 72-80, 2016.
- KAEWKANNETRA, P.; ENMAK, P.; CHIU, T. Z. The effect of CO₂ and salinity on the cultivation of Scenedesmus obliquus for biodiesel production. Biotechnol. Bioprocess Eng. 17, 591–597, 2012.
- KIRSCHKE, S.; BOUSQUET, P.; CIAIS, P.; SAUNOIS, M.; et al. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. **Nat. Geosci,** v. 6, n. 10, p. 813-823, 2013.
- KOTHARI, R.; PANDEY, A. K.; KUMAR, S.; TYAGI, V. V.; TYAGI, S. K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: an overview. Renew. Sustain. **Energy Rev**, v. 39, p. 174-195, 2014.
- KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment e Sources Fate Effects and Risks. First edition. Berlin, Germany, 2008.

- LAY, J. J.; LI, Y. Y.; NOIKE, T.; ENDO, J.; ISHIMOTO, S. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 493-500, 1997.
- LEVINE, R. B.; COSTANZA-ROBINSON, M. S.; SPATAFORA, G. A. *Neochloris oleoabundans* grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production. **Biomass Bioenergy.**, v. 35, p. 40-49, 2011.
- LIMA, M. A.; BOEIRA, R. C.; CASTRO, V. L. S. S.; LIGO, M. A.; CABRAL, O. M. R.; VIEIRA, R. F.; LUIZ, A. J. B. Estimativa das emissões de gases de efeito estufa provenientes de atividades agrícolas no Brasil. In: **Mudanças climáticas globais e a agropecuária brasileira**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, p. 169-189, 2001.
- LIU, C.; JIN, X.; SUN, L. Effects of pH Oil Growth and Species Changes of Algae in Freshwater. **Journal of Agro-Environment Science**, v. 24, p. 294-298, 2005.
- MAKHIJANI, A.; POOLE, A. **Energy and agriculture in the third world**: a report to the energy policy project of the Ford Foundation. Cambridge: Ballinger, 1975.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renew Sustain Energy**, v. 45, p. 540-555, 2015.
- MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, J. J.; FERNÁNDEZ, Y.; PELÁEZ, A. I.; SANCHEZ, J. Anaerobic mesophilic treatment of cattle manure in an upflow anaerobic sludge blanket reactor with prior pasteurization. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, p. 137-143, 2006.
- MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; VÁZQUEZ, I.; SASTRE, H. The influence of hydraulic residence time on treatment of cattle manure in UASB reactors. **Waste Management & Research**, v. 19, p. 436-441, 2001.
- MARJAKANGAS, J. M.; CHEN, C. Y.; LAKANIEMI, A. M.; PUHAKKA, J. A.; WHANG, L. M.; CHANG, J. S. Simultaneous nutrient removal and lipid production with *Chlorella vulgaris* on sterilized and non-sterilized anaerobically pretreated piggery wastewater. **Biochem. Eng. J.,** v. 103, p. 177-184, 2015.
- MARKOU, G.; VANDAMME, D.; MUYLAERT, K. Microalgal and cyanobacterial cultivation: the supply of nutrients. **Water Res.**, v. 65, p. 186-202, 2014.
- MARQUES, I. P. Anaerobic digestion treatment of olive mil wastewater for effluent re-use in irrigation. **Desalination**, v. 137, p. 233-239, 2011.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. **Renew. Sust. Energ. Rev.** v. 14, p. 217-232, 2010.
- MATOS, A. T. **Disposição de águas residuárias no solo.** Viçosa, MG: AEAGRI, 2007. 142 p. (Caderno Didático n. 38).
- MATOS, A. T. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos**. 1.ed. Viçosa: UFV, 2014. 240p.

- MAKHIJANI, A., POOLE, A. Energy and agriculture in the third world: a report to the energy policy project of the Ford Foundation. Cambridge: Ballinger, 1975.
- McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresour. Technol.**, v. 83, p. 37-46, 2002.
- McNAMARA, C. J.; ANASTASIOU, C. C.; O'FLAHERTY, V.; MITCHELL, R. Bioremediation of olive mil wastewater. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 61, p. 127-134, 2008.
- MENDES JUNIOR, A. P.; BUENO, O. C. Participação da energia fóssil na produção dos fertilizantes industriais nitrogenados com ênfase na ureia. **Energia na Agricultura,** v. 30, n. 4, p. 442-447, 2015.
- MENDONÇA, H. V.; OMETTO, J. P. H. B.; OTENIO, M. H. Production of Energy and Biofertilizer from Cattle Wastewater in Farms with Intensive Cattle Breeding. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 72, 2017.
- MENDONÇA, H. V.; RIBEIRO, C. B. M.; BORGES, A. C.; BASTOS, R. R. Sistemas alagados construídos em bateladas: remoção de demanda bioquímica de oxigênio e regulação de pH no tratamento de efluentes de laticínios. **Revista Ambi-Água**, v. 10, n. 2, p. 442-453, 2015.
- MENDONÇA, H. V.; RIBEIRO, C. B. M.; BORGES, A. C.; BASTOS, R. R. Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas. **Revista Ambi-Água**, v. 7, p. 75-87, 2012.
- METCALF, G.; EDDY, H. **Wastewater engineering**: treatment, disposal and reuse. 4th. ed. New York: McGraw Hill, 2003. 1878 p.
- MINAS GERAIS, **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01**, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Belo Horizonte: SEMAD, 2008.
- MOLINUEVO-SALCES, B.; MAHDY, A.; BALLESTEROS, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. From piggery wastewater nutrients to biogas: Microalgae biomass revalorization through anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 96, p. 1103-1110, 2016.
- MØLLER, H. B.; SOMMER, S. G.; AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. **Biomass Bioenergy**, v. 26, p. 485-495, 2004.
- MOURI, G. and AISAKI, N. Using land-use management policies to reduce the environmental impacts of livestock farming. **Ecological Complexity**, v. 22, p. 169-177, 2015.
- MUÑOZ, R.; GUIEYSSE, B. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. **Water Res.**, v. 40, p. 2799-2815, 2006.
- NASIR, I. M.; MOHD GHAZI, T. I.; OMAR, R. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: a review. **Eng. Life Sci.**, v. 12, p. 258-269, 2012.

- NICODEMO, M. L. F. **Cálculo de misturas minerais para bovinos**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Documentos 109, 1. ed., 2001, 25 p.
- NOOROLLAHI, Y.; KHEIRROUZ, M.; FARABI-ASL, H.; YOUSEFI, H.; HAJINEZHAD, A. Biogas production potential from livestock manure in Iran. **Renew Sustain Energy**, v. 50, p. 748-754, 2015.
- NOUKEU, N. A.; GOUADO, I.; PRISO, R. J.; NDONGO, D.; TAFFOUO, V. D.; DIBONG, S. D.; EKODECK, G. E. Characterization of effluent from food processing industries and stillage treatment trial with *Eichhornia crassipes* (Mart.) and *Panicum maximum* (Jacq.). **Water Resources and Industry**, v. 16, p. 1-18, 2016.
- OLIVEIRA SILVA, R.; BARIONI, L.G.; HALL, J.A.J.; FOLEGATTI MATSUURA; M., ZANETT ALBERTINI, T.; FERNANDES, F. A.; MORAN, D. Increasing beef production could lower greenhouse gas emissions in Brazil if decoupled from deforestation. **Nature Clim. Chang.**, v. 6, p. 493-497, 2016.
- OLIVEIRA, E. C. A.; OLIVEIRA, R. I.; ANDRADE, B. M. T.; FREIRE, F. J.; LIRA JÚNIOR, M. A.; MACHADO, P. R. Crescimento e acúmulo de matéria seca em variedades de cana-de-açúcar cultivadas sob irrigação plena. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 9, p. 951-960, 2010.
- OLIVEIRA, F. M.; ASPIAZÚ, I.; KONDO, M. K.; BORGES, I. D.; PEGORARO, R. F.; VIANNA, E. J. Crescimento e produção de variedades de cana-de-açúcar influenciadas por diferentes adubações e estresse hídrico. **Revista Trópica Ciências Agrárias e Biológicas**, Chapadinha, v. 5, n. 1, p. 56-67, 2011.
- OLIVEIRA, R. A.; SANTOS, R. S.; RIBEIRO, A.; ZOLNIER, S.; BARBOSA, M. H. P. Estimativa da produtividade da cana-de-açúcar para as principais regiões produtoras de Minas Gerais usando-se o método ZAE I. **Rev. Bras. Eng. Agric. Amb.,** v. 16, n. 5, p. 549-557, 2012.
- ORRICO JUNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JUNIOR, J. Influência da relação volumoso: concentrado e do tempo de retenção hidráulica sob a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovino. **Engenharia Agrícola**, v. 30, p. 386-394, 2010.
- OUYANG, Y.; ZHAO, Y.; SUN, S.; HU, C.; PING, L. Effect of light intensity on the capability of different microalgae species for simultaneous biogas upgrading and biogas slurry nutrient reduction. **Int. Biodeterior. Biodegradation**, v. 104, p. 157-163, 2015.
- PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Technologies for oliver mil wastewater (OMW) treatment: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, p. 1475-1485, 2006.
- PENMAM, M. L. Evaporation: an introductory survey. **Neth. Jour. of Agric. Science**, v. 4, p. 9-29, 1948.

- PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MONTERANI, F. Effects of pH, acidity and alkalinity on the microbiota activity of an anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating pig manure effluents. **Revista Ambiente & Água**, v. 4, n. 3, p. 157-168, 2009.
- PORWAL, H. J.; MANE, A. V.; VELHAL, S. G. Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 1-15, 2015.
- PRAJAPATI, S. K.; CHOUDHARY, P.; MALIK, A.; VIJAY, V. K. Algae mediated treatment and bioenergy generation process for handling liquid and solid waste from dairy cattle farm. **Bioresour. Technol.**, v. 167, p. 260-268, 2014.
- PRANDINI, J. M.; DA SILVA, M. L. B.; MEZZARI, M. P.; PIROLLI, M.; MICHELON, M.; SOARES, H. M. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. **Bioresour. Technol.**, v. 202, p. 67-75, 2016.
- PULZ, O.; GROSS, W. Valuable products from biotechnology of microalgae. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 65, p. 635-648, 2004.
- QIN, L.; SHU, Q.; WANG, Z. M.; SHANG, C. H.; ZHU, S. N.; XU, J. L.; LI, R. Q.; ZHU, L. D.; YUAN, Z. H. Cultivation of *Chlorella vulgaris* in dairy wastewater pretreated by UV irradiation and sodium hypochlorite. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v. 172, p. 1121-1130, 2014.
- RAHEEN, A.; HASSAN, M. Y.; SHAKOOR, R. Bioenergy from anaerobic digestion in Pakistan: Potential, development and prospects. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 59, p. 264-275, 2016.
- RAWAT, I.; KUMAR, R. R.; MUTANDA, T.; BUX, F. Dual role of microalgae: phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. **Renew. Energy**, v. 88, p. 3411-3424, 2011.
- RESENDE, A. J.; GODON, J. J.; BONNAFOUS, A.; ARCURI, P. B.; SILVA, V. L.; OTENIO, M. H.; DINIZ, C. G. Seasonal Variation on Microbial Community and Methane Production during Anaerobic Digestion of Cattle Manure in Brazil. **Microbial Ecology**, v. 70, p. 01-12, 2015.
- RICO, C.; RICO, J. L.; MUÑOZ, N.; GÓMEZ, B.; TEJERO, I. Effect of mixing on biogas production during mesophilic anaerobic digestion of screened dairy manure in pilot plant. **Eng. Life Sci.**, v. 11, p. 476-481, 2011.
- RODOLFI, L.; ZITTELLI, G. C.; BASSI, N.; PADOVANI, G.; BIONDI, N.; BONINI, G.; TREDICI, M. R. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 102, p. 100-112, 2009.
- SAADY, N.; MASSÉ, D. Impact of organic loading rate on psychrophilic anaerobic digestion of solid dairy manure. **Energies**, v. 8, p. 1990-2007, 2015.

- SALEK, S. S.; BOZKURT, S. S.; VAN TURNHOUT, A. G.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Kinetics of CaCO₃ precipitation in an anaerobic digestion process integrated with silicate minerals. **Ecol. Eng.**, v. 86, p. 105-112, 2016.
- SAMPAIO, M. A.; GONÇALVES, M. R.; MARQUES, I. P. Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater. Bioresour. **Technol.**, v. 102, p. 10810-10818, 2011.
- SANTOS, V. R.; FILHO, G. M.; ALBUQUERQUE, A. W.; COSTA, J. O. V.; SANTOS, C. G.; SANTOS, A. C. I. Crescimento e produtividade agrícola de cana-de-açúcar em diferentes fontes de fósforo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 4, p. 389-396, 2009.
- SCHOFIELD, K.; SEAGER, J.; MERRIMAN, R. P. The impact of intensive dairy farming activities on river quality: the eastern Cleddau catchment study. **IWEM J.**, v. 4, p. 176-186, 1990.
- SILVA, F. S.; CUNHA, F. N.; OLIVEIRA, R. C.; FREITAS MOURA, L. M.; MOURA, L. C.; TEIXEIRA, M. B. I. Crescimento da cana-de-açúcar sob aplicação de nitrogênio via gotejamento subsuperficial. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, Fortaleza, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2014.
- SILVA, J. B. G.; MARTINEZ, M. A.; PIRES, C. P.; ANDRADE, I. P. S.; SILVA, G. T. Avaliação da condutividade elétrica e pH da solução do solo em uma área fertirrigada com água residuária de bovinocultura de leite. **Revista Irriga**, Botucatu, edição especial, p. 250-263, 2012.
- SILVA, T. G. F.; MOURA, M. S. B.; ZOLNIER, S.; SOARES, J. M.; VIEIRA, V. J. S.; GOMES JÚNIOR, W. F. Demanda hídrica e eficiência do uso de água da cana-de açúcar irrigada no semiárido brasileiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** Campina Grande, v. 15, n. 12, p. 1257-1265, 2011.
- SILVEIRA, L. C. I. DA; BARBOSA, M. H. P.; OLIVEIRA, M. W. Níveis de variedades de cana-de-açúcar predominantes nas principais regiões produtoras de cachaça de Minas Gerais. **Informe Agropecuário,** v. 23, n. 217, p. 25-32, 2002.
- STAMEY, J.; SHEPHERD, D.; DE VETH, M.; CORL, B. Use of algae or algal oil rich in n-3 fatty acids as a feed supplement for dairy cattle. **Journal of Dairy Science**, v. 95, p. 5269-5275, 2012.
- SUN, N.; WANG, Y.; LI, Y. T.; HUANG, J. C.; CHEN, F. Sugar-based growth, astaxanthin accumulation and carotenogenic transcription of heterotrophic *Chlorella zofingiensis* (Chlorophyta). **Process Biochem.,** v. 43, p. 1288-1292, 2008.
- SUNG, S.; SANTHA, H. Performance of temperature-Fased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes. **Water Res.**, v. 37, p. 1628-1636, 2003.
- TAN, X., CHU, H., ZHANG, Y., YANG, L., ZHAO, F., ZHOU, X. *Chlorella pyrenoidosa* cultivation using anaerobic digested starch processing wastewater in an airlift circulation photobioreactor. **Bioresour. Technol.** v., 170, 538–548, 2014.

- TANG, D.; HAN, W.; MIAO, X.; ZHONG, J. CO₂ biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO₂ levels. **Bioresour. Technol.**, v. 102, p. 3071-3076, 2011.
- TANG, H.; CHEN, M.; SIMON NG, K. Y.; SALLEY, S. O. Continuous microalgae cultivation in a photobioreactor. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 109, p. 2468-2474, 2012.
- THOMAS, O. «**Métrologie des eaux résiduaire**». 1 ed. Cebedoc/Tec. et Doc. 11, Liège 75384. Paris, 1995.
- TILCHE, A.; DE POLI, F.; ERCOLI, L.; TESINI, O. An improved plug flow design for the anaerobic digestion of dairy cattle waste. In: **Biogas Technology Transfer and Diffusion**. London, 1984.
- USACK, J. G.; WIRATNI, W.; ANGENENT, L. T. Improved design of anaerobic digesters for household biogas production in Indonesia: one cow, one digester, and one hour of cooking per day. **Sci World J.**, p. 1-8, 2014.
- USEPA United States Environmental Protection Agency. **Evaluating ruminant livestock efficiency projects and programs.** Washington D.C: Peer Review Draft, 2000.
- VON SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias**: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte, 2014.
- WANG, L.; LI, Y.; CHEN, P.; MIN, M.; CHEN, Y.; ZHU, J.; RUAN, R. R. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella sp.* **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 2623-2628, 2010.
- WANG, Y.; GUO, W.; YEN, H. W.; HO, S. H.; LO, Y. C.; CHENG, C. L.; CHANG, J. S. Cultivation of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with swine wastewater for simultaneous nutrient/COD removal and carbohydrate production. **Bioresour. Technol.**, v. 198, p. 619-625, 2015.
- WHO. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater, in: **Excreta and Greywater Use in Agriculture**, second edition, WHO, Geneva, Switzerland, 2006.
- WIEDENFELD, R. P. Water stress during different sugarcane growth periods on yield and response to N fertilization. **Agricultural Water Management**, v. 43, p. 173-182, 2000.
- WILKIE, A. C. Anaerobic digestion of diary manure, design and process consideration. National Resource, Agricultural and Engineering Service, v. 176, p. 301-312, 2005.
- WILKIE, A. C.; CASTRO, H. F.; CUBISNKI, K. R.; OWENS, J. M.; YAN, S. C. Fixed-film anaerobic digestion of flushed dairy manure after primary treatment: wastewater production and characterization. **Biosyst. Eng.**, v. 89, n. 4, p. 457-471, 2004.
- WIRTH, B.; REZA, T.; MUMME, J. Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge. Bioresour. **Technol.**, v. 198, v 12, p. 215-222, 2015.

- WITARSA, F., LANSING, S. Quantifying methane production from psychrophilic anaerobic digestion of separated and unseparated dairy manure. **Ecol. Eng.**, v. 78, p. 95-100, 2015.
- WOERTZ, I.; FEFFER, A.; LUNDQUIST, T.; NELSON, Y. Algae grown on dairy and municipal wastewater for simultaneous nutrient removal and lipid production for biofuel feedstock. **J. Environ Eng.**, v. 135, p.1115-1122, 2009.
- ZEBARTH, B. J.; PAUL, J. W.; VAN KLEECK, R. The effect of nitrogen management in agricultural production on water and air quality: evaluation on a regional scale. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v. 72, p. 35-52, 1999.
- ZHOU, W.; LI, Y.; MIN, M.; HU, B.; CHEN, P.; RUAN, R. Local bioprospecting for high lipid producing microalgal strains to be grown on concentrated municipal wastewater for biofuel production. **Bioresour. Technol.**, v. 102, p. 6909-6919, 2011.
- ZHU, L. D.; LI, Z. H.; GUO, D. B.; HUANG, F.; NUGROHO, Y.; XIA, K. Cultivation of Chlorella sp. with livestock waste compost for lipid production. **Bioresour. Technol.**, 2016
- ZIMMO, O. R.; VAN DER STEEN, N. P.; GIJZEN, H. J. Comparison of ammonia volatilisation rates in algae and duckweed-based waste stabilisation ponds treating domestic wastewater. **Water Res.**, v. 37, p. 4587-4594, 2003.

ANEXO 1: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 1



Figura A1 - (a) Limpeza do *free stall*. (b) Remoção de sólidos em peneira centrífuga. (c) Caixa de areia e escuma que antecedem o biodigestor. (d) Vista geral do biodigestor e lagoa de estabilização. (e) Efluente anaeróbio chegando na lagoa (biofertilizante). (f) Motogerador adaptado para converter biogás em energia elétrica.

ANEXO 2: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 2



Figura A2 - (a) Transporte do biofertilizante coletado na lagoa de estabilização. (b) Primeira aplicação do biofertilizante (60 dias do plantio). (c) Segunda aplicação (90 dias do plantio). (d) Aspecto da cana com 120 dias. (e) Aspecto da cana com 200 dias (f) Aspecto da cana com 260 dias.

ANEXO 3: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 3



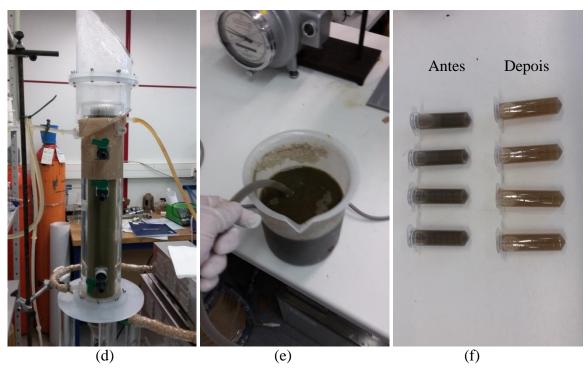


Figura A3 - (a) Geração de dejetos no *free stall*. (b) Limpeza e geração da ARB. (c) Separação de sólidos em peneira centrífuga. (d) Reator anaeróbio híbrido em operação. (e) Alimentação do sistema, ao fundo contador (medidor) de biogás. (f) Aspecto da ARB antes e depois da digestão anaeróbia (TRH = 6 dias).

ANEXO 4: FOTOGRAFIAS CAPÍTULO 4

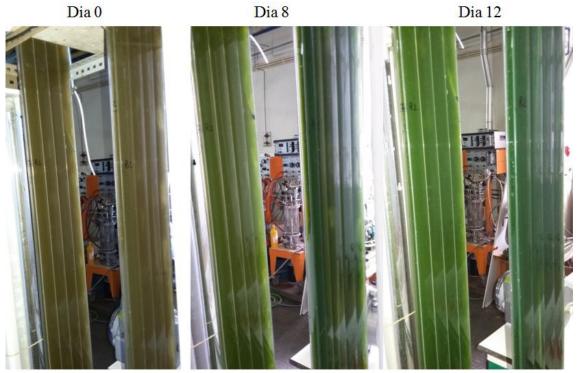


Figura A4.1 - Evolução de crescimento da microalga *Scenedesmus obliquus* (ACOI 204/07) nos PAVs.



Figura A4.2 - Experimento evidenciando sobre a bancada a bomba peristáltica e medidor de vazão de CO₂ (proveniente de cilindro pressurizado ao chão). Ao fundo: PAVs R2 e R1 da esquerda para direita.



Figura A4.3 - À frente: biomassa produzida em escoamento contínuo. Ao fundo: biomassa produzida por processo em bateladas (tonalidade mais esverdeada).



Figura A4.1 - Aspecto da ARB após separação de sólidos (1), digestão anaeróbia em reator híbrido (2), tratamento em fotobioreator (3) e após remoção da biomassa por centrifugação (4).