

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO
TERMOQUÍMICO DE CAMA DE FRANGO PARA
PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

EDUARDO BRUINSMA

CERRO LARGO – RS

2015

EDUARDO BRUINSMA

**AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE CAMA DE FRANGO
PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Me. André Cestonaro do Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

CERRO LARGO - RS

2015

**AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE CAMA DE FRANGO
PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em 9 de dezembro de 2015


Prof. Dr. Daniel Jones Daroit – UFFS


Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti – UFFS


Prof. Dr. Bruno München Wenzel
Co-orientador

CERRO LARGO – RS

2015

Aos meus exemplos de vida, meus pais,
Walmir e Marlene, que sempre com
sorriso e amor, estão presentes nas
minhas conquistas, me ensinando, me
ajudando e me apoiando.
Muito obrigado !!!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelos ensinamentos, dedicação e carinho, que sempre acompanharam minha trajetória fornecendo palavras de incentivo...obrigado pelo amor sem limites.

Ao meu irmão Gustavo por sempre fornecer palavras de incentivo.

Ao orientador André Cestonaro do Amaral e Prof. Bruno München Wenzel pela orientação, paciência e amizade.

Aos meus amigos que nas horas mais difíceis sempre auxiliaram com palavras de incentivo e por toda amizade.

A Embrapa Suínos e Aves por ceder sua estrutura para a realização dos experimentos, em especial ao pesquisador Dr. Airton Kunz.

Aos colegas do Laboratório de Estudos em Análises Ambientais –LEAA- da Embrapa Suínos e Aves, em especial aos colegas do Laboratório de Estudos em Biogás, André, Taís, Deise, Marcos e Gabrielle por todo auxílio na parte experimental e pela amizade.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *Campus* Cerro Largo pela oportunidade de realizar o curso de graduação.

Ao corpo docente da Universidade Federal da Fronteira Sul que contribuíram para meu crescimento intelectual e pessoal.

A todas pessoas que compõem a Universidade Federal da Fronteira Sul, que ao longo da minha caminhada me auxiliaram nas mais diversas questões.

Enfim quero que todos saibam: muitas pessoas foram imprescindíveis nas diversas etapas do meu trabalho e as colaborações, sejam grandes ou pequenas, foram decisivas. A vocês deixo meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	i
Lista de figuras	ii
Lista de símbolos e abreviaturas	iii
Resumo	iv
Abstract	v
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3 Referencial teórico	4
3.1 Cama de frango	4
3.2 Pré-tratamento alcalino e térmico	6
3.3 Processo bioquímico da digestão anaeróbia	7
3.3.1 Hidrólise	9
3.3.2 Acidogênese	10
3.3.3 Acetogênese	10
3.3.4 Metanogênese	11
3.3.5 Fatores que influenciam na digestão anaeróbia	11
3.4 Ensaio de Potencial Bioquímico de Metano (BMP)	12
3.5 Norma alemã VDI 4630 de 2006	13
4 Materiais e métodos	15
4.1 Local do experimento	15
4.2 Cama de frango	15
4.3 Pré-tratamento alcalino e térmico da cama de frango	15
4.4 Teores de sólidos totais, fixos e voláteis	16
4.5 Potencial Bioquímico de Metano (BMP)	16
5 Resultados e discussões	20
5.1 Teores de sólidos totais, fixos e voláteis	20
5.2 Volume acumulado da produção de metano em teste de BMP	20
5.3 Volume específico líquido de metano em teste de BMP	22
6. Conclusões	25
7. Referências bibliográficas	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. pH inicial das amostras, quantidade de inoculo e quantidade de amostra.	19
Tabela 2. Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) da cama de frango e do inóculo.	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rota metabólica da digestão anaeróbia.....	9
Figura 2. Inóculo aclimatado utilizando para o teste de BMP.	17
Figura 3. Teste de BMP através do AMPTS II.	18
Figura 4. Comparação entre as médias da produção de metano acumulada nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.....	22
Figura 5. Comparação entre as médias do volume específico nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.	23
Figura 6. Comparação entre as médias da velocidade específica nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.	24

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>AMPTS</i>	<i>Authomatic Methane Potential Test System</i>
<i>BMP</i>	Potencial Bioquímico de Metano
<i>CH₄</i>	Metano
<i>CNTP</i>	Condições Normais de Temperatura e Pressão
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>g SV</i>	Gramas de sólidos voláteis
<i>mL_N</i>	Milímetros nas condições normais de temperatura e pressão
<i>ST</i>	Sólidos totais
<i>SV</i>	Sólidos voláteis
<i>SF</i>	Sólidos fixos

RESUMO

BRUINSMA, Eduardo. Avaliação de pré-tratamento termoquímico de cama de frango para produção de biogás.

A produção avícola vem crescendo em grandes proporções em todo o território brasileiro ao longo dos anos, especialmente na região sul do país, sendo uma atividade produtora de resíduos, tal como a cama de frango. Uma das formas de destino da cama de frango é a utilização em processos de biodigestão anaeróbia para a produção de biogás, porém, sua degradação por este processo é demorada principalmente pela presença de materiais lignocelulósicos. Desta forma, o presente trabalho objetivou avaliar o efeito de pré-tratamentos termoquímicos em cama de frango utilizando hidróxido de sódio para geração de metano através de teste de Potencial Bioquímico de Metano (BMP). A cama de frango foi pré-tratada através da adição de 8 mL de hidróxido de sódio com concentração de 15 g L^{-1} para cada 2 g de sólidos totais adicionados ($6\% \text{ NaOH g}^{-1} \text{ ST}_{\text{adicionados}}$) em três condições de temperatura: 22 °C durante um período de 3 dias, 70 °C durante 24 horas e 100 °C durante 24 horas. As camas de frango não tratada e pré-tratadas foram submetidas ao teste de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) durante 18 dias, para avaliação da produção de metano. As camas de frango pré-tratadas a 70°C apresentaram volume cumulativo de metano de aproximadamente 1418 mL_N, em torno de 3,5 vezes superior a produção cumulativa da cama de frango não tratada. A comparação entre cama de frango tratadas e pré-tratadas, indicou que o pré-tratamento da cama de frango a 70°C de é a opção mais adequada, pois a geração de metano por grama de sólidos voláteis foi superior as demais experimentos realizados.

Palavras-Chave: digestão anaeróbia, cama de frango, hidróxido de sódio, tratamento termoquímico.

ABSTRACT

BRUINSMA, Eduardo. Thermochemical pretreatment assessment poultry litter to produce biogas.

Poultry production has increased in large proportions in all of Brazil over the years, especially in the southern region of the country, being a producer of waste activity, such as poultry litter. One way of poultry litter the destination is used in digestion anaerobic processes for biogas production, however, their degradation by this process is time consuming mainly by the presence of lignocellulosic materials. Thus, this study aimed to evaluate the effect of thermochemical pretreatment in poultry litter using sodium hydroxide to generate methane by biochemical methane potential test (BMP). Poultry litter is pretreated by addition of 8 mL of sodium hydroxide with a concentration of 15 g L^{-1} for each 2 g of added total solids ($6\% \text{ NaOH g}^{-1} \text{ ST}_{\text{added}}$) in three temperature conditions: $22 \text{ }^\circ \text{C}$ for a period of 3 days at $70 \text{ }^\circ \text{C}$ for 24 hours and $100 \text{ }^\circ \text{C}$ for 24 hours. The poultry litter untreated and pretreated were subjected to test potential Biochemical Methane (BMP) for 18 days to evaluate production of methane. The bed pretreated chicken at 70°C showed cumulative volume of methane of approximately 1418 mL_N , around 3.5 times greater than the cumulative yield of untreated poultry litter. The comparison between treated poultry litter and pretreated, indicated that the pre-treatment of poultry litter at $70 \text{ }^\circ \text{C}$ is of the most appropriate option because the generation of methane per gram of volatile solids was higher than the other experiments.

Keywords: anaerobic digestion, poultry litter, sodium hydroxide, thermochemical treatment.

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da produção de frangos no Brasil, a cadeia produtiva vem se modernizando e continua buscando formas de melhorar o desempenho deste setor, sendo uma das áreas que mais vem se destacando no país pelos resultados alcançados, não somente em produtividade e volume de abate, mas também no desempenho econômico, contribuindo significativamente para a economia do país (GIROTTI; AVILLA, 2003).

No ano de 2014 a produção de carne de frango no Brasil alcançou 12,5 milhões de toneladas, representando um crescimento de 4,6% em relação a 2013 (IBGE, 2015). Em 2014, a região Sul do Brasil respondeu por 60,4% do abate de frangos, correspondendo a um aumento de 1,0% na sua participação nacional em comparação a 2013 (IBGE, 2015). Esses expressivos números de produção são justificados devido ao custo que a carne de frango é disponibilizada ao consumidor, sendo uma das proteínas mais baratas quando comparada com a carne bovina e suína.

Devido à expressiva produção avícola brasileira, a atividade vem acompanhada de problemáticas, sendo uma delas a destinação dos resíduos gerados pelos ciclos de produção, entre elas a cama de frango que apresenta-se como o principal resíduo. Segundo Konzen e Alvarenga (2000) a criação de frangos de corte gera em média 4 kg de dejetos por ave durante um ano. Outra problemática é a produção de gases, gerados através da decomposição da matéria orgânica presente na cama de frango, podendo gerar efeitos adversos aos animais alojados, às pessoas envolvidas diretamente com a atividade e ao meio ambiente. Além do mais, a cama de frango é um dos fluxos de resíduo de preocupação por causa da sua elevada carga poluente e produção de grande volume.

Com a proibição pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do uso da cama de frango para a alimentação de ruminantes, através da Instrução Normativa nº 15, de julho de 2001, foi impossibilitado aos avicultores à venda desta cama como insumo nutricional para os pecuaristas. Consequentemente, os avicultores tiveram de buscar outras formas de aproveitamento e tratamento para cama de frango, sendo uma delas o uso como fertilizante (MENDES *et al.*, 2008). A compostagem assim como a aplicação direta em solo são as alternativas atualmente mais utilizadas quando devidamente tratadas para a manipulação de cama de frango (AIRES, 2009).

Porém, em algumas regiões do Brasil, como no estado de Santa Catarina, a quantidade

de nutrientes produzida pela cama de frango excede a capacidade dos solos, e a compostagem da cama de frango quando gerida de maneira incorreta ocasiona maus odores. Logo, a biodigestão anaeróbia surge como uma solução para o tratamento deste resíduo, além de gerar energia ou calor para os avicultores reduzindo seus custos de produção.

A cama de frango pode ser utilizada como um substrato, uma vez que possui um elevado conteúdo orgânico que pode ser recuperado como metano em um processo de digestão anaeróbia. Porém, um dos problemas enfrentados para a biodigestão anaeróbia com cama de frango, é que este substrato é complexo, sendo composto principalmente por biomassa lignocelulósica (COSTA *et al.*, 2012). A hidrólise de compostos lignocelulósicos segundo Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991) é considerada o passo limitante durante a biodigestão anaeróbia, por conseguinte, restringindo a produção de metano. Como forma de facilitar a hidrólise de compostos lignocelulósicos como a cama de frango, surgem os pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica, entre eles o tratamento alcalino utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e térmico da cama de frango. O pré-tratamento da biomassa, portanto, pode acelerar o processo de hidrólise e melhorar a produção final de biogás a partir deste resíduo (FERNANDES *et al.*, 2009; KASHANI, 2009).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho de conclusão de curso teve como objetivo geral, avaliar a produção de metano a partir da cama de frango pré-tratada com hidróxido de sódio a diferentes condições de temperatura seguida de digestão anaeróbia.

Os objetivos específicos foram:

- comparar a produção de metano através de teste de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) entre cama de frango não tratada e pré-tratada com hidróxido de sódio a temperaturas de 22°C, 70°C e 100°C;
- analisar se pré-tratamentos com hidróxido de sódio a 22°C, 70°C e 100°C auxiliam no aumento da produção de metano.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cama de frango

No setor avícola, cama é todo material distribuído sobre o piso dos galpões para servir de leito para as aves (PAGANINI, 2004), sendo uma mistura composta de excretas e penas das aves, ração e o material inicial utilizado sobre o piso. Vários materiais podem ser utilizados como cama, entre eles: maravalha, casca de amendoim, casca de arroz, casca de café, capim seco, sabugo de milho picado, entre outros, e seu uso e disponibilidade variam de acordo com cada região e época do ano (GRIMES, 2004). Independente do substrato formador da cama de aviário, o material deve ser distribuído uniformemente sobre a extensão do piso do aviário, onde as aves estão alocadas, atingindo de 5 a 8 cm no verão e 8 a 10 cm no inverno (LANA, 2000).

Embora a avicultura venha se expandindo continuamente e melhorais na tecnologia tem surgido, o material utilizado na preparação das camas dos aviários tem se restringido à maravalha, principalmente na região sul do Brasil, a qual foi tornando-se progressivamente escassa e com maior valor de mercado. A obtenção desta, em muitos casos depende de fornecedores distantes, aumentando acentuadamente o custo, induzindo a utilização de materiais alternativos e a reutilização dos materiais durante vários lotes consecutivos (AVILA *et al.*, 2007).

A reutilização da cama de frango consiste na prática de utilização de um substrato para forração do piso do aviário durante vários ciclos consecutivos de alojamento de aves. Ela tem sido uma importante solução diante das dificuldades de disponibilidade de matérias de forração do piso do aviário, sendo uma prática realizada pela maioria dos avicultores (SANTOS, 2005).

Para que o reuso da cama de aviário seja viabilizada é necessário que se faça a fermentação da cama ao final de cada lote, a fim de diminuir a carga microbológica seguindo exigências internacionais, otimizando sua utilização, permitindo o bom desempenho do lote para exportação (SONODA, 2011).

O material a ser escolhido como substrato na cama é de relevante importância uma vez que no Brasil, há aproximadamente 5,5 bilhões de aves de corte alojadas (IBGE, 2015). Considerando uma produção de 1,3 kg de cama por ave por ciclo (BELLAVÉR; PALHARES,

2003), é possível estimar que em 2014 no Brasil, a produção de cama foi de 7,15 milhões de toneladas. Desta maneira, a cama de frango se destaca como opção de fertilizante por apresentar características físico-químicas adequadas para o uso agrícola (PREUSCH *et al.*, 2002).

Durante muito tempo, a cama de frango foi fornecida para ruminantes, entretanto, devido aos problemas sanitários ocorridos na Europa em 2001, como por exemplo, a encefalopatia espongiforme bovina, o Ministério da Agricultura publicou a Instrução Normativa nº 15/2001, na qual proíbe entre outros, a comercialização da cama de frango com a finalidade de alimentação para ruminantes. Tal proibição deve-se aos riscos de a cama conter restos de ração que porventura tenham proteína de aves em sua composição. Desta forma, o destino para a cama de frango tornou-se restrito, sendo em sua maior parte destinada para a produção vegetal como fonte de nutrientes para plantas, tornando-se uma alternativa de adubação orgânica (FUKUYAMA, 2008).

Apesar das vantagens do uso desse material como fertilizante orgânico dos solos, a cama de aviário utilizada em excesso pode ocasionar alguns problemas como a alcalinização dos solos, desequilíbrio nas relações entre cálcio e magnésio, lixiviação de íons tóxicos como amônia e metais pesados como o cobre, e o zinco (EMBRAPA, 2008).

Com vista na produção total de cama em relação à área agrícola brasileira, percebe-se que há demanda para uma quantidade muito superior de nutrientes do que atualmente é produzido via cama (TESSARO, 2011). Entretanto, o maior problema é a forma concentrada em que estes resíduos são produzidos.

Em Santa Catarina, um dos principais estados produtores, a quantidade de nutrientes gerados através da produção de frangos excedem as necessidades das culturas em algumas áreas, especialmente porque a produção de aves é frequentemente concentrada em regiões com pequenas propriedades, nas quais a disponibilidade de terras aptas para a aplicação de cama de frango é limitada, saturando desta maneira os solos dessas regiões com nitrato (ADAMI, 2012).

A compostagem deste resíduo no final da vida útil da cama permite a produção de um biofertilizante sólido que pode ser exportado para fora das regiões produtoras, as quais muitas vezes já se encontram saturadas dos nutrientes que causam efeitos negativos ao meio ambiente. Cuidados com o manejo da cama entre ciclos produtivos são fundamentais, uma vez que envolve um processo aeróbio e a ausência do oxigênio pode levar a um processo de

degradação inadequado, ocasionando maus odores (AIRES, 2009).

A composição química da cama de aviário é muito variável, dependendo muito do material formador do substrato e do número de ciclos produzidos sobre a cama (TESSARO, 2011). A concentração de nutrientes da cama também é variável de acordo com a finalidade de produção. Quando efetuada a comparação entre as concentrações de minerais entre frangos de corte e aves de postura, observa-se a alta relação entre nutrição e a quantidade de nutrientes nas excretas (EYNG, 2009). Para aves de postura as quantidades de minerais, principalmente cálcio e fósforo, apresentam-se superiores às fornecidas para frangos de corte (FUKUYAMA, 2008).

Faz-se importante que nutrientes como cálcio e fósforo para dietas de frangos de corte, sejam evitados em altos níveis (manter a relação Ca:P em 2:1), pois afetam o desempenho e podem aumentar a contaminação ambiental, devido à maior excreção desses nutrientes não aproveitados pelos animais (ROSTAGNO, 2005).

A composição química da cama está diretamente interligada a dieta fornecida às aves e atualmente a nutrição está sendo modificada, com o objetivo de reduzir a excreção de elementos poluentes, por meio do fornecimento de dietas mais balanceadas, conceito de proteína ideal e do uso de aditivos em rações (como por exemplo, enzimas) para melhorar a eficiência de nutrientes contidos nos alimentos pelos animais, conseqüentemente alterando a composição química do substrato e diminuindo o impacto ambiental (SILVA *et al.*, 2006).

3.2 Pré-tratamento alcalino e térmico

A hidrólise alcalina promove uma redução da concentração de lignina na fibra. Isso porque a lignina atua como barreira mecânica, sendo responsável pela integridade, conferindo rigidez estrutural, impermeabilidade, aderência da celulose e hemicelulose, aumentando a resistência ao ataque microbiano (TAHERZADEH; KARIMI, 2008). O processo de hidrólise alcalina se desenvolve pelo uso de um catalisador alcalino o qual provoca o rompimento nas ligações éster entre hemicelulose e lignina. Através do rompimento dessas ligações, ocorre o inchaço e o aumento na porosidade do material e conseqüente aumento da superfície acessível para os microrganismos (COSTA *et al.*, 2014).

Segundo Gallert e Winter (2005), o processo de deslignificação melhora a taxa e extensão da hidrólise enzimática, e conseqüentemente a etapa de hidrólise da digestão

anaeróbia. Soto *et al.* (1993) também indicam que a hidrólise alcalina promove o aumento da superfície acessível, o que também pode aumentar a hidrólise anaeróbia. Sun e Cheng (2002) indicam que o catalisador alcalino, como NaOH, é responsável por diminuir o grau de polimerização e da cristalinidade, levando à ruptura da estrutura da lignina, aumentando a biodegradabilidade da celulose.

O hidróxido de cálcio (cal hidratada) e hidróxido de sódio são os catalisadores mais comumente utilizados para o pré-tratamento alcalino em geral. Em geral, utilizam-se concentrações entre 0,05 e 0,15 gramas de alcaolide por grama de biomassa, aplicadas diretamente em uma batelada de biomassas (VÁZQUEZ, 1992; MOLDES *et al.*, 2002).

Porém, a hidrólise alcalina também hidrolisa parte da hemicelulose, fazendo com que açúcares constituintes da hemicelulose fiquem dissolvidos na fase líquida do hidrolisado. Desta forma, o processo de lavagem da fibra para a remoção da lignina também acaba removendo os açúcares que poderiam ser digeridos anaerobicamente, o que diminui o potencial de produção de metano (LEITÃO *et al.*, 2013). Outra desvantagem do pré-tratamento com catalisador alcalino, é a limitação que ocorre, pois alguns álcalis são convertidos em sais inconversíveis ou incorporados a biomassa (MOSIER *et al.*, 2005).

Fernandes *et al.* (2009) estudaram os efeitos de pré-tratamentos termoquímicos (hidróxido de cálcio, carbonato de amônio e ácido maléico) sob a biodegradabilidade anaeróbia e hidrólise de biomassa lignocelulósica (feno, palha e samambaia) e concluíram que quando o teor de lignina do material vegetal é alto, pré-tratamentos termoquímicos têm um efeito positivo para a biodegradabilidade do substrato.

Chang *et al.* (1998) avaliaram a hidrólise do bagaço e palha de trigo com hidróxido de cálcio e concluíram que, para tempos de reações curtos (em torno de 1 e 3 h), são necessárias temperaturas elevadas (entre 85 e 135 °C) para se obter um pré-tratamento eficaz. Porém, para tempos longos de pré-tratamento (em torno de 24 h), temperaturas entre 50 e 65 °C são suficientes para atingir elevados rendimentos de conversão de celulose e hemicelulose em açúcares. Os autores concluíram que 85% dos açúcares podem ser liberados em 24 h de hidrólise.

3.3 Processo bioquímico da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia da matéria orgânica é um processo que ocorre em quatro fases

realizadas pela cooperação de vários grupos microbianos (INSAM *et al.*, 2010). Os quatro estágios incluem hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (WEILAND, 2010), que produzem biogás e biofertilizante como produtos finais da digestão anaeróbia. O biogás é o nome comumente dado para a mistura gasosa produzida durante a biodegradação anaeróbia da matéria orgânica (RUIZ *et al.*, 1992; CAMARERO *et al.*, 1996; GARBA, 1996; LASTELLA *et al.*, 2002; YADVIKA *et al.*, 2004).

Segundo Ruiz *et al.* (1992) na forma como é produzido, o biogás é constituído basicamente de 60 a 70% de metano (CH₄) e 30 a 40% de dióxido de carbono (CO₂), além de compostos traços, como O₂, N₂ e H₂S.

O processo biológico de biodigestão anaeróbia ocorre na ausência de oxigênio, no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos interage estritamente para promover a transformação de compostos complexos em produtos mais simples, resultando, principalmente, em metano e dióxido de carbono (FORESTI *et al.*, 1999).

Mais de 80% da diversidade microbiana total em biorreatores anaeróbios que contribuem para a degradação da matéria orgânica são bactérias (KRAUSE *et al.*, 2008), incluindo *Firmicutes* e *Bacteroides* como os filos dominante (ZAKRZEWSKI *et al.*, 2012). Os grupos microbianos que contribuem para a digestão anaeróbia estão estreitamente interligadas: microrganismos hidrolíticos geralmente coincidem com bactérias acidogênicas, enquanto acetogênicas são frequentemente encontradas nas relações simbióticas com metanogênicas. Para um processo de degradação estável, a primeira e última fase da digestão deve ser executada em equilíbrio. Caso a fase hidrolítica seja executada demasiadamente rápida, o processo é inibido pelo acúmulo de ácidos e consequente diminuição no valor do pH. No caso de rápida acetogênese e metanogênese, a hidrólise torna-se limitante para a produção de metano (WEILAND, 2010). Outros parâmetros cruciais que afetam o processo são a concentração de amônia, fornecimento de elementos traços, temperatura de fermentação, e tempo de retenção no biorreator (BRAUN *et al.*, 2010).

A Figura 1 apresenta a rota metabólica da digestão anaeróbia.

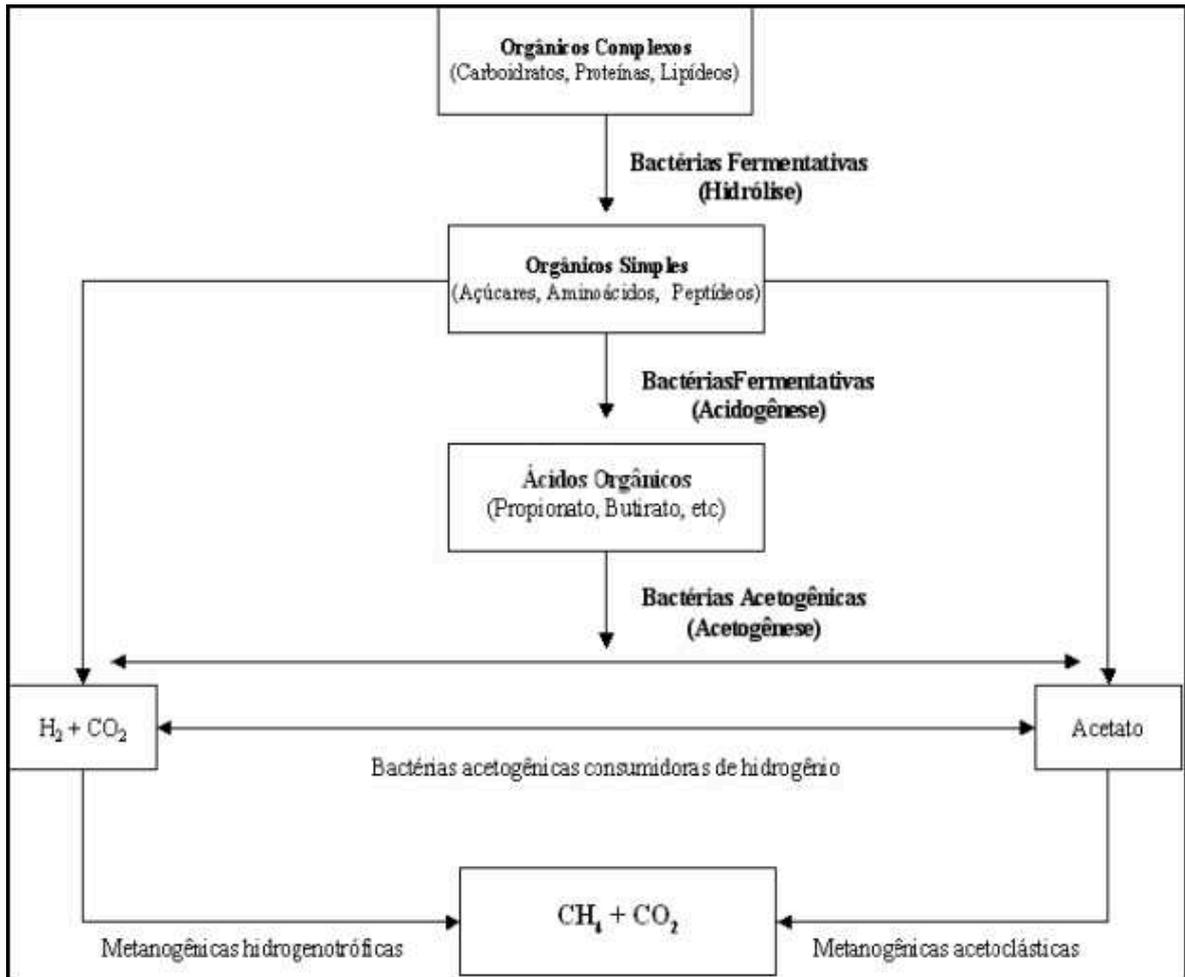


Figura 1. Rota metabólica da digestão anaeróbia.

Fonte: SILVA *et al.*, 2007.

3.3.1 Hidrólise

Na hidrólise, compostos orgânicos complexos como proteínas, lipídios e carboidratos são convertidos em compostos mais simples como açúcares, aminoácidos e peptídeos através de enzimas extracelulares denominadas exoenzimas, as quais são excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas (CARON *et al.*, 2009). Bactérias bem como celulases fúngicas, xilases, proteases, amilases e lipases são enzimas chaves da hidrólise, que é muitas vezes a etapa limitante da velocidade da digestão anaeróbia (INSAM *et al.*, 2010).

As substâncias complexas convertidas por hidrólise tornam-se mais simples e dissolvidas podendo ser absorvidas através das paredes celulares e membranas de bactérias. A hidrólise é um processo lento e suscetível a diversos fatores, entre eles: temperatura,

composição do substrato, tamanho das partículas do substrato, pH e a concentração de nitrogênio do substrato (OLIVA, 1997).

3.3.2 Acidogênese

Os produtos de hidrólise são microbianamente transformados em álcoois, ácidos graxos voláteis, dióxido de carbono e hidrogênio molecular, através de fermentação ou oxidação anaeróbia se aceptores de elétrons, tais como nitratos ou sulfatos, se estiverem presentes. Para produção de biogás é mais viável que ocorra a fermentação, uma vez que esta produz substratos para a metanogênese (acetato, formiato, H₂, CO₂). Devido aos produtos ácidos (como por exemplo, ácido propiônico), a segunda etapa da digestão anaeróbia é denominada acidogênese (INSAM *et al.*, 2010).

Bactérias fermentativas normalmente coincidem com as bactérias hidrolíticas. Produtos de fermentação são excretados para fora da célula, reduzindo o valor do pH no ambiente. A diminuição do pH é o motivo mais comum para a falha do reator. Portanto, o equilíbrio entre acidogênese e microrganismos eliminadores de ácido é crucial para um processo estável de digestão anaeróbia (INSAM *et al.*, 2010).

O produto final do metabolismo das bactérias fermentativas depende do substrato inicial e das condições ambientais, dando ênfase à presença de H₂. Para baixas pressões de H₂, a formação de compostos orgânicos como o acetato, dióxido de carbono e hidrogênio é termodinamicamente favorecido. Caso ocorra uma elevada pressão parcial de H₂ somente ocorrerá a formação de produtos como propionato, e ácidos orgânicos (lactato e etanol, por exemplo) (SILVA, 1993).

3.3.3 Acetogênese

Os produtos da acidogênese são adicionalmente oxidados a acetato, formiato, hidrogênio molecular e dióxido de carbono por bactérias acetogênicas, produzindo substratos diretos para as metanogênicas. A acumulação de H₂, como um produto de acetogênese, inibe as acetogênicas. Por conseguinte, uma baixa pressão parcial de hidrogênio é essencial para uma eficiente digestão anaeróbia (WEILAND, 2010).

A baixa pressão de hidrogênio é realizada principalmente pela associação sintrófica entre acetogênicas produtoras de H₂ e metanogênicas consumidoras de H₂ (metanogênicas

hidrogenotróficas). Estes dois grupos microbianos cooperam para realizar uma reação termodinamicamente desfavorável com um ganho líquido de energia devido à syntrofia. Esta cooperação é uma medida para a exploração de um ótimo rendimento de energia limitada em condições anaeróbias (SCHINK, 1997).

3.3.4 Metanogênese

A última fase da digestão anaeróbia é a metanogênese, que oferece o suporte energético do biogás – metano (CH₄). A metanogênese é o passo limitante para a digestão dos resíduos orgânicos devido a uma possível inibição pelo acúmulo de amônia (BRAUN *et al.*, 2010).

O metano pode ser produzido a partir de compostos de metila, acetato ou pela redução de dióxido de carbono com hidrogênio molecular (WEILAND, 2010). As bactérias acetoclásticas produzem metano a partir da redução de ácido acético e as bactérias hidrogenotróficas a partir de dióxido de carbono (WOESE, MAGRUM e FOX, 1978). Esta etapa possui velocidade de degradação inferior ao da acidogênese e é afetada diretamente por esta etapa (CARON *et al.*, 2009).

3.3.5 Fatores que influenciam na digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo de multi-etapas complexo, sensível a uma vasta gama de fatores. Falhas no processo podem resultar de questões técnicas bem como questões bioquímicas. Braun *et al.* (2010) relatam que os problemas técnicos geralmente incluem mistura insuficiente em biorreatores, causada pelo tamanho de partícula inadequada ou viscosidade do substrato. Impurezas no substrato tais como vidro, plástico e metais presentes nos resíduos orgânicos, são responsáveis por problemas mecânicos, bem como pela inibição da digestão microbiana (IACOVIDOU *et al.*, 2012). Além disso, variações de temperatura bem como o tempo de retenção influenciam na eficiência do biorreator (BRAUN *et al.*, 2010).

A conversão microbiana da matéria orgânica em biogás e digestão de resíduos também é dependente das condições físico-químicas no biorreator. Braun *et al.* (2010) relatam que falhas frequentes no processo são resultantes da diminuição do valor do pH, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, a partir dos efeitos inibitórios de amônia, assim como H₂S,

a partir da quantidade insuficiente de nutrientes e oligoelementos, e de uma possível toxicidade das impurezas do substrato. Um equilíbrio entre microrganismos acidogênicos e metanogênicos é essencial para a estabilidade da digestão anaeróbia (BRAUN *et al.*, 2010).

3.4 Ensaios de Potencial Bioquímico de Metano (BMP)

Conforme Alves *et al.* (1995), existem métodos normalmente referidos como teste de atividade metanogênica específica os quais são largamente utilizados para a caracterização da biomassa em digestores anaeróbios. Estes testes se realizam em reator fechado, em que monitora-se ao longo do tempo uma variável indicadora da atividade. Na maior parte dos métodos desenvolvidos, o indicador da atividade a ser utilizado refere-se a produção de metano e não o consumo de substrato, variando principalmente entre as técnicas utilizadas para a medição do metano produzido. Os primeiros métodos baseiam-se na medição do metano por deslocamento de líquido, ou por deslocamento de êmbolos de seringas de vidro com agulhas inseridas diretamente no frasco através da rolha de borracha (OWEN *et al.*, 1979).

De acordo com Harries *et al.* (2001), testes de laboratório para a quantificação do metano produzido tornaram-se conhecidos por ensaios de BMP (*Biochemical Methane Potential* ou Potencial Bioquímico de Metano) e vem sendo utilizados em pesquisas laboratoriais durante muitos anos.

O Potencial Bioquímico de Metano (BMP – *Biochemical Methane Potential*) é uma medida de biodegradabilidade de uma amostra (OWEN *et al.*, 1979). O ensaio de Potencial Bioquímico de Metano, ou teste de biodegradabilidade anaeróbio, tem como finalidade avaliar a biodegradabilidade de resíduos mediante a produção total de metano realizada sob condições ótimas de degradação. Apesar de não ser internacionalmente normatizado, tem se desenvolvido como um método analítico frequentemente utilizado na previsão do potencial de geração de biogás a partir de amostras de resíduos (MACIEL, 2009). O resultado do ensaio é reportado em termos de milímetros de CH₄ (Nml) ou biogás por grama de sólidos voláteis (Nml gSV⁻¹) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP – 0°C, 1013 hPa) conforme apresentado na VDI 4630.

O atual procedimento para realizar ensaios de BMP consiste em utilizar uma pequena quantidade de resíduos (ALVES, 2008), colocando-a em um frasco de vidro (ALVES, 2008;

MACIEL, 2009), juntamente com um inoculo, para garantir a existência de células viáveis de bactérias metanogênicas (MACIEL, 2009), promovendo a aceleração de degradação de matéria orgânica (ALVES, 2008; MACIEL, 2009).

O ambiente interno do frasco é mantido em anaerobiose estrita, por meio da injeção de nitrogênio no interior do frasco. Nessas condições, a amostra permanece incubada por certo período, mantido sob temperatura controlada (ALVES, 2008; MACIEL, 2009), pelos quais se obtêm o volume de gás gerado (MACIEL, 2009).

A determinação do potencial de geração de metano consiste em um método biológico sujeito a grandes variações, pois os inoculos utilizados não são padronizados e os resíduos têm composição heterogênea, denotando a necessidade da existência de procedimentos que permitam repetitividade e reprodutibilidade dos experimentos (HANSEN *et al.*, 2004).

Segundo Elbeshbishy e Hafez (2012), apesar da não existência de um procedimento padrão para o teste de BMP, diversos estudos mostram procedimentos muito semelhantes, encontrando-se as principais diferenças na consideração da produção do metano a partir do inoculo e a fonte de inoculo. Também são reportadas variações na amostra, entre elas, tipo, quantidade e pré-tratamento; método de medição dos gases e tempo de incubação (PALMISANO e BARLAZ, 1996, *apud* AIVES, 2008).

A produção de metano dos reatores de controle (branco), ou seja, o frasco contendo apenas inoculo sem substrato deve ser subtraída da produção de metano obtida nos ensaios com substrato. Os reatores de controle devem ser realizados em triplicata para que possuam significância estatística, bem como os reatores contendo a mistura de substrato e inoculo (ANGELIDAKI, 2009; VDI 4630).

3.5 Norma alemã VDI 4630 de 2006

A norma alemã VDI 4630 de 2006 (*Verein Deutscher Ingenieure* – Associação de Engenheiros Alemães) estabelece a metodologia para digestão anaeróbia de materiais orgânicos, caracterização, amostragem e coleta de substratos. Esta norma pode ser aplicada tanto para testes em digestão anaeróbia em batelada como para processos contínuos.

Esta norma estabeleceu o ponto de interrupção do experimento até pouco tempo indefinido pelos pesquisadores. Neste caso, o experimento deverá ser conduzido até a produção diária de gás ser igual ou inferior a 1% da produção total de gás, sendo este ponto

conhecido como critério 1%. Segundo Koch e Drewes (2014) esta abordagem é aplicável para qualquer tipo de substrato e ocorre mais frequentemente para experimentos em batelada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

O experimento foi realizado no Laboratório de Estudos em Biogás do Núcleo de Meio Ambiente da Embrapa Suínos e Aves, localizada na cidade de Concórdia no estado de Santa Catarina.

4.2 Cama de frango

A cama de frango analisada foi distribuída sobre o piso do galpão para servir de leito para as aves, sendo uma mistura composta de excreta, pena das aves, ração e maravalha. A presente cama é proveniente de um galpão de aves de corte localizada no município de Lajeado, no estado do Rio Grande do Sul. Como forma de minimizar a quantidade gasta com maravalha, o avicultor utilizou a mesma cama durante 7 ciclos de produção das aves.

4.3 Pré-tratamento alcalino e térmico da cama de frango

A massa de 50 g de cama de frango foi pré-tratada através da adição de 8 mL de uma solução de NaOH com concentração de 15g L^{-1} para cada 2 g de sólidos totais adicionados ($6\% \text{ NaOH g}^{-1} \text{ ST}_{\text{adicionados}}$) em três condições distintas de temperatura: 22°C, 70°C e 100°C. A cama de frango pré-tratada a 22 °C foi deixada a temperatura ambiente durante 3 dias, enquanto as demais amostras de, 70°C e 100°C, foram levadas a estufa com a temperatura respectiva de cada amostra durante 24 horas. Os pré-tratamentos alcalinos foram realizados em béqueres de 2 litros e selados na parte superior com papel vegetal. Após os pré-tratamentos alcalino e térmico da cama de frango, os béqueres foram deixados esfriarem por um período de 1 dia. O potencial de metano das camas pré-tratadas foi determinado pelo teste de potencial bioquímico de metano em batelada seguindo as especificações da Norma alemã VDI 4630.

4.4 Teores de sólidos totais, fixos e voláteis

A análise dos teores de sólidos totais e voláteis foi realizada dois dias antes da realização do teste em batelada do Potencial Bioquímico de Metano (BMP) com a cama de frango já pré-tratada nas condições abordadas anteriormente. Para a realização das análises de teores de sólidos foi utilizada a metodologia 2540 E (APHA, 2005).

Para a determinação dos sólidos totais, foram aferidos cadinhos de porcelana deixando-os em mufla a 500 °C durante 30 minutos para a retirada de impurezas, seguida por resfriamento em dessecador e pesagem com precisão de 0,0001 g. Após, 1/3 do volume dos cadinhos foram preenchidos com amostra, sendo pesados e colocados em estufa a temperatura de 95°C durante 24 horas, de tal maneira a evitar extravasamento da amostra e sua conseqüente perda. Passado este período, os cadinhos com amostra foram colocados em estufa com temperatura de 105°C durante 1 hora. Retirados da estufa, os cadinhos foram colocados em dessecador durante 30 minutos e novamente pesados, obtendo-se o teor de sólidos totais.

Após serem pesados depois de passarem pela estufa, os cadinhos com amostra foram levados a mufla e mantidos a temperatura de 550°C por 1 hora e meia. Após este período a mufla foi parcialmente aberta até atingir aproximadamente 300°C, e os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em dessecador por 30 minutos e pesados em balança com precisão de 0,0001 g, obtendo assim o peso das cinzas que corresponde ao teor de sólidos fixos, a parcela de amostra que volatilizou corresponde ao teor de sólidos voláteis.

4.5 Potencial Bioquímico de Metano (BMP)

O inóculo utilizado para a realização dos experimentos foi aclimatado em um reator com agitação contínua de 65 rpm e sua temperatura mantida a 37°C, segundo descrito por Steinmetz (2014). Durante um período de 7 dias antes da realização dos experimentos com a cama de frango, a alimentação do inóculo foi cessada conforme indica a VDI 4630, de forma a diminuir a produção de metano, uma vez que os testes de BMP objetivaram estudar a produção de metano da cama de frango pré-tratada (substrato). O inóculo antes da realização do teste de BMP foi peneirado para a retirada de sólidos que não são degradados durante o processo de biodigestão anaeróbia. Na Figura 2 é apresentado o inóculo aclimatado utilizado para a realização dos testes de BMP.



Figura 2. Inóculo aclimatado utilizando para o teste de BMP.

Nos testes do Potencial Bioquímico de Metano (BMP) realizados em batelada, a produção de metano foi determinada para as amostras de cama de frango pré-tratadas ao longo de um período de digestão de 18 dias. O teste de BMP foi realizado em triplicata sob uma temperatura de 37°C (temperatura mesófila), seguindo as especificações da VDI 4630. Os vasos digestores utilizados foram frascos *Erlemeyer* de 500 mL. Os frascos foram selados com rolhas de borracha que continham uma saída para a coleta do metano que foi carreado por líquido selante de hidróxido de sódio. Os frascos selados foram colocados em banho mantendo-se a temperatura na faixa de 37°C (de forma a favorecer a maior produção de

biogás pelas bactérias metanogênicas), sendo agitados automaticamente durante um período de 1 minuto, sendo a agitação cessada nos próximos 20 minutos e novamente agitado durante o período de 1 minuto. O equipamento utilizado para o teste de BMP foi o AMPTS II (Alemanha), este aparelho gera gráficos de produção de metano acumulado diretamente no computador, estando conectado durante 24 horas por dia. Durante os 18 dias do experimento, o volume de metano gerado foi analisado ao longo do tempo. Na figura 3 é apresentado o teste de BMP através do equipamento AMPTS II (Bioprocess Control, Suécia).



Figura 3. Teste de BMP através do AMPTS II.

De tal maneira a validar o teste foi utilizada celulose cristalina como teste padrão seguindo os princípios da VDI 4630, que indica que para o teste ser validado a celulose deve atingir um potencial de produção de metano de 750 mL de metano por grama de celulose, ou em torno de 80% desse valor.

O inóculo foi misturado as amostras de cama de frango pré-tratadas nas quantidades apresentadas na Tabela 1, sendo o inóculo utilizado como fonte de microrganismos para acelerar a realização dos testes de BMP. O pH inicial também foi mensurado, uma vez que este atua diretamente sobre os microrganismos que realizarão a biodigestão anaeróbia (Tabela 1).

Tabela 1. pH inicial das amostras, quantidade de inoculo e quantidade de amostra.

Amostra	Massa Inoculo (g)	Massa Amostra (g)	pH inicial
Inóculo 1	399,63	0,00	7,75
Inóculo 2	399,61	0,00	7,75
Inóculo 3	403,78	0,00	7,75
Celulose 1	390,36	2,15	7,81
Celulose 2	390,04	2,05	7,81
Celulose 3	391,10	2,03	7,81
Cama não tratada (1)	169,99	4,41	7,71
Cama não tratada (2)	172,60	4,57	7,71
Cama não tratada (3)	170,18	4,50	7,71
Cama frango 22°C (1)	302,14	91,02	9,11
Cama frango 22°C (2)	300,82	90,47	9,11
Cama frango 22°C (3)	302,74	99,12	9,11
Cama frango 70°C (1)	305,15	91,37	9,07
Cama frango 70°C (2)	300,07	92,60	9,07
Cama frango 70°C (3)	300,90	89,95	9,07
Cama frango 100°C (1)	305,32	94,30	9,18
Cama frango100°C (2)	300,43	89,97	9,18
Cama frango100°C (3)	302,17	103,26	9,18

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Teores de sólidos totais, fixos e voláteis

A avaliação dos teores de sólidos voláteis da cama de frango indicou que o pré-tratamento a 100°C apresentou o maior teor de sólidos voláteis, sendo isto justificado pela deslignificação e conseqüentemente aumento da superfície acessível, que permite a transformação de hemicelulose em sólidos voláteis (SOTO *et al.*, 1993; COSTA *et al.*, 2014). A cama de frango não tratada apresentou um teor de sólidos superior a todos os três pré-tratamentos realizados, isto deve-se ao fato de que os pré-tratamentos por utilizarem hidróxido de sódio diluído em água, acabaram por diluir os sólidos voláteis, diminuindo sua concentração. As análises de sólidos totais, fixo e voláteis da cama de frango e do inóculo peneirado são apresentadas na Tabela 2. O inóculo apresentou uma baixo teor de sólidos voláteis, pois 7 dias antes da realização dos testes de BMP, sua alimentação foi cessada, diminuindo conseqüentemente a produção de metano.

Tabela 2. Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) da cama de frango e do inóculo.

Amostra	ST (g kg ⁻¹)	SF (g kg ⁻¹)	SV (g kg ⁻¹)
Cama de frango	611,3444	255,9370	355,4074
Cama 22°C	118,6346	55,8093	62,8252
Cama 70°C	124,9846	58,7424	66,2418
Cama 100°C	159,2059	68,6061	90,5998
Inóculo peneirado	43,2642	17,3782	25,8860

5.2 Volume acumulado da produção de metano em teste de BMP

O pico de produção de metano a partir da cama de frango pré-tratada ocorreu no 18º dia e o pico da cama de frango não tratada ocorreu também no 18º dia. Além disso, o pré-tratamento resultou no aumento da produção de metano principalmente utilizando os pré-tratamentos a 22°C e 70°C, devido ao fato de esses pré-tratamentos terem ajudado na

deslignificação da cama de frango, facilitando a atuação das bactérias metanogênicas para conversão dos sólidos voláteis em metano. A cama de frango pré-tratada a 100°C apesar de apresentar os maiores teores de sólidos voláteis, não se mostrou muito eficiente para geração de metano, podendo ter ocorrido a inibição das bactérias metanogênicas e portanto, reduziu a produção de metano. Os pré-tratamentos de 22°C e 70°C melhoram a taxa de produção de metano, podendo serem úteis na redução do tempo de retenção e permitindo criação de volumes de reator menores, implicando na diminuição de custos para a implementação de reatores alimentados com cama de frango. Para ambos os tratamentos, 18 dias foram o suficiente para extrair a maior parte da energia sob a forma de metano. O pré-tratamento a 22°C resultou num pico máximo de metano de 1259 mL_N (considerando a média das repetições 1 e 2, optando-se por excluir da realização da média a repetição 3, uma vez que esta não seguiu o comportamento das demais repetições) e a 70°C o pico da produção de metano foi de 1418 mL_N (considerando a média realizada entre as repetições 1 e 3, a repetição 2 não seguiu o comportamento das demais repetições) valores muito superiores a cama de frango não tratada que obteve seu pico máximo da produção de metano com valor de 377 mL_N (considerando média entre as repetições 1 e 3, optando por excluir a repetição 2 da média, pois está obteve um comportamento diferente) indicando que o pré-tratamento a 22°C e a 70°C é uma ótima forma para o aumento da produção de metano utilizando cama de frango. A cama de frango pré-tratada a 100°C obteve um pico máximo de 402 mL_N (considerando a média das repetições 1 e 3, e excluindo da média a repetição 2 que teve um comportamento diferente), valor muito próximo ao pico da cama de frango não tratada, o diferencial entre estas duas amostras, é o comportamento da produção de metano que até o 5º dia foi menos acentuada para a cama pré-tratada a 100°C, provavelmente ocorrido pela continuação do processo de hidrólise e adequação dos microrganismos a um pH alcalino. Os dados do volume acumulativo de metano produzidos pela cama de frango pré-tratada e não tratada são apresentados na Figura 4.

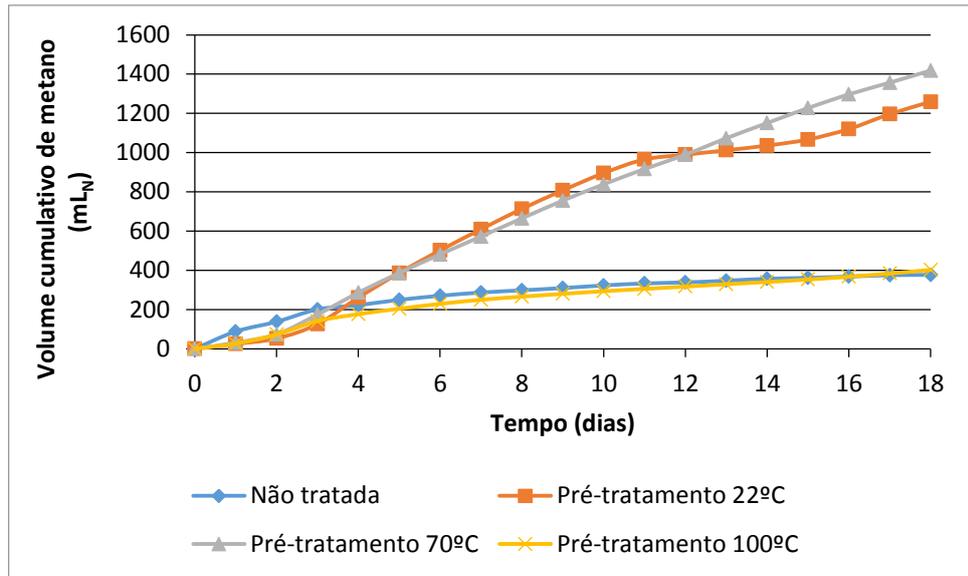


Figura 4. Comparação entre as médias da produção de metano acumulada nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.

5.3 Volume específico líquido de metano em teste de BMP

A comparação entre os três pré-tratamentos realizados em relação a quantidade de metano gerada por grama de sólidos voláteis adicionados indicou que os pré-tratamentos de 22°C e 70°C foram mais eficientes que o pré-tratamento a 100°C, que apresentou uma produção de metano muito abaixo dos demais testes. A cama de frango não tratada apresentou os melhores valores de volume específico de metano durante os 12 dias do experimento, e somente no 12º dia que os pré-tratamentos a 22°C e 70°C atingiram o mesmo volume específico de metano gerado. Ao avaliar a velocidade específica de produção de metano, percebeu-se que a cama de frango não tratada atingiu seu pico no 1º dia e decaiu progressivamente até o 18º dia. Por sua vez os pré-tratamentos realizados apresentaram seu pico máximo de velocidade no 4º dia, com exceção da cama de frango pré-tratada a 100°C que atingiu o pico de velocidade no 3º dia de experimento. Portanto, os pré-tratamentos utilizando hidróxido de sódio exerceram nos 4 primeiros dias um efeito de retardamento na produção de metano, pois o processo de hidrólise do material lignocelulósico ainda estava ocorrendo, e as bactérias metanogênicas ainda encontravam dificuldades para a degradação deste material. Após decorrido este período, as bactérias metanogênicas degradaram o material lignocelulósico após o período de hidrólise, ocorrendo um aumento no volume

específico de metano. A velocidade específica de produção de metano decaiu no 5º dia tanto para a cama de frango não tratada como para as camas de frango pré-tratadas. No 12º dia de experimento, a cama de frango não tratada e pré-tratada a 22°C e 70°C atingiram velocidades específicas semelhantes e indicaram a estabilização da produção de metano, uma vez que a velocidade específica começou a decair a valores mais próximos de zero, que indica a estabilização do processo de biodigestão anaeróbia. Portanto, quanto maior a velocidade específica de produção de metano, mais tempo o experimento precisará para atingir a sua estabilidade para a produção de metano e conseqüentemente, maior será a produção de metano atingida. Na figura 5 são apresentadas a comparação entre os volumes específicos de metano para a cama de frango não tratada e pré-tratada com hidróxido de sódio para três condições diferentes de temperatura.

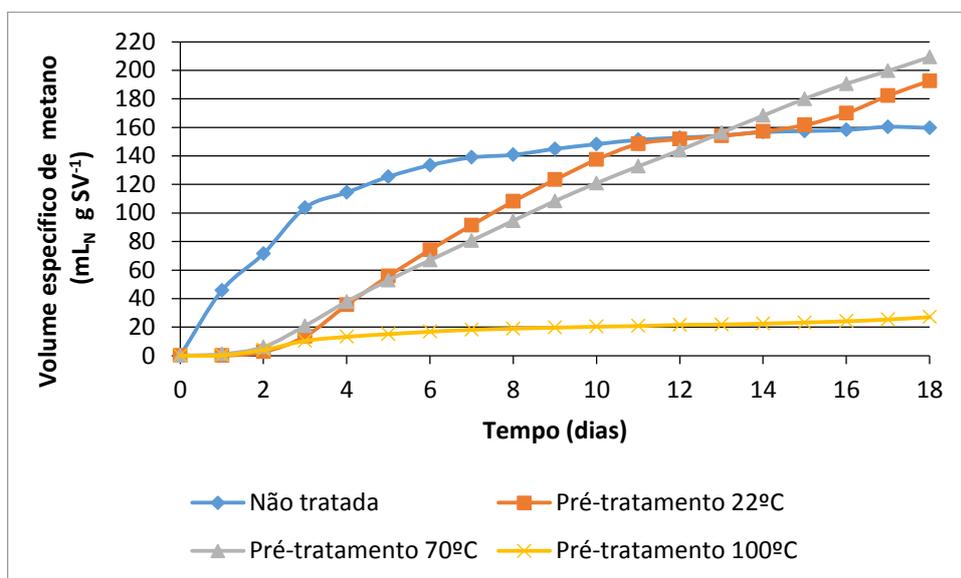


Figura 5. Comparação entre as médias do volume específico nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.

A Figura 6 apresenta a comparação das velocidades específicas para produção de metano entre a cama de frango não tratada e pré-tratada com hidróxido de sódio para três diferentes condições de temperatura.

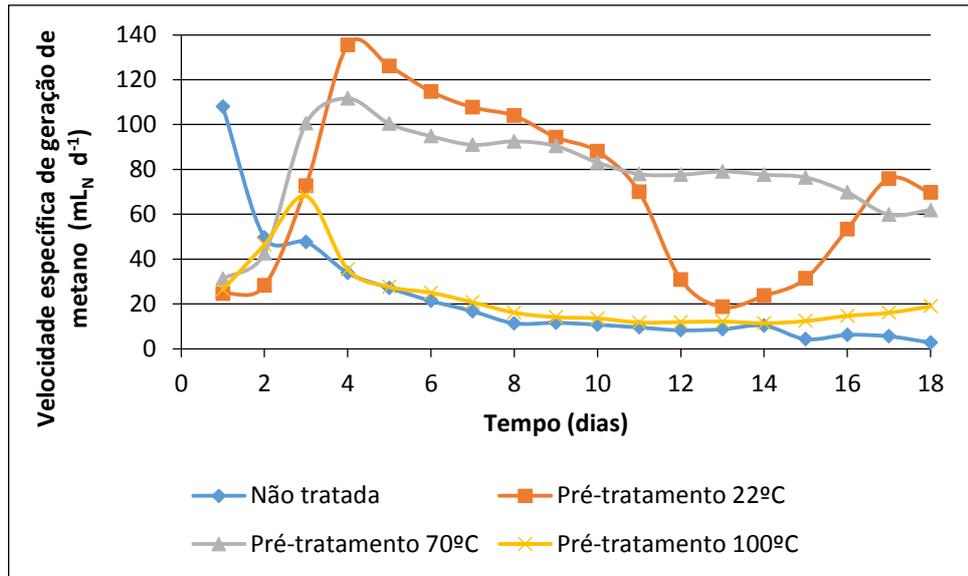


Figura 6. Comparação entre as médias da velocidade específica nas condições normais de pressão e temperatura para a cama de frango não tratada e para os três tipos de pré-tratamentos.

A utilização de hidróxido de sódio e posterior tratamento térmico para a cama de frango apresentou resultados superiores a cama de frango tratada, mas acabou reduzindo a atividade dos microrganismos nos primeiros dias do experimento, comprometendo a produção de metano no início da digestão anaeróbia. A cama de frango pré-tratada com hidróxido de sódio a 70°C se apresentou como o melhor pré-tratamento a ser realizado, contribuindo para uma maior degradação dos materiais lignocelulósicos e sua consequente utilização para produção de metano pelas bactérias metanogênicas.

6. CONCLUSÕES

A utilização de hidróxido de sódio seguido de tratamento térmico para cama de frango resultou no retardamento da produção de metano pelas bactérias metanogênicas em comparação a cama de frango não tratada, resultando numa velocidade específica menor nos primeiros dias de experimento utilizando-se pré-tratamento.

A produção acumulada de metano para os pré-tratamentos de 22°C e 70°C foram cerca de 3 vezes superiores a cama de frango não tratada. Os pré-tratamentos a 22°C e 70°C da cama de frango auxiliaram na hidrólise dos materiais lignocelulósicos e conseqüente aumento da produção de metano. O pré-tratamento a 100°C atingiu valores inferiores aos demais pré-tratamentos.

A cama de frango pré-tratada a 70°C apresentou os melhores resultados mediante os demais testes, apresentando-se como uma boa opção para o aumento da produção de metano no processo de digestão anaeróbia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMI, P. F. **Intensidades de pastejo e níveis de cama de aviário sobre a produção vegetal no sistema integração lavoura-pecuária**. 2012. 103 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

AIRES A. M. **Biodigestão anaeróbia da cama de frangos de corte com ou sem separação das frações sólida e líquida**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2009.

ALVES, L. C.; CAMMAROTA, M. C. FRANÇA, F. P. Inibição de lodo biológico anaeróbio por constituintes de efluente de laboratório de controle de poluição. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 236-242, 1995.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 st ed. Washington. 2005.

ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 05, p. 927-934, 2009.

AVILA, V. S. *et al.* Valor agrônômico da cama de frango após reutilização por vários lotes consecutivos. **Embrapa Suínos e Aves**. Comunicado Técnico 466, ISSN 0100-8862 Versão Eletrônica – 1ª edição. Concórdia, Dez. 2007.

BELLAVER, C.; PALHARES, J. C. Uma visão sustentável sobre a utilização da cama de aviário. **Avicultura Industrial**, n. 06, p. 14-18, 2003.

BRAUN, R. *et al.* Recent Developments in Bio-Energy Recovery Through Fermentation. In: INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. *Microbes at Work, From Waste to Resources*. **Springer-Verlang**, Berlin, p. 35-58, 2010.

CAMARERO, L.; DIAZ, J. M.; ROMERO, F. Final treatments for anaerobically digested piggery slurry effluents. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 11, n. 6, p.483-489, jul. 1996.

CHANG, V. S.; NAGWANI, M.; HOLTZAPPLE, M. T. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw. **Applied Biochemistry and Biotechnoly**, 1998.

CARON, C. F. *et al.* Geração de energia no campus a partir da biodigestão anaeróbia. **Ciência e Cultura**, n. 42, p. 63-73, Curitiba, 2009.

COSTA, A. G.; PINHEIRO, F. G. C.; PINHEIRO, G. C.; SANTOS, A. B dos; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO. Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção do biocombustível: revisão. **Revista DAE**, n. 194, 2014.

COSTA, J. C.; BARBOSA, S. G.; ALVES, M. M.; SOUSA, D. Z. Thermochemical pre- and biological co-treatments to improve hydrolysis and methane production from poultry litter. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 141 – 147, Maio 2012.

ELBESHISHY, E.; NAKHILA, G.; HAFEZ, H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 18-25, 2012.

EYNG, C. **Avaliação nutricional da farinha de resíduos da indústria de filetagem de tilápias na alimentação de frangos de corte**. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2009.

FERNANDES, T. V.; KLAASSE BOS, G. J.; ZEEMAN, G.; SANDERS, J. P. M.; VAN LIER, J. B. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2575-2579, 2009.

FORESTI, E. *et al.* Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. P. 29-52.

FUKAYAMA, E. H. **Características quantitativas e qualitativas da cama de frango sob diferentes reutilizações: efeitos na produção de biogás e biofertilizante**. 2008. 99f. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2008.

GALLERT, C.; WINTER, J. Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. In: JÖRDERING, H. J.; WINTER, J. **Environmental Biotechnology: concepts and applications**. Weinheim: John Willey-VCH, 2005. p. 1-48.

GARBA, B. Effect of temperature and retention period on biogas production from lignocellulosic material. **Renewable Energy**, Oxford, v. 9, n. 1-4, p. 938-941, Sep/Dec. 1996.

GIROTTO, A. F.; AVILA, V. S. de. Importância Econômica: Aspectos da produção, xportação, consumo e custos de produção e implantação de aviários. **Embrapa Suínos e Aves**. Sistema de produção de Frangos de Corte, ISSN 1678-8850, Versão Eletrônica, Jan. 2003.

GRIMES, J. L. Alternatives litter materials for growing poultry. **North Carolina Poultry Industry Newsletter**, v.1, p. 1-5, 2004.

HANSEN, T. L. *et al.* Method for determination of methane potentials of solid organic wastes. **Waste Management**, v. 24, n. 04, p. 393-400, 2004.

HARRIES, C. R.; CROSS, C. J.; SMITH, R. Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. In: **Proceedings Sardina, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium**. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, v. 1, p. 589-598, 2001.

IACOVIDOU, E.; OHANDJA, D.-G.; VOULVOULIS, N. Food waste co-digestion with sewage sludge – Realising its potential in the UK. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 267-274, 2012.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Indicadores IBGE**: Estatística da Produção Pecuária. Mar 2015. 78 p.

INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. Microbes in Anaerobic Waste Treatment. In: INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. *Microbes at Work, From Waste to Resources*. Springer-Verlag, Berlin, p. 1-34, 2010.

KASHANI, A. **Application of various pretreatment methods to enhance biogas potential of waste chicken feathers**. 2009. Msc Thesis, University of Borås – School of Engineering Borås, Sweden.

KOCH, K.; DREWES, J. E. Alternative approach to estimate the hydrolysis rate constant of particulate material from batch data. **Applied Energy**, v. 120, p. 11-15, 2014.

KONZEN, E. A.; ALVARENGA, R. C. Cultivo do milho: fertilidade do solo. **Embrapa Milho e Sorgo**. Sistema de Produção, ISSN 1679-012X1, Versão Eletrônica, 2000.

KRAUSE, L. *et al.* Taxonomic composition and gene content of a methane producing microbial community isolated from a biogas reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 136, p. 91-101, 2008.

LANA, G. R. Q. **Avicultura**. Recife: Livraria e Editora Rural Ltda. 2000.

LASTELLA, G. *et al.* Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 63-75, jan. 2002.

LEITÃO, R. C. *et al.* **Biodegradabilidade anaeróbica dos resíduos provenientes das cadeias produtivas dos biocombustíveis: bagaço de cana-de-açúcar**. Fortaleza: EMBRAPA Agroindústrias Tropical, 2013. (EMBRAPA Agroindústrias Tropical. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 80).

MACIEL, F. J. **Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos**. 2009. 333 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

MENDES, A. S. **Materiais alternativos para substrato de cama de frango de corte e sua utilização como fertilizante**. Pesquisador, UTFPR Dois Vizinhos, 2008.

MOLDES, A.B.; CRUZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; PARAJÓ, J. C. Production of a cellulosic substrate susceptible to enzymatic hydrolysis from pre hydrolyzed barley husks. **Agriculture Food Science**, Finland, v. 11, p. 51-58, 2002.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

OLIVA, L. C. H. C. **Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) protótipo: desempenho e respostas dinâmicas as sobrecargas hidráulicas**. São Carlos, 1997. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 218p.

OWEN, W. F. *et al.* Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, n. 06, p. 485-492, 1979.

PAGANINI, F. J. **Produção de frangos de corte: manejo de cama**. Campinas: FACTA, p. 256-300, 2004.

PAVLOSTATHIS, S. G.; GIRALDO-GOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, v. 24, p. 35-59, 1991.

ROSTAGNO, H. S. *et al.* **Tabelas brasileiras para suínos e aves: composição de alimentos e exigências nutricionais**. 2ª ed, Viçosa, MG: UFV/DZO, p. 186, 2005.

RUIZ, R. L. *et al.* Microbiologia do rúmem e do biodigestor. In: RUIZ, R. L. **Microbiologia zootécnica**. São Paulo: Roca, 1992. p. 124-167

SANTOS, T. M. B.; LUCAS, J. J.; SAKAMURA, N. K. Efeitos de densidade populacional e da reutilização da cama sobre o desempenho de frangos de corte e produção de cama. **Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias**, n. 100, p. 45-52, 2005.

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 61, p. 262-280, 1997.

SILVA, F. *et al.* **Diagnóstico construtivo e operacional de lagoas de estabilização**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental., Anais. Belo Horizonte, 2007.

SILVA, S. M. C. P. **Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios**. São Paulo, 1993. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SILVA, Y. L. *et al.* Redução de proteínas e fósforo em rações com fitase para frangos de corte no período de 1 a 21 dias de idade. Desempenho e teores minerais na cama. **Revista Brasileira Zootecnia**, v. 35, n. 3, p. 840-848, 2006.

SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. **Water Research**, v. 27, n. 8, p. 1361-1376, 1993.

STEINMETZ, R. L. R. *et al.* **Suggested method for mesophilic inoculum acclimation to bmp assay**. In: XI Latin American workshop and symposium on anaerobic digestion. Havana, Cuba, 2014.

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

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: review. **Internacional Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.

TESSARO, A. A. **Potencial energético da cama de aviário produzida no sudoeste do Paraná utilizada como substrato para a produção de biogás**. 2011, 78f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba, 2011.

VÁZQUEZ, D.; LAGE, M. A.; PARAJÓ, J. C.; ALONSO, J. L. Empirical assessment on the cellulase digestibility of processed Eucalyptus wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 37, p. 123-139, 1992.

Verein Deutscher Ingenieure (*Germany Association of Engineers*) VDI 4630. 2006. **Fermentation of organic materials – Characterisation of the substrate, sampling collection of material data and fermentation tests.**, 92 p.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, p. 849-860, 2010.

WOESE, C. R.; MAGRUM, L. J.; FOX, G. E. *Archaeobacteria*. **Journal of Molecular Evolution**, v. 11, p. 245-252, 1978.

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

ZAKRZEWSKI, M. *et al.* Profiling of the metabolically active community from a production-scale biogas plant by means of high-throughput metatranscriptome sequencing. **Journal of Biotechnology**, v. 158, p. 248-258, 2012.