

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Caracterização Química do Biogás e do Digestato
Bovino e o Efeito de sua Aplicação no Crescimento
Inicial do Milho e nas Perdas de N-NH₃ do Solo**

Camila Ferreira Matos

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA -
CIÊNCIA DO SOLO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS E DO DIGESTATO
BOVINO E O EFEITO DE SUA APLICAÇÃO NO CRESCIMENTO
INICIAL DO MILHO E NAS PERDAS DE N-NH₃ DO SOLO**

CAMILA FERREIRA MATOS

Sob a Orientação da Professora
Érika Flávia Machado Pinheiro

E Coorientação do Professor
Juliano Bahiense Stafanato

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia – Ciência do Solo, Área de
Concentração em Fertilidade do Solo e
Nutrição de Plantas.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) Autor(a)

M425c	<p>Matos, Camila Ferreira, 1991- Caracterização química do biogás e do digestato bovino e o efeito de sua aplicação no crescimento inicial do milho e nas perdas de N-NH₃ do solo / Camila Ferreira Matos. – Seropédica, 2020. 94 f. : il.</p> <p>Orientadora: Érika Flávia Machado Pinheiro. Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2020.</p> <p>1. Digestão anaeróbia. 2. Biodigestor. 3. Biofertilizante. 4. Dejetos agrícolas. 5. Metano. I. Pinheiro, Érika Flávia Machado, 1975-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. III. Título.</p>
-------	--

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

<p>É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.</p>
--



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
(CIÊNCIAS DO SOLO)



HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 11 / 2025 - CPGACS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.032705/2025-85

Seropédica-RJ, 25 de junho de 2025.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

CAMILA FERREIRA MATOS

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

TESE APROVADA EM 28/02/2020.

Érika Flávia Machado Pinheiro. Dra. UFRRJ
(Orientadora)

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ

Luan Sousa dos Santos. Dr. UFRRJ

David Vilas Boas de Campos. Dr. Embrapa Solos

Ednaldo da Silva Araújo. Dr. Embrapa Agrobiologia

(Assinado digitalmente em 26/06/2025 06:22)
ERIKA FLAVIA MACHADO PINHEIRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DATS (11.39.00.35)
Matrícula: 1740899

(Assinado digitalmente em 25/06/2025 14:16)
MARCOS GERVASIO PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1060711

(Assinado digitalmente em 28/06/2025 20:46)
EDNALDO DA SILVA ARAÚJO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 750.960.133-91

(Assinado digitalmente em 09/07/2025 08:51)
LUAN SOUSA DOS SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 026.985.381-20

(Assinado digitalmente em 14/05/2025 11:44)
DAVID VILAS BOAS DE CAMPOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 030.175.957-06

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **11**, ano: **2025**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **25/06/2025** e o código de verificação: **29a79d0d4f**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Geralda e Robson, minha irmã
Dayany, aos familiares, amigos e a meus
tutores.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ser justo em todos os momentos e por me acompanhar ao longo dessa caminhada.

À minha mãe Geralda, pelo amor e apoio incondicional e por todo esforço desempenhado em todos os momentos. Ao meu pai Robson, pela presença constante mesmo que distante. À minha irmã Dayany, pela ajuda, presença e atenção em todos esses anos.

Ao meu companheiro Carlos Leonardo, pelo apoio incondicional nos experimentos, nas análises, na escrita e na vida.

À orientadora Dra. Érika Pinheiro, por todo suporte nesses seis anos de pós-graduação, orientando, aconselhando e direcionando sempre para o melhor caminho. Agradeço por contribuir com meu crescimento profissional e pessoal.

Ao coorientador Dr. Juliano Bahiense, por toda contribuição e suporte ao longo do experimento.

Ao professor Dr. Marcos Gervásio, por toda ajuda, disponibilidade e solicitude no uso do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos para as análises realizadas.

Ao Dr. David Campos, que sempre se fez presente durante o desenvolvimento da pesquisa, contribuindo com as análises e ideias.

Aos professores Dr. Everaldo Zonta e Dr. Eduardo Lima, pelo suporte durante a pós-graduação, sempre dispostos a contribuir e auxiliar no que fosse necessário.

Ao professor Dr. Andrés Garcia, pelo auxílio nas análises e pela disponibilidade em contribuir com o trabalho realizado.

Ao Dr. Marco Antônio Leal, pelo interesse em contribuir com desenvolvimento da pesquisa e por sempre se dispor a auxiliar nas análises necessárias.

Ao professor Dr. Humberto Marotta pela disponibilidade e atenção nos trabalhos realizados. Ao Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais da Universidade Federal Fluminense e aos técnicos Felipe Gomes e Milena Santos, pela contribuição nas análises.

Aos meus amigos do Laboratório de Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo, Melania Merlo, Sayonara Costa, Carina Soares, Iara Lopes, Adriana Sousa, Camilla Santos, Rakiely Martins, Franciele Rocha, Pedro Silvério, Raquel Silva e Tatiane Pimentel. Agradeço por fazerem com que essa jornada acadêmica fosse mais leve e divertida.

Aos estagiários Suelen Marques, Christine Sanches e Lucas Marinho, por sempre se mostrarem disponíveis, competentes e comprometidos com a nossa pesquisa. Vocês foram meus braços direito e esquerdo!

À amiga que a Rural me deu, Shirlei Almeida, sempre solícita a ajudar no que fosse necessário. Agradeço ao Universo pela sua presença em minha vida, pelos conselhos e pela amizade.

À amiga Camila Almeida, pela companhia e amizade ao longo de todos esses anos, e por me receber tão bem em sua casa e em sua vida.

Às amigas Janaína Gomes, Roberta Alencar e Elizabeth Ramos, que me acolheram tão bem em Seropédica e que por todos esses anos me agraciaram com sua companhia.

Ao amigo Luís Alberto, pessoa ímpar que me acompanhou nessa jornada, sempre com alegria e disposição para ajudar em todos os momentos.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade em participar e contribuir com o estudo realizado.

Ao Laboratório de Plantas, em especial ao Júlio César, Rosimar Goulart e Talita Matos, pelo apoio e auxílio nas análises realizadas.

Ao Laboratório de Química do Solo, em especial à Camila Souza, pela contribuição e auxílio nas análises.

À Fazendinha do Km 47, em especial ao Ataíde, Estevão e Ezequias, sempre solícitos e dispostos a ajudar.

Ao Setor de Suinocultura da UFRRJ, em especial ao Bruno e Sr. Paulinho, que não mediram esforços em contribuir com o experimento.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial ao Marquinhos, Michele, Thiago, Eduardo e Leandro, que sempre se mostram disponíveis no que eu precisasse.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Comitê Guandu e à Associação Pró-gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul – AGEVAP pelo financiamento da pesquisa.

Por fim, à UFRRJ, que foi minha segunda casa ao longo desses seis anos e que me fez crescer como pessoa e como profissional.

Meus sinceros agradecimentos!

BIOGRAFIA

Camila Ferreira Matos nasceu na cidade de Montes Claros - MG, no dia 8 de fevereiro de 1991. Em 2008 concluiu o ensino médio no Colégio Berlaar Imaculada Conceição. Em 2009 ingressou no curso de graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Minas Gerais, concluindo-o em 2013. Em março de 2014 ingressou no mestrado no curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) tendo concluído em fevereiro de 2016. Em março de 2016 ingressou no doutorado em Agronomia - Ciência do Solo, também na UFRRJ.

RESUMO GERAL

MATOS, Camila Ferreira. **Caracterização química do biogás e do digestato bovino e o efeito de sua aplicação no crescimento inicial do milho e nas perdas de N-NH₃ do solo.** 94 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

A produção de leite no Brasil destaca-se como uma das principais atividades agropecuárias. Porém, a intensificação desse sistema de produção resulta em grandes concentrações de resíduos sólidos e líquidos, que muitas vezes são aplicados na lavoura sem tratamento prévio, podendo causar a degradação dos solos (salinização, contaminação por metais pesados e organismos patogênicos), poluição do ar (emissão de gases que causam efeito estufa) e dos aquíferos (eutrofização dos rios). Para evitar esses problemas, recomenda-se que seja feita a estabilização dos resíduos, que normalmente são despejados *in natura*, antes da aplicação desses nos solos. Uma forma de manejo desse material é a degradação anaeróbia da matéria orgânica que se destaca dos demais tratamentos por gerar, como produto final, o biogás e digestato. O primeiro capítulo do presente trabalho teve como objetivo avaliar as características químicas, físicas e físico-químicas do digestato bovino, em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH), de modo a indicar qual o tempo de digestão anaeróbia em que ocorreu a estabilização do material digestato. Foram construídos protótipos de biodigestores de bancada de abastecimento em batelada. Os tratamentos consistiam de diferentes TRH: T0 – dejetos de bovino *in natura*, sem passar pelo processo de digestão anaeróbia; T15; T30; T45; T60; T75; T90 e T240 - dejetos de bovino após 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 240 dias de digestão anaeróbia, respectivamente. Verificou-se que aos 240 dias de digestão anaeróbia ocorreu a estabilização dos dejetos bovinos. Em seguida, foi avaliado o efeito do digestato (TRH 90) no crescimento inicial do milho e o potencial de utilização do mesmo como biofertilizante, em comparação ao adubo mineral (ureia). Também foram monitoradas as perdas de N-NH₃ do digestato bovino e do adubo nitrogenado. Foram avaliados três tratamentos e três repetições, totalizando 27 unidades experimentais, a saber: controle, adubação mineral nitrogenada (20, 40, 80 e 120 kg de N ha⁻¹, ureia) e adubação orgânica (20, 40, 80 e 120 kg de N ha⁻¹, digestato). Como principal resultado observou-se que a aplicação do digestato apresentou menores perdas de N-NH₃ quando comparado à adubação mineral, além de favorecer o crescimento inicial do milho medido pelos parâmetros altura da planta, altura do colmo, diâmetro do caule e massa seca. Finalizando, o segundo capítulo avaliou a quantidade e a qualidade do biogás resultante do processo de digestão anaeróbia dos dejetos bovinos, dos dejetos suínos e da mistura suíno-bovino (codigestão). Para a realização do experimento utilizou-se protótipos de biodigestores abastecidos, uma única vez, com os dejetos supracitados. Para o cálculo do potencial de produção de biogás foram utilizados os dados de produção semanal em relação as quantidades de substrato, de sólidos totais e de sólidos voláteis. A análise da composição química do biogás foi realizada por meio de cromatografia gasosa sendo identificadas as frações de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Como principais resultados pode-se observar a maior eficiência na produção de biogás para o tratamento codigestão, além de melhores resultados com relação à caracterização química do digestato desse tratamento com vistas à utilização como fertilizante orgânico.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Biodigestor. Biofertilizante. Dejetos agrícolas. Metano.

GENERAL ABSTRACT

MATOS, Camila Ferreira. **Chemical characterization of biogas and bovine digestate and the effect of their application on the initial growth of corn and on N-NH₃ losses in soil.** 94p. Thesis (Doctor in Agronomy - Soil Science). Institute of Agronomy, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Milk production stands out as one of the main agricultural activities in Brazil. However, as a result of the intensification of production system a large amount of solid and liquid residues, which are often reutilized as soil fertilizer without been previous treated, and can cause soil degradation (salinization, contamination by heavy metals and pathogens), air contamination (emission of greenhouse gases) and aquifers degradation (rivers eutrophication). So, it is recommended to stabilize the organic residues before applying them to soil. One way is an anaerobic degradation of organic matter to achieve, as a final product, biogas and digestate. The first chapter of the present work aimed to evaluate the physical, chemical and physical-chemical characteristics, of the bovine digestate, in different hydraulic retention time (HRT), in order to indicate the right time of digestate stabilization. Batch reactors prototypes were built. The treatments consisted of different HRT: T0 - fresh bovine manure, without going through the anaerobic digestion process; T15; T30; T45; T60; T75; T90 and T240 - bovine digestate after 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 240 days of anaerobic digestion, respectively. It was observed that after 240 days of anaerobic digestion, bovine digestate was stabilized. Then, the effect of the digestate (TRH 90) on the initial growth of corn and the potential for using it as a biofertilizer, compared to mineral fertilizer (urea) were compared, I was also monitored losses of N-NH₃ from bovine digestate and nitrogen fertilizer. There were three treatments and four repetitions, totaling 27 experimental units: control, nitrogen mineral fertilization (20, 40, 80 and 120 kg of N ha⁻¹, urea) and organic fertilization (20, 40, 80 and 120 kg of N ha⁻¹, bovine digestate). As a main result, it was observed that the application of the digestate had lower losses of N-NH₃ when compared to mineral fertilization. In addition, bovine digestate promoted a higher plant and stem height, stem diameter and dry mass compared to the mineral fertilization. Finally, the second chapter evaluated the quantity and quality of biogas resulting from the anaerobic digestion process of bovine manure, pig manure and the swine-bovine mixture (co-digestion). To carry out the experiment, prototypes of biodigesters were supplied, only once, with the animals waste. For the calculation of the biogas production potential, weekly production data were used in relation to the amounts of substrate, total solids and volatile solids. An analysis of the chemical composition of biogas was performed by means of gas chromatography, identified as fractions of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂). As a main result, a greater efficiency in the production of biogas was observed in co-digestion treatment. Besides, better results were observed regarding the chemical characterization of the co-digestion digestate when considering its use as an organic fertilizer.

Key words: Anaerobic digestion. Biodigester. Biofertilizer. Agricultural wastes. Methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das etapas da digestão anaeróbia (Adaptado de CHERNICHARO, 1997).	5
Figura 2. Protótipos de biodigestores de bancada abastecidos com dejetos bovinos em diferentes TRH.	21
Figura 3. Casa de vegetação onde foram realizados os experimentos.	25
Figura 4. Evolução no crescimento das plantas de milho adubadas com digestato e ureia.	26
Figura 5. Croqui da câmara utilizada para amostragem da volatilização de amônia (Adaptado de ARAÚJO et al., 2009).	26
Figura 6. Detalhe da câmara de volatilização utilizada em uma unidade experimental.	27
Figura 7. Desenvolvimento da cultura do milho 30 dias após o plantio.	27
Figura 8. Emissão de NH_3 de dejetos bovinos afluente e efluente, decompostos anaerobicamente, em diferentes TRH. Barras indicam o erro correspondente a cada TRH com relação às médias.	34
Figura 9. Emissão de CO_2 de dejetos bovinos do material afluente e do material efluente decomposto anaerobicamente, em diferentes TRH. Barras indicam o erro correspondente a cada TRH com relação às médias.	35
Figura 10. Espectros ^{13}C RMN-CP/MAS dos materiais obtidos mediante compostagem a diferentes tempos.	36
Figura 11. PCA bi-plot realizada a partir das quantidades relativas obtidas pela integração por região dos espectros puros ^{13}C RMN-CP/MAS dos materiais obtidos mediante digestão anaeróbia em diferentes tempos de retenção hidráulica: T1: TRH 0 dias; T2: TRH 15 dias; T3: TRH 30 dias; T4: TRH 45 dias; T5: TRH 60 dias; T6: TRH 75 dias; T7: TRH 90 dias; T8: TRH 240 dias.	37
Figura 12. Perdas por volatilização de amônia a partir da aplicação de ureia em doses distintas nos diferentes dias de coleta.	39
Figura 13. Perdas por volatilização de amônia a partir da aplicação de digestato bovino em doses distintas nos diferentes dias de coleta.	40
Figura 14. Variações de temperatura e umidade durante os dias de coleta dos resultados das perdas por volatilização de amônia, a partir da aplicação de ureia e digestato bovino em doses distintas.	40
Figura 15. Perdas por volatilização de N-NH_3 (Kg de N ha^{-1}) para as quatro doses (kg de N ha^{-1}) dos tratamentos ureia e digestato bovino.	42
Figura 16. Avaliação do crescimento inicial do milho (massa seca) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.	44
Figura 17. Avaliação do crescimento inicial do milho (altura do colmo) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.	44
Figura 18. Avaliação do crescimento inicial do milho (diâmetro do caule) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.	45

Figura 19. Avaliação do crescimento inicial do milho (altura da planta) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.	45
Figura 20. Tratamento de adubação mineral (esquerda) e digestato (direita) para a dose de 40 kg ha ⁻¹ , onde houve maior incremento da altura da planta para ambas as doses.	46
Figura 21. Detalhe dos protótipos de biodigestores.	53
Figura 22. Protótipos de biodigestores abastecidos com dejetos suínos, bovinos e a mistura de suínos com bovinos.	54
Figura 23. Filtro de biogás para a remoção de H ₂ S no gás coletado.	55
Figura 24. Coleta do biogás.	56
Figura 25. Gráficos de produção semanal (m ³) de biogás dos diferentes tratamentos.	61
Figura 26. Produção acumulada de biogás, em litros, para os tratamentos bovino, suíno e codigestão suíno + bovino. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste t (P=0,05).	63
Figura 27. Fluxo de CH ₄ (%) oriundos de dejetos de bovinos, suínos e da codigestão de dejetos suínos + bovinos durante experimento de digestão anaeróbia.	66
Figura 28. Fluxo de CO ₂ (%) oriundos de dejetos de bovinos, suínos e da codigestão de dejetos (bovinos + suínos) durante experimento de digestão anaeróbia.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média da mistura gasosa do biogás.	8
Tabela 2. Produção de biogás e percentual de gás metano produzido por tipo de biomassa.	9
Tabela 3. Produção de biogás em diferentes substratos.	9
Tabela 4. Caracterização físico-química de digestatos produzidos a partir de diferentes matérias primas.	10
Tabela 5. Parâmetros microbiológicos relacionados a diferentes digestatos.	11
Tabela 6. Caracterização química do solo utilizado como substrato para o ensaio experimental.	25
Tabela 7. Valores médios de pH, umidade (U), redução de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e relação SV/ST no afluente e nos digestatos de dejetos de bovinos, em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).	29
Tabela 8. Teores de carbono (C) e nitrogênio (N) e relação C/N nos dejetos bovinos in natura e nos digestatos em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).	30
Tabela 9. Concentração de macro e micronutrientes nos digestatos de dejetos de bovinos em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).	31
Tabela 10. Valores médios dos teores totais de metais (mg kg^{-1}) nos digestatos de dejetos de bovinos em diferentes TRH.	32
Tabela 11. Quantidade relativa de tipos de carbonos obtidas mediante integração das áreas em função do total dos espectros.	38
Tabela 12. Potencial acumulado de produção de biogás (por kg de substrato, de ST e de SV adicionado) nos digestatos oriundos dos tratamentos codigestão, bovino e suíno.	64
Tabela 13. Valores médios de pH, umidade (U), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e suas respectivas reduções e relação SV/ST no material afluente (A) e no digestato (E) oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.	69
Tabela 14. Teores de carbono (C) e nitrogênio (N) e relação C/N no material afluente e digestato oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.	70
Tabela 15. Concentração de macro e micronutrientes totais nos digestatos oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.	71
Tabela 16. Valores médios de metais nos digestatos codigestão, bovino e suíno.	71

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Processo de Digestão Anaeróbia.....	4
2.1.1. Codigestão Anaeróbia	7
2.2. Biogás	8
2.3. Digestato	10
2.4. Potencialidade do Digestato como Adubo Orgânico	12
2.5. Estabilização e Maturação do Digestato	13
2.6. Parâmetros que Indicam a Maturidade e Estabilidade do Digestato.....	14
2.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C	15
2.8. Volatilização de N-NH ₃ na Digestão Anaeróbia	15
3. CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE DIGESTATO BOVINO COMO BIOFERTILIZANTE NA PRODUÇÃO DO MILHO ..17	
3.1. RESUMO.....	18
3.2. ABSTRACT.....	19
3.3. INTRODUÇÃO	20
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.4.1. Condições experimentais (experimento TRH).....	21
3.4.2. Coleta e preparo das amostras de dejetos.....	22
3.4.3. Emissão de CO ₂ e NH ₃ dos digestatos	22
3.4.4. Caracterização espectroscópica do digestato por ressonância magnética nuclear (RMN).....	23
3.4.5. Análise de dados	24
3.4.6. Condições experimentais (experimento casa de vegetação)	24
3.4.7. Condução do experimento.....	25
3.4.8. Ensaio de volatilização de N-NH ₃	26
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.5.1. Características físico-químicas do material afluente e efluente.....	29
3.5.2. Nitrogênio total, carbono total e relação C/N	30
3.5.3. Macronutrientes, micronutrientes e metais pesados.....	31
3.5.4. Emissões de CO ₂ e NH ₃	34
3.5.5. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	36
3.5.6. Perdas por volatilização de N-NH ₃ a partir da aplicação do digestato	39
3.5.7. Crescimento inicial do milho	44
3.6. CONCLUSÕES	48
4. CAPÍTULO II AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOGÁS RESULTANTE DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS SUÍNOS, BOVINOS E DA CODIGESTÃO SUÍNO-BOVINO	49
4.1. RESUMO.....	50

4.2. ABSTRACT.....	51
4.3. INTRODUÇÃO	52
4.4. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.4.1. Construção dos protótipos de biodigestores.....	53
4.4.2. Coleta do biogás	55
4.4.3. Tratamento experimental	56
4.4.4. Preparo dos substratos para o abastecimento dos biodigestores	57
4.4.5. Caracterização do digestato produzido	58
4.4.6. Análises de produção do biogás	58
4.4.7. Análises estatísticas.....	60
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.5.1. Produção de biogás	61
4.5.2. Caracterização do biogás.....	65
4.5.3. Caracterização do digestato.....	69
4.6. CONCLUSÕES	73
5. CONCLUSÕES GERAIS.....	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO GERAL

A demanda mundial por proteína animal estimula o desenvolvimento e o emprego de tecnologia de ponta para o melhoramento genético e obtenção de alta produtividade. Dentre os setores de produção animal no Brasil, destaca-se o bovino para produção de carne e leite, e o suíno para produção de carne.

O aumento do montante brasileiro relacionado à pecuária de corte foi expressivo no ano de 2018, representando um crescimento de 8,3% em relação ao ano de 2017. No mesmo ano, o Brasil ocupou o primeiro lugar no número de bovinos no ranking mundial, perfazendo o total de 214,7 milhões de cabeças (ABIEC, 2019). Com relação a pecuária leiteira, em 2017 o Brasil produziu cerca de 33,5 milhões de litros de leite, ocupando assim a terceira posição no ranking mundial (EMBRAPA, 2019).

Tratando-se da produção de carne suína, pode-se destacar um crescimento significativo na linha temporal com início em 2006, apresentando um total de 3,75 milhões de toneladas de carne suína produzidas no ano de 2017. Mundialmente, o Brasil ocupa a quarta posição no mercado de carne suína, ficando atrás apenas da China, União Europeia e Estados Unidos (ABPA, 2018).

As características e tendências dos sistemas produtivos supracitados, que tem como objetivo aumentar a produção, apontam para um modelo de confinamento. Esse tipo de modelo adotado resulta em problemas ambientais, uma vez que há alta produção de resíduos sólidos e líquidos (efluentes) que, em sua maioria, tem como destino final a disposição nos solos. Em adição a este fato, tem-se a lixiviação e/ou percolação desses efluentes para os corpos d'água superficiais e subterrâneos, causando a poluição desses ambientes (KUNZ; ENCARNAÇÃO, 2007). Além de serem aplicados indiscriminadamente nos solos ou nos corpos d'água, os dejetos animais também são frequentemente amontoados e mantidos ao ar livre, contribuindo para a poluição do ar através da emissão de gases de efeito estufa, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) óxido nitroso (N_2O) e outros gases como amônia (NH_3).

Tendo em vista o potencial poluidor dos dejetos gerados nas atividades agropecuárias, é reforçado constantemente o uso de tecnologias que sejam capazes de diminuir os danos causados, principalmente àqueles advindos do sistema em confinamento. A digestão anaeróbia apresenta-se como um processo capaz de contribuir para a sustentabilidade de um sistema de produção, uma vez que nesse processo biológico, que ocorre na ausência de oxigênio, substratos como dejetos animais são convertidos, através da ação microbiana, em dois importantes produtos, o biogás e digestato.

No ano de 2009 ocorreu na Dinamarca a 15ª Conferência das Partes da Convenção do Clima das Nações Unidas (COP-15), com objetivo de avançar na elaboração de um novo acordo de proteção ao clima global, principalmente tratando da redução das emissões de gases de efeito estufa, em especial o gás carbônico (CO_2) (ARAÚJO et al., 2012). O governo brasileiro assumiu na conferência o compromisso de reduzir entre 36,1 e 38,9% as emissões de gases do efeito estufa (GEE) projetadas para 2020. O Plano ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono) é formado por seis linhas de ação tecnológica, sendo que o tratamento de dejetos animais compõe uma delas, evidenciando assim a importância de estratégias que auxiliem nas emissões de GEE.

De acordo com diagnóstico realizado pela Cibiogás (CIBiogás, 2019), do ano de 2010 até 2019 foram tratados cerca de 38,3 milhões de m^3 de dejetos da pecuária. Esse número superou a meta do governo brasileiro de tratar 4,4 milhões de m^3 de dejetos nesse mesmo período. Sendo assim, a meta de mitigação de emissões de 6,9 milhões de tCO_2eq foi cumprida, considerando que a estimativa desse diagnóstico indica que foram mitigadas 391,2 milhões de

tCO₂eq entre os anos supracitados. Ações que contribuíram para tal número estão relacionadas ao tratamento de dejetos de animais (bovinos e suínos), onde a digestão anaeróbia se destaca entre a técnica utilizada para tratar mais de 90% do volume de dejetos (CIBIOGÁS, 2019).

Sendo assim, a digestão anaeróbia é uma tecnologia capaz de converter diferentes fontes de biomassa em biogás e digestato. O biogás, constituído, principalmente por metano e gás carbônico, mas podendo conter ácido sulfídrico e outros gases em menor concentração, é amplamente considerado uma fonte de energia renovável e uma tecnologia importante para alcançar a redução da poluição ambiental (LATEEF et al., 2018). Além da produção de biogás, tem-se como produto final do processo de degradação anaeróbia um material orgânico denominado digestato (termo muito utilizado na literatura internacional). No país, culturalmente todo resíduo orgânico gerado no processo de digestão anaeróbia é chamado de biofertilizante. Este material tem potencial de ser utilizado como fertilizante orgânico ou substrato para a produção de mudas, dependendo das suas características químicas, físicas e biológicas.

O biofertilizante é um adubo orgânico, na qual se utiliza uma mistura de material orgânico e água em meio aeróbico ou anaeróbio (SOUSA et al., 2013; SILVA et al., 2016) e, que permite reciclar nutrientes e manter a produtividade do solo em níveis adequados pela presença de macro e micronutrientes disponíveis (SANTONI; NOGUEIRA, 2012). De acordo com a legislação, o Decreto Nº.4.954 de 2004 define biofertilizante como:

VI. Biofertilizante: produto que contém princípio ativo ou agente orgânico, isento de substâncias agrotóxicas, capaz de atuar, direta ou indiretamente, sobre o todo ou parte das plantas cultivadas, elevando a sua produtividade, sem ter em conta o seu valor hormonal ou estimulante (BRASIL, 2004, Capítulo 1, Art. 2º 4º Inciso).

Como observado, o conceito de biofertilizante se mostra abrangente no que tange suas características, sendo mais específico num ponto: a sua atuação na produção vegetal. A adubação com o biofertilizante deve ocorrer com critérios técnicos adequados (doses de aplicação, quanto e quando adubar, dentre outros). No entanto, a legislação brasileira ainda não regulamentou as práticas relacionadas ao tratamento adequado dos resíduos orgânicos visando controlar os diferentes parâmetros essenciais para se produzir um material que seja estabilizado e maturado (grau no qual o produto final está livre de substâncias fitotóxicas) evitando a contaminação ambiental.

A eficiência do uso do digestato quando comparado não somente ao esterco *in natura*, mas também aos fertilizantes minerais, se dá pelo fato de já se encontrar em avançado grau de decomposição, facilitando a solubilização de alguns nutrientes para as plantas (ARRUDA et al., 2002). Porém, o mais importante é a estabilização do material orgânico através do processo de biodigestão, proporcionando a adição de matéria orgânica no solo na forma de húmus, importante para as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Para que a qualidade do digestato produzido possa ser estudada, deve-se analisá-lo em termos de estabilização e maturação, tornando-se necessário a sua caracterização química. Sendo assim, recomendar o tempo de permanência do dejetos bovino no biodigestor para que a estabilização da matéria orgânica ocorra é essencial do ponto de vista econômico e agrônomo.

O Capítulo I intitulado “Caracterização química de digestato bovino em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH)” tem o objetivo de indicar o TRH adequado para que ocorra a estabilização dos dejetos de bovino submetidos a degradação anaeróbia em biodigestores. Esse estudo permite analisar as mudanças ocorridas na composição química e estrutural da matéria orgânica sob diferentes TRH (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 240 dias).

Tendo em vista a existência de trabalhos que abordem a aplicação de digestato na cultura do milho em diferentes solos e em diferentes regiões, evidencia-se a importância dos Boletins

de Recomendação de Adubação e Calagem, que se baseiam em vários estudos científicos em condições de solos distintas, delegando a faixa de suficiência considerada adequada às diferentes culturas. Sendo assim, torna-se importante observar não só o volume de digestato aplicado, mas sim as suas características químicas, físicas e biológicas, bem como o manejo do solo, necessidade nutricional da cultura e produtividade esperada (CORRÊA et al., 2011).

No que tange o estado do Rio de Janeiro, o Manual de Adubação e Calagem não estabelece doses para aplicação de digestato no solo. Porém, enfatiza que para alcançar este objetivo é necessário ter o conhecimento referente à análise do solo, quantidade de nutrientes absorvidos e exportado pela cultura, a composição química do digestato, conhecimento do tipo de solo e o histórico das adubações já realizadas na área (MIRANDA et al., 1999).

Uma vez que a dose adequada de digestato bovino a ser utilizada como adubo para a cultura do milho ainda não está definida pelo ‘Manual de Calagem e Adubação do Estado do RJ’ e que o uso em excesso do digestato pode gerar impactos ambientais, o Capítulo I também tem como objetivo avaliar o efeito da aplicação de digestato bovino, em comparação ao adubo mineral nitrogenado (ureia), como adubo orgânico no crescimento inicial da cultura do milho (*Zea mays L*) em solo de baixa fertilidade do município de Seropédica (RJ).

Em adição, é fomentado na literatura que, quando fertilizantes de ureia são aplicados na superfície sem incorporação, as perdas de N na forma de NH_3 podem exceder 40% (Hargrove et al., 1977; Fowler e Brydon, 1989) porém, pouco se discute a respeito da volatilização de NH_3 quando digestatos advindos de biodigestores são aplicados no solo. De acordo com Moitzi et al. (2007), durante o armazenamento e aplicação de digestato produzido a partir da digestão anaeróbia, são emitidos os gases como amônia (NH_3), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O). As emissões de amônia podem contribuir para a acidificação dos solos e a eutrofização dos ecossistemas. Sendo assim, no Capítulo I também será quantificado a perda de N por volatilização de amônia do digestato em comparação ao adubo mineral.

A propriedade agrícola muitas vezes é caracterizada pela presença de distintas atividades de criação animal, tornando-se necessário um destino aos diferentes resíduos produzidos. Segundo Orrico et al. (2016), os dejetos de bovinos leiteiros, quando associados a outros resíduos com acelerada taxa de degradação, podem aumentar o seu potencial de produção de biogás. Neste contexto, analisar o potencial de produção de biogás de dejetos bovinos, suínos e sua codigestão (mistura suíno-bovino) torna-se importante, uma vez que a composição do substrato pode interferir diretamente na quantidade e na qualidade do biogás e do digestato produzido.

Finalizando, o segundo capítulo é intitulado “Avaliação da produção e caracterização de biogás resultante do processo de digestão anaeróbia de dejetos suínos, bovinos e da codigestão suíno-bovino” e tem como objetivo avaliar o efeito da codigestão de dejetos bovinos e suínos, analisando a produção e caracterização do biogás advindo das diferentes fontes, bem como o digestato produzido após o processo de digestão anaeróbia.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Processo de Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de oxigênio, mediado a partir de microrganismos metanogênicos que produzem biogás, mistura rica em CH_4 (ARYAL et al., 2018), e digestato, material passível de utilização como biofertilizante. Durante o manejo do digestato, este pode ser separado em frações sólidas e líquidas usando uma unidade de separação sólido-líquido no local (DROSG et al., 2015). Após a separação sólido/líquido, a matéria seca (e a matéria orgânica) se encontrará em maior parte na fração sólida e os nutrientes solúveis na fração líquida (TAMBONE et al., 2019).

A grande quantidade de esterco de animais produzido pelo setor de criação de animais representa um risco constante de poluição com um potencial impacto negativo ao meio ambiente, quando não gerenciado corretamente. Com objetivo de minimizar a emissão de GEE, a lixiviação de nutrientes e matéria orgânica para o ambiente natural, é necessário fechar os ciclos da produção para a utilização por medidas ideais de reciclagem (HOLM-NIELSEN et al., 2009). Um exemplo de processo que colabora para a reciclagem de resíduos e diminuição dos efeitos negativos de sua disposição incorreta é o processo de digestão anaeróbia, a partir da biodegradação da matéria orgânica.

O processo de biodegradação da matéria orgânica inclui, principalmente, quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (ZHANG et al. 2014). De acordo com Chernicharo (2007), as bactérias fermentativas atuam na fase da hidrólise e acidogênese. As archeas acetogênicas atuam na fase de acetogênese e as archeas metanogênicas atuam na fase de metanogênese.

Na primeira etapa, denominada hidrólise, ocorre a solubilização da matéria particulada e a decomposição biológica de polímeros orgânicos em monômeros ou dímeros (GAVALA et al. 2003). A acidogênese consiste na metabolização dos produtos solúveis da hidrólise, convertendo-os assim em compostos mais simples, como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (CHERNICHARO, 2007). A acetogênese é a etapa intermediária de produção de substratos para os microrganismos metanogênicos. As bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase anterior, produzindo assim ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. Na etapa final, as archeas metanogênicas degradam os compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono. Os microrganismos metanogênicos se dividem em dois grupos principais; um grupo forma metano a partir do ácido acético, e outro que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). Essas etapas (Figura 1) são executadas simultaneamente, uma vez que os microrganismos envolvidos que possuem diferentes capacidades fisiológicas, dependem dos produtos de degradação um do outro e exigem uma proximidade espacial (THEUERL et al., 2019).

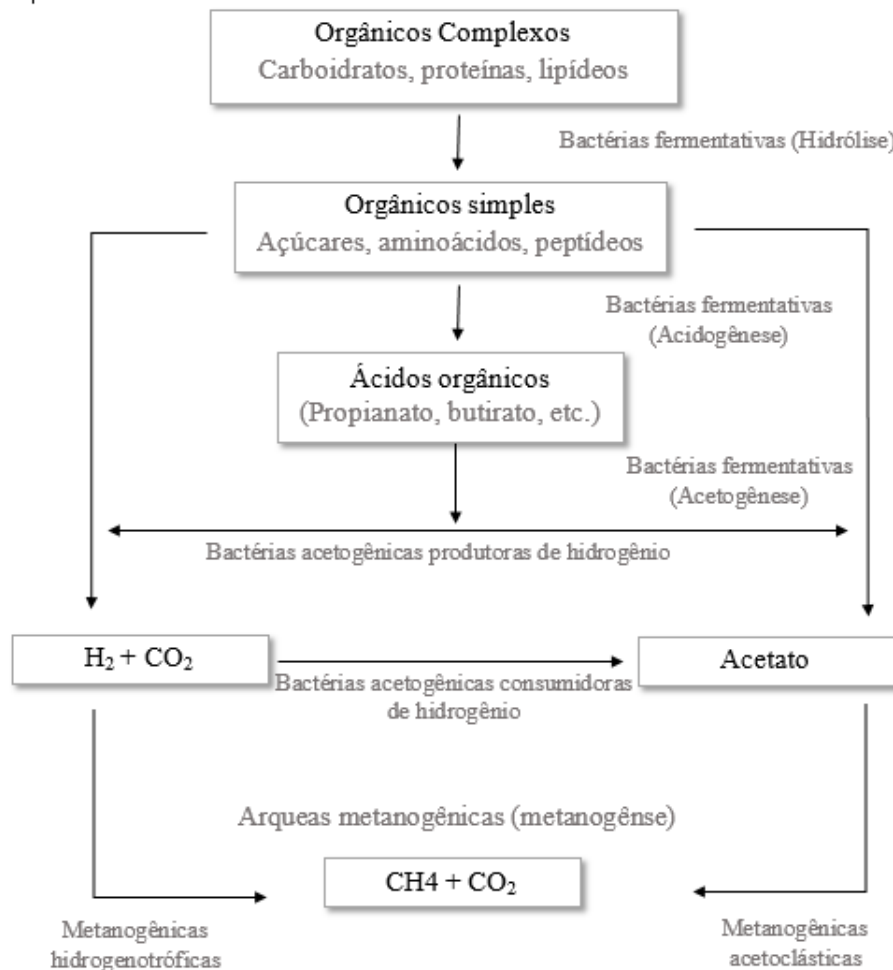


Figura 1. Representação esquemática das etapas da digestão anaeróbia (Adaptado de CHERNICHARO, 1997).

A composição química e as características físicas da matéria-prima afetam a biodisponibilidade à comunidade microbiana daqueles compostos que são degradáveis. Sendo assim, a quantidade disponível de macro e micronutrientes no digestato produzido são dependentes do tipo, quantidade e do pré-tratamento das matérias primas utilizadas no processo de digestão anaeróbia (THEUERL et al., 2019).

Diferentes matérias-primas biodegradáveis podem ser utilizadas como substratos no processo de digestão, tais como, o esterco animal, os resíduos agrícolas, águas residuária, os efluentes industriais, os resíduos alimentares, o lodo de esgoto, dentre outros (SAWATDEENARUNAT et al., 2015).

Como material base para produção de digestato utiliza-se o esterco animal, uma vez que se encontra prontamente disponível para uso nas propriedades rurais, é rico em macro e micronutrientes na sua composição (PROBST, 2009) e possuem inóculos que podem auxiliar o processo de digestão. Em contrapartida, uma variedade de outros resíduos também pode ser utilizada como base para a produção de digestato. Como exemplos pode-se citar a manipueira, a vinhaça, o soro de leite, restos de alimentos, lodo de esgoto, restos culturais, além das combinações (codigestão) entre as variadas opções de matérias primas. Dessa forma, produz-se biofertilizantes com diferentes características químicas.

Alguns materiais têm mais potencial que outros para produção de biogás ou de um digestato com poder fertilizante, uma vez que alguns fatores são levados em consideração no processo de digestão anaeróbia. Substâncias tóxicas e lignina podem ser fator limitante no

processo de digestão anaeróbia, uma vez que não são metabolizadas. A matéria-prima que alimentará o biodigestor deve atender às necessidades nutricionais dos microrganismos atuantes no processo, apresentando assim energia e componentes necessários para que eles se desenvolvam (KARLSSON et al., 2014). Matos (2016) corrobora com tal afirmação ao realizar estudo utilizando dejetos bovinos de diferentes sistemas de produção para produção de biogás e digestato. Conclui-se nesse estudo que os dejetos do sistema orgânico de produção foram mais eficientes em produzir um digestato rico em macro e micronutrientes, com menos teores de metais pesados, já os dejetos do sistema convencional foram mais eficientes na produção de biogás.

Na digestão anaeróbia, em determinadas situações, a matéria-prima não é utilizada de forma individual como substrato no processo. Tem-se situações onde uma quantidade principal de matéria-prima (por exemplo, esterco animal) é misturada e digerida juntamente com quantidades menores de um único substrato ou uma variedade de substratos adicionais. Esse processo de digestão simultânea de uma mistura homogênea de dois ou mais substratos é denominado codigestão anaeróbia (BRAUN; WELLINGER, 2002).

Além do substrato ou matéria-prima utilizada, outro fator muito importante que afeta o processo de digestão anaeróbia é a temperatura, que pode influenciar na velocidade de crescimento e metabolismo dos microrganismos. Esses microrganismos são classificados de acordo com a temperatura em três grupos: termofílicos, mesofílicos e psicofílicos, com temperaturas ótimas de crescimento de 60, 37 e 15°C, respectivamente (KUNZ et al., 2019).

A quantidade de carbono e nitrogênio presente na matéria-prima ou a relação C/N é um parâmetro muito importante para a digestão anaeróbia, entretanto, é difícil dizer exatamente qual a proporção ideal de carbono/nitrogênio deve haver na matéria-prima, pois essa relação também pode ser variável com as condições do processo (ADEKUNLE et al., 2015). De acordo com Rabii et al. (2019) e Kangle et al. (2012), uma alta relação C/N leva à deficiência do processo, pois indica rápido consumo de nitrogênio pelos metanogênicos e leva à menor produção de gás. Já uma relação C/N mais baixa resulta no acúmulo de amônia e excede os valores de pH tóxicos para os metanogênicos. Segundo Hagos et al. (2017), relação C/N adequada para os processos metabólicos efetivos de grupos microbianos está entre 20 a 30, o que é suficiente manter a estabilidade do sistema e atender às necessidades para o crescimento celular.

O pH é outro fator estritamente importante e que pode comprometer o funcionamento do processo e a produção de biogás. Uma vez que é necessária uma relação simbiótica entre os microrganismos acetogênicos produtores de hidrogênio e os metanogênicos consumidores de hidrogênio, um pH neutro torna-se favorável à produção de biogás, visto que a maioria dos metanogênicos crescem na faixa de pH de 6,7 a 7,5 (ADEKUNLE et al., 2015). Já para Mao et al. (2015), o valor de pH ideal se estabelece na faixa entre 6,8 e 7,4. De acordo com Caruso et al. (2019), as bactérias metanogênicas são muito sensíveis às mudanças ambientais e preferem um ambiente ligeiramente alcalino, sendo que em pH abaixo de 6, bactérias metanogênicas não podem sobreviver, comprometendo assim a produção de biogás.

Tratando-se de metais pesados, em determinadas concentrações esses elementos estão entre os principais inibidores de processos anaeróbicos em função da sua toxicidade (MONTEIRO, 2001). Os metais não são elementos biodegradáveis, o que pode levá-los ao acúmulo em determinadas concentrações que os tornam potencialmente tóxicos. O efeito tóxico é atribuído à ligação dos metais pesados com grupos orgânicos em moléculas proteicas, causando distúrbios nas funções e estruturas enzimáticas (CHEN et al., 2008). Em contrapartida, é necessário um nível de traço de muitos metais pesados para a ativação e/ou funcionamento de muitas enzimas e co-enzimas durante a digestão anaeróbia (MATA-ALVAREZ et al., 2000; BAYER et al., 2007; CIRNE et al., 2007).

Dentre as principais vantagens do processo de digestão anaeróbia, destaca-se a minimização da emissão dos gases que contribuem para o efeito estufa e a geração de produtos valorizáveis, como o biogás, que possui inúmeras aplicabilidades e dá viabilidade técnica ao processo, uma vez que evita gastos energéticos (BRABER et al., 1995). Outra importante vantagem da aplicabilidade desse processo é a produção de um material com potencial fertilizante, o digestato, que pode contribuir para a produtividade aliada à geração de energia. Em contrapartida, os microrganismos que atuam no processo anaeróbio são extremamente sensíveis devendo, portanto, haver sempre um equilíbrio da gestão do processo. Sendo assim, se atentar aos parâmetros operacionais e ambientais é fundamental para evitar interrupções durante a digestão anaeróbia.

2.1.1. Codigestão Anaeróbia

A codigestão apresenta-se como uma opção interessante para melhorar os rendimentos da digestão anaeróbia. O uso de um co-substrato a partir da codigestão anaeróbia, na maioria dos casos, pode melhorar o rendimento de biogás devido a sinergismos positivos no meio anaeróbio, além de fornecer nutrientes ausentes nos co-substratos (MATA-ALVAREZ et al., 2000).

Segundo os mesmos autores, dentre as vantagens estabelecidas pela combinação de diferentes substratos, tem-se o ganho econômico, uma vez que será utilizado um biodigestor para degradação de dois ou mais materiais. Em adição, ao utilizar um co-substrato, pode se estabelecer o conteúdo de umidade necessário para a alimentação do digestor, além do manuseio mais fácil de resíduos mistos e o uso de instalações comuns de acesso.

Estudos evidenciam a potencialidade do uso da codigestão no processo de produção de biogás, como é o caso de Matinc et al. (2017) que avaliaram o potencial de produção de biogás a partir da codigestão de dejetos da suinocultura e bovinocultura. Os autores observaram que a codigestão dos dejetos da suinocultura e da bovinocultura potencializa a produção do biogás e a concentração de metano, quando comparada a digestão isolada destes substratos. A codigestão da amostra composta por 75% de dejetos da suinocultura e 25% da bovinocultura apresentou o maior potencial de produção do biogás e presença de metano.

Ao analisarem o efeito da codigestão anaeróbia de casca da semente de algodão com dejetos de vaca, Venkateshkumar et al. (2019) observaram que a proporção de mistura 75:25 (dejetos de vaca: casca de semente) produz um rendimento de biogás 160% maior quando compara-se à monodigestão de casca de semente de algodão.

Com objetivo de determinar a produção ideal de biogás examinando o efeito da codigestão de grama com dejetos de vaca e de porco, Singh et al. (2017) observaram que a codigestão da grama com dejetos de vaca e/ou de porco pode aumentar a produção de biogás e o teor de metano. Os resultados também implicam que o esterco de porco pode ser um co-substrato mais apropriado para misturar-se com a grama, pois indica um potencial de biogás mais longo por um período de tempo relativamente prolongado.

O impacto da codigestão quando comparado à monodigestão no rendimento de biogás e CH₄ para um conjunto de cinco diferentes substratos (resíduos de alimentos vegetais, esterco de vaca, esterco de porco, aparas de grama e esterco de galinha) foi estudado por Poulsen et al. (2016). Os autores observaram que os rendimentos médios de biogás e CH₄ foram significativamente mais altos durante a codigestão, além de apresentarem aumento quando se fala da proporção final de CH₄/CO₂.

Estudando o desempenho da codigestão anaeróbia de dejetos de suínos associados com crescentes doses de glicerina bruta adotando-se diferentes TRH, Schwingel et al. (2016) observaram que a inclusão de 5 a 6% de glicerina bruta (com 39,3% de glicerol em sua composição) melhora a produção e o potencial de produção de biogás por litro de afluente adicionados, quando submetidos entre 17 e 24 dias de retenção nos biodigestores.

Com o intuito de maximizar as reduções de sólidos e as produções de biogás, Sunada et al. (2018) visaram em seus estudos encontrar a melhor dose de inclusão de óleo residual durante a codigestão de substratos preparados com dejetos de bovinos leiteiros e suínos. Os autores concluíram que adição de óleo em doses entre 45,1 e 69,4 g kg⁻¹ a substratos contendo dejetos de bovinos ou suínos maximiza as reduções dos constituintes sólidos e fibrosos bem como potencializa as produções específicas de biogás.

2.2. Biogás

O processo de digestão anaeróbia converte material orgânico em biogás, um combustível renovável, que pode ser usado para produzir eletricidade, calor ou combustível. Nos últimos anos, a digestão anaeróbia utilizando resíduos da agricultura e indústria tornou-se uma das vias mais atraentes de energia renovável.

Esse produto da digestão anaeróbia que vem sendo cada vez mais explorado nos últimos tempos é composto, principalmente, de metano (CH₄), a uma concentração de 50 a 70% e dióxido de carbono (CO₂) na faixa de 30 a 50%. Entretanto, o conteúdo relativo dos gases supracitados é dependente, dentre outros fatores, da natureza do substrato e do pH do reator. O biogás também possui outros compostos em menor quantidade, como nitrogênio (N₂) em concentrações de 0 a 3%, oxigênio (O₂) em concentrações de 0 a 1%, sulfeto de hidrogênio (H₂S) em concentrações de 0 a 10.000 ppm (ANGELIDAK et al., 2018). A Tabela 1 demonstra a composição média da mistura gasosa do biogás.

Tabela 1. Composição média da mistura gasosa do biogás.

Gases	Intervalo (%)
Metano (CH ₄)	40 - 75
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25 - 40
Hidrogênio (H ₂)	1 - 3
Nitrogênio (N ₂)	0,5 - 2,5
Oxigênio (O ₂)	0,1 - 1
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0,1 - 0,5
Amônia (NH ₃)	0,1 - 0,5
Monóxido de Carbono (CO)	0 - 0,1

Fonte: Faria (2012) adaptado por Tietz et al. (2013).

No Brasil, dados levantados pela CIBiogás (2019) indicam a existência de 371 biodigestores em operação em 2019 tratando 14.471.182 m³/ano de dejetos advindos da pecuária, especificamente com o objetivo de produzir biogás utilizado na geração de energia elétrica, térmica ou produção de biometano combustível.

Tratando-se da produção de biogás, diversos trabalhos demonstram a possibilidade de uso de diferentes matérias primas como substrato na digestão anaeróbia, exibindo resultados favoráveis no que tange a eficiência energética (Tabela 2). Porém, não somente a matéria-prima deve ser avaliada, mas o manejo adotado na produção animal, pois o mesmo influencia na qualidade e na quantidade do biogás produzido.

Tabela 2. Produção de biogás e percentual de gás metano produzido por tipo de biomassa.

Biomassa utilizada (dejetos)	Produção de biogás (a partir de material seco em m ³ /t)	Percentual de gás metano produzido
Bovino	270	55%
Suíno	560	50%
Equino	260	Variável
Ovino	250	50%
Ave	285	Variável

Fonte: Sganzerla, (1983) adaptado por Colatto e Langer (2012).

Estudos recentes demonstram a heterogeneidade da produção específica de biogás utilizando diferentes substratos (Tabela 3).

Tabela 3. Produção de biogás em diferentes substratos.

Biomassa	Produção de biogás	Referências
Dejetos suínos	470 L/kg de SV*	Cao et al. (2020)
Dejetos bovinos	0,39 m ³ /kg de SV	Dong Et al. (2019)
Dejetos de ave	259 L/kg de SV	Kafle e Chen (2016)
Dejetos suínos, palha de arroz e resíduos de cozinha	674,4 L/kg de SV	Ye et al. (2013)
Dejetos de bovino e silagem de milho	894 L/kg de SV	Zieliński et al. (2019)
Dejetos de bovino, resíduo de tomate e palha de milho	415,4 L/kg de SV	Li et al. (2016)
Dejetos de bovino e suíno	224,8 ml/g de SV	Shen et al. (2019)
Cama de aves	10,66 L/kg de SV	Balaji et al. (2018)
Resíduos sólidos municipais	168,4 L/kg de SV	Dhar et al. (2016)
Dejetos bovinos e capim-elefante	111,72 L/kg de SV	Haryanto et al. (2018)
Dejetos de aves e bovinos	217 L/kg de SV	Altinbas et al. (2018)

*SV = sólidos voláteis.

Um exemplo de como a matéria-prima influencia na produção de biogás foi evidenciado no estudo realizado por Orrico et al. (2015), que avaliaram a produção de biogás através da mistura dos dejetos de bovinos leiteiros com óleo de descarte em diferentes doses. Os autores observaram uma produção de 0,25 litro de biogás por g de SV adicionado para 4,63% de óleo adicionado, enfatizando que essa produção foi superior em 13% ao rendimento observado nos substratos sem inclusão de óleo, incrementando, assim, as produções específicas de biogás.

Galbiatti et al. (2010) ao utilizarem biodigestores abastecidos com esterco de bovinos, obtiveram produções acumuladas de 900,4 m³ de biogás quando não associaram o bagaço de cana ao esterco e 679,2 m³ através da codigestão de esterco bovino com 50% de bagaço seco de cana-de-açúcar, mostrando menor produção de biogás para essa mistura.

Um trabalho que constatou o efeito do manejo foi o realizado por Matos et al. (2017a) ao estudarem a produção de biogás proveniente da digestão anaeróbia de dejetos bovinos leiteiros, sob sistema orgânico (DBSO) e convencional (DSBC) de produção. Os autores observaram uma produção acumulada de biogás de 6,18 L para os dejetos provenientes do sistema orgânico e quase o dobro (11,14 L) para o manejo convencional. O potencial médio de produção de biogás também foi maior quando se utilizava esterco animal sob sistema convencional de produção. Os autores destacaram que a nutrição animal, distinto entre os sistemas de manejo, é um fator importante na diferença da produção de biogás produzido.

2.3. Digestato

O digestato é um material com conteúdo de macro e micronutrientes facilmente acessíveis, podendo ser utilizando como fertilizante para culturas. Porém, para que seu uso seja seguro e eficiente, o digestato precisa ser de alta qualidade e livre de patógenos, impurezas químicas, físicas e poluentes; isso pode ser alcançado usando a matéria-prima de qualidade controlada (AL SEADI et al., 2013).

Da mesma forma que foi discutido anteriormente sobre os fatores que influenciam a qualidade do biogás, a qualidade do digestato e o seu potencial para uso agrônômico depende de diversos fatores, destacando-se a composição e variabilidade dos resíduos utilizados como substratos para a biodigestão, tipo de biodigestor, tecnologia de biodigestão utilizada, eficiência dos sistemas pré-tratamento do substrato, teor de sólido, dentre outros (KUNZ et al., 2019).

A influência da matéria-prima para produção de digestato é destacada na Tabela 4, na qual os estudos evidenciam a heterogeneidade dos digestatos produzidos através de sua caracterização físico-química.

Tabela 4. Caracterização físico-química de digestatos produzidos a partir de diferentes matérias primas.

Parâmetros	Digestato			
	Dejetos suínos ^a	Dejetos suínos + lodo ^b	Dejetos bovinos ^c	Lodo de esgoto ^d
ST	-	-	7,04	-
pH	6,54	8,30	7,5	7,38
CE (ds m ⁻¹)	5,64	30,50	0,62	12,32
COT (%)	65,70	0,47	-	-
N total (g/kg)	35,20	3,80	15,8	64,43
C/N	13,20	1,20	25	-
P (g/kg)	31,00	-	15,62	14,01
K (g/kg)	11,40	-	0,77	-
Ca (g/kg)	26,80	-	11,42	-
Mg (g/kg)	7,01	-	8,77	-
Na (g/kg)	4,99	0,52	0,1	-
Fe (mg/kg)	3927,00	20,00	1.423	-
Mn (mg/kg)	370,00	3,00	626,38	-
Cu (mg/kg)	186,00	4,00	13,83	-
Zn (mg/kg)	1698,00	30,00	110,86	-
Cr (mg/kg)	17,50	-	-	-
Co (mg/kg)	1,88	-	-	-
Ni (mg/kg)	9,49	-	4,96	-
Cd (mg/kg)	0,25	-	0,04	-
Pb (mg/kg)	2,30	-	22,06	-
Hg (mg/kg)	0,10	-	-	-

^a: Adaptado de Bustamante et al. (2013); ^b Adaptado de Albuquerque et al. (2012); ^c Adaptado de Matos (2016);

^d Adaptado de Zhu et al. (2014).

Poucos estudos destacam a mudança na composição química do digestato produzido após a digestão anaeróbia, enfatizando sua potencialidade com adubo orgânico. Em estudo de digestão anaeróbia de dejetos de suínos com e sem separação da fração sólida em diferentes tempos de retenção hidráulica, Orrico Jr et al. (2009) verificaram um acréscimo na concentração dos macronutrientes e micronutrientes no digestato em comparação com o material de entrada, com exceção dos teores de N, Fe, Zn e Cu para o substrato com separação da fração sólida, demonstrando a eficiência do processo de digestão anaeróbia. Os autores justificam esse fato

em função da redução da fração orgânica por meio da produção de biogás, que acarreta a concentração dos constituintes inorgânicos.

Tratando-se da redução de patógenos pós digestão anaeróbia, estudos evidenciam a eficiência na sua diminuição através de análises microbiológicos no material digestato. De acordo com Fuchs et al. (2008), a administração inadequada do processo de produção de digestato pode resultar em materiais contendo agentes patogênicos ou compostos tóxicos, causando danos às culturas. Em contrapartida, quando bem gerenciados, podem ter a capacidade de estimular o crescimento das plantas (efeito hormonal) e proteger as culturas contra doenças.

Alguns estudos apresentam altos índices de redução de patógenos após o processo de digestão, como os estudos realizados por Morales et al. (2009), Matos et al. (2017a), Costa et al. (2017), Amorim et al. (2004), Amaral et al. (2000) e Steil et al. (2001), demonstrando assim a seguridade de uso desse material no solo quanto a diferentes agentes patogênicos (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros microbiológicos relacionados a diferentes digestatos.

Parâmetros microbiológicos	Situação do digestato	Matéria-prima	Fonte
Ovos viáveis de helmintos	Ausente	Resíduos de sistema de abate de bovinos	Morales et al. (2009) ^a
<i>Salmonella</i> sp.	Ausente		
Coliformes fecais	114,5 ml ⁻¹		
Coliformes termotolerantes	54,83 NMP/g de ST	Dejetos bovinos	Matos et al. (2017a) ^b
Coliformes termotolerantes	Redução de 99,10%	Dejetos suínos sem separação sólido-líquido	Costa et al. (2017) ^c
Coliformes termotolerantes	Redução de 99,59%	Dejetos suínos com separação sólido-líquido	
Coliformes totais	Redução média de 99,99%	Dejetos caprinos	Amorim et al. (2004) ^d
Coliformes fecais	Redução média de 100%		
Coliformes totais	Redução média de 99,99%	Dejetos de suínos, frangos de corte e aves	Steil et al. (2001) ^e
Coliformes fecais	Redução média de 100%		
Coliformes totais	Redução média > que 99%	Dejetos de aves de postura	Amaral et al. (2000) ^f
Coliformes fecais	Redução média > que 99%		
Ovos viáveis de helmintos	Ausente	Dejetos bovinos (Biodigestor Indiano)	Amaral et al. (2004) ^g
	Ausente	Dejetos bovinos (Biodigestor Chinês)	

^a Adaptado de Morales et al. (2009); ^b Adaptado de Matos et al. (2017a); ^c Adaptado de Costa et al. (2017); ^d Adaptado de Amorim et al. (2004); ^e Adaptado de Steil et al. (2001); ^f Adaptado de Amaral et al. (2000); ^g Adaptado de Amaral et al. (2004).

O Decreto nº 4.954 do ano de 2004 (BRASIL, 2004), que regulamenta a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980 (BRASIL, 1980), aborda sobre o biofertilizante da mesma maneira que os demais insumos, não detalhando suas particularidades de modo que se possa regulamentar a validação de resultados, protocolos ou propriedades específicas através do seu uso (MORAES, 2015).

Por conseguinte, as limitações devido à falta de instruções sobre o registro de biofertilizantes e a ausência de protocolos viáveis de avaliação agronômica, tem como resultado a adaptação do biofertilizante em outras classes de produtos, como fertilizantes orgânicos, por exemplo (MORAES, 2015). O Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução Conama 375/2006 (BRASIL, 2006), estabelece parâmetros sanitários, critérios microbiológicos e condições de tratamento para o uso de lodo de esgoto e produtos derivados na agricultura, porém, apenas no que se refere às lamas das estações de tratamento de esgoto. Desta maneira, utilizar tal resolução para que se possa discutir a respeito dos limites máximos e mínimos para aplicação do digestato no solo é uma alternativa, uma vez que a legislação brasileira ainda não estabeleceu esses critérios.

2.4. Potencialidade do Digestato como Adubo Orgânico

Uma vez que as características do material digestato relacionam-se à matéria-prima que o compõe, sua aplicação como adubo orgânico pode resultar em outras consequências, além do que tange a fertilidade do solo.

Culturalmente, a aplicação do digestato no solo é feita de maneira indiscriminada, como ocorre com os dejetos animais. Embora a literatura nacional seja relativamente ampla sobre a produção de biogás e digestato a partir da digestão anaeróbia, o acervo brasileiro ainda é bastante limitado quando se fala da maturação e estabilização. A maioria das informações restringe-se basicamente à produção de biogás, sendo carente a real transformação do material de entrada e saída do biodigestor.

Na literatura observa-se alguns estudos que abordam o efeito fertilizante do digestato quando aplicado no solo. Chiconato et al. (2013) avaliaram o efeito de doses de biofertilizante de origem bovina aplicadas no solo e de dois níveis de irrigação na cultura da alface em quatro diferentes doses (10, 20, 40 e 60 m³ ha⁻¹) e da adubação mineral (sulfato de amônio, superfosfato simples e cloreto de potássio) como testemunha em dois níveis de irrigação calculados com base em 50 e 100% de evapotranspiração de referência. Os tratamentos com biofertilizante apresentam melhores resultados que a adubação mineral, sendo que a maior dose (60 m³ ha⁻¹) apresentou os melhores resultados nas variáveis altura, número de folhas, diâmetro de copa, massa de matéria fresca. Para a massa seca, a adubação mineral apresentou maiores valores.

Ao avaliarem o desenvolvimento da cultura de feijão utilizando o digestato bovino em comparação a adubação mineral, Galbiatti et al. (2011) demonstram que os parâmetros massa de matéria seca acumulada nas folhas, caule e pecíolo na parte aérea, área foliar e produtividade foram maiores nos tratamentos que receberam o digestato. Outro estudo com objetivo de avaliar o crescimento inicial do milho, a partir da fertirrigação utilizando digestato bovino em cinco diluições diferentes de digestato:água (1:1, 2:1, 4:1, 8:1 e testemunha), Lima et al. (2012) observaram que o digestato estimulou a produção de matéria seca da folha, do colmo e da parte aérea do milho aos sessenta dias após o plantio.

Em estudo para verificar a influência da aplicação de biofertilizante bovino sobre a produtividade do capim Mombaça em condições de sequeiro, Simonetti et al. (2016) utilizaram diferentes doses do fertilizante, sendo: 0; 50 m³; 100 m³ e 200 m³ ha⁻¹. Os autores avaliaram as variáveis altura, produção por hectare (matéria seca e matéria verde) e qualidade bromatológica. Ao final do experimento observou-se que os tratamentos que receberam a maior dosagem de biofertilizante apresentou maiores valores para a produtividade matéria seca, matéria verde e teor de proteína.

Com objetivo de avaliar a nutrição e a produtividade de frutos em duas cultivares de pimentão colorido, adubadas com biofertilizante de suíno utilizando-se de técnicas de cultivo orgânico, Sediya et al., (2014) utilizaram duas cultivares híbridas e quatro doses de biofertilizante (0, 30, 60 e 120 m³ ha⁻¹) aplicadas no solo antes do plantio e em cobertura, após

o transplante das mudas. Os autores observaram resposta para doses de biofertilizante com efeitos positivos na nutrição das plantas e na produtividade de frutos.

Muitas vezes, a eficiência do digestato quando aplicado no solo como demonstrando em comparação ao dejetos *in natura* se dá pelo fato desse material já se encontrar em avançado grau de decomposição, facilitando a solubilização de alguns nutrientes para as plantas (ARRUDA et al., 2002). A estabilização do material orgânico através do processo de digestão, proporciona a adição de matéria orgânica no solo, na forma de húmus, importante para as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (MATOS, 2017b). Entretanto, para que a qualidade do digestato produzido possa ser estudada, deve-se analisá-lo em termos de estabilização e maturação (BERNAL et al., 2009; LORIN et al., 2016).

2.5. Estabilização e Maturação do Digestato

A digestão anaeróbia tem como principais objetivos a estabilização do material orgânico para que o mesmo possa ser disposto no solo de forma adequada como adubo orgânico. Espera-se obter um material coloidal, estabilizado, com qualidades condizentes a um fertilizante orgânico, permitindo assim, sua utilização como fonte de nutrientes, atuando na retenção de água e elementos químicos no solo, reciclagem no ambiente em que se encontra, bem como a redução de moscas e odores (ANGONESE et al., 2006).

Na literatura nacional são encontradas referências relacionadas à aplicação de diferentes tipos de digestatos como adubo orgânico e seu potencial agrônomo, porém, pouco se discute sobre definição de parâmetros de maturação e estabilização simples e seguros, o que melhoraria a eficiência do processo de biodigestão, resultando na produção de digestatos com poder fertilizante e com qualidade química, física e biológica.

Os termos “estabilidade” e “maturação”, são comumente utilizados de forma inapropriada. A estabilização é uma função que indica, na medida em que o processo é realizado, em qual intensidade está ocorrendo a decomposição da matéria orgânica, ou seja, ocorre em função da atividade biológica do material (CANCELADO, 2014). Já a maturidade indica o potencial impacto do produto final, ou seja, o grau no qual o produto final está livre de substâncias fitotóxicas que possam reduzir ou retardar a germinação de sementes, causar danos às plantas ou aos organismos presentes no solo (BREWER; SULLIVAN, 2001; MELO et al., 2009; CANCELADO, 2014; BAZRAFSHAN et al., 2016).

Apesar de possuírem significados diferentes, ambas terminologias estão interligadas, visto que, compostos fitotóxicos são normalmente produzidos por microrganismos quando a matéria orgânica ainda está em processo de decomposição (BAZRAFSHAN et al., 2016). Neste contexto, uma abordagem integrada entre alguns parâmetros é recomendada para melhor aproximação nas determinações de estabilidade e maturação do material produzido (LORIN, 2016).

Hue e Liu (1995) relacionaram a estabilidade à atividade microbiana, sendo que, a maturidade é o grau ou nível de completude do processo e implica qualidades melhoradas resultantes de "envelhecimento" ou "cura" de um produto.

De acordo com Larré-Larrouy e Thuriès (2006), uma caracterização molecular detalhada dos constituintes humificados formados é um requisito essencial para avaliar a estabilidade do material orgânico. Já segundo Baldotto et al. (2014), a medida em que há disponibilidade de nutrientes, haverá atividade microbiana e transformação da matéria orgânica. Após determinado tempo o resíduo irá se tornar energeticamente desfavorável à obtenção de nutrientes para o crescimento microbiano, ocorrendo assim a estabilização biológica. Segundo os mesmos autores, posteriormente, o resíduo remanescente deverá estabilizar-se quimicamente, sendo iniciada também a estabilização física, fazendo com que as subunidades orgânicas se agreguem. Sendo assim, torna-se necessário analisar se o processo de biodigestão

influenciou nas características do material efluente, a fim de se tornar um material estabilizado. Considera-se que o resíduo encontra-se estabilizado quando não apresenta um potencial de geração de odores e atratividade de vetores. Na literatura, alguns critérios são utilizados para avaliar a estabilidade de um material orgânico após processo de transformação bioquímica.

2.6. Parâmetros que Indicam a Maturidade e Estabilidade do Digestato

Tendo em vista que o Brasil ainda não possui uma normativa que estabeleça parâmetros relacionados aos valores máximos e mínimos para o digestato advindo da digestão anaeróbia no que tange estabilização e maturação, a Resolução Conama nº 375 de 29 de agosto de 2006, define que, para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação SV/ST for inferior a 0,70 (BRASIL, 2006).

A relação C/N do húmus estabilizado deve estar entre 8 e 12 (valor médio 10) (KIEHL, 2002). De acordo com a Instrução Normativa 25/2009 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a relação C/N menor que 20 é um dos indicadores de estabilidade para fertilizantes orgânicos mistos e compostos (LIMA JR et al., 2017). Quando se fala de compostagem, a relação C/N é um parâmetro confiável para o acompanhamento do processo até se chegar a um produto humificado, no qual a relação ideal deve estar em torno de 12/1 (KIEHL, 2002). Entretanto, para digestato, tal relação não é bem definida no que tange a estabilização.

O processo de humificação pode ser medido pelo valor da CTC (capacidade de troca catiônica) do composto ou também pela relação CTC com o carbono orgânico total (CTC/COT) (PAIVA et al., 2012), apresentando-se mais apropriada que a relação C/N, que pode ser afetada pela presença de nitrogênio amoniacal, como ocorre no esterco de galinha, por exemplo (DORES-SILVA et al., 2011). A vantagem de se utilizar a CTC para avaliar a maturação é que se obtém informação a respeito da retenção de nutrientes que os fertilizantes orgânicos podem proporcionar ao serem aplicados no solo (ROIG et al., 1998; DORES-SILVA et al., 2011).

A nitrificação também é utilizada para se avaliar a maturação de compostos orgânicos estabilizados por processos biológicos. Quando a concentração de N-NH_4^+ diminui e N-NO_3^- aumenta, o material demonstra maturação (BERNAL et al., 2009; BRITO et al., 2011). Na compostagem, por exemplo, inicialmente o N está na forma amoniacal, resultando em elevação do pH, e após a estabilização da compostagem, o amônio é transformado em nitrato (nitrificação), resultando em redução do pH ($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$) (SANTOS et al., 2016).

A razão E4/E6 é calculado por meio de espectroscopia na região do UV/Vis, através de valores de absorbância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm. Como o parâmetro E4/E6 diminui com o grau de humificação, esse resultado é um indicativo do grau de humificação do material que passa pelo processo de decomposição da matéria orgânica (KONONOVA, 1996; DORIS-SILVA et al., 2013).

A espectroscopia de infravermelho (IV) fornece informações sobre estrutura dos grupos funcionais presentes na matéria orgânica, natureza de suas ligações químicas e a sua reatividade (JOHNSTON et al., 1994; JOHNSTON; AOCHI, 1996; SCHIAVO et al., 2007). A relação entre as absorbâncias em 2927 e em 1050 cm^{-1} (relação entre grupos apolares e polares) fornece o índice de hidrofobicidade. Quanto maior esse índice, maior resistência à degradação microbiana (COTTA et al., 2019). A relação entre as absorbâncias em 1660 e em 2929 cm^{-1} corresponde ao índice de aromaticidade (DORES SILVA et al., 2013). Materiais com alto grau de estabilização apresentam tendência a ter maior quantidade de substâncias apolares em sua constituição química, demonstrando que uma parcela de material mais lábil foi consumida, indicando assim, que um maior índice de hidrofobicidade demonstra que o material encontra-se mais estabilizado (DORES SILVA et al., 2013).

2.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C

Ao contrário de muitas outras técnicas analíticas, a espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido é de natureza não destrutiva, pois elimina a necessidade do uso de extratores que podem levar a resultados que não reflitam a verdadeira natureza do material orgânico (SCHNITZER, 1982).

A espectroscopia de RMN no estado sólido possui outras limitações tais como a baixa abundância natural do ^{13}C na matéria orgânica do solo (MOS), a baixa recuperação de muitas técnicas utilizadas para fracionamento da MOS, as dificuldades de quantificação e a presença anteriormente citada de materiais magnéticos, incluindo o Fe, Cu e Ni (SKJEMSTAD et al., 1997).

A RMN ^{13}C CP/MAS diferencia o núcleo do ^{13}C baseado em seus ambientes químicos, dando indicação de toda a composição do carbono. Dividindo-se o espectro em diversas regiões correspondentes aos grupos funcionais do carbono, pode-se identificar esses ambientes químicos, porém este procedimento analítico é somente semiquantitativo (SKJEMSTAD et al., 1997).

Os principais sinais observados nos espectros de RMN ^{13}C CP/MAS, nos estudos de MOS são: a região de 0-45 ppm que representa o C-alquil; entre 45-10 ppm, aparece o C-O alquil; C-aromático está na região 110-165 ppm e; entre 165-190 ppm, aparece o C-carboxílico. Os principais sinais são observados a 30-33, 56-58, 73-75, 119, 130, 150 e 175 ppm. As ressonâncias entre 30-33 ppm originam-se de C metilênico em longas cadeias alifáticas de origem variada, como ácidos graxos, lipídeos, cutina e outros biopolímeros alifáticos. Grupos metoxílicos na lignina e C adjacente de grupos amina em proteínas aparecem ao redor de 58 ppm. O sinal proeminente próximo a 73 ppm é atribuído ao C oxigenado de carboidratos e é acompanhado pelo sinal a 105 ppm (C-dioxigenado – acetal) e, ao redor de 62 ppm, correspondente ao $\text{C}_6(\text{CH}_2)$ da estrutura de carboidratos. As ressonâncias ao redor de 119 e 130 ppm são atribuídas ao C-aromático H-substituído e ao C-aromático alquil-substituído, respectivamente. A presença de C-aromático O-substituído (C-fenólico) é indicada pelos sinais entre 145 e 156 ppm. A ressonância próxima a 175 ppm pode ser originada de C em grupos carboxílicos, amida ou éster (BALDOCK et al., 1992; GUGGENBERGER et al., 1995; KÖGEL-KNABNER, 1997).

Um problema encontrado em experimentos utilizando a polarização cruzada (CP/MAS) ocorre quando somente um núcleo de carbono pode efetuar a polarização cruzada com prótons que estejam próximos (Alemany et al., 1983; Cunha, 2005), desta forma, os núcleos de carbono distantes de prótons não são suficientemente observados. Em geral, C alifáticos possuem uma proximidade maior com hidrogênios e ganham intensidade mais rapidamente que C-aromáticos, especialmente aqueles em estruturas altamente condensadas (KINCESH et al., 1995; PRESTON, 1996; PILLON et al., 2002).

Tratando-se da utilização da técnica RMN em digestatos, a caracterização da matéria orgânica desses materiais fornece informações importantes para avaliar sua transformação nos processos de digestão e nos solos onde os mesmos são aplicados. Amostras de digestatos são compostas por matéria orgânica molecularmente heterogênea e polidispersa, característica essa que a espectroscopia de ressonância magnética, como ferramenta analítica, é capaz de avaliar (YEKTA et al., 2018).

2.8. Volatilização de N-NH_3 na Digestão Anaeróbia

As atividades antrópicas atuam de forma direta nas concentrações dos gases atmosféricos responsáveis pelo efeito estufa, tendo como consequência o aumento da

temperatura da superfície terrestre (ANGONESE et al., 2007). Atividades como a agricultura e a pecuária, por exemplo, contribuem para as emissões de metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso e óxidos de nitrogênio (NO_x) (LIMA et al., 2000).

A degradação biológica de materiais orgânicos produz gases tóxicos que podem afetar a saúde, o desempenho do sistema de produção animal, bem como a qualidade do ar (ANGONESE et al., 2007). A atividade suinícola, por exemplo, pode contribuir significativamente para emissões de N_2O , seja durante o armazenamento dos dejetos na propriedade, ou quando os dejetos são aplicados ao solo em determinada cultura (GIACOMINI et al., 2006).

Os impactos ambientais relacionados ao digestato, tratando-se das emissões de N, ainda estão sendo discutidos em comparação aos fertilizantes químicos. Em contrapartida, é sabido que o cenário atual de produção de energia, baseado na exploração de fontes fósseis, é insustentável (Verdi et al., 2019), justificando assim o uso do digestato como fertilizante.

Segundo Kelleher et al. (2002), cerca de 60 a 80% do N total contido no dejetos fresco de aves está na forma de ureia e proteínas. De acordo com as condições ambientais no local, uma parcela do N orgânico pode ser convertida em amônia (forma gasosa NH_3) ou ionizada (NH_4^+). O NH_3 será facilmente perdido para a atmosfera por volatilização e o NH_4^+ poderá ser transformado em nitrato (NO_3) por ação dos microrganismos do solo, chegando facilmente aos corpos d'água e podendo assim causar problemas ambientais. Além disso, a amônia é considerada um poluente atmosférico uma vez que pode contribuir para a eutrofização de águas superficiais e acidificação do solo, fator que ocorre devido a liberação de prótons durante a nitrificação (FRASER; STEVENS, 2008; WHELAN et al., 2010).

A adubação nitrogenada, quando mal empregada, pode ter sua eficiência reduzida devido às perdas (MULLER, 2018). As perdas gasosas são o principal fator de ineficiência do uso dos fertilizantes nitrogenados, uma vez que o nitrogênio que poderia ser absorvido pelas plantas é perdido para atmosfera como amônia (N-NH_3) e óxidos nitrosos (N_2O) (SANTOS et al., 2016).

A perda de N dos fertilizantes de origem orgânica tem implicações econômicas e ambientais indesejáveis, visto que a volatilização de NH_3 constitui-se na principal via de perda de N em solos agrícolas (BOUWMEESTER et al., 1985). Além disso, deve-se atentar aos fatores abióticos como temperatura e a umidade do solo, pois afetam diretamente os processos de nitrificação e desnitrificação, sendo muito influenciados pelos sistemas de manejo do solo (GIACOMINI et al., 2006).

Os trabalhos relacionados à emissão de gases com aplicação do digestato são escassos, sendo assim importante obter essas informações a fim de entender as diferenças entre o efeito da aplicação dos digestatos no solo quando comparados aos fertilizantes minerais.

3. CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE DIGESTATO BOVINO COMO BIOFERTILIZANTE NA PRODUÇÃO DO MILHO

3.1. RESUMO

As grandes quantidades de estrume animal e lodos produzidos pelo setor de criação de animais, bem como os fluxos de resíduos orgânicos representam um risco de poluição constante, uma vez que apresentam um potencial de impacto negativo sobre o meio ambiente quando não gerenciado de forma adequada. Para que o ciclo de produção se apresente positivo do ponto de vista energético e ambiental, é necessário utilizar técnicas de tratamento de resíduos que permitam a geração de energia e adubo. O objetivo do presente estudo é avaliar as características químicas, físicas e físico-químicas do digestato bovino, em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH), de modo a indicar qual o tempo de digestão anaeróbia em que ocorre a estabilização do material digestato. Adicionalmente, o estudo também objetivou avaliar o efeito do digestato estabilizado no crescimento inicial do milho e o potencial de utilização do mesmo como biofertilizante. Também foram monitoradas as perdas de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) do digestato bovino em comparação com o adubo nitrogenado (ureia). Para a realização do experimento foram construídos dezoito protótipos de biodigestores de bancada de abastecimento em batelada. Os tratamentos consistiam de diferentes TRH: T0 - dejetos de bovino *in natura*, sem passar pelo processo de digestão anaeróbia; T15; T30; T45; T60; T75; T90 e T240 - dejetos de bovino após 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 240 dias de digestão anaeróbia, respectivamente. Após 240 dias de experimento foi observado um aumento nos teores de umidade após a digestão, provavelmente atribuído tanto à água formada durante a degradação da matéria orgânica, quanto à redução de sólidos totais ao final dos 240 dias de TRH. Os teores de C e N apresentaram decréscimo, com posterior aumento ao final da digestão anaeróbia, havendo assim diferença estatística entre o último tempo (TRH 240) e o T0. Observou-se uma tendência de aumento nos teores de Ca e Mg ao longo do processo, com posterior decréscimo em T240. Para todos os metais analisados houve diferença estatística quando compara-se os tempos finais e iniciais de retenção hidráulica, excetuando-se o Zn. Uma tendência de aumento foi verificada para Fe, Zn, Cr e Cu. Todos os elementos analisados ficaram abaixo dos limites máximos exigidos pela legislação Conama 375/06 e pelo Decreto 4954/04, mostrando assim sua seguridade quanto à aplicação no solo. A partir das análises de emissão de NH_3 e CO_2 , observou-se que, no último tratamento (T240), o material orgânico pode ser considerado estabilizado, uma vez que apresentou valores próximos ao considerado ideal de estabilização. Ao final do processo de digestão, ocorreu uma redução do parâmetro SV/ST, demonstrando que o material de maior TRH (240 dias) foi o que mais se aproximou de 0,70, valor relatado pela Resolução Conama 375/06 para ser considerado estável. A análise de RMN demonstrou que o processo de decomposição do substrato anaerobicamente ocorreu principalmente pela degradação de moléculas maiores como carboidrato e que, nos maiores TRH (75, 90 e 240 dias) houve uma maior participação dos grupamentos funcionais considerados mais estáveis como os aromáticos e carboxílicos. Pode-se concluir que a matéria orgânica bruta, na forma de esterco bovino *in natura*, sofreu transformações químicas e como produto final houve a produção de substâncias coloidais que, se adicionadas ao solo, podem contribuir com a capacidade de troca catiônica dos solos. Devido aos maiores teores de nutrientes essenciais às plantas (N, P, K) e menores teores dos metais Pb, Cd e Cr, o tratamento T240 apresenta-se como o mais apropriado para aplicação no solo. Ademais, esse tratamento foi o que mais se aproximou da estabilização de acordo com os parâmetros medidos. Todas as doses de digestato aplicadas apresentaram menores perdas de N-NH_3 em relação ao tratamento ureia. O tratamento digestato também apresentou melhores resultados no que tange os parâmetros massa seca, altura do colmo e altura da planta do milho, demonstrando assim a eficiência da adubação orgânica com biofertilizante quando comparada à mineral nitrogenada.

Palavras-chave: Crescimento inicial. Adubação orgânica. Estabilização.

3.2. ABSTRACT

The large amount of animal manure and sludge produced by the livestock sector, as well as the organic waste streams represent a constant pollution risk, since they have a potential for negative impact on the environment when not properly managed. For the production cycle be positive from an energy and environmental point of view, it is necessary to use waste treatment techniques that allow the generation of energy and fertilizer. The objective of the present study is to evaluate the chemical, physical and physical-chemical characteristics of the bovine digestate, in different hydraulic retention times (HRT), in order to indicate the time of anaerobic digestion in which the digestate stabilization occurs. Additionally, the study also aimed to evaluate the effect of the stabilized digestate on the initial growth of corn and the potential of digestate as biofertilizer. Ammoniacal nitrogen losses (N-NH_3) from the bovine digestate were also monitored compared to nitrogen fertilizer (urea). In order to carry out the experiment, eighteen prototypes of batch supply bench digesters were built. The treatments consisted of different HRT: T0 - fresh bovine manure, without going through the anaerobic digestion process; T15; T30; T45; T60; T75; T90 and T240 - bovine digestate after 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 240 days of anaerobic digestion, respectively. After 240 days of experiment, an increase in moisture content after anaerobic digestion was observed, probably due to the water formed during the degradation of organic matter and also to the reduction of total solids at the end of the 240 days of HRT. The levels of C and N decreased at a certain time with a subsequent increase at the end of anaerobic digestion, having a statistical difference between the last time (TRH 240) and T0. There was a tendency to increase Ca and Mg levels throughout the process, with a subsequent decrease in T240. There was a statistical difference for all the metals analyzed when comparing the final and initial HRT, except for Zn. An upward trend was observed for Fe, Zn, Cr and Cu. All the elements analyzed were below the maximum limits required by the Conama law 375/06 and by the Decree 4954/04, thus showing their security regarding application to the soil. From the NH_3 and CO_2 emission analyzes, it was observed that the organic material can be considered stabilized at the last HRT (T240) since it presented values close to ideal stabilization. At the end of the digestion process, there was a reduction in the SV/ST parameter. This ratio was 0.70, a value reported by Conama Law No. 375 that considers that the organic material reaches stabilization. NMR analysis showed that decomposition occur by degradation of larger molecules such as carbohydrates and that, in the largest HRT (75, 90 and 240 days) there was a greater participation of functional groups considered stable, such as aromatics and acid carboxylics. It can be concluded that the raw organic matter, in the form of bovine manure in natura, underwent chemical transformations and, as a final product there was production of colloidal substances that, can contribute to the cation exchange capacity of the soils. Due to the highest levels of essential nutrients to plants (N, P, K) and the lowest levels of the metals such Pb, Cd and Cr, the T240 treatment is the most appropriate for use as soil fertilizer. In addition, this treatment was also closest to stabilization, according to the evaluated parameters. All doses of bovine digestate, used as organic fertilizer, had lower N-NH_3 losses compared to urea treatment. Bovine digestate treatment also showed better results regarding the parameters dry mass, stem height and the height of corn plant, thus demonstrating the efficiency of organic fertilization with biofertilizer when compared to the mineral one.

Keywords: Initial growth. Organic fertilization. Stabilization.

3.3. INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de oxigênio, em que populações bacterianas mistas degradam compostos orgânicos, produzindo, assim, uma mistura de gases de alta energia (principalmente CH_4 e CO_2), denominada biogás (LASTELLA et al., 2002). Esse processo também produz, além do biogás, um substrato digerido denominado digestato. Dependendo das suas características químicas, o digestato pode ser utilizado na agricultura como biofertilizante (TAMBONE et al., 2010; APPELS et al., 2011).

A digestão anaeróbia, por ser um processo biológico, depende de alguns fatores que devem ser bem manejados, evitando assim perdas dos potenciais energéticos contidos nos dejetos. Em se tratando dos dejetos de animais, as condições do meio, o tempo de retenção hidráulica (TRH) e os teores de sólidos são fatores essenciais a serem controlados no processo (ORRICO JÚNIOR et al., 2010). Ademais, a população microbiana, o pH, a relação carbono/nitrogênio (relação C/N), temperatura de operação e modo de alimentação do reator (batelada ou contínuo) também influenciam o processo (NAIK et al., 2014). Os fatores supracitados podem alterar as características do digestato produzido e, conseqüentemente, sua qualidade. Entretanto, ainda é incipiente a abordagem de parâmetros relacionados à estabilização e/ou maturação do digestato. Em contrapartida, para a compostagem, tais parâmetros já são edificados e discutidos.

Apesar de ser sabido que a digestão anaeróbia pode modificar física, química e biologicamente a matéria-prima utilizada no processo, poucos trabalhos demonstram as alterações nas estruturas químicas da matéria orgânica. Dependendo do objetivo de digestão anaeróbia (produção de biogás ou biofertilizante), da matéria-prima e do manejo do processo em si, encontrar-se-á um produto final com características adequadas ou não para aplicação no solo. Dentre as possíveis formas de se avaliar a estabilização do digestato, destaca-se a relação C/N, emissão de CO_2 e NH_3 através da incubação por captura, relação sólidos voláteis/sólidos totais (SV/ST), a caracterização espectroscópica por infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN).

Para analisar as mudanças no comportamento do digestato ao longo do processo de digestão e avaliar quando o material estará mais adequado para ser utilizado como adubo orgânico, torna-se necessária o monitoramento das mudanças à sua caracterização química em diferentes TRH. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi indicar o tempo de retenção hidráulica necessário para que ocorra a estabilização dos dejetos bovinos quando submetidos à degradação anaeróbia, bem como avaliar o crescimento inicial do milho e as perdas por volatilização de NH_3 a partir da aplicação do digestato bovino.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. Condições experimentais (experimento TRH)

O experimento foi conduzido na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), campus Seropédica, cujas coordenadas geográficas são: 22° 45' 33" S e 43° 41' 51". O clima da região é classificado como Aw, segundo a classificação de Köppen, com chuvas concentradas no período novembro a março, precipitação anual média de 1213 mm e temperatura média anual de 24,5 °C (CARVALHO et al., 2006).

Os protótipos de biodigestores foram instalados nas dependências do Departamento de Solos, do Instituto de Agronomia da UFRRJ. Para a realização do experimento foram construídos dezoito protótipos de biodigestores de bancada, sendo o sistema de abastecimento descontínuo, ou seja, em batelada (Figura 2).



Figura 2. Protótipos de biodigestores de bancada abastecidos com dejetos bovinos em diferentes TRH.

Os biodigestores foram constituídos de câmara de fermentação ou digestão, campânula e gasômetro. O sistema, câmara de digestão e gasômetro, foram inseridos no interior de um recipiente preenchido com água, para servir de suporte para o gasômetro flutuar, proporcionar condições anaeróbias e armazenar o gás produzido. Assim, para o funcionamento do gasômetro foi adotado o sistema flutuante. Por este sistema, à medida que ocorria a produção de biogás, havia um deslocamento na direção vertical do gasômetro. A medida que ocorria a produção de biogás, os gasômetros eram esvaziados para que não ocorresse o tombamento do mesmo. O volume total da câmara de digestão foi de 2,35 L.

Os tratamentos consistiam de diferentes TRH: T0 – dejetos de bovino *in natura*, sem passar pelo processo de digestão anaeróbia; T15; T30; T45; T60; T75; T90 e T240 - dejetos de bovino após 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 240 dias de digestão anaeróbia, respectivamente.

3.4.2. Coleta e preparo das amostras de dejetos

Os dejetos foram obtidos de bovinos sob sistema orgânico de produção de leite, provenientes da Fazendinha Agroecológica km 47, localizada no município de Seropédica, no estado do Rio de Janeiro. O rebanho bovino da Fazendinha Agroecológica km 47 conta com o número de 50 cabeças da raça Girolando Leiteiro. Esses animais são alimentados à base de pasto de *Brachiaria*, manejado organicamente, sem a adubação mineral e, durante a seca, recebem no cocho quando há disponibilidade, capim, cana e leguminosa, também oriunda da produção orgânica. A limpeza das instalações é realizada somente com água, e a retirada do esterco do curral foi feito por raspagem.

Após a coleta dos dejetos bovinos, para a preparação do substrato, inicialmente foi realizada a determinação dos teores de sólidos totais (ST), com base na metodologia descrita pela APHA (2005), conforme recomendado pela Resolução Conama nº 357/06 (BRASIL, 2006). A partir dos resultados observados na análise de ST, determinou-se a quantidade de água a ser adicionada à matéria-prima, a fim de se obter uma concentração de 8% de sólidos totais em todos os biodigestores.

Os digestatos, oriundos dos diferentes tratamentos, foram caracterizados por meio das análises de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e pH, conforme as recomendações do Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes (SILVA et al., 2009). As análises de metais pesados, macro e micronutrientes no digestato foram realizadas através da digestão nitro-perclórica, segundo o método SW-846 3051A (USEPA, 2007). No mesmo extrato da digestão nitro-perclórica, determinaram-se os teores de P por colorimetria através de espectrofotômetro e de K por fotometria de chama. A análise dos teores de carbono e nitrogênio foi realizada através do uso de um analisador elementar CHNS, modelo 2400, Perkin Elmer. O padrão utilizado foi acetanilida (C: 71,09 % e N: 10,36 %). De posse desses resultados também foi determinada a relação C/N do digestato em diferentes TRH.

3.4.3. Emissão de CO₂ e NH₃ dos digestatos

Para realização das análises de emissão de CO₂ e NH₃, os materiais nos diferentes TRH foram utilizados com sua umidade natural, e em quantidade que perfazia 5g de matéria seca. A unidade experimental foi composta por um frasco de plástico com capacidade de 2000 ml, utilizado como câmara incubadora. As soluções fixadoras de amônia e de CO₂ foram mantidas em potes de plástico com capacidade de 50 mL. Para fixar a amônia volatilizada, utilizou-se 25 mL de solução de ácido bórico 1,0% contendo os indicadores vermelho de metila e verde de bromocresol, normalmente empregados nas determinações de amônia pelo método de Kjeldhal. Para capturar o CO₂ evoluído, utilizou-se 25 mL de hidróxido de sódio 1,0 M. A incubação foi realizada em câmara mantida sob temperatura de 25°C e ausência de luz. As emissões de CO₂ e de NH₃ foram avaliadas diariamente durante 7 dias. Os frascos de incubação foram abertos a cada 24 horas para efetuar a troca da solução de NaOH e ácido bórico (OLIVEIRA et al., 2014).

Aos potes contendo NaOH retirados da incubação, foram adicionados 2,0 mL de cloreto de bário 10% (m/v) para precipitação do carbonato. A quantidade de CO₂ emitida pela amostra foi determinada por meio da titulação do NaOH residual com HCl 0,5 M padronizado, usando fenolftaleína 1,0% como indicador, observando-se o ponto final da titulação pela viragem de rosa para incolor (OLIVEIRA et al., 2014). A quantidade de CO₂ emitida foi calculada por meio da seguinte equação:

$$\text{CO}_2 = (((V_b - V_a) \times M \times 22 \times 1000) / P_s) / T_i \quad (1)$$

Sendo:

CO₂ = gás carbônico emitido (mg g⁻¹ dia⁻¹)

Vb (mL) = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da solução controle (branco)

Va (mL) = volume gasto na titulação da amostra

M = molaridade exata do HCl

Ps (g) = massa seca da amostra

Ti = tempo de incubação (dias)

Nos frascos contendo ácido bórico, as amostras que promoveram alteração da coloração da solução de lilás (solução de ácido bórico 1,0% antes da incubação) para verde até o final da incubação evidenciaram a ocorrência de emissão de NH₃, a qual reage com o ácido bórico causando a elevação do pH da solução. A determinação da quantidade de NH₃ fixada na solução de ácido bórico foi realizada por meio de titulação do ácido residual com solução padrão de H₂SO₄ 0,025 N (OLIVEIRA et al., 2014). A quantidade de NH₃ emitida foi calculada por meio da seguinte equação:

$$A = ((V \times N \times 17)/Ps)/Ti \quad (2)$$

Sendo:

A = NH₃ emitida (mg g⁻¹ dia⁻¹)

V = volume do H₂SO₄ utilizado na titulação (ml)

N = normalidade do H₂SO₄

Ps (g) = massa seca da amostra

Ti = tempo de incubação (dias)

As emissões de CO₂ e de NH₃ foram apresentadas em gráficos contendo os valores médios de três repetições e barras verticais correspondentes aos erros padrões.

3.4.4. Caracterização espectroscópica do digestato por ressonância magnética nuclear (RMN)

Foi realizada a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (¹³C RMN-CP/MAS). A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP MAS ¹³C-RMN foi realizada no aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ¹³C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos materiais foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de 2048 data points para igual número de scans a um tempo de aquisição de 34 ms e com recycle delay de 5s. O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H ramp é de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um zero filling igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (line broadening) de 70 Hz.

a) Análises de dados e quimiometria

Foi realizada análise multivariada de componentes principais (PCA) para os digestatos em diferentes TRH e os dados foram padronizados e analisados utilizando o programa R, versão 3.3.1 com auxílio dos seguintes pacotes: ade4, vegan, gclus e ape. As análises quimiométricas de componentes principais (PCA), nos dados espectrais de ^{13}C RMN-CP/MAS de todas as amostras do digestato foram realizadas utilizando o programa Unscrambler® X 10.3 package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway). Os espectros ^{13}C -RMN dos digestatos foram carregados a partir do software e normalizados segundo a normalização por área (área normalization). A faixa selecionada para conformar as matrizes de dados espectrais ^{13}C -RMN foi de -50 ppm até 200 ppm; os valores que ficaram fora dessa faixa foram descartados para evitar falsas contribuições nas análises. As análises PCA das amostras de digestato foram realizadas utilizando um algoritmo NIPALS, método de validação CROSS VALIDATION com o número máximo de componentes. Oito regiões de deslocamentos químicos foram consideradas nos espectros a saber: C-alquil (Calk-H, R): 0-45 ppm; C-metoxil e N-alquil (CAk-O, N): 45-60ppm; O-alquil-C (Calk-O): 60-90ppm; C di-O-alquil (anómeros; C-alquil-di-O): 90-110 ppm; C-aromático (CAr-H, R): 110-142 ppm; C O, N-aromático (CAr-O, N): 142-160 ppm; C-carboxilos (CCOO-H, R): 160-180 ppm; e C-carbonil (CC = O): 180-230 ppm (INBAR et al., 1990; BALDOCK; PRESTON, 2002; DESHMUKH et al., 2005; JOHNSON et al., 2005; SONG et al., 2008).

3.4.5. Análise de dados

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado consistindo de sete tratamentos (TRH 0 dias, TRH 15 dias, TRH 30 dias, TRH 45 dias, TRH 60 dias, TRH 75 dias, TRH 90 dias e TRH 240 dias) e três repetições. Os resultados foram submetidos ao teste de Shapiro Wilk para a avaliação da normalidade, e ao teste de Barlett para verificar a homocedasticidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos ao teste F por meio da análise de variância (ANOVA). Os dados que apresentaram significância ao teste F, tiveram suas médias comparadas pelo teste de Tukey a 5%. Os procedimentos estatísticos foram realizados com o auxílio do programa estatístico “R- Project” versão 3.2.3, utilizando o pacote “easyanova” (ARNOLD, 2013). Para as variáveis Fe, Zn e Cd foi necessária a realização da transformação dos dados com auxílio do Boxcox.

3.4.6. Condições experimentais (experimento casa de vegetação)

Os ensaios do potencial agrônomo do biofertilizante e o estudo do seu efeito na volatilização de N-NH_3 foram conduzidos em casa de vegetação climatizada (temperatura e umidade) localizada em área experimental no Departamento de Solos, do Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), campus Seropédica (coordenadas geográficas são: 22° 45' 33" S e 43° 41' 51") (Figura 3). A primeira etapa do experimento tem como objetivo avaliar a dose recomendada de digestato bovino a ser aplicada na cultura do milho, num solo de baixa fertilidade de Seropédica, RJ.



Figura 3. Casa de vegetação onde foram realizados os experimentos.

3.4.7. Condução do experimento

O solo utilizado para as avaliações foi um Planossolo Háplico (textura arenosa), coletado nos primeiros 20 cm de profundidade, próximo ao Setor de Bovinocultura de Leite da UFRRJ (Tabela 6). Após a coleta, o solo foi seco ao ar, peneirado em malha de 2 mm e posteriormente realizado análise química no Laboratório de Fertilidade do Solo, do Departamento de Solos/UFRRJ, segundo os procedimentos descritos pelo Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

Tabela 6. Caracterização química do solo utilizado como substrato para o ensaio experimental.

Solo	Na	Ca	Mg	H+Al	Al	Sb	T	V	m	n	N	C.org	pH	P	K
	-----cmolc/dm ³ -----							-----%-----			----gkg ⁻¹ ----		1:2,5	mg/dm ³	
Planossolo	0,02	2,3	1,1	1,3	0,0	3,5	4,8	73,3	0,0	0,42	0,10	10,0	6,2	27	13,7

Onde: Sb - soma de bases, T - capacidade efetiva de troca de cátions a pH 7,0; V - saturação por bases; m - saturação por Al; n - saturação por sódio.

Foi realizada calagem no solo para a elevação do pH a 6,5, adotando-se as doses e o período de incubação previamente determinados para este solo (STAFANATO, 2009), uma vez que o pH do solo exerce grande influência sobre o processo de volatilização da NH₃, como também de forma a neutralizar o alumínio presente no solo.

O digestato utilizado no estudo foi proveniente da digestão anaeróbia de dejetos bovinos do sistema orgânico de produção, aos 90 dias de TRH. O milho, variedade Sol da Manhã (BRS 4157), foi cultivado em vasos de polietileno (capacidade de 5 kg), os quais foram preenchidos com 4kg de terra.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com três tratamentos e três repetições, totalizando 27 unidades experimentais, a saber: controle (sem adubação), adubação mineral nitrogenada ureia (20 kg de N ha⁻¹, 40 kg de N ha⁻¹, 80 kg de N ha⁻¹, 120 kg de N ha⁻¹) e adubação orgânica a partir do digestato bovino (20 kg de N ha⁻¹, 40 kg de N ha⁻¹, 80 kg de N ha⁻¹, 120 kg de N ha⁻¹). Para ambos tratamentos os fertilizantes foram aplicados superficialmente, sem incorporação.

As doses do digestato bovino foram aplicadas no momento do plantio. As plantas foram irrigadas diariamente com volume de água suficiente para manter o teor de umidade do solo

entre 50 e 70% da capacidade de campo (Figura 4). Foram mensurados os parâmetros altura das plantas, altura do colmo, o diâmetro do caule e massa seca.



Figura 4. Evolução no crescimento das plantas de milho adubadas com digestato e ureia.

Após sete dias de plantio foi feito o desbaste das plantas. Ao final do experimento, o solo presente em cada vaso foi retirado, seco ao ar por três dias, destorroado e peneirado em peneira de malha de 2 mm.

3.4.8. Ensaio de volatilização de $N-NH_3$

A análise de volatilização de amônia conta com um sistema formado por uma câmara estática, inserida dentro dos vasos na casa de vegetação. Essa câmara utiliza um frasco transparente do tipo PET (2 L), com a base cortada e diâmetro de 10 cm, compondo uma área de $0,008m^2$ (Figura 5). Uma lâmina de espuma de polietileno (2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento) umedecida com solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + glicerina 2% (v/v) foi suspensa no interior do frasco com auxílio de um fio rígido de 1,5 mm (ARAÚJO et al., 2009).

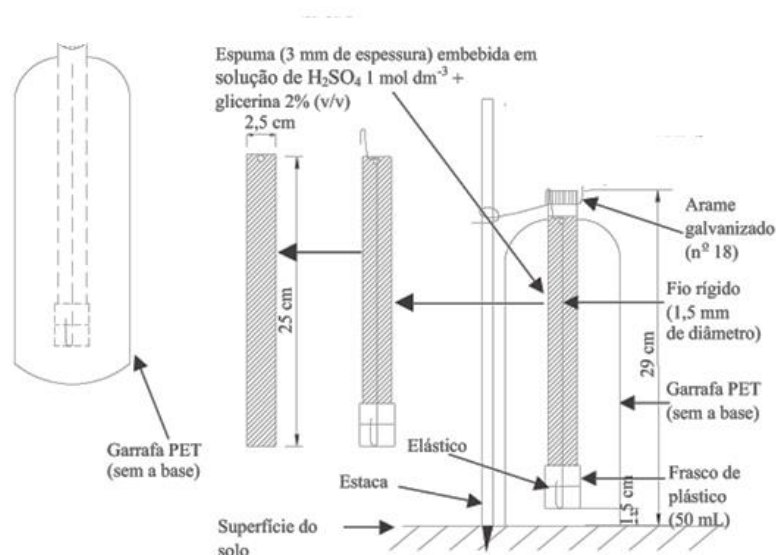


Figura 5. Croqui da câmara utilizada para amostragem da volatilização de amônia (Adaptado de ARAÚJO et al., 2009).

A captação de N-NH_3 volatilizada iniciou um dia antes da aplicação das fontes nitrogenadas para determinação das perdas por volatilização do N pré-existente no solo (estimulando a atividade da urease), as quais serviram como controle das perdas oriundas das fontes nitrogenadas avaliadas. Foi utilizada uma câmara coletora de N-NH_3 em cada unidade experimental, totalizando três repetições por tratamento.



Figura 6. Detalhe da câmara de volatilização utilizada em uma unidade experimental.

As coletas do volatilizado foram realizadas até o vigésimo sétimo dia, de maneira intercalada, da seguinte forma: em intervalos de 24 horas até o sétimo dia; e, após, as determinações foram realizadas no nono, décimo segundo, décimo quinto, décimo oitavo, vigésimo primeiro, vigésimo quarto e vigésimo sétimo dia após aplicação dos fertilizantes, avaliando assim a dinâmica das perdas de amônia ao longo do tempo (Figura 7).

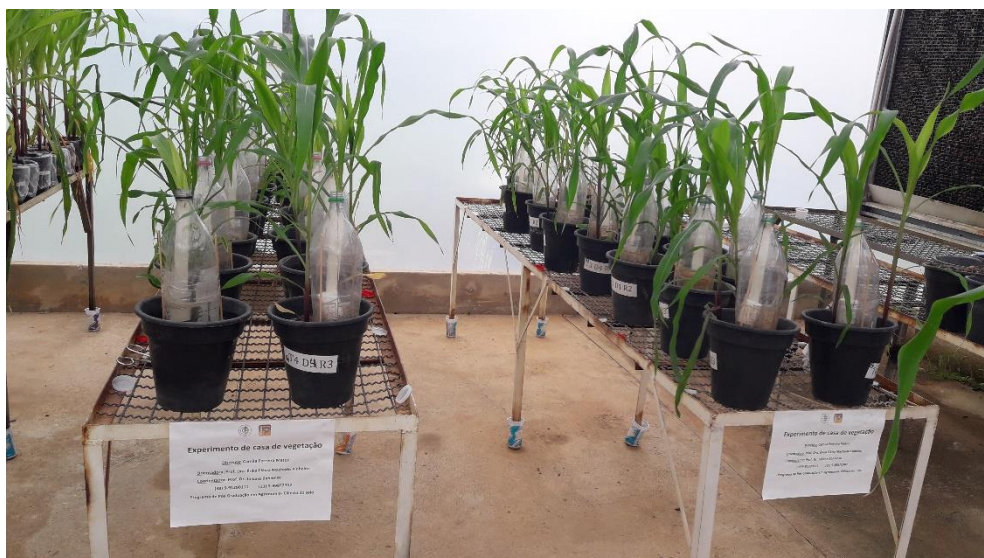


Figura 7. Desenvolvimento da cultura do milho 30 dias após o plantio.

A análise da amônia volatilizada e capturada pelas lâminas de espuma foi realizada segundo Araújo et al. (2009). Aos potes contendo a espuma com a solução ácida remanescente foram adicionados 10 ml de água destilada e, posteriormente, foram então colocados em agitador horizontal a 250 RPM por 15 minutos. Após agitação foi tomada uma alíquota de 5 ml e transferida para tubo de digestão, sendo então destilada em sistema semi-micro Kjeldhal e titulada com ácido sulfúrico padronizado (ALVES et al., 1994). Os resultados das perdas por volatilização e os parâmetros de crescimento da planta foram submetidos à análise de regressão.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Características físico-químicas do material afluente e efluente

Os teores médios de umidade (U), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), redução dos teores de ST e SV e a relação SV/ST, obtidos dos dejetos bovinos *in natura* (afluente) e dos digestatos dos dejetos de bovino em diferentes tempos de retenção hidráulica são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios de pH, umidade (U), redução de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e relação SV/ST no afluente e nos digestatos de dejetos de bovinos, em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).

TRH (dias)	pH	U (%)	ST (%)	Redução ST (%)	SV (%)	Redução SV (%)	Relação SV/ST
T0	7,81 a	92,71 b	7,17 a		6,52 a		0,90
T15	6,49 cd	92,66 b	7,14 a		5,83 b		0,81
T30	6,31 d	92,57 b	7,26 a	18,28	5,92 b	31,45	0,81
T45	6,26 d	92,62 b	7,21 a		5,89 b		0,81
T60	6,01 d	92,75 b	7,07 a		5,76 b		0,81
T75	6,67 bcd	92,71 b	7,25 a		5,94 b		0,81
T90	7,17 ac	92,74 b	7,06 a		5,74 b		0,81
T240	7,43 ab	93,94 a	5,86 b		4,47 c		0,76

*Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Observa-se que houve diferença estatística para as variáveis ST e umidade apenas no tratamento T240. Observa-se um ligeiro aumento nos teores de umidade entre o material de entrada e saída do biodigestor, provavelmente atribuído tanto à água formada durante a degradação da matéria orgânica, quanto à redução de sólidos totais ao final dos 240 dias de TRH (SANTOS FILHO et al., 2018).

Tratando-se de ST e SV, observou-se uma redução de 18,28% e 31,45% nos seus teores, respectivamente, após os 240 dias de digestão anaeróbia. As reduções observadas são significativas, porém apresentam-se inferiores quando comparadas a outros estudos (VIRIATO et al., 2015; VICTORINO et al., 2016; YIN et al., 2016). Esses resultados demonstram que ainda havia potencial para maiores reduções dos ST e SV, uma vez que a produção de biogás se fazia presente ao final do processo.

Ao estudarem o desempenho da codigestão anaeróbia de dejetos suínos com inclusão de glicerina bruta, Schwingel et al. (2016) observaram que as maiores reduções de ST foram obtidas num tempo de retenção hidráulica de vinte e quatro dias (TRH 24), independentemente das doses de glicerina bruta adicionadas, demonstrando assim a influência no TRH na redução de sólidos.

Avaliando a ocorrência de vestígios de contaminantes orgânicos no lodo de esgoto e suas remoções por digestão anaeróbia, Yang et al. (2016) observaram que o TRH influenciou na remoção de sólidos, corroborando com o presente trabalho. Com o aumento do TRH de 15 para 30 dias, a redução dos SV aumentou de 69,3% para 75,8%.

Com relação ao pH, pode-se observar um declínio no decorrer do processo de digestão até o TRH de 60 dias, com um posterior aumento desse parâmetro até o último TRH (240 dias). Os dados demonstram não haver diferença estatística entre o início do processo (T0) e o final (T240). O comportamento desse parâmetro demonstra a queda de pH ao longo do processo com relativa recuperação posterior, sugerindo que a ação sinérgica do sistema tende a trazer o valor do pH para níveis de neutralidade (VICTORINO et al., 2016). O parâmetro pH afeta o processo

diretamente, uma vez que o crescimento de microrganismos e as fases da digestão anaeróbia apresentam-se mais eficientes em determinadas faixas de pH (MAO et al., 2015). O valor de pH observado ao final da digestão anaeróbia apresenta-se dentro da faixa ideal para o processo, que segundo Mao et al. (2015) se estabelece entre 6,8 e 7,4.

A relação SV/ST demonstra que, ao final do processo, ocorreu uma redução de tal parâmetro, em processo de estabilidade, demonstrando que o material de maior TRH (240 dias) foi o que mais se aproximou de 0,70 valor relatado pela Resolução Conama nº 375/2006 para ser considerado estável.

3.5.2. Nitrogênio total, carbono total e relação C/N

Os resultados dos teores de carbono (C), nitrogênio (N) e relação C/N nos digestatos oriundos de dejetos de bovinos em diferentes TRH são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Teores de carbono (C) e nitrogênio (N) e relação C/N nos dejetos bovinos in natura e nos digestatos em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).

TRH (dias)	C total	N total	C/N
	-----%-----		
T0	36,16 ac	1,37 c	26,41 ab
T15	36,62 ac	1,36 c	27,05 ab
T30	35,54 bc	1,20 d	29,71 a
T45	34,74 c	1,50 bc	23,23 bc
T60	37,56 ab	1,38 bc	27,22 ab
T75	38,20 a	1,43 bc	26,53 ab
T90	36,74 ac	1,52 b	24,09 bc
T240	36,20 ac	1,71 a	21,09 c

*Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Observou-se uma significativa redução no teor de N aos trinta dias de digestão anaeróbia, com uma posterior elevação até os 240 dias de digestão (Tabela 8). Os teores de C apresentaram decréscimo, com posterior aumento aos 60 dias de digestão anaeróbia, havendo oscilações após esse período. Tratando-se da relação C/N, pode-se observar uma redução quando se compara T0 e T240, apresentando diferença estatística entre os tratamentos.

O maior conteúdo de N de T240 em relação ao T0 poderia ser atribuído ao efeito da concentração de N devido à degradação da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia (TAMBONE et al., 2010). Porém, observa-se que, apesar do diagnóstico de produção de biogás durante os 240 dias de experimento, o conteúdo de C reduziu aos quarenta e cinco dias (T45), com um posterior aumento, não corroborando com tal afirmação.

A biodegradabilidade do material orgânico é um fator importante na digestão, uma vez que pode influenciar no tempo de decomposição do material e na produção de biogás e digestato, podendo, portanto, a relação C/N ser um indicador de biodegradabilidade no processo de digestão anaeróbia (GRANZOTTO et al., 2018). Uma baixa relação C/N da matéria-prima na digestão anaeróbia pode resultar na produção de alta quantidade de nitrogênio amoniacal total (NAT) e ácidos graxos voláteis (AGV). Quando em concentrações aumentadas, NAT e AGV dificultam as atividades metanogênicas (MUSA et al., 2014; HAN et al., 2004) e consequentemente a degradação da matéria orgânica e estabilidade do produto final. Já relações C/N muito altas promovem o crescimento de populações metanogênicas que são capazes de atender às suas necessidades de proteína e, portanto, não mais reagirão com o conteúdo de

carbono remanescente do substrato, resultando em uma baixa produção de gás (WANG, 2014) e uma consequente diminuição na degradação da matéria orgânica.

Estudos indicam que as relações C/N ideais na fermentação de metano são de 20 a 30, com uma relação ótima de 25 (PANG et al., 2008; PARKIN; OWEN, 1986; LI et al., 2011), demonstrando assim que o presente trabalho apresentou-se dentro da faixa ótima do início ao final do processo de digestão. Menores valores foram encontrados no último TRH, sugerindo assim que o aumento no conteúdo de N em T240 propiciou uma relação C/N próxima àquela considerada ideal.

3.5.3. Macronutrientes, micronutrientes e metais pesados

A Tabela 9 apresenta a concentração de macro e micronutrientes no material afluyente e efluente (digestatos) de dejetos de bovinos em diferentes TRH.

Tabela 9. Concentração de macro e micronutrientes nos digestatos de dejetos de bovinos em diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH).

TRH (dias)	Ca total	Mg total	Na total	K total	P total	Al total
	-----mg kg ⁻¹ -----					
T0	12.352,93 ab	11.686,60 c	244,38 b	4.533,96 b	3.828,09 bc	321,37 a
T15	12.149,83 ab	12.922,92 c	228,49 bc	4.932,52 b	3.654,90 c	217,63 b
T30	11045,76 ab	13.599,36 bc	199,65 cd	4.787,59 b	3.125,15 c	344,51 a
T45	13051,28 ab	17.156,77 a	200,90 cd	4.601,90 b	4.011,46 bc	331,02 a
T60	10697,41 ab	16.315,65 ab	191,70 cd	4.579,26 b	3.702,44 bc	344,66 a
T75	11532,20 ab	16.373,71 ab	185,43 d	5.267,66 b	4.344,25 ac	323,67 a
T90	14434,14 a	19.033,04 a	181,25 d	5.104,62 b	5.189,81 ab	292,71 a
T240	10.180,08 b	12.112,94 c	368,11 a	8.911,07 a	5.731,35 a	104,94 c

* Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Os diferentes TRH influenciaram os conteúdos de macro e micronutrientes nos digestatos de dejetos bovinos. Tratando-se do K e P, pode-se observar um aumento de seu conteúdo entre o material afluyente e efluente do digestor, apresentando diferença estatística entre T0 e T240. Para Ca, Mg não houve diferença estatística entre os tempos supracitados. Apresenta-se uma tendência de aumento dos teores desses elementos ao final do processo de digestão. Entretanto, para Ca e Mg foi verificado um maior aumento para o tratamento T90. Esses elementos foram liberados com o tempo no processo de decomposição anaeróbia do material orgânico.

O potássio desempenha um papel fundamental no equilíbrio da água nas plantas, ativa enzimas, participa do processo de fotossíntese e transporte de assimilados e o Mg influencia nos processos de fotossíntese, desempenhando um papel significativo na determinação da qualidade dos produtos vegetais (KOSZEL et al., 2015). Enfatiza-se, portanto, a importância da presença desses elementos no digestato, uma vez que seu conteúdo em todos os TRH estudados está acima daquele estabelecido pela Instrução Normativa nº 25/2009 (BRASIL, 2009) que, dentre outras coisas, estabelece especificações, garantias e características de fertilizantes orgânicos.

De acordo com Veroneze et al. (2018), Ca, Mg e K são constituintes da fração sólida do digestato, ou seja, esses elementos não são transformados em qualquer componente do biogás. Os autores enfatizam que as flutuações nos seus teores no meio líquido ao longo do processo, como observado no presente estudo, podem ser justificadas possivelmente em função das

variações do pH do meio, em função das fases ácida e neutra da digestão, formando complexos solúveis ou insolúveis. Ademais, os autores afirmam que a decomposição das partículas sólidas dos dejetos também pode, gradualmente, tornar esses elementos disponíveis e solúveis no biodigestor à medida que a processo de digestão anaeróbia ocorre, uma vez que também é observado um aumento nos valores de pH ao longo do processo. Em pH 7,43 pode-se observar a máxima disponibilidade de Ca, Mg e K que compõe o tratamento T240.

O aumento nas concentrações de P total ao longo dos TRH nos tratamentos avaliados corrobora com o estudo realizado por Veroneze et al. (2018), que avaliaram a produção de biogás e biofertilizante utilizando reatores anaeróbios com dejetos de suínos e glicerina. Segundo os autores, este resultado pode ser justificado pela ocorrência de decomposição dos resíduos, liberando P orgânico da fase sólida do resíduo para a fase líquida, que é medida na forma de P total. Esse aumento no conteúdo de P torna-se importante, uma vez que o P no digestato se encontra em formas disponíveis para serem absorvidas pela planta (BÖRJESSON; BERGLUND, 2007), sendo ainda mais importante nos solos de clima tropical onde ocorre escassez desse macronutriente por se encontrar fortemente adsorvido às argilas.

O Na apresentou um aumento significativo quando se compara o último TRH com os demais. A concentração de Na é um fator importante para avaliar a adequação do digestato caso seu uso no solo seja indicado. Grandes concentrações desse elemento podem inibir a condutividade hidráulica e reduzir a aeração do solo (CASTRO et al., 2017).

Observou-se diferenças estatísticas entre T240 dias e os demais tratamento para o Al, porém, pode-se enfatizar que maiores teores foram observados aos 60 dias de TRH e menores valores aos 240 dias de TRH. Pouco se discute na literatura o efeito do Al no processo de digestão anaeróbia, porém, relata-se o mecanismo de inibição do alumínio devido à sua concorrência com ferro e manganês ou à sua adesão à membrana celular microbiana ou parede, o que pode afetar o crescimento microbiano e consequentemente a digestão anaeróbia (CABIROL et al., 2003). Na faixa de pH observada durante os duzentos e quarenta dias de digestão anaeróbia pode-se ressaltar que o alumínio encontra-se na forma precipitada, não sendo prejudicial as plantas.

Os resultados encontrados no presente estudo indicaram que variabilidade de macro e micronutrientes em digestatos pode levar a diferentes requisitos de suplementação para atender às necessidades específicas de diferentes tipos de culturas agrícolas (SHEETS et al., 2015; COELHO et al., 2018). Nos diferentes tratamentos observados, por exemplo, as proporções de N, P e K são variáveis, sendo consequentemente sua taxa de aplicação no solo dependente da sua concentração específica em cada TRH.

A Tabela 10 apresenta os valores médios de metais nos digestatos de dejetos de bovinos em diferentes TRH.

Tabela 10. Valores médios dos teores totais de metais (mg kg^{-1}) nos digestatos de dejetos de bovinos em diferentes TRH.

TRH	Fe	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Mn	Cu
	----- mg kg^{-1} -----							
T0	359,34 a	3,44 c	0,10 b	76,53 a	0,28 a	< L.D. ¹	446,73 cd	11,17 c
T15	405,67 ab	4,82 bc	0,18 a	92,53 ab	< L.D. ¹	< L.D. ¹	390,36 d	13,52 b
T30	429,45 ab	5,38 ab	0,18 a	90,27 ab	< L.D. ¹	0,07 c	462,88 bd	13,45 b
T45	382,01 a	5,91 ab	0,16 ab	95,38 ab	0,03 a	0,50 bc	571,02 bc	13,81 b
T60	632,20 bc	6,26 a	0,17 a	144,85 b	< L.D. ¹	0,69 bc	578,28 bc	13,53 b

Continua...

Continuação da Tabela 10.

TRH	Fe	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Mn	Cu
	-----mg kg ⁻¹ -----							
T75	574,49 ac	5,15 ab	0,15 ab	154,26 b	0,35 a	1,11 b	604,15 bc	13,50 b
T90	545,40 ac	5,43 ab	0,15 ab	113,15 b	0,59 a	1,49 ab	878,07 a	14,01 b
T240	769,71 c	0,66 d	< L.D. ¹	309,90 ab	< L.D. ¹	2,51 a	620,85 b	20,75 a
R. Conama ²	-	300	39	2800	-	420	-	1500
Decreto ³	-	150	3	-	-	70	-	-

1. <L.D. - Valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%. 2. Resolução Conama 375/06 (limites máximos).

3. Decreto N°. 4.954/04 (limites máximos).

Além do aumento observado nas concentrações de macro e micronutrientes essenciais às plantas, como N, P, K, é importante destacar que os metais presentes nos digestatos também são enriquecidos ao final do processo de digestão anaeróbia (SELLING et al., 2008). Dependendo da sua concentração, podem causar inibição de organismos anaeróbicos devido ao rompimento da função e estrutura da enzima (CHEN et al., 2008). Em contrapartida, muitos metais são necessários para a ativação ou funcionamento de enzimas e coenzimas durante o processo (MATA-ALVAREZ et al., 2000; BAYER et al., 2007; CIRNE et al., 2007).

A eficiência do processo de degradação e produção de biogás aumenta, concomitantemente às concentrações de metais pesados no digestato. Assim, uma matéria-prima inicialmente com baixos teores de metais, pode apresentar-se potencialmente tóxica após o processo de digestão anaeróbia (SELLING et al., 2008). Comportamento semelhante ao citado pelo presente autor pode ser observado para todos os elementos presentes na Tabela 9, com exceção do elemento Cd e Cr.

Para todos os elementos analisados houve diferença estatística quando compara-se os tempos finais e iniciais de retenção hidráulica, excetuando-se o Zn. O Cr e Cd apresentaram-se abaixo do limite de detecção do aparelho (< L.D.) ao final do experimento. Xiang et al. (2018) ao investigarem a mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados na digestão anaeróbia de duas variedades de palha de sorgo, observaram o aumento dos teores de Cu e Pb após o processo de digestão de ambas variedades. Tais resultados corroboram com o presente estudo e, segundo os autores, esses elementos apresentam-se concentrados nos resíduos sólidos durante a digestão anaeróbia devido à perda de peso no decorrer do processo após decomposição da matéria orgânica, liberação de biogás, água e outros processos (DONG et al., 2013; APPELS et al., 2008; XIANG et al., 2018).

Qi et al. (2018) ao estudarem as propriedades de fertilizantes provenientes de digestores mesofílicos e termofílicos de esterco de gado de leite, observaram o aumento nos conteúdos de Zn, Mn, Ni, Cu após a digestão anaeróbia. Os autores também enfatizam que esse aumento ocorre devido à perda de peso no processo de digestão anaeróbia após conversão de matéria orgânica e liberação de biogás.

Ademais, as diferenças no conteúdo do digestato quando comparado ao material de entrada no que tange aos metais é dependente de suas concentrações na matéria-prima (MÁKADI et al., 2012). Kupper et al. (2014) afirmam que o tipo de insumo, possivelmente, tem uma influência no conteúdo de metais pesados do material digerido. Os autores observaram que, ao analisar o conteúdo de metais em composto e digestato separados por fonte, os produtos derivados de resíduos verdes exibiram conteúdos um pouco mais elevados de Cd, Co, Ni, Pb e Zn que os baseados em bio-resíduos.

No que tange a aplicação do digestato no solo, por ainda não haver legislação direcionada para o uso de dejetos animais e seus produtos de forma adequada à proteção do

meio ambiente e da saúde da população, utilizou-se como parâmetro o estabelecido pela Resolução Conama 375/06 (BRASIL, 2006), que orienta valores de referência, parâmetros e metodologia para lodos de esgoto. Os valores de Pb, Cd, Zn, Ni e Cu ficaram muito aquém daqueles estabelecidos pela legislação, que apresentam limites de 300, 39, 2800, 420 e 1500 mg kg⁻¹, respectivamente. Os metais estudados e não supracitados, não apresentam limites estabelecidos pela Resolução.

O Decreto 4.954/04 (BRASIL, 2004) que aprova o regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, dispõe também sobre os limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos. Dos valores demonstrados no presente trabalho, Cr e Ni estão bem abaixo daqueles apresentados pela referida legislação, que são de 150 e 70 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores de Cu já se apresentam elevados no material afluyente (11,17 mg kg⁻¹) e ao longo da digestão anaeróbia esses valores aumentam culminando em 20,75 mg kg⁻¹ no T240, entretanto, apresentam-se abaixo do limite máximo do Decreto.

Resultados semelhantes foram observados por Matos et al. (2017b) que estudaram o potencial de uso de biofertilizante de esterco bovino resultante do sistema de manejo orgânico e convencional da produção de leite. Os autores observaram que, para o biofertilizante de esterco bovino resultante do sistema de manejo orgânico, os teores de micronutrientes e metais se apresentaram abaixo dos limites máximos definidos pela Resolução Conama 375/06 e do Decreto 4.954/04.

3.5.4. Emissões de CO₂ e NH₃

As Figuras 8 e 9 apresentam os valores observados para as emissões de NH₃ e CO₂ nos dejetos bovinos em diferentes TRH.

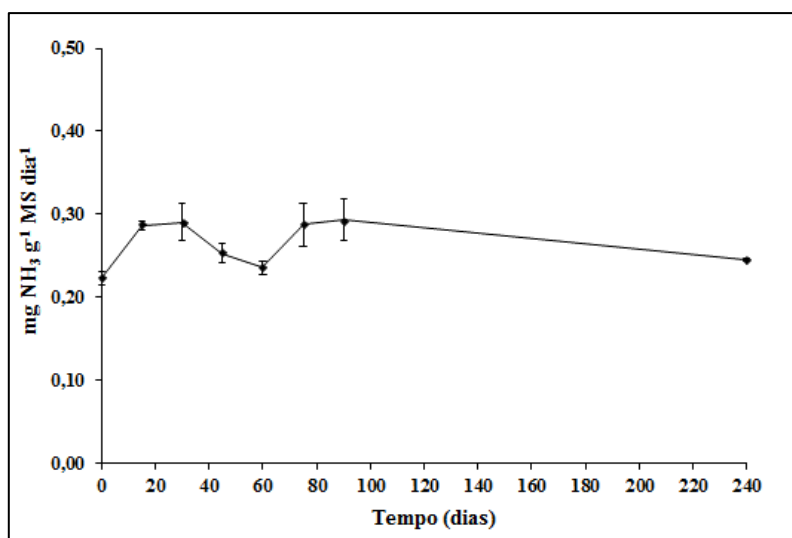


Figura 8. Emissão de NH₃ de dejetos bovinos afluyente e efluyente, decompostos anaerobicamente, em diferentes TRH. Barras indicam o erro correspondente a cada TRH com relação às médias.

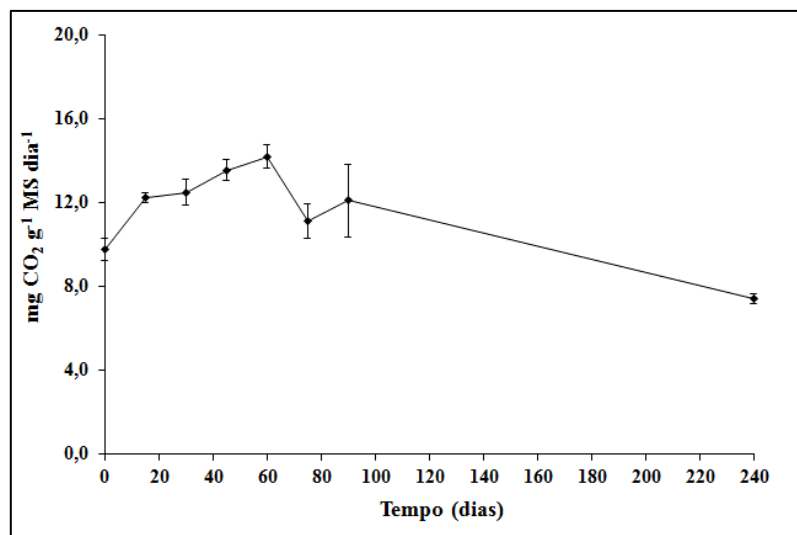


Figura 9. Emissão de CO₂ de dejetos bovinos do material afluyente e do material efluyente decomposto anaerobicamente, em diferentes TRH. Barras indicam o erro correspondente a cada TRH com relação às médias.

A partir das Figuras 8 e 9 pode-se observar flutuações nos valores das emissões de NH₃ e CO₂, em que os menores valores foram encontrados no material de entrada (T0) e no último TRH (T240), respectivamente. No que tange as emissões de NH₃, pode-se observar que ao longo dos diferentes TRH não houve um padrão de redução ou aumento das taxas, inferindo que o tempo de retenção do material não interferiu nas taxas de emissões de NH₃.

Os compostos maduros contêm concentrações insignificantes ou aceitáveis de compostos fitotóxicos, como NH₃ (BREWER; SULLIVAN, 2001). Teoricamente, a emissão de amônia é maior se a relação C/N for <15, tal fato justifica as baixas emissões observadas no presente trabalho para todos os tratamentos, uma vez que a menor relação C/N observada para os diferentes TRH foi de 19,45. Os materiais mais ricos em carbono, como demonstrados no presente estudo, convertem esse elemento em dióxido de carbono pelos microrganismos e imobilizam o nitrogênio em sua biomassa, o que é importante para reduzir a perda de amônia, demonstrados nos baixos valores apresentados (LI et al., 2013).

Tratando-se da emissão de CO₂, todos os tratamentos apresentaram, desde o início da incubação, fluxos de CO₂ superiores a 4,0 mg g⁻¹ dia⁻¹, com tendência de uma redução gradual após o TRH de 60 dias. São considerados instáveis compostos com emissão de CO₂ superior a este valor (4,0 mg g⁻¹ dia⁻¹) (BERNAL et al., 2009; WICHUK; McCARTNEY, 2010). Observa-se que no último tratamento (T240) o material orgânico pode ser considerado estabilizado, uma vez que apresenta valores próximos ao considerado ideal de estabilização. O digestato apresenta características divergentes de um composto e seu processo de produção se difere da compostagem, entretanto, a produção de CO₂ está relacionada à respiração microbiana em ambos processos. Tendo em vista que a literatura não estabelece limite de estabilização desse parâmetro para o processo de digestão anaeróbia, nesse estudo, utiliza-se como base os valores para compostagem.

A respiração está diretamente relacionada à atividade metabólica de uma população microbiana, onde taxas de respiração mais elevadas são observadas na presença de grandes quantidades de matéria orgânica que se encontra disponível. Quando a taxa de respiração é mais lenta, infere-se que a matéria orgânica prontamente oxidável e biodisponível se encontra mais escassa no meio (GOMÉZ et al., 2005). Tal fato está relacionado a uma redução na relação C/N do material resultando em baixas taxas de emissão de CO₂ ao final do experimento, em que há menor degradação microbiana.

3.5.5. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Na Figura 10, são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C de alta resolução CP/MAS (polarização cruzada/ângulo mágico sob rotação), no estado sólido.

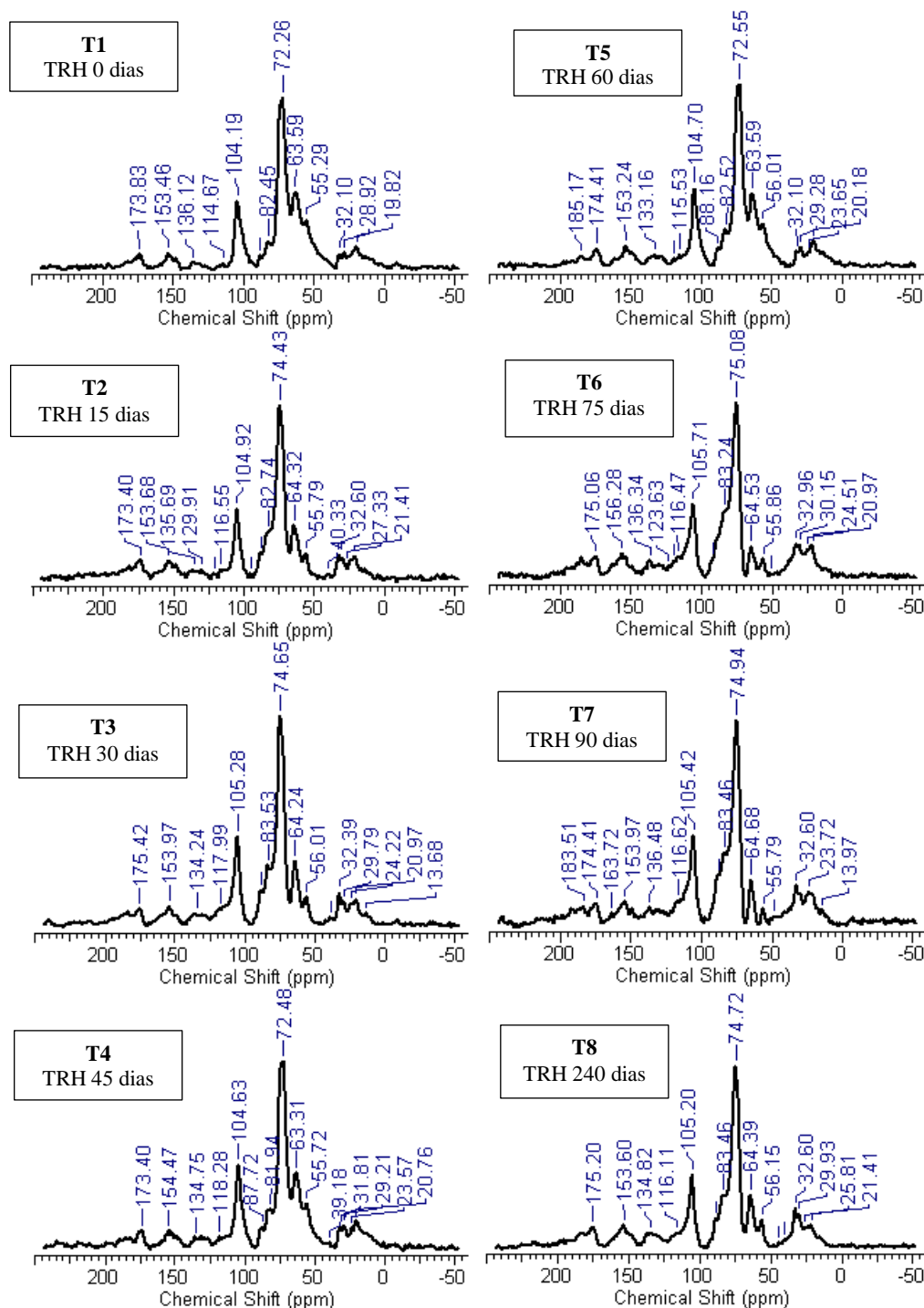
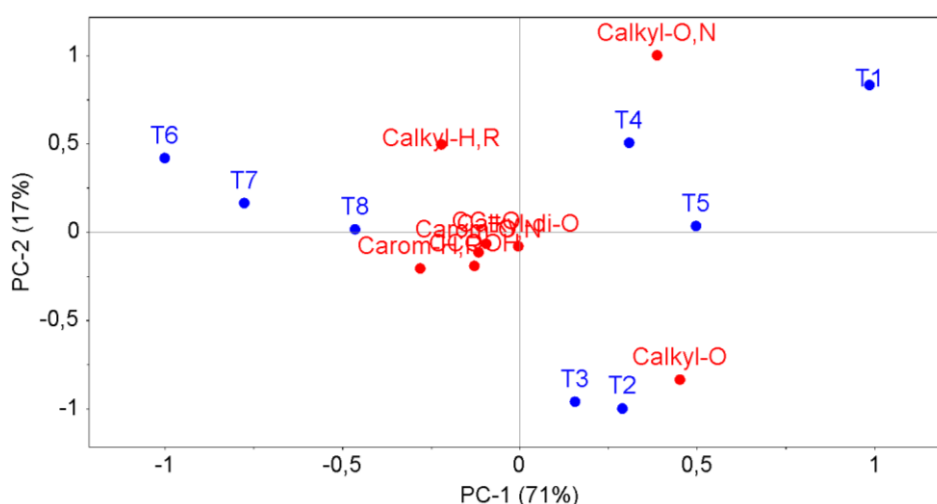


Figura 10. Espectros ^{13}C RMN-CP/MAS dos materiais obtidos mediante compostagem a diferentes tempos.

O ^{13}C RMN-CP/MAS fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química do material em diferentes TRH, identificando o principal tipo grupamento de C que consiste a matéria orgânica. Oito regiões de deslocamentos químicos foram destacados nos espectros, a saber: C-alquil (Calk-H, R): 0-45 ppm; C-metoxil e N-alquil (CAk-O, N): 45-60ppm; O-alquil-C (Calk-O): 60-90ppm; C di-O-alquil (anómeros; C-alquil-di-O): 90-110 ppm; C-aromático (CAr-H, R): 110-142 ppm; C O, N-aromático (CAr-O, N): 142-160 ppm; C-carboxilos (CCOO-H, R): 160-180 ppm; e C-carbonil (CC = O): 180-230 ppm

A Figura 11 apresenta a Análise de componentes principais (PCA) realizada a partir das quantidades relativas obtidas pela integração por região dos espectros puros ^{13}C RMN CP/MAS dos materiais obtidos mediante digestão anaeróbia em diferentes tempos de retenção hidráulica.



O PCA forneceu dois componentes principais que são capazes de explicar 88% da variabilidade total do sistema. A matriz dos componentes mostra que o PC-1 (que explica 71% da variabilidade total) estava diretamente correlacionado aos tratamentos que T1, T2, T3, T4 e T5 e inversamente correlacionado aos últimos tempos de retenção hidráulica (T6, T7 e T8). O segundo componente (PC-2) que explicou 7% da variabilidade total foi diretamente correlacionado à todos os tempos, excetuando T2 e T3.

O digestato seco bruto (T1) mostra um espectro típico de uma substância celulósica natural forte com os sinais de seis átomos de carbono de celulose entre 60 e 110 ppm. À medida que se avança o processo de digestão, a região C alquil-O, N (45-60 ppm) e alquil C (60-90 ppm), que compreende a quantidade relativa de carbonos das unidades alifáticas CH₂ e CH₃ de lipídios e proteínas, decresce de 10,204 (T01) a 3,030 (T08) (Tabela 11). Por outro lado, a região do C-aromático (110-142 e 142-160 ppm) aumenta com o tempo de digestão. Isso também foi discriminado pela análise de PCA no componente principal 1 onde, o tempo inicial (T1) é diferente do último tempo (T8). Adicionalmente, nos estágios iniciais há forte relação com as unidades alifáticas CH₂ e CH₃ de lipídeos e proteínas e conforme avança a decomposição anaeróbia há uma forte relação com o carbono aromático (T8).

As propriedades em nível molecular da matéria orgânica em digestores anaeróbicos foram investigadas em alguns estudos (SHAKERI YEKTA et al., 2012; TAMBONE et al., 2013; PROVENZANO et al., 2014; QU et al., 2017).

Tabela 11. Quantidade relativa de tipos de carbonos obtidas mediante integração das áreas em função do total dos espectros.

TRH	Calkyl-H,R (0-45 ppm)	Calkyl-O,N 45-60	Calkyl-O 60-90	Calkyl-di-O 90-110	Carom- H,R 110-142	Carom- O,N 142-160	C-COOH 160-180	CC=O 180-230
T0	12,245	10,204	53,061	12,245	2,041	4,082	4,082	2,041
T15	11,111	3,030	53,535	12,121	4,040	6,061	6,061	4,040
T30	11,224	3,061	53,061	13,265	7,143	5,102	5,102	2,041
T45	12,371	7,216	50,515	12,371	5,155	5,155	4,124	3,093
T60	10,417	7,292	52,083	12,500	6,250	5,208	4,167	2,083
T75	15,306	2,041	44,898	12,245	8,163	7,143	7,143	3,061
T90	14,433	2,062	46,392	13,402	8,247	5,155	5,155	5,155
T240	14,141	3,030	48,485	11,111	7,071	7,071	6,061	3,030

Pode-se observar a partir da Tabela 11, que os três últimos TRH apresentam valores bem próximos, indicando que o TRH 90, a partir da quantidade relativa dos tipos de carbono, já estaria estabilizado quando comparado ao T240 em se tratando desse parâmetro. Tal justificativa se dá em termos de que, como citado, a medida que o processo de digestão avança, a região C alquil-O, N (45-60 ppm) e alquil C (60-90 ppm) decresce, e o TRH90 apresenta um dos menores valores, quase se igualando à T75. Por outro lado, a região do C-aromático (110-142 e 142-160 ppm) aumenta com o tempo de digestão e o TRH90 apresenta o maior conteúdo desse tipo de carbono analisado.

O TRH da digestão anaeróbia é importante para se fazer um bom dimensionamento dos biodigestores anaeróbios, uma vez que reduzir o tempo de retenção reduz o tamanho do biodigestor, resultando em economia de custos (OSTREM, 2004). Sendo assim, por se tratar de TRH distintos e com grande distacionamento tratando-se de T90 e T240, o primeiro tempo se mostra mais apropriado em termos de estabilização a partir das características citadas se tratando do conteúdo de C-aromático e C alquil-O, quando se pensa em redução de custos com o biodigestor.

De maneira geral, em termos de relação SV/ST, C/N e emissão NH_3 e CO_2 , o T240 se mostrou mais estabilizado que os demais tratamentos. Entretanto, é importante salientar que análises supracitadas para estabilização do digestato não são direcionadas para esse tipo de material proveniente da digestão anaeróbia, mas foram utilizadas com o objetivo de avaliar o comportamento do digestato tratando-se desses parâmetros. A relação SV/ST refere-se ao uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados e relação C/N e emissão de NH_3 e CO_2 relaciona-se à estabilização a partir do processo de compostagem. De qualquer modo, afim de indicar um TRH mais estabilizado a partir dos diferentes parâmetros e tendo em vista o comportamento do tratamento T240 para todos os parâmetros analisados, este será indicado como o TRH ideal para estabilização de dejetos bovinos, nas condições de temperatura e umidade do experimento.

Análises mais específicas como avaliação da Taxa Específica de Captação de Oxigênio (teste SOUR), produção potencial anaeróbia de biogás (ABP) e análise térmica podem melhor se adequar ao objetivo do presente capítulo, todavia, é importante destacar que, diferente da compostagem, a literatura não dispõe de parâmetros tão edificadas.

3.5.6. Perdas por volatilização de N-NH_3 a partir da aplicação do digestato

A seguir, são evidenciadas as perdas por volatilização de amônia a partir da aplicação de ureia (Figura 12) e digestato bovino (Figura 13) em diferentes doses nas quatorze coletas realizadas ao longo do experimento, bem como o monitoramento de temperatura e umidade (Figura 14) durante o processo.

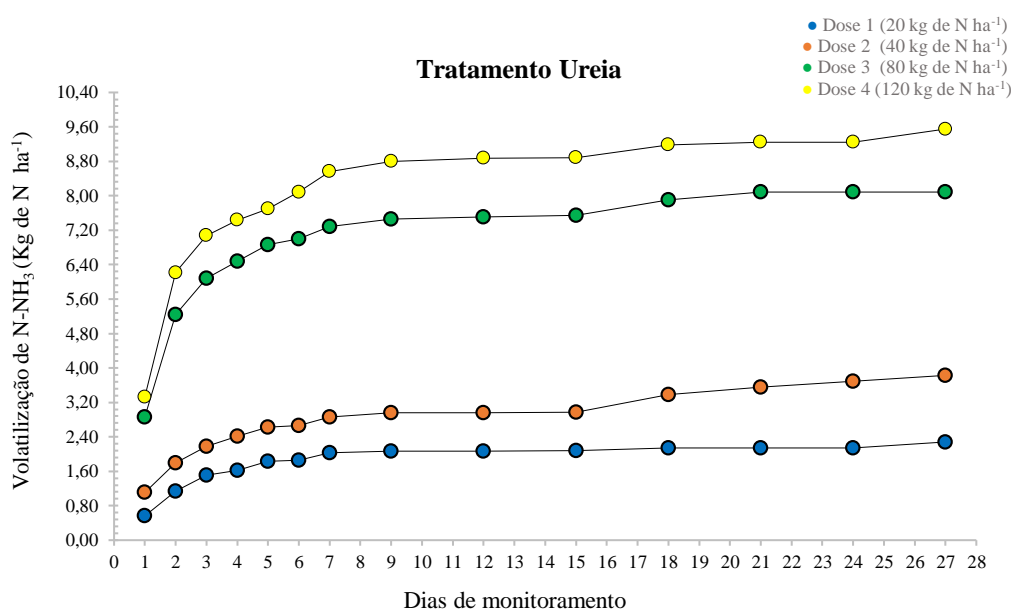


Figura 12. Perdas por volatilização de amônia a partir da aplicação de ureia em doses distintas nos diferentes dias de coleta.

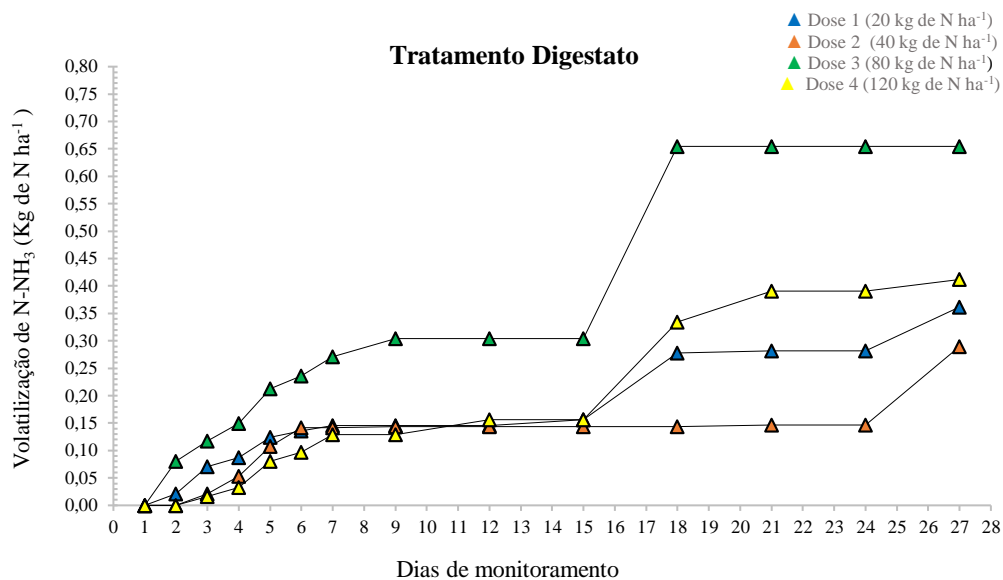


Figura 13. Perdas por volatilização de amônia a partir da aplicação de digestato bovino em doses distintas nos diferentes dias de coleta.

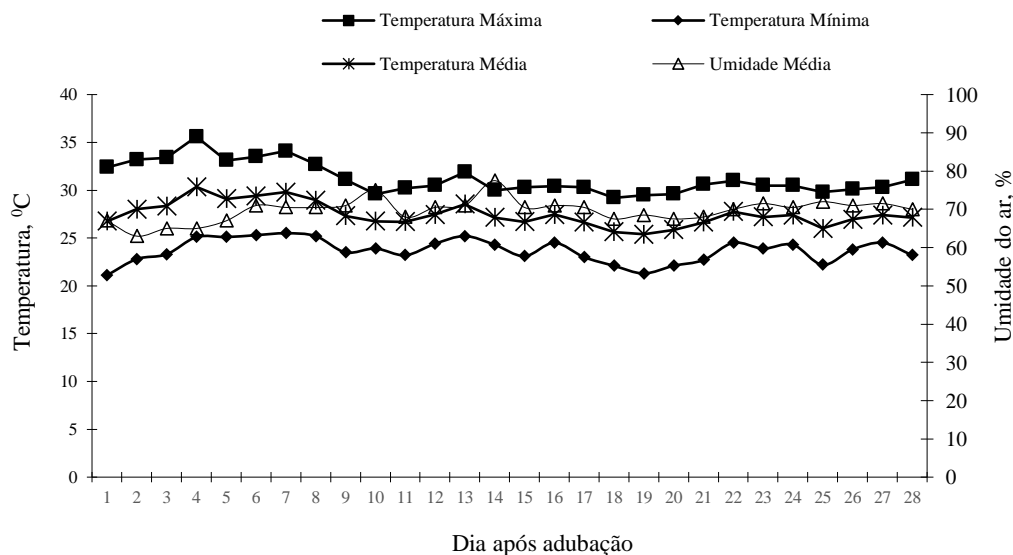


Figura 14. Variações de temperatura e umidade durante os dias de coleta dos resultados das perdas por volatilização de amônia, a partir da aplicação de ureia e digestato bovino em doses distintas.

Foram observados diferentes comportamentos com relação às perdas de volatilização e dias de monitoramento. Para ureia (Figura 12), foi observado uma tendência de estabilização das perdas a partir do 9º dia de medição, com pequenos decréscimos devido à picos de volatilização em dezoito dias após a adubação. A dose de 120 kg de N ha⁻¹ apresentou maior perda por volatilização no primeiro dia de monitoramento e posteriormente maiores perdas acumuladas ao longo de todo o experimento quando comparada às demais doses.

O tratamento digestato (Figura 13) apresentou tendência à estabilização de perdas também a partir do 9º dia. Como no tratamento ureia, foram observados picos de volatilização a partir do 18º dia. As perdas para esse tratamento iniciaram-se no segundo dia de medição,

sendo maiores para a dose de 80 kg de N ha⁻¹. A mesma dose apresentou maior perda acumulada por volatilização ao longo de todo o experimento, seguida pela dose 120 kg de N ha⁻¹.

O pH do solo foi ajustado para 6,2 com objetivo de avaliar a volatilização de amônia a partir dos diferentes fertilizantes e a umidade do solo estava em sua capacidade de campo. Pode-se observar que, a partir das características supracitadas, as altas temperaturas no quarto e no sétimo dia de experimento (Figura 14) não culminaram em maiores perdas nesses períodos.

Verdi et al. (2019) avaliaram o efeito da aplicação da fração líquida de digestato suíno e ureia na cultura do milho e observaram perdas significativas de NH₃ no ar durante um curto espaço de tempo na primeira semana de monitoramento, corroborando com o presente trabalho para ambos tratamentos. No segundo dia, a partir da primeira fertilização, um pico de emissão de NH₃ de cerca de $0,42 \pm 0,05$, $1,88 \pm 0,27$ e $0,11 \pm 0,01$ kg de NH₃-N por hectare por dia (kg de N-NH₃ ha⁻¹ dia⁻¹) foi detectado para o digestato, ureia e controle, respectivamente.

Scivittaro et al. (2010) ao avaliar o efeito do tratamento da ureia com o inibidor de urease NBPT sobre as perdas de N por volatilização de amônia, observaram maiores perdas para todos os tratamentos na primeira semana de experimento, aos 5 dias após a aplicação de N, com posterior decréscimo aos 10 e 15 dias.

Estudos realizados por Costa et al., (2003) demonstraram que perdas de N-NH₃ ocorreram até os seis primeiros dias após aplicação dos tratamentos avaliados (T0 - testemunha, T1 - ureia em superfície (45 % de N), T2 - uran em superfície (32 % de N), T3 - 50 % de ureia + 50 % de sulfato de amônio em superfície (33 % de N) e T4 - resíduo líquido Ajifer (5 % de N). Os autores justificaram que a umidade do solo devido às chuvas pode ter proporcionado maiores perdas no início do experimento.

De acordo com Al-Kanani et al. (1991), as máximas perdas diárias de amônia por volatilização concentram-se nos primeiros seis dias após aplicação do fertilizante, corroborando com os resultados do presente trabalho para ambos os tratamentos, onde o crescimento de perdas acumuladas se deu até o 9º dia, entretanto, com um pico de emissão posterior.

A Figura 15 demonstra as perdas totais por volatilização de N-NH₃ oriundas das quatro diferentes doses (20, 40, 80 e 120 kg de N ha⁻¹) da adubação nitrogenada (ureia) e da adubação orgânica (digestato bovino).

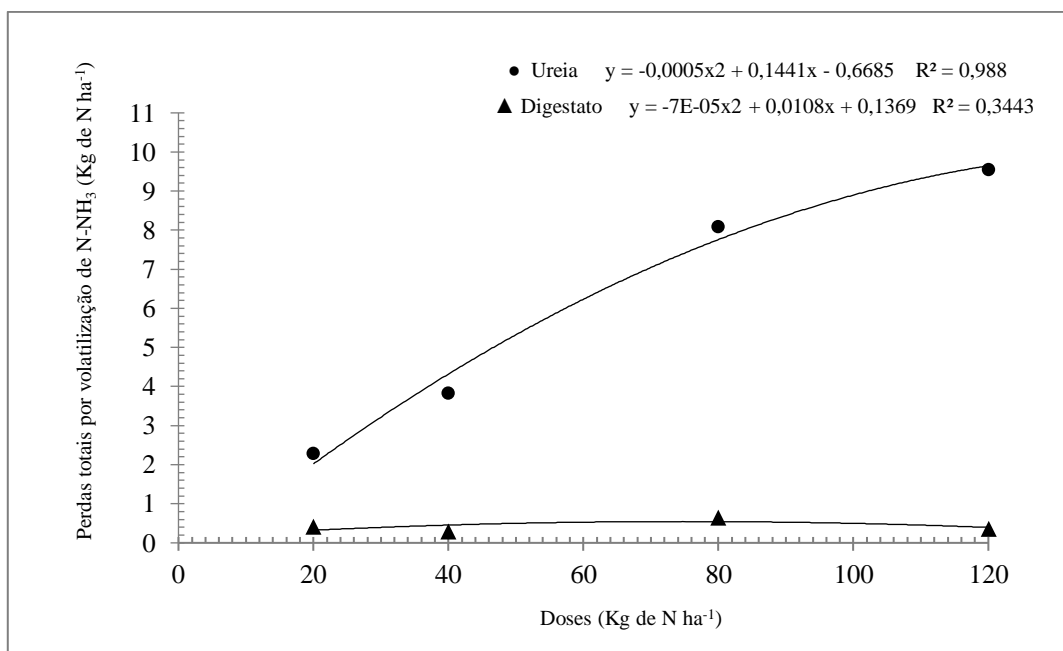


Figura 15. Perdas por volatilização de N-NH₃ (Kg de N ha⁻¹) para as quatro doses (kg de N ha⁻¹) dos tratamentos ureia e digestato bovino.

Quando a ureia foi aplicada sobre a superfície do solo, uma fração equivalente a aproximadamente 10% (2,28 kg ha⁻¹) do N adicionado se perdeu na forma de amônia para a dose 20 kg ha⁻¹, sendo essa perda acumulada. Ainda para esse tratamento, observa-se posteriores perdas de 3,82, 8,08 e 9,55 kg de N ha⁻¹ para as doses 40, 80 e 120 kg de N ha⁻¹, respectivamente, demonstrando assim uma tendência de aumento das perdas à medida que se aumentava as doses adicionadas ao solo.

Para a adubação orgânica utilizando digestato, observou-se menores perdas quando comparada à ureia e uma tendência de volatilização de N-NH₃ diferente onde as maiores perdas foram observadas para a doses de 20 e 80 kg de N ha⁻¹. As perdas para a adubação utilizando digestato foram de 0,41, 0,28, 0,65 e 0,36 kg de N ha⁻¹, para as doses 20, 40, 80 e 120 kg de N ha⁻¹, respectivamente.

As perdas através da aplicação da adubação nitrogenada foram 81% maiores para a dose 20 kg de N ha⁻¹ quando comparadas às perdas pela aplicação do digestato. A demais doses de adubação mineral aplicadas apresentaram perdas 90% maiores quando comparado às perdas do digestato. As aplicações da ureia e digestato foram feitas de maneira superficial, demonstrando que a forma de aplicação dos fertilizantes não foi fator responsável pelas diferenças na volatilização de amônia.

Na literatura, muito se discute a respeito das perdas por volatilização de amônia quando se trata da aplicação de adubação mineral. Porém, a carência de estudos de aplicação de digestato em culturas, avaliando as perdas por volatilização de N-NH₃ no Brasil é evidente, tornando-se, portanto, necessária uma abordagem mais profunda, uma vez que o uso de digestato como biofertilizante é realidade no país e a difusão do uso de biodigestores tem se propagado de maneira crescente.

Em trabalho realizado por Tasca et al. (2011) objetivou-se avaliar alternativas de aplicação de um fertilizante com inibidor de urease visando a diminuir a volatilização de NH₃ relativamente à ureia convencional, em diferentes condições ambientais e de solo. De maneira geral, os resultados obtidos pelos autores foram semelhantes ao presente estudo, uma vez que os mesmos observaram que as perdas diárias e as perdas acumuladas de NH₃ a partir da aplicação dos fertilizantes sobre a superfície do solo aumentaram com a dose de N aplicada. O

aumento das perdas concomitante ao aumento das doses é justificada pelos autores pelo efeito alcalino na região próxima ao grânulo da ureia, que ocorre por ocasião da hidrólise da ureia, como consequência da conversão de N amídico em NH_3 (VILLAS BOAS et al., 2005; ROCHETTE et al., 2009).

Em estudo realizado por Verdi et al. (2019), os autores avaliaram o efeito da aplicação da fração líquida de digestato suíno e ureia na cultura do milho, com relação às emissões de óxido nitroso e amônia do solo. Como resultado observou-se que a ureia emitiu 66% mais amônia do que o digestato. Os autores atribuem esse resultado ao método de aplicação dos fertilizantes, uma vez que o digestato foi incorporado ao solo, e a ureia foi aplicada superficialmente, resultando assim em maiores perdas. O digestato foi incorporado na camada superior do solo, onde a umidade era mais alta e mantida por mais tempo e a ureia foi distribuída na superfície do solo, onde a água da irrigação e da chuva evapora rapidamente durante as condições secas do verão. Sendo assim, com menor tempo de interação entre água e o fertilizante, estes persistem na superfície do solo e aumentam as emissões de N.

Smith et al. (2015) quantificaram as emissões de amônia para cultura do milho a partir de digestato à base de culturas, estrume de gado e de adubos com ou sem o inibidor da nitrificação. Os autores observaram que as perdas de N amônia após a aplicação do estrume de gado foram menores que os demais tratamentos. As maiores perdas de N- NH_3 após a aplicação dos digestatos à base de culturas e de esterco podem ser um reflexo do pH mais alto (8,3) desses materiais.

Em estudo realizado por Wolf et al. (2014), foi avaliado o efeito de diferentes fontes na emissão de NH_3 e N_2O para cultura do milho: digestato proveniente de silagem de milho (DIG), digestato com inibidor de nitrificação (DIG+NI) e nitrato de cálcio. Os autores observaram que a emissão de NH_3 foi significativa apenas para tratamentos fertilizados com digestato ($24,6 \text{ kg ha}^{-1}$) e digestato com inibidor ($23,5 \text{ kg ha}^{-1}$), obtendo baixos valores de perda para o tratamento de adubação mineral ($0,6 \text{ kg ha}^{-1}$). As perdas em relação à quantidade de N aplicada foram de 13,7% e 13,1% para DIG e DIG+NI, respectivamente, diferindo do presente trabalho.

Segundo Nkoa (2014), a emissão de amônia a partir de digestatos é afetada por diversos fatores ambientais e de manejo, como métodos de aplicação no solo, concentrações de amônia no digestato, pH, temperatura, velocidade do ar, umidade, dentre outros. O autor enfatiza que devido a maior concentração de NH_3/NH_4 e o maior pH nos digestatos anaeróbicos em relação aos adubos convencionais, juntamente à intensificação da produção de biogás, é esperado que a área agrícola seja a principal fonte de emissão de amônia. Entretanto, tal fato difere dos resultados demonstrados no presente estudo, uma vez que o tratamento no qual utilizou-se ureia, foram observados maiores teores de volatilização em todas as doses quando comparado ao tratamento digestato.

Amon et al. (2006) analisaram as emissões de metano, óxido nitroso e amônia durante o armazenamento e após a aplicação de chorume de gado leiteiro no solo. Os tratamentos se constituíram de chorume de gado não tratado, chorume de gado digerido, fração líquida e sólida do digestato, digestato aerado e digestato com adição de cobertura de palha sob o solo. Os resultados sugerem que emissões de NH_3 após a aplicação no solo da fração líquida do digestato foram muito menores quando comparada ao chorume não tratado. Observou-se também que o digestato apresentou emissões de NH_3 18% mais altas em comparação com a chorume não digerido; provavelmente esse fato se deve ao maior teor de N- NH_4 e pH do digestato. Moller et al. (2009) também atribuíram maiores perdas por volatilização de amônia para o digestato de esterco de gado quando comparado ao esterco não digerido.

Fatores de emissão e a taxa de utilização de nitrogênio pela cultura ajudam a estimar o potencial impacto do material sobre o meio ambiente. Nkoa (2014) reforça a necessidade de pesquisas sobre a emissão de amônia de tanques de biogás, instalações de armazenamento e

aplicações no solo de digestatos anaeróbicos para quantificar os riscos ambientais associados ao seu uso.

3.5.7. Crescimento inicial do milho

As Figuras 16 a 19 apresentam dados das diferentes doses de adubação mineral (ureia) e digestato bovino para a cultura do milho, abordando alguns aspectos do crescimento inicial da planta.

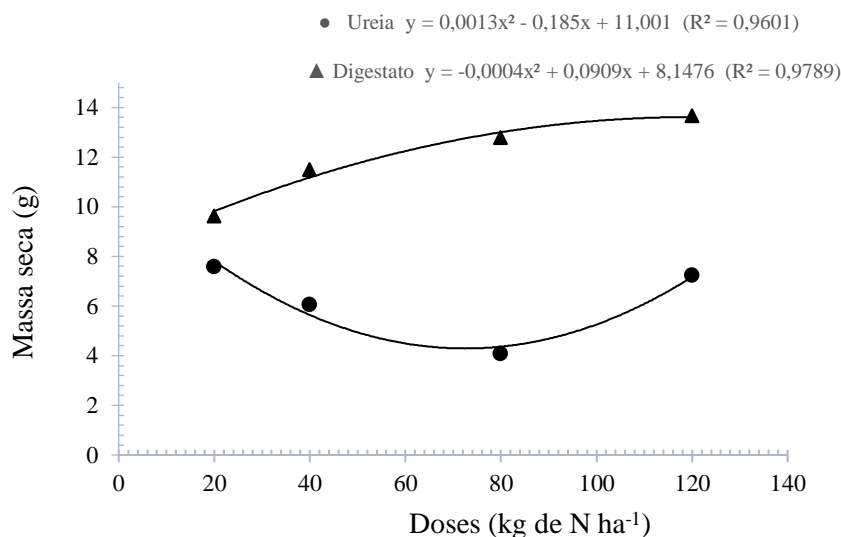


Figura 16. Avaliação do crescimento inicial do milho (massa seca) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.

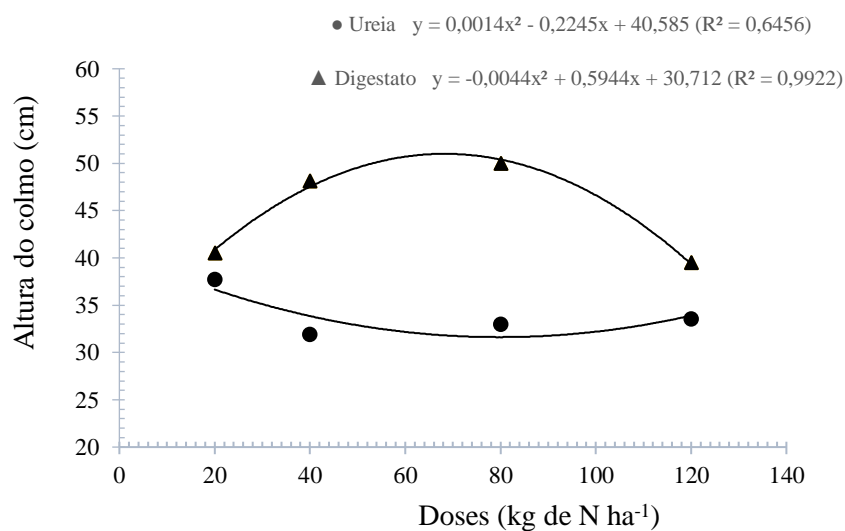


Figura 17. Avaliação do crescimento inicial do milho (altura do colmo) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.

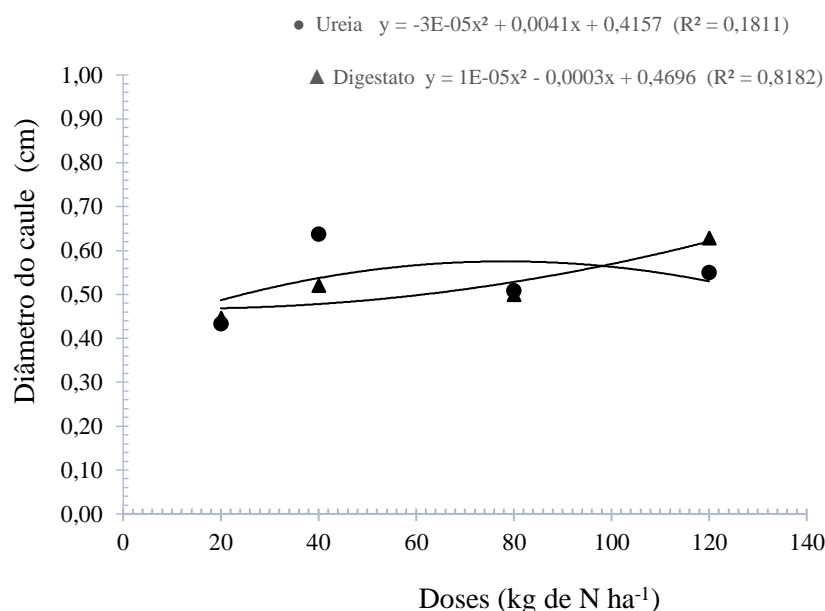


Figura 18. Avaliação do crescimento inicial do milho (diâmetro do caule) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.

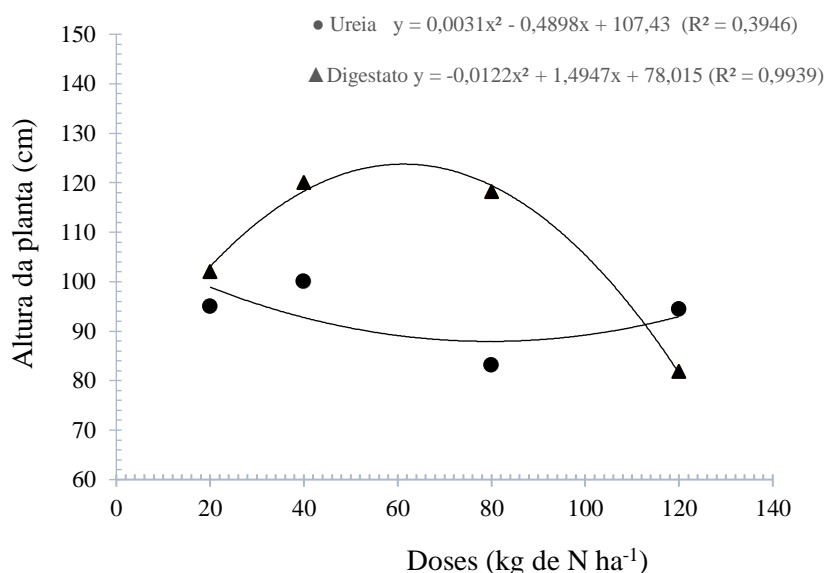


Figura 19. Avaliação do crescimento inicial do milho (altura da planta) sob diferentes doses de aplicação de digestato bovino e ureia.

Pode-se observar melhores resultados de massa seca (Figura 16) para todas as doses de digestato bovino quando comparado à fertilização utilizando ureia. Verificou-se efeito similar ao obtido para a altura do colmo (Figura 17), esboçando que as concentrações de digestato propiciam maiores incrementos em projeções verticais da planta. A ureia demonstrou melhores resultados tratando-se de diâmetro do caule (Figura 18) para doses 40 kg de N ha⁻¹ e o digestato incrementou a altura de plantas (Figura 19) de maneira mais eficaz até a dose 80 kg de N ha⁻¹,

quando comparado ao fertilizante mineral. Santos et al. (2007) justificam melhores resultados a partir da aplicação do digestato devido a um fornecimento equilibrado de macro e micronutrientes no ambiente radicular da cultura.



Figura 20. Tratamento de adubação mineral (esquerda) e digestato (direita) para a dose de 40 kg ha⁻¹, onde houve maior incremento da altura da planta para ambas as doses.

Com relação à eficiência das doses em cada tratamento, pode-se salientar que, em relação às dosagens de digestato, a altura da planta apresentou um comportamento quadrático, apresentando assim um aumento desse parâmetro até um limite ótimo de 40 kg de ha⁻¹ (dose 2), havendo redução a partir daí, demonstrando que o aumento da dose de digestato não necessariamente significa aumento da altura da planta.

A massa seca apresentou uma tendência de aumento à medida que se aumentava a dose de aplicação, apresentando melhores resultados para dose 4. Com relação à altura do colmo, observou-se um aumento com incremento da dosagem de digestato até um limite ótimo de 80 kg ha⁻¹ (dose 3), havendo uma redução a partir dessa dose. Para a altura do colmo, melhores resultados foram obtidos para a dose 3, com posterior decréscimo na dose 4. Já para diâmetro do caule, melhores resultados foram obtidos utilizando a dose 4. Rebouças Neto et al. (2016) afirmam que, possivelmente, a presença de um maior teor de digestato tenha contribuído para o aumento da disponibilidade de nutrientes não só de nitrogênio, como de potássio, resultando assim em maior crescimento da planta de milho.

Para aplicação de ureia, verificou-se melhor eficiência da dose 2 nos parâmetros altura de planta e diâmetro de caule. A dose 1 proporcionou melhores resultados para massa seca e a altura do colmo. Observa-se, portanto, que menores doses foram mais eficientes para o desenvolvimento da planta de milho se tratando da adubação mineral. Santos et al. (2007) justificam esse fato à um possível efeito tóxico do amônio proveniente da ureia, exercendo assim um efeito competitivo sobre os cátions, de tal forma que sua absorção fosse reduzida pela planta (CARNICELLI et al., 2000).

Estudos utilizando digestato bovino demonstram sua eficiência quando utilizado como biofertilizante em diferentes culturas. Ao avaliar o crescimento inicial do milho fertirrigado com digestato bovino, Lima et al. (2012) utilizaram tratamentos constituídos das seguintes diluições 1:1 (N1=50% digestato + 50% água), 2:1 (N2=33,33% digestato + 66,67 água), 4:1 (N3=20% digestato + 80% água), 8:1 (N4=16,66% digestato + 83,34% água) e um tratamento testemunha (N0 = sem digestato). Os autores verificaram que os níveis de diluições do biofertilizante bovino estimularam de forma linear o crescimento das plantas pelo diâmetro caulinar, altura de plantas e área foliar.

Em estudo com objetivo de analisar o desenvolvimento do feijoeiro sob o uso de digestato e adubação mineral, Galbiatti et al. (2011) utilizaram tratamentos com e sem biofertilizante e para a adubação mineral adotaram a dose recomendada no plantio, ½ dose de adubação e sem adubação mineral. Os tratamentos utilizando biofertilizante apresentaram valores médios superiores em relação aos que não utilizaram para os parâmetros avaliados e a adubação mineral apresentou o melhor desempenho com as plantas que receberam a dose completa recomendada. Ao associarem o uso de fertilizante à adubação mineral, os autores observaram que as plantas tenderam a apresentar maior massa ao longo do tempo quando comparado ao tratamento que utilizou apenas adubação mineral, justificando tal fato pelas propriedades do digestato que possui liberação lenta.

Bezerra et al. (2008) avaliaram a aplicação de digestato bovino na cultura do milho com relação ao crescimento e produção, através de diferentes doses (C1 = 1% ou 10 ml L⁻¹; C2 = 2% ou 20 ml L⁻¹ e C3 = 3% ou 30 ml L⁻¹) e de 3 intervalos de aplicação (I1 = 5 dias; I2 = 10 dias e I3 = 15 dias). Concluiu-se que a utilização de concentrações de biofertilizante em até 30 ml/L não afetou significativamente as variáveis de crescimento e de produção do milho, sendo que a aplicação de biofertilizante na concentração de 20 ml/L resultou em um maior número de espigas por planta e a aplicação de 30 ml/L evidenciou maiores valores de diâmetro transversal da espiga, peso verde da raiz e peso seco da parte aérea da planta.

Santos et al. (2007) avaliaram a eficiência de formas de aplicação de diferentes concentrações de digestato líquido (doses de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de diluição) e ureia (0, 1,5, 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5%) sobre componentes de produção e produtividades de variedades feijão vigna nas fases fenológicas de vagens, grãos verdes e grãos secos. Os resultados desse estudo corroboram com o de Santos et al. (2007), uma vez que a aplicação do digestato no colo da planta teve melhor comportamento para todas as variáveis estudadas em relação à aplicação com ureia.

Em estudo realizado por Rebouças Neto et al. (2016) que avaliaram o crescimento inicial de plantas de milho em solo adubado com diferentes concentrações de digestato bovino, foi observado que maiores concentrações de digestato promoveram uma menor altura da planta, e menores doses acarretaram no incremento da altura, corroborando com o presente trabalho. Os autores justificam tal resultado afirmando que uma maior concentração do digestato que pode ter provocado uma fitoxidez, uma vez que, mesmo sendo um produto de base natural (dejetos animais), é necessário que este seja aplicado na concentração correta ou ao contrário pode promover desequilíbrio fisiológico às plantas.

Melém Junior et al. (2011) afirmam que os adubos orgânicos podem fornecer nutrientes essenciais para o crescimento de culturas, e digestatos se destacam por exercer papel relevante na adubação, fornecendo matéria orgânica para melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

3.6. CONCLUSÕES

A partir das análises de emissão de NH_3 e CO_2 , RMN e SV/ST observou-se que, no último tratamento (T240), o material orgânico pode ser considerado estabilizado, uma vez que apresenta valores próximos ao considerado ideal de estabilização. Demonstrou-se também que o processo ocorreu principalmente pela degradação de carboidrato e que nos maiores TRH (TRH 240 dias), houve maior participação de carbono aromático no substrato. Por apresentar maiores teores de nutrientes essenciais às plantas (N, P, K) e menores teores dos metais Pb, Cd e Cr, o tratamento T240 apresenta-se mais apropriado para aplicação no solo. Ademais, esse tratamento foi o que mais se aproximou da estabilização de acordo com os parâmetros medidos.

Avaliando a aplicação do digestato e do adubo mineral no solo, pode-se concluir que maiores perdas foram observadas para aplicação da ureia na maior dose ($120 \text{ kg de N ha}^{-1}$). Já para o tratamento digestato, maiores perdas foram observadas para a dose de $80 \text{ kg de N ha}^{-1}$. De maneira geral, todas as doses do digestato apresentaram menores perdas com relação ao tratamento ureia, demonstrando assim sua eficiência relacionado à emissão de NH_3 . O tratamento digestato também apresentou melhores resultados no que tange os parâmetros massa seca, altura do colmo e altura do milho, demonstrando assim a eficiência quando comparada à adubação mineral. O digestato incrementou a altura de plantas e do colmo de maneira mais eficaz até as doses $40 \text{ kg de N ha}^{-1}$ e $80 \text{ kg de N ha}^{-1}$, respectivamente. Com relação à massa seca e diâmetro do caule, melhores resultados foram obtidos a partir da aplicação da $120 \text{ kg de N ha}^{-1}$, demonstrando assim que maiores doses de digestato bovino foram mais eficientes para o desenvolvimento da planta de milho.

4. CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOGÁS RESULTANTE DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS SUÍNOS, BOVINOS E DA CODIGESTÃO SUÍNO-BOVINO

4.1. RESUMO

O processo de digestão anaeróbia pode ser influenciado por diversos fatores que, consequentemente, atuam nas características finais do digestato e do biogás. O mais importante é a matéria-prima e como é conduzido o processo de digestão. Uma forma de otimizar de forma positiva as características da matéria-prima é a utilização de dois ou mais substratos no processo, a chamada codigestão anaeróbia. O objetivo do presente estudo é avaliar a produção e a caracterização do biogás da codigestão de dejetos bovinos e suínos e compará-los à digestão anaeróbia individual de cada dejetos. Em adição, esse capítulo tem como objetivo avaliar a influência da monodigestão e da codigestão nas características físicas e químicas dos digestatos produzidos pelos diferentes dejetos. Para a realização do experimento foram construídos doze protótipos de biodigestores de bancada, sendo o sistema de abastecimento descontínuo, ou seja, em batelada. Os biodigestores foram constituídos de câmara de fermentação ou digestão, campânula ou gasômetro e um manômetro de coluna d'água. Os protótipos de biodigestores foram abastecidos, uma única vez, com os tratamentos avaliados, a saber: mistura de dejetos suínos e bovinos na proporção 50/50%. (Tratamento 1); dejetos de bovinos sob sistema orgânico de produção (Tratamento 2) e dejetos de suínos (Tratamento 3). O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com quatro repetições por tratamento. A caracterização do material de entrada e saída do biodigestor (afluente e efluente) foi realizada quanto ao pH, sólidos totais, sólidos voláteis, umidade concentrações de macro e micronutrientes e metais pesados. O volume de biogás produzido diariamente foi determinado pelo produto do deslocamento vertical do gasômetro e sua área da seção transversal interna de 0,02 m². Já a análise da composição de biogás foi realizada por meio de cromatografia gasosa em um cromatógrafo com Detector de Condutividade Térmica (TCD) da marca Perkin Elmer, modelo Clarus, sendo identificadas as frações de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Como resultados, observou-se que o tratamento com a mistura de dejetos demonstrou picos de produção de biogás significativos ao longo de todo processo, com destaque para a décima quinta semana. A codigestão proporcionou uma maior produção acumulada de biogás quando comparado aos demais tratamentos, bem como maiores potenciais de produção (m³/kg de substrato, sólidos totais e sólidos voláteis). Apesar da eficiência na produção de biogás para o tratamento com a mistura de dejetos, maiores concentrações de CH₄ (65,53%) foram observadas para o tratamento com dejetos de bovino. Apesar de menores teores de CH₄ observados para Tratamento 3, o valor máximo produzido (59,24%) se encontra dentro do estabelecido pela literatura para produção de metano a partir da digestão de dejetos animais. Os nutrientes mais equilibrados na codigestão e o crescimento microbiano podem ter proporcionado uma digestão eficiente, com teores significativos de CH₄ e menores teores de CO₂. O tratamento com mistura de dejetos apresentou maiores produções de biogás e, consequentemente, demonstrou maiores reduções de sólidos totais e voláteis. A aplicação de todos os digestatos no solo apresenta-se seguro no que tange aos níveis de metais para as normativas da Resolução Conama nº 375 e Decreto nº 4954. Os teores de N, K e Mg dos digestatos oriundos da codigestão indicam o maior potencial desse tratamento para ser aplicado no solo em comparação aos demais, apresentando valores mais elevados desses macronutrientes essenciais à planta.

Palavras-chave: Codigestão. Metano. Dióxido de carbono.

4.2. ABSTRACT

Anaerobic digestion process can be influenced by several factors that, consequently, acts on the final digestate and biogas characteristics. The most important factor to be considered is the raw material and the anaerobic process. One way to positively optimize the characteristics of the raw material is using two or more substrates in the anaerobic process, the so-called anaerobic co-digestion. The objective of the present study is to evaluate the production and characterization of biogas from the co-digestion of bovine and swine manure and to compare it to the individual anaerobic digestion of bovine and swine manure. In addition, this chapter aims to evaluate the influence of monodigestion and co-digestion on the physical and chemical characteristics of the digestates produced by those different manures. In order to carry out the experiment, twelve prototypes of bench-top biodigesters were built and the system feed was discontinuous, i.e., in batch. The biodigesters consisted of a fermentation or digestion chamber, a bell or gasometer and a water column pressure gauge. The prototypes of biodigesters were supplied, only once, with the evaluated treatments, namely: mixture of swine and bovine manure in the proportion 50/50%. (Treatment 1); cattle manure under organic production system (Treatment 2) and swine manure (Treatment 3). The experimental design used was a completely randomized, with four replicates per treatment. The characterization of the input and output organic material (affluent and effluent) was carried out in terms of pH, total solids, volatile solids, moisture concentrations, macro and micronutrients and heavy metals. The volume of biogas produced daily was determined by the product of the vertical displacement of the gasometer and its internal cross-sectional area of 0.02 m². The analysis of the biogas composition was carried out in gas chromatography using a chromatograph with a Thermal Conductivity Detector (TCD), Perkin Elmer model, Clarus model, being identified the fractions of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂). As a result, it was observed that the treatment with the co-digestion showed a significant biogas production peaks throughout the entire process, with emphasis on the fifteenth week. Co-digestion also provided a greater accumulated biogas production when compared to other treatments, as well as greater production potentials (m³/kg of substrate, total solids and volatile solids). Despite the efficiency of biogas production in the co-digestion treatment, higher concentrations of CH₄ (65.53%) were observed for bovine manure treatment. Despite the lowest levels of CH₄ production for swine treatment, the maximum value produced (59.24% CH₄) is within the values established by the literature for animal waste. The most balanced nutrients in the co-digestion treatment and the microbial growth may have provided efficient anaerobic digestion with significant levels of CH₄ and lower levels of CO₂. The co-digestion treatment showed higher biogas production and, consequently, showed greater reductions in total and volatile solids. The application of all digestates in soil is considered safe with respect to the standards established by Conama Resolution No. 375 and Decree No. 4954 for metals concentration. N, K and Mg levels in co-digestion digestates indicate the greatest potential to be applied to the soil as fertilizer compared to the others treatments, presenting higher values of these essential plant macronutrients.

Keywords: Codigestion. Methane. Carbon dioxide.

4.3. INTRODUÇÃO

A produção de biogás e digestato é resultante do processo de fermentação, ou seja, da atividade dos microrganismos que decompõe anaerobicamente a matéria orgânica e complexa os nutrientes presentes no substrato (TIMM et al., 2004; SANTOS, 1992). Nesse processo não se utiliza uma fórmula padrão para a mistura a ser colocada do biodigestor, visto que podem ser elaboradas com qualquer tipo de matéria orgânica fresca que funcione como fonte de organismos fermentadores (EMBRAPA, 2006). Como consequência, a composição física, química e biológica do digestato produzido varia de acordo com a matéria-prima ou substrato e a eficiência do processo de digestão (DUENHAS, 2004).

Haja vista que a digestão anaeróbia é um processo biológico, a manutenção do mesmo em condições favoráveis para que ocorra a eficiência na produção de biogás é de suma importância, uma vez que vários fatores podem interferir na degradação do substrato, no crescimento e declínio dos microrganismos e, consequentemente, na qualidade e quantidade de biogás e digestato (ORRICO JÚNIOR, 2007). Além de pH, temperatura, sólidos totais, relação C/N e TRH, dentre os fatores mais importantes na digestão anaeróbia se inclui a composição do substrato, que pode interferir diretamente na quantidade e na qualidade do biogás produzido.

Os dejetos bovinos apresentam-se como um bom substrato para o desenvolvimento da digestão anaeróbia, por conter carboidratos, proteínas, gorduras (AHRING et al., 2001), além de microrganismos necessários para dar a partida no processo. Estes constituintes serão hidrolisados e fermentados até que ocorra a produção de ácidos graxos de cadeias curtas, álcoois e hidrogênio, que posteriormente serão convertidos em metano e dióxido de carbono (LUCAS JR, 1994).

Tratando-se dos dejetos suínos, além das elevadas concentrações de matérias orgânicas, estes apresentam elevados teores de coliformes totais e termotolerantes, com significativa quantidade de nutrientes, em especial o nitrogênio (N) e o fósforo (P), o que confere à suinocultura o título de uma das atividades que geram mais impactos poluidores ao meio ambiente (SUNADA et al., 2014). Devido à importância da utilização de biodigestores rurais e da heterogeneidade das composições químicas da matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia, é imprescindível analisar conjuntamente alguns dos fatores que interferem na produção de biogás. Dentre estes, destaca-se a codigestão, que consiste na digestão anaeróbia de dois ou mais substratos concomitantemente (AVICENNA et al., 2015).

Sosnowski et al. (2003) enfatizam a codigestão de resíduos como uma forma de otimizar o processo de digestão anaeróbia. Segundo os autores, a utilização de um co-substrato pode melhorar a produção de biogás, o efeito sinérgico entre os microrganismos e o balanço de nutrientes no meio de digestão (PINTO, 2006). Recentemente constatou-se que a digestão anaeróbia se tornava mais estável com o aumento da variedade de substratos aplicados ao mesmo tempo (MATA-ALVAREZ et al., 2000; WU, 2007; BERTOZZO, 2013).

Apesar de muitos estudos demonstrarem a codigestão com substratos de dejetos animais aliados a glicerina, óleo de descarte, resíduos vegetais, restos de alimentos e lodo de esgoto, é real o montante de dejetos animais produzidos no setor agrícola e a necessidade do produtor em aliar diferentes dejetos para produção de biogás. A partir do exposto, a hipótese do presente capítulo é que a codigestão de dejetos bovinos e suínos apresenta-se com melhor potencial para produção de biogás, bem como digestato com melhores características químicas para ser utilizado como adubo orgânico. Sendo assim, o objetivo do presente estudo é avaliar a produção e a qualidade do biogás referente à codigestão de dejetos bovinos e suínos e compará-los à digestão anaeróbia individual de cada resíduo. Em adição, avaliar-se-á o digestato produzido a partir das diferentes matérias primas com relação às suas características químicas e físicas visando sua utilização como biofertilizante.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1. Construção dos protótipos de biodigestores

O experimento foi conduzido na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), campus Seropédica, cujas coordenadas geográficas são: 22° 45' 33" S e 43° 41' 51". O clima da região é classificado como Aw segundo a classificação de Köppen, com chuvas concentradas no período novembro a março, precipitação anual média de 1213 mm e temperatura média anual de 24,5 °C (CARVALHO et al., 2006). O sistema de digestão anaeróbica foi instalado no Departamento de solos da UFRRJ.

Para a realização do experimento foram construídos doze protótipos de biodigestores de bancada (Figura 21), sendo o sistema de abastecimento descontínuo, ou seja, em batelada. Os biodigestores foram constituídos de câmara de fermentação ou digestão, campânula ou gasômetro e um manômetro de coluna d'água.



Figura 21. Detalhe dos protótipos de biodigestores.

Os protótipos de biodigestores, modelo indiano, foram constituídos basicamente por dois cilindros retos de policloreto de polivinila (PVC) com mesmo comprimento (0,30 m) e diâmetro diferentes (0,10 e 0,15 m) inseridos em um recipiente, também formado de PVC e mesma altura, porém com o diâmetro de 0,20 m, funcionando como uma espécie de “balde” (Figura 22).



Figura 22. Protótipos de biodigestores abastecidos com dejetos suínos, bovinos e a mistura de suínos com bovinos.

A câmara de digestão foi construída por um tubo fechado (0,30 m de comprimento) por conexão CAP, ambos em PVC com diâmetro de 0,10 m, e capacidade de 0,002355 m³, ou seja, de 2,355 L. Uma mangueira de silicone foi acoplada a este tubo e conectado ao manômetro de coluna d'água. Antes de começar a produção de biogás, o nível de água em ambos os lados do manômetro permaneceu o mesmo, ou seja, a diferença de pressão inicial em cada sistema foi nula.

O gasômetro foi montado com tubo e conexão CAP em PVC com diâmetro de 0,15 m. No CAP foi conectado, por meio de um septo de borracha, uma mangueira de silicone com válvula de três vias para a coleta do biogás produzido.

O manômetro foi construído com papel milimetrado colado em uma tábua de 30 x 30 cm e uma mangueira de 10 mm de espessura e aproximadamente 1,20 m de comprimento. Os biodigestores foram dispostos sobre uma bancada, em condições de temperatura ambiente, abrigados da luz solar e chuvas. A câmara de digestão manteve-se inserida no interior do gasômetro, de tal forma que o espaço existente entre a parede externa do cilindro interior e a parede interna do cilindro exterior comportasse um volume de água ("selo hidráulico") com profundidade de 30 cm.

O sistema, câmara de digestão e gasômetro, foram inseridos no interior de um recipiente preenchido com água, para servir de suporte para o gasômetro flutuar, proporcionar condições anaeróbias e armazenar o gás produzido. Assim, para o funcionamento do gasômetro foi adotado o sistema flutuante. Por este sistema, à medida que ocorria a produção de biogás, havia um deslocamento na direção vertical do gasômetro. Esse deslocamento foi medido por uma régua graduada, de 0 a 30 cm, que se encontrava fixa ao gasômetro. Os valores de deslocamento foram utilizados posteriormente no cálculo do volume de biogás produzido. O volume total da câmara de digestão era de 2,35 L.

À válvula de três vias presente na campânula de biogás, foi acoplado uma mangueira de silicone, com outra válvula na sua extremidade, com objetivo de coletar o gás utilizando uma seringa de 50 ml.

4.4.2. Coleta do biogás

Para a realização da coleta do biogás foi utilizado, primeiramente, um filtro de biogás, com o objetivo de filtrar gases sulfetos que são nocivos ao cromatógrafo gasoso. Esse filtro é formado por duas seringas de 50 ml cada, esponja de aço e algodão hidrófilo. Para sua confecção, foi retirado o pistão das seringas e esta foi preenchida com algodão até a marca de 5 ml e, posteriormente, com a esponja de aço até chegar à superfície. Posteriormente, uniu-se as duas seringas confeccionadas com supercola e reforçou-se a junção com fita veda rosca, repetindo o procedimento para uma melhor vedação (Figura 23).



Figura 23. Filtro de biogás para a remoção de H_2S no gás coletado.

Após a sua confecção, tornou-se necessário um teste para avaliar sua vedação. Constatado a hermeticidade do filtro, este foi acoplado a uma seringa e à mangueira ligada ao biodigestor (Figura 24). As coletas do biogás foram realizadas semanalmente, naqueles biodigestores que apresentavam produção suficiente para coleta. Em adição, foram coletas amostras testes em biodigestores reserva, para que a leitura se ajustasse aos padrões de CH_4 e CO_2 utilizados. A coleta foi realizada através da sucção da seringa e manejo de válvulas de três vias, onde o biogás coletado foi transferido para potes de vidro com capacidade de 20 ml, preenchidos com água à pH 2 e indicador alaranjado de metila, com objetivo de evitar a fuga do gás metanos após a coleta.



Figura 24. Coleta do biogás.

4.4.3. Tratamento experimental

Os protótipos de biodigestores foram abastecidos, uma única vez, com os seguintes tratamentos: Tratamento Codigestão: mistura de dejetos suínos e bovinos (proporção 1:1); Tratamento Bovino: dejetos de bovinos sob sistema orgânico de produção e; Tratamento Suíno: dejetos de suínos sob sistema convencional de produção. O delineamento experimental utilizado foi o de inteiramente casualizado, com quatro repetições por tratamento. A seguir, é feita a descrição dos diferentes materiais que compõe os tratamentos:

a) Digestão anaeróbia de dejetos bovinos (Tratamento Bovinos)

Os biodigestores do tratamento Bovinos foram abastecidos com dejetos bovinos provenientes da Fazendinha Agroecológica do km 47, localizada no município de Seropédica, no estado do Rio de Janeiro. A Fazendinha é sede de vários trabalhos de pesquisa, sendo coordenada pelas seguintes instituições: Embrapa Agrobiologia, Embrapa Solos, Universidade Rural do Rio de Janeiro e PESAGRO-RIO. Visa a prática exclusiva da agroecologia em três pilares, a pesquisa, o ensino e a extensão; como também à produção e distribuição de sementes, mudas e alimentos orgânicos. O rebanho bovino da Fazendinha Agroecológica do km 47 conta com o número de 50 cabeças da raça Girolando Leiteiro. Esses animais são alimentados à base de pasto de *Brachiaria*, manejado organicamente, sem a adubação mineral e, durante a seca, recebem no cocho quando há disponibilidade, capim, cana e leguminosa, também oriunda da produção orgânica. A limpeza das instalações é realizada somente com água, e a retirada do esterco do curral é feito por raspagem.

O sistema de produção de leite orgânico na Fazendinha Agroecológica do km 47 se caracteriza por um manejo racional que assegure o bem-estar dos animais e gere ganhos diretos e indiretos na produtividade e na qualidade do produto final. Esse sistema visa a redução do estresse psicológico do animal (maus tratos, isolamento, pressa na condução dos animais), utilização de boas práticas na ordenha (uso de linhas de ordenha), manejo mãe-cria diferenciado, além da terapia homeopática (técnica que utiliza medicamentos que não eliminam resíduos no leite e derivados) (FLORIÃO, 2013).

b) Digestão anaeróbia de dejetos suínos (Tratamento Suínos)

Os biodigestores do tratamento Suínos foram abastecidos com dejetos suínos provenientes do Setor da Suinocultura do Instituto de Zootecnia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Campus Seropédica-RJ. O Setor da Suinocultura possui galpões (40m x 8m largura) que abrigam os animais em diferentes fases de desenvolvimento: gestação e maternidade, creche, engorda e terminação. Ao todo são 50 baias, dispostas lado a lado, contendo um comedouro fixo de concreto, bebedouros tipo chupeta, e aspersores de água. As baias são limpas diariamente a seco com auxílio de pá, rodo e/ou vassoura, sendo utilizada água somente na saída de lotes das fases de engorda e terminação. Para a limpeza da saída dos lotes são utilizados lava jato, detergente e desinfetante.

As instalações do Setor da Suinocultura foram projetadas, principalmente, para o desenvolvimento de atividades de pesquisa, ensino e extensão. A quantidade de animais nesse setor é variável, porém, no momento da realização do presente estudo haviam aproximadamente 48 suínos. O sistema de produção de suínos é confinado e sua alimentação é constituída de ração à base de milho e soja, entretanto pode variar de acordo com as unidades de produção.

A higienização do local é composta por um programa de limpeza e desinfecção. Inicia-se com a limpeza seca com pá e vassoura no barracão sem animais, ou seja o lote não se encontra na instalação. No primeiro dia, após a saída dos animais, é feita a limpeza seca com pá e vassoura para a retirada de sujidades grosseiras e logo após é feita uma lavagem com água sob pressão. Passados 10 minutos, é feita lavagem com sabão sob pressão, aguarda-se meia hora para ação do sabão e posteriormente é feito o enxague. No dia seguinte é feita a desinfecção com a utilização de um desinfetante (amônia quaternária), também realizada sob pressão. Após a limpeza, a instalação fica isolada para que ocorra o vazio sanitário de cinco dias.

c) Digestão anaeróbia da mistura de dejetos suínos e bovinos (Tratamento Codigestão)

Os biodigestores do Tratamento Codigestão foram abastecidos a partir da mistura dos dejetos bovinos e suínos descritos nos itens a e b, na proporção de 1:1.

4.4.4. Preparo dos substratos para o abastecimento dos biodigestores

Após a coleta, para a preparação do substrato, inicialmente foi realizada a análise de determinação de sólidos totais, com base na metodologia descrita pela APHA (2005), conforme recomendado pela Legislação do CONAMA 357/06. Dessa forma, pesou-se aproximadamente 30 g de dejetos de bovinos, suínos e da mistura, em cadinhos, para a determinação do peso úmido (PU). Em seguida, os cadinhos foram levados para a estufa à 105°C, até atingirem peso constante, de forma a determinar o peso seco (PS). Foram realizadas seis repetições, em cada tipo de dejetos). O teor de sólidos totais foi quantificado por meio da seguinte equação:

$$U = \frac{P \text{ U} - PS}{PU} \times 100 \quad ((3))$$

$$ST = 100 - U$$

Em que:

U = teor de umidade, em %;

ST = teor de sólidos totais, em %;

PU = peso úmido da amostra, em g; e

PS = peso seco da amostra, em g.

A partir dos resultados observados na análise de sólidos totais, determinou-se a quantidade de água a ser adicionada à matéria-prima, a fim de se obter uma concentração de 8% de sólidos totais em todos os doze biodigestores.

4.4.5. Caracterização do digestato produzido

As análises para caracterização dos digestatos foram realizadas no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, do Instituto de Agronomia – Departamento de Solos da UFRRJ.

A caracterização do material de entrada e saída do biodigestor (afluente e efluente) foi realizada segundo a Resolução Conama nº 375/06, quanto ao pH, sólidos totais, sólidos voláteis, umidade, concentrações de macro e micronutrientes e metais pesados.

Para a determinação dos teores de sólidos totais, as amostras foram levadas à estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de 105°C até atingirem peso constante. Para a determinação dos sólidos voláteis, as amostras já secas em estufa, resultantes da determinação de umidade, foram levadas à mufla, onde foram submetidas à temperatura de 550°C por um período de 2 h, de acordo com a metodologia de Silva et al. (2009).

Para a caracterização química do afluente e efluente foi realizado o preparo do material por meio da secagem em estufa à 40°C, durante uma semana. Após a secagem, o material orgânico foi macerado e peneirado em peneira, com abertura de 100 mesh, para realização as análises químicas.

As análises de metais pesados, macro e micronutrientes no digestato foram realizadas através da digestão nitro-perclórica, segundo o método SW-846 3051A (USEPA, 2007). No mesmo extrato da digestão nitro-perclórica, determinaram-se os teores de P por colorimetria através de espectrofotômetro e de K por fotometria de chama. Os brancos tiveram o mesmo tratamento. As concentrações dos macros e micronutrientes nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B) e armazenados em tubos tipo Falcon de polietileno. A digestão de todas as amostras foi realizada em triplicata, em cada repetição. A análise dos teores de carbono foi realizada através do uso de um analisador elementar CHNS, modelo 2400, Perkin Elmer. O padrão utilizado foi acetanilida (C: 71,09 % e N: 10,36 %). De posse desses resultados também foi determinada a relação C/N dos digestatos dos diferentes tratamentos

4.4.6. Análises de produção do biogás

a) Volume do biogás

O volume de biogás produzido diariamente foi determinado pelo produto do deslocamento vertical do gasômetro e sua área da seção transversal interna de 0,02 m². A produção do biogás fazia com que o tubo mais estreito se enchesse de gás e subisse, permitindo a medição da produção diária de biogás por meio de escalas graduadas afixadas nos tubos mais estreitos.

A correção do volume de biogás para as condições de 1 atm e 20 °C foi efetuada com base no trabalho de CAETANO (1985), no qual, pelo fator de compressibilidade (Z), o biogás

apresenta comportamento próximo ao ideal. Conforme descrito por SANTOS (1997), para a correção do volume de biogás foi utilizada a expressão resultante da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac mostrada pela seguinte equação:

$$\frac{V_0 \times P_0}{T_0} = \frac{V_1 \times P_1}{T_1} \quad (4)$$

Em que:

V_0 = volume de biogás corrigido, m³;

P_0 = pressão corrigida do biogás, 10.322,72 mm de H₂O;

T_0 = temperatura corrigida do biogás, 293,15 K;

V_1 = volume do gás no gasômetro, m³;

P_1 = pressão do biogás no instante da leitura, mm de H₂O; e

T_1 = temperatura do biogás, em K, no instante da leitura.

Em cada leitura, foi medida a pressão (mm H₂O) do biogás por meio da utilização de um manômetro de coluna d'água acoplado ao biodigestor e a temperatura ambiente, que foi medida em graus Celsius (°C), com o uso de um termômetro para medição da temperatura ambiente.

O tempo de digestão anaeróbia foi de 213 dias, com início no mês de janeiro de 2019 e término no mês de agosto do mesmo ano. Os registros dos comportamentos da produção de biogás de cada tratamento foram medidos semanalmente, sempre às 10:00 horas.

b) Potencial de produção de biogás

Para o cálculo do potencial de produção de biogás foram utilizados os dados de produção semanal e as quantidades de substrato, de sólidos totais e de sólidos voláteis adicionados nos biodigestores. Os valores foram expressos em m³ de biogás por kg de substrato, de sólidos totais e de sólidos voláteis.

c) Caracterização do biogás

As concentrações de CO₂ e CH₄ do biogás foram determinadas usando um Cromatógrafo Gasoso Agilent (modelo 7890B) calibrado diariamente com 5 padrões com as seguintes concentrações: 106, 1034, 10037, 50000 e 350000 ppm (μmol/mol) para CO₂ e 0,42, 10, 99,6, 1999, 650000 ppm para CH₄ (μmol/mol) (incerteza analítica < 1%), o qual é equipado com colunas tipo Hayesep N e Porapak QS, detectores de Condutividade Térmica e de ionização de chama (siglas em inglês TCD e FID, respectivamente), metanizador com catalisador de níquel e um separador interno de volume automático de 0,5 mL. Amostras de aproximadamente 3 mL de biogás foram injetadas com seringa acoplada a válvula e o volume analítico de 0,5 mL foi seccionado com precisão pelo loop interno. As concentrações de CO₂ foram analisadas no detector TCD, enquanto as de CH₄ no FID acoplado ao metanizador. O gás de arraste utilizado foi o Hélio UP a um fluxo de 30mL/min e a temperatura do forno de 60°C. Todas as análises de caracterização do biogás foram realizadas no Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais, da Universidade Federal Fluminense (UFF).

4.4.7. Análises estatísticas

As análises dos fluxos de CH₄ e CO₂ foram realizadas através de programa Sigmaplot, utilizando barras de erros padrão. Os resultados dos diferentes digestatos foram submetidos ao teste de Shapiro Wilk para a avaliação da normalidade, e ao teste de Barlett para verificar a homocedasticidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos ao teste F por meio da análise de variância (ANOVA). Os dados que apresentaram significância ao teste F a 5%, tiveram suas médias comparadas pelo teste de Tukey a 5%. Os procedimentos estatísticos foram realizados com o auxílio do programa estatístico “R- Project” versão 3.2.3, utilizando o pacote “easyanova” (ARNOLD, 2013).

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Produção de biogás

O resultado da produção média semanal de biogás (m^3), referente aos tratamentos Codigestão, Bovino e Suíno é apresentada na Figura 25.

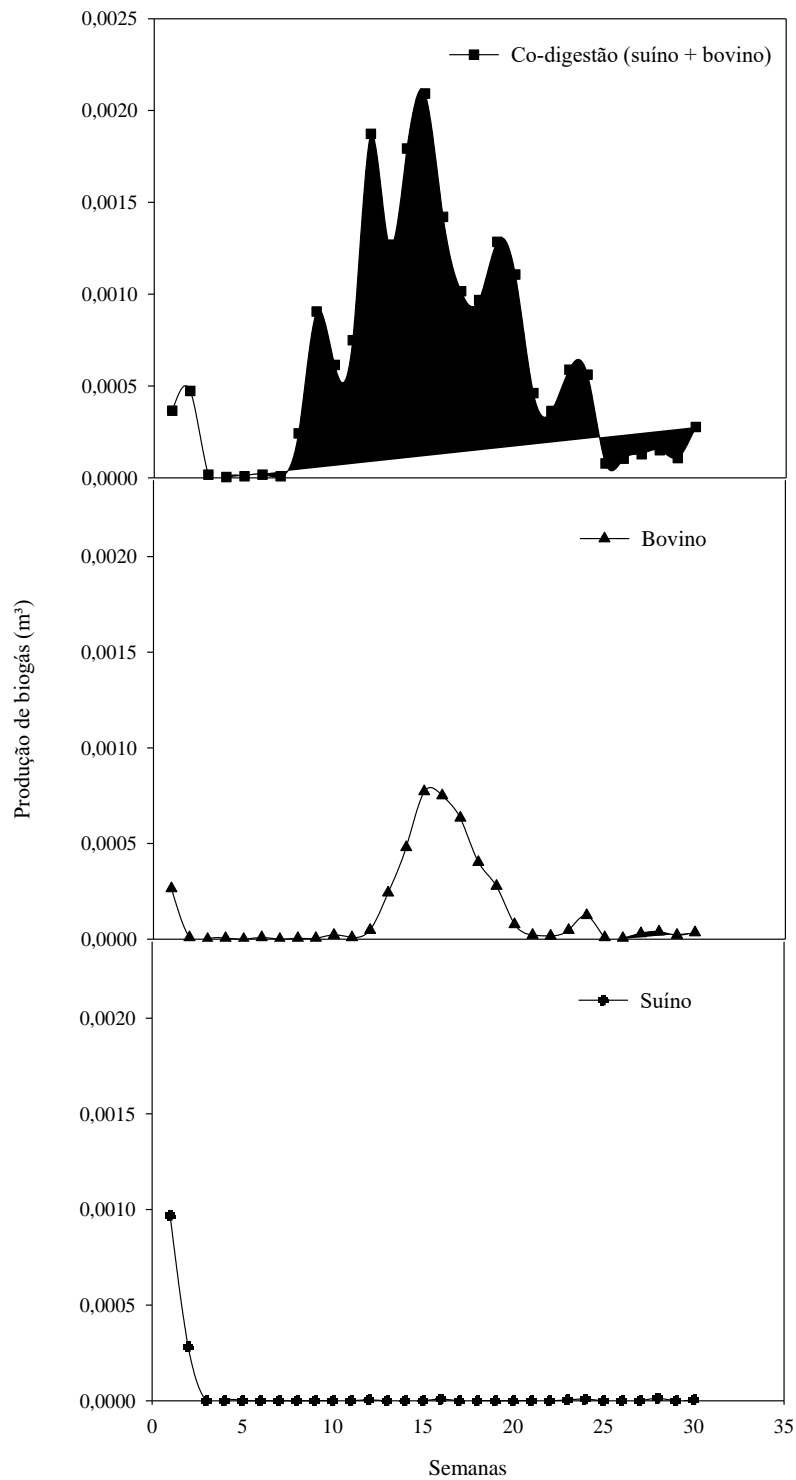


Figura 25. Gráficos de produção semanal (m^3) de biogás dos diferentes tratamentos.

Os gráficos apresentados demonstram a heterogeneidade de produção de biogás tratando-se da produção média semanal. Pode-se observar que todos os tratamentos iniciaram sua produção de biogás logo na primeira semana, porém, deve-se dar enfoque ao Tratamento Suíno, onde ocorreu a maior produção na primeira semana ($0,001 \text{ m}^3$) quando comparado aos demais tratamentos. A produção inicial de biogás logo no início do experimento deveu-se à hidrólise da matéria orgânica prontamente biodegradável (carboidratos, proteínas) nos substratos e à presença de organismos metanogênicos (LI et al., 2014).

Apesar no maior pico na fase inicial do processo, a produção de biogás do Tratamento Suíno tendeu a decair, produzindo cerca de $0,0003 \text{ m}^3$ de biogás na segunda semana e, posteriormente, nenhum outro pico significativo no decorrer de todo o processo.

Diferente do tratamento suíno, o tratamento codigestão demonstrou picos significativos ao longo de todo processo, em que maiores valores de produção de biogás foram observados na décima quinta semana ($0,002 \text{ m}^3$) e menores valores tendendo a zero se apresentaram da terceira a sétima semana.

Tratando-se do tratamento bovino, observou-se uma maior produção também na décima quinta semana ($0,0007 \text{ m}^3$). O comportamento de produção de biogás para esse tratamento diferenciou-se do tratamento codigestão por apresentar ao longo das semanas um pico na metade do processo com decaimento posterior sem produções significativas após a diminuição da produção.

A análise semanal de produção de biogás torna-se importante para evidenciar os picos de produção e quando o potencial de degradação daquele material atingiu o seu máximo. Uma vez que a máxima produção demonstra o maior potencial daquele tipo de substrato em produzir biogás, estabelece-se assim um TRH ideal para aquele tipo de material, podendo reduzir o tamanho dos biodigestores e consequentemente os gastos de sua construção.

Uma alternativa para aumentar ainda mais a produção de biogás é a adição de dejetos *in natura* a uma porção do material que já foi digerido posteriormente, o que é chamado de inóculo. A adição de um novo material ao inóculo fornece ao novo substrato uma população adicional de microrganismos típicos da digestão anaeróbia (XAVIER; LUCAS JR., 2010).

Xavier e Lucas Jr. (2010), ao avaliarem a adição de quatro proporções diferentes de inóculo em substratos que continham dejetos de vacas leiteiras, observaram que maiores potenciais de produção de biogás foram obtidos com uso de 40% de inóculo, apresentando uma produção de biogás de $0,07 \text{ m}^3/\text{kg}$ de dejetos. Lucas Jr. (1994) obteve resultado semelhante ao avaliar a digestão anaeróbia de resíduos de suínos utilizando biodigestores batelada operados à temperatura ambiente. O autor encontrou maior potencial médio ao adicionar diferentes concentrações de inóculo.

A superioridade do tratamento codigestão quando compara-se a produção de biogás aos demais tratamentos é demonstrado na Figura 26. Tal resultado é evidenciado pela literatura, uma vez que a codigestão tem capacidade de aliviar alguns dos problemas emergentes na monodigestão, como nutrientes desequilibrados, existência de materiais tóxicos ou compostos recalcitrantes na matéria-prima (RABII et al., 2019), apresentando assim maior produção de biogás.

A Figura 26 demonstra a produção acumulada durante as trinta semanas de digestão anaeróbia para os tratamentos em questão.

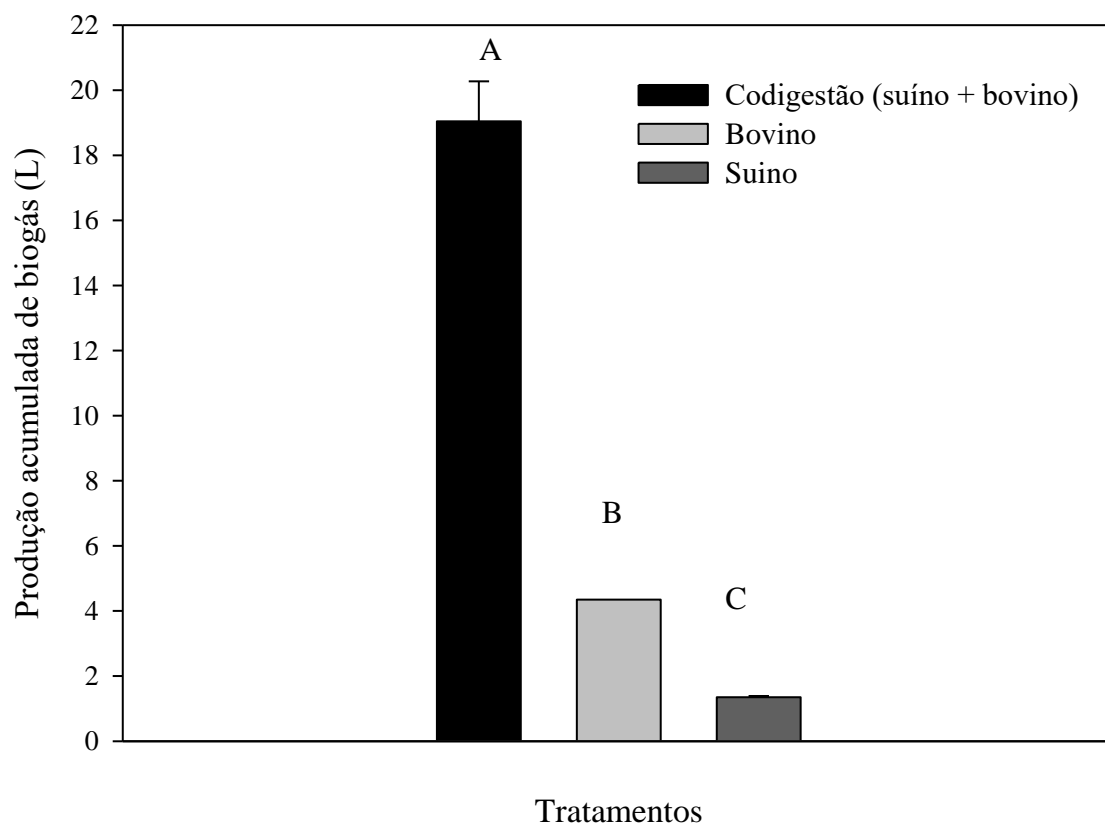


Figura 26. Produção acumulada de biogás, em litros, para os tratamentos bovino, suíno e codigestão suíno + bovino. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste t ($P=0,05$).

Os tratamentos codigestão, bovino e suíno apresentaram diferenças ($P<0,5$) na produção de biogás (19,04, 4,35 e 1,35 litros de biogás, respectivamente) ao final das trinta semanas de monitoramento. Como evidenciado anteriormente, a codigestão proporcionou uma maior produção de biogás quando comparado aos demais tratamentos. O mesmo resultado foi obtido por Konrad et al. (2014) que, ao avaliarem a geração de biogás e metano a partir de dejetos suínos de diferentes fases de produção isoladamente e co-digerido a dejetos bovinos, observaram que o incremento do substrato bovino ao suíno possibilitou um aumento geração de biogás e metano.

Li et al. (2014) estudaram o desempenho da digestão anaeróbia utilizando como substrato o dejetos bovino, dejetos de porco e suas misturas em diferentes proporções em digestores de estágio único por 63 dias. Foi constatado uma maior produção de biogás no tratamento onde ocorreu a mistura de dejetos suínos e bovinos na proporção de 3 partes de dejetos bovinos para 2 partes de dejetos suínos. Segundo os autores, a codigestão apresenta maior produção cumulativa de biogás devido ao efeito sinérgico, que é atribuído, principalmente, a nutrientes mais equilibrados, aumento da capacidade tampão, diminuição do efeito de compostos tóxicos e alterações estruturais das fibras na codigestão. Segundo os autores, uma vez que os nutrientes estão mais equilibrados na codigestão, o crescimento microbiano proporciona uma digestão eficiente, enquanto que o aumento da capacidade tampão contribui com a estabilidade do sistema de digestão anaeróbia.

De acordo com os mesmos autores, embora os dejetos de suínos tenham um bom potencial de biogás, a biodegradação desse dejetos como único substrato pode ser inibida pela

presença de alta concentração de amônia (WEBB et al., 1985; VANVELSEN et al., 1979). Sendo assim, a codigestão desses dois materiais pode reduzir a concentração de amônia na mistura homogênea e sua digestão simultânea pode fornecer energia adicional. O conteúdo de amônia livre é tóxico às arqueas metanogênicas, principais responsáveis pela produção de metano, uma vez que esta se difunde através da membrana celular dos microrganismos, tendo como consequência o desequilíbrio iônico e/ou deficiência de potássio (KUNZ et al., 2019).

Apesar do resultado do presente trabalho corroborar com a literatura, observou-se baixa produção de biogás do tratamento suíno quando comparado à outros trabalhos (OLIVEIRA et al. 1993; XAVIER; LUCAS JR., 2010; LI et al., 2014). Tal resultado pode ser atribuído à presença de amônia livre, mas também ao manejo das baias em todas as fases de criação onde os dejetos foram coletados. No Setor da Suinocultura, a coleta dos dejetos é feita com raspagem e, posteriormente, é feita a limpeza das baias com água; esse material é levado através de canaletas para uma esterqueira no fundo das baias. Ao realizar a troca das matrizes, as baias são lavadas não só com água, mas com produto detergente e desinfetante (amônia quartenária). Segundo Amaral et al. (2006), os detergentes são utilizados na suinocultura na limpeza úmida, onde primeiramente se umedece as superfícies das instalações com água e posteriormente aplica-se o detergente para facilitar a remoção de matéria orgânica incrustada.

Ainda que os dejetos utilizados para compor o experimento eram coletados por raspagem e não diretamente da esterqueira, a contaminação através do uso de detergente não é descartada. Os detergentes possuem surfactantes, agentes ativos que podem ser, geralmente, constituídos de alquilbenzeno sulfonatos (detergentes não biodegradáveis) ou alquilbenzeno sulfonatos lineares (detergentes biodegradáveis). Este último, apesar de ser biodegradável, não degrada sob condições anaeróbias e ambos podem inibir o processo de digestão a concentrações entre 600 a 900 mg/l (KLEIN, 1969 *apud* SOUZA, 1984).

A Tabela 6 demonstra o potencial acumulado de produção de biogás, em m³ por kg de substrato, de ST e de SV adicionado nos digestatos oriundos dos tratamentos codigestão, bovino e suíno.

Tabela 6. Potencial acumulado de produção de biogás (por kg de substrato, de ST e de SV adicionado) nos digestatos oriundos dos tratamentos codigestão, bovino e suíno.

Tratamentos	Potencial acumulado de produção de biogás		
	Substrato	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis
	(m ³ de biogás/kg substrato)	(m ³ de biogás/kg ST)	(m ³ de biogás/kg SV)
Codigestão	0,0105 A	0,1149 A	0,1374 A
Bovino	0,0024 B	0,0276 B	0,0322 B
Suíno	0,0007 C	0,0078 C	0,0096 C

*Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste t (P=0,05).

Pode-se observar que para todos os potenciais de produção os tratamentos diferiram entre si estatisticamente. Maiores potenciais de produção foram observados para a codigestão, seguido do tratamento bovino e suíno, assim como foi observado para produção acumulada final de biogás demonstrado na Figura 26.

O presente estudo corrobora com realizados por Bujoczek et al. (2000), Hansen et al. (1998) e Cueto et al. (2011) que demonstram a eficiência da produção de biogás quando se lança mão da codigestão. De acordo com Nasir et al. (2012), o esterco bovino tem uma biodegradabilidade mais baixa devido à alta quantidade de compostos inorgânicos e fibras não digeridas no sistema de digestão do bovino. Os autores enfatizam que a adição de matéria orgânica facilmente biodegradável na digestão com dejetos bovinos pode aumentar a produção de biogás devido à alteração da matéria-prima, demonstrando assim a vantagem de co-digerir o dejetos bovino junto a outros tipos de resíduos.

Em estudo realizado por Orrico Jr et al. (2012), foi avaliado a influência do período, do genótipo e da dieta na biodigestão anaeróbia dos dejetos da bovinocultura de corte. Os autores observaram que o benefício ocasionado pela adição de alimento concentrado à dieta dos animais sobre a degradação dos substratos pode estar relacionado aos menores teores de constituintes fibrosos (celulose, hemicelulose e lignina). Entretanto, esse fato não foi observado no presente estudo, uma vez que o tratamento bovino (dejetos de bovino do sistema orgânico de produção), que eram alimentados basicamente por volumoso, apresentou maiores potenciais de produção quando comparado ao tratamento suínos (dejetos de suínos alimentados por concentrado). O baixo potencial de produção de dejetos suíno quando comparado ao bovino fato também pode ser justificado pela possível presença de material desinfetante nos dejetos suínos, como citado anteriormente, bem como o acúmulo de amônia nos biodigestores desse tratamento, como explicitado na produção acumulada.

De acordo com Oliveira et al. (1993), o potencial de geração de biogás de esterco bovino e suíno apresentam média de 0,038 e 0,079 m³ de biogás/kg substrato, valores maiores que os apresentados no presente estudo quando leva-se em consideração os dejetos isoladamente. Já Steil (2004) ao avaliar o potencial médio de produção de biogás de diferentes resíduos submetidos à três condições de inoculantes, encontrou potencial de 0,01752 m³/kg de substrato para digestão anaeróbia de dejetos bovinos.

Alves et al. (2012) justificam que, possivelmente, a baixa produção de biogás deve-se ao não controle da temperatura do biodigestor, que oscilou em função das condições climáticas, ou seja, variação da temperatura ao longo do dia. A temperatura durante as trinta semanas de experimento variaram entre 20,3 e 29,8°C. De acordo com Karlsson et al. (2014), a temperatura do biodigestor durante o processo de digestão deve ser mantida constante e não variar mais que +/- 0,5°C, para que seja obtido o melhor rendimento de geração de biogás, sendo que são observados maiores rendimentos em temperaturas acima de 32°C.

4.5.2. Caracterização do biogás

Foi observado que a codigestão de dejetos bovinos com dejetos suínos na proporção (1:1) proporcionou maiores quantidades de biogás. O próximo passo é avaliar a qualidade do biogás produzido. As Figuras 27 e 28 demonstram as concentrações de CH₄ e CO₂ durante as semanas em que foram coletadas amostras de biogás.

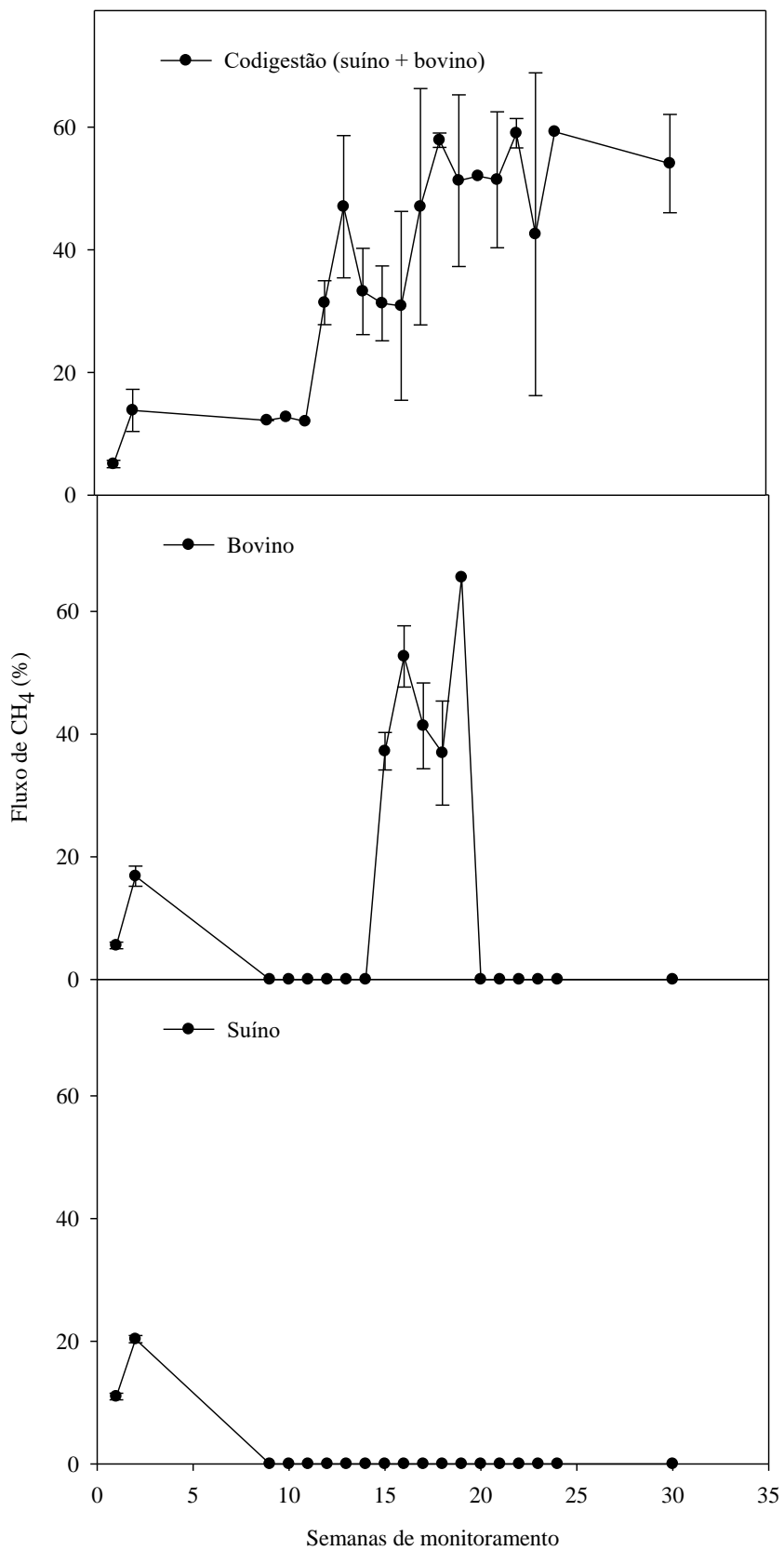


Figura 27. Fluxo de CH₄ (%) oriundos de dejetos de bovinos, suínos e da codigestão de dejetos suínos + bovinos durante experimento de digestão anaeróbia.

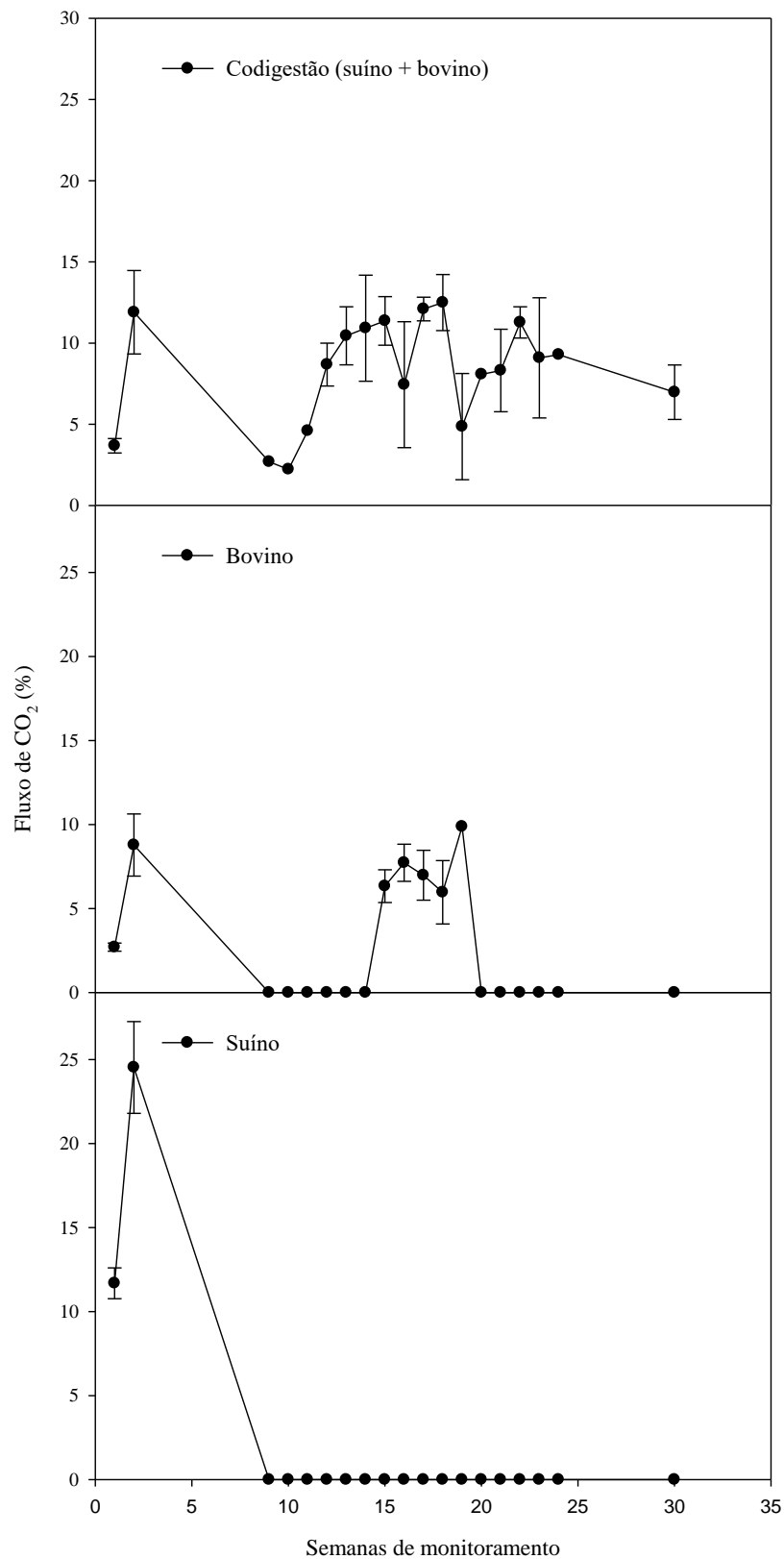


Figura 28. Fluxo de CO₂ (%) oriundos de dejetos de bovinos, suínos e da codigestão de dejetos (bovinos + suínos) durante experimento de digestão anaeróbia.

A partir das análises do fluxo de CH₄, observa-se para os tratamentos codigestão e bovino uma tendência de aumento da concentração de metano à medida que o processo de digestão ocorre. É importante salientar que, nas semanas que a produção de metano se apresenta como 0% nos gráficos, não ocorreu coleta do biogás (tratamentos bovino e suíno). Observa-se, também, que a coleta não foi realizada entre as semanas 24 e 30 para todos os tratamentos, uma vez que a produção de biogás não foi suficiente para tal.

Os fluxos de CO₂ iniciaram abaixo de 5% para os tratamentos codigestão e bovino na primeira semana de experimento. Para o tratamento suíno, a primeira semana apresentou concentração de CO₂ alta quando comparado aos demais tratamentos, com cerca de 11,69%. Esse tratamento apresentou também a maior concentração de dióxido de carbono durante todo o experimento; na segunda semana a concentração observada foi de 24,53%.

Wu et al. (2010) observaram a mesma tendência de aumento da concentração de metano em 25 dias de digestão anaeróbia. Os autores analisaram a produtividade de biogás e CH₄ pela codigestão de esterco suíno com três resíduos de culturas. No controle (esterco animal digerido sozinho), o conteúdo de metano presente no biogás variou entre 0 e cerca de 45%, valor acima do encontrado no presente trabalho, onde o máximo atingido foi de 24,53%. Entretanto, ao realizar a codigestão com culturas energéticas, os autores observaram maiores conteúdos de CH₄ produzidos, chegando à quase 70%, como observado no presente trabalho.

Mackie e Bryant (1995), ao estudarem a digestão anaeróbia de dejetos bovinos em mesófilos e temperaturas termofílicas, observaram um conteúdo de CH₄ variando entre 52,8 e 58,9% para temperatura mesofílica, e 58,1 a 60,2% para temperatura termofílica. As concentrações encontradas pelos autores foram próximas ao pico apresentado pela digestão de dejetos bovinos do presente trabalho, que foi de 65,53%.

Daniel (2015) ao avaliar a produção de biogás e biofertilizante a partir de dejetos da pecuária leiteira em biodigestores em escala real, também observou uma tendência de aumento da concentração de CH₄ com uma posterior queda no verão. O autor observou um pico de 70% de metano e menor concentração de 56%.

No início da fermentação anaeróbia ainda não há seleção de microrganismos, sendo as bactérias metanogênicas ainda pouco eficientes ou em número menor que as produtoras de CO₂, segundo Sathianathan (1975), justificando assim os baixos teores de CO₂ apresentados na primeira semana.

Segundo Poulsen et al. (2017), embora geralmente se saiba que a codigestão tem um efeito positivo no rendimento de metano, como demonstra alguns estudos (Pagés-Díaz et al., 2014, Pagés-Díaz et al., 2015, Rico et al., 2015), a melhoria esperada de rendimento de metano entre as misturas de resíduos comuns de biomassa e o risco de que a codigestão possa realmente diminuir esse rendimento em comparação com a mono-digestão ainda são pouco conhecidos.

Zarkadas et al. (2015), avaliaram diferentes proporções de mistura para digestão anaeróbia de resíduos de comida e esterco de gado. Os autores observaram que a adição dos resíduos de comida proporcionou um aumento da produção de metano específica de 35,6 e 78,7% em relação à do esterco de gado isolado. Os autores encontraram maior produção específica de metano no tratamento com proporção de 20% resíduos de comida e 80% esterco de gado.

O CO₂ na forma de gás é um dos fatores que controla o pH do sistema e, durante a fermentação, ele é continuamente liberado na forma de gás. Caso o pH diminua excessivamente, maior quantidade de CO₂ estará dissolvida no meio reacional (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). O pH do tratamento suíno diminuiu de 6,21 para 6,11, podendo justificar os maiores teores de CO₂ observados nesse tratamento quando comparado aos demais, onde não houve redução de pH, mas sim um aumento ao final do experimento.

Adelard et al. (2014) avaliaram três diferentes resíduos (dejetos suíno, bovino e resíduo de comida) separadamente, comparando-os à codigestão dos mesmos em treze diferentes proporções através de uma estimativa com precisão a partir dos rendimentos de gases para os resíduos individuais. Os autores observaram que, ao final do processo de digestão, as taxas de produção de biogás e metano também foram maiores durante a codigestão quando comparado aos tratamentos isolados.

O estudo realizado por Martinc et al. (2017) corroboram com o presente estudo; os autores avaliaram o potencial de produção de biogás a partir da codigestão de dejetos da suinocultura e bovinocultura. Os autores constataram que a codigestão dos dejetos potencializou a produção do biogás e a concentração de metano em relação a digestão isolada destes substratos. Quando se comparou os dejetos isolados, os autores também encontraram maiores produções de biogás e concentração de metano para os dejetos bovino quando comparados ao suíno. Os autores justificam este fato através da alimentação bovina, que era realizada apenas por silagem do grão inteiro de milho, alimento que possui menor concentração de lignina em relação ao feno e ao capim, que é comumente disposto na alimentação da maioria dos bovinos.

4.5.3. Caracterização do digestato

A Tabela 7 apresenta os valores de pH, umidade (U), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e suas respectivas reduções e relação SV/ST nos digestatos oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.

Tabela 7. Valores médios de pH, umidade (U), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e suas respectivas reduções e relação SV/ST no material afluyente (A) e no digestato (E) oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.

Tratamento	pH		U (%)		ST (%)		Redução ST (%)	SV (%)		Redução SV (%)	Relação SV/ST
	A	E	A	E	A	E		A	E		
Codigestão	6,35	7,56 A	90,37	92,87 A	9,26	6,82 B	26,35	7,76	5,44 B	29,90	0,79
Bovino	6,98	7,32 B	90,92	92,18 B	8,91	7,62 A	14,48	7,61	6,36 A	16,43	0,83
Suíno	6,21	6,11 C	89,24	91,99 B	9,46	7,67 A	18,93	7,72	6,05 A	21,26	0,78

*Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Observou-se diferença estatística entre os três tratamentos para os valores de pH. O pH é uma variável importante a ser monitorada e controlada dentro do processo de digestão anaeróbia. De acordo com Buekens (2005), a faixa de pH aceitável na digestão é teoricamente de 5,5 a 8,5 porém, a maioria dos metanogênicos funciona apenas em uma faixa de pH que é entre 6,7 e 7,4. Esse fato explica a baixa produção de biogás do tratamento suíno, demonstrado na Figura 21. Como citado anteriormente, um pH decrescente pode apontar para acúmulo de ácido e instabilidade do digestor (NASIR et al., 2012), o que pode ter acontecido no tratamento suíno, devido ao manejo dos dejetos e/ou possível acúmulo de amônia pelas características que esses materiais apresentam.

O aumento da umidade para todos os tratamentos era esperado, uma vez que, quando há a degradação da matéria orgânica, o meio tende a perder sólidos e aumentar seu conteúdo de água. Pode-se analisar que, os tratamentos com menores produções de gás (bovino e suíno) não diferiram entre si estatisticamente tratando-se da umidade, sólidos totais e sólidos voláteis.

Consequentemente, o tratamento codigestão que mais produziu biogás, apresentou maiores reduções de sólidos totais e voláteis. Zhang et al. (2014) mencionam que a concentração de sólidos voláteis (SV) de determinado substrato também se refere ao seu teor

de matéria orgânica biodegradável. Já Hasan et al. (2019), destacam que os SV representam a fração orgânica que pode ser convertida em biogás e, portanto, é desejável que os seus teores sejam elevados. A Tabela 7 demonstra que os teores de SV presente nos tratamentos estudados apresentavam-se elevados; 83,8, 85,29 e 81,60% compuseram os teores de SV presentes nos ST para os tratamentos codigestão, bovino e suíno, respectivamente.

Wilkie (2019) também afirma que o teor de sólidos voláteis pode dar uma estimativa sobre a quantidade de substrato que pode potencialmente ser transformada em metano. Entretanto, Gueri et al. (2019) afirmam que é importante salientar que os sólidos voláteis são constituídos por compostos orgânicos que têm diferentes velocidades de degradação. Sendo assim, a não ocorrência dos maiores volumes de biogás e metano na amostra que continha a maior quantidade de SV (tratamento bovino) pode ser explicada por esse fator, corroborando com o presente estudo.

Para relação SV/ST, observa-se menores valores para o tratamento suíno quando comparado aos demais, porém os valores encontram-se próximos entre si. De acordo com a Resolução Conama nº 375/06, alcançam a estabilidade aqueles materiais que apresentarem relação SV/ST menor que 0,70. De acordo com Molano et al. (2019), a relação SV/ST representa a matéria orgânica disponível para ser degradada em forma de biogás. Sendo assim, os dejetos bovinos ao final do experimento apresentaram maior relação comparado aos demais tratamentos, demonstrando que nesse material havia uma maior quantidade de matéria orgânica a ser degradada, uma vez que não atingiu a estabilização.

A Tabela 8 apresenta os teores de carbono (C) e nitrogênio (N) e a relação C/N nos digestatos oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.

Tabela 8. Teores de carbono (C) e nitrogênio (N) e relação C/N no material afluyente e digestato oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.

Tratamento	C total		N total		C/N	
	----- % -----					
	Afluyente	Efluyente	Afluyente	Efluyente	Afluyente	Efluyente
Codigestão	35,86	36,42 B	2,40	2,40 A	14,94	15,17 C
Bovino	37,43	38,11 A	1,13	1,45 B	33,12	26,28 A
Suíno	34,10	30,63 C	3,18	1,60 B	10,72	19,14 B

*Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

De acordo com Jarvis (2010) citado por Hagos et al. (2017), a composição do material é muito importante para o crescimento de microrganismos no processo de produção de biogás e também para a estabilidade do processo, uma vez que os substratos devem atender aos requisitos nutricionais dos microrganismos, em termos de recursos energéticos e vários componentes necessários para o crescimento dos mesmos. Na decomposição de materiais orgânicos no processo de produção de biogás, a relação C/N é um dos principais parâmetros importantes e pode afetar criticamente todo o processo (GUILLAUME et al., 2014).

A relação C/N adequada para digestão anaeróbia e consequentemente para o funcionamento de grupos microbianos se encontra na faixa de 20 a 30 (HAGOS et al., 2017). Segundo os autores, essa faixa é suficiente para manter a estabilidade do sistema e atender aos requisitos de energia e nutrientes esperados para o crescimento celular.

Segundo Rabii et al. (2019) substratos com altas relações C/N têm pouca capacidade de tamponamento e produzem quantidades excessivas de ácidos graxos voláteis durante a fermentação. Por outro lado, os substratos caracterizados por baixas relações C/N têm alta capacidade tampão e o aumento da concentração de amônia no processo de fermentação, levando à inibição do crescimento microbiano. Tal fato pode ser observado para o tratamento

suíno, uma vez que este apresentou baixa relação C/N, comprometendo assim a produção de biogás.

Já Sgorlon et al. (2011) afirmam que, em condições de elevada relação C/N, os microrganismos não conseguem metabolizar o carbono presente, o que leva a uma ineficiência do processo, como pode ser observado para o tratamento bovino, que também apresentou baixa produção de biogás quando comparado à codigestão.

Tabela 9. Concentração de macro e micronutrientes totais nos digestatos oriundos do tratamento codigestão, bovino e suíno.

Tratamento	Ca	Mg	Na	K	P	Al
	-----mg kg ⁻¹ -----					
Codigestão	28.484,68 B	5.889,92 A	2.488,31 A	10.887,76 A	25.545,85 B	1.776,61 A
Bovino	14.642,65 B	3.604,44 B	778,47 C	6.154,46 C	3.102,35 C	1.660,13 A
Suíno	60.698,12 A	3.946,86 B	1.825,75 B	6.903,00 B	67.234,41 A	1.532,29 A

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

A partir da Tabela 9 infere-se que o tratamento suíno apresentou maiores teores de Ca e P quando comparado aos demais tratamentos, apresentando diferença estatística tratando-se desses elementos. O tratamento codigestão obteve maiores teores de Mg, Na, K e Al em relação ao bovino e suíno, diferindo-se destes para todos os parâmetros citados, excetuando o Al. Por se tratar de diferentes substratos, consequentemente sua caracterização química apresentará valores distintos para cada tratamento.

De acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela Instrução Normativa SDA Nº 25/2009, os três tratamentos obedecem às garantias mínimas para carbono (15%), nitrogênio (0,5%) e cálcio (1%) para fertilizantes orgânicos sólidos com finalidade de aplicação no solo. Entretanto, nenhum dos tratamentos apresenta o mínimo de magnésio (1%) e umidade (50%) exigido pela normativa. Dessa forma, seria necessário adicionar esse macronutriente ao digestato, obtendo-se assim um fertilizante organomineral. Tratando-se de relação C/N a codigestão apresenta relação C/N de 15,17 e o tratamento suíno de 19,14, valores menores que o máximo exigido pela normativa.

A Tabela 10 apresenta os valores médios de metais presentes nos digestatos dos tratamentos codigestão, bovino e suíno.

Tabela 10. Valores médios de metais nos digestatos codigestão, bovino e suíno.

Tratamento	Fe	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Mn	Cu
	-----mg/kg-----							
Codigestão	1.493,18 B	27,12 A	<LD ¹	1.467,26 A	9,55 A	1,79 A	493,79 A	403,75 A
Bovino	1.083,94 C	11,59 B	<LD ¹	228,85 B	3,65 B	0,28 B	447,15 A	60,05 B
Suíno	1.756,80 A	34,11 A	0,16 A	1.778,84 A	12,00 A	< LD ¹	376,42 B	522,96 A
Conama ²	-	300	39	2800	-	420	-	1500
Decreto ³	-	150	3	-	-	70	-	-

1. <L.D. Valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%. 2. Resolução Conama 375/06 (limites máximos).

3. Decreto Nº. 4.954/04 (limites máximos).

A partir da Tabela 10 é possível observar que tratando-se do Fe, Cd e Ni os tratamentos diferiram entre si estatisticamente. Para Pb, Zn, Cr e Cu, apenas o tratamento bovino diferiu dos demais. A variabilidade de resultados pode ser atribuída principalmente ao tipo de dejetos utilizado e às diferenças no manejo dos mesmos.

De acordo com Strada et al. (2019), os dejetos suínos possuem substâncias que se tornam extremamente tóxicos em alta concentração, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e metais pesados como o Zinco (Zn), e cobre (Cu). Sendo assim, os altos valores de Cu e Zn para o tratamento suíno quando comparado ao bovino, deve-se à natureza dos dejetos.

A Tabela 10 também apresenta valores de limites máximos disponibilizados pela Resolução Conama 375/06 que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto e pelo Decreto nº 4.954 de 2004, através da Instrução Normativa SDA Nº 27 de 2006, que define entre outras coisas os limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo. A partir do proposto, é possível observar que a aplicação de todos os digestatos no solo apresenta-se seguro no que tange os metais supracitados para as duas normativas utilizadas.

4.6. CONCLUSÕES

A codigestão de dejetos bovinos e suínos demonstrou aumentar a produção de biogás, bem como maiores potenciais de produção (m^3/kg de substrato, ST e SV) em relação a digestão anaeróbia de dejetos bovinos e suínos realizados individualmente.

Apesar da eficiência na produção de biogás para o tratamento codigestão, maiores concentrações de CH_4 (65,53%) foram observadas na digestão individual de dejetos bovino. O tratamento suíno apresentou maior concentração de dióxido de carbono durante todo o processo anaeróbico. Os nutrientes mais equilibrados na codigestão e o crescimento microbiano podem ter proporcionado uma digestão eficiente, com altos teores de CH_4 e menores teores de CO_2 .

Apenas o tratamento bovino apresentou pH dentro da faixa considerada ideal para o processo de digestão anaeróbia. Entretanto, esse fato não contribuiu para que esse tratamento apresentasse maiores produções de biogás. O digestato suíno apresentou maiores teores de Ca e P quando comparado aos demais tratamentos e o tratamento de codigestão obteve maiores teores de N, Mg, Na, K em relação ao bovino e suíno. Os maiores conteúdos de N, Mg e K demonstram potencial para o digestato da codigestão ser utilizado como fertilizante. A aplicação de todos os digestatos no solo apresenta-se seguro no que tange os metais para as Normativas Resolução Conama nº 375 de 2006 e Decreto nº 4.954 de 2004.

5. CONCLUSÕES GERAIS

De maneira geral, conclui-se que os diferentes TRH podem influenciar nas características físico-químicas do digestato produzido a partir da digestão anaeróbia. O TRH240 pode ser considerado estável, apresentando valores próximos ao considerado ideal de estabilização, além de demonstrar maiores teores de nutrientes essenciais às plantas e menores teores dos metais Pb, Cd e Cr, apresentando-se mais apropriado para aplicação no solo.

Ao ser aplicado no solo, o digestato apresentou menores perdas quando comparado à adubação com ureia. Maiores perdas foram observadas para aplicação da ureia na maior dose (120 kg de N ha⁻¹) estipulada e, para o tratamento digestato, maiores perdas foram observadas para a dose de 80 kg de N ha⁻¹. O tratamento digestato também apresentou melhores resultados no que tange os parâmetros massa seca, altura do colmo e altura do milho, demonstrando assim maior eficiência quando comparada à adubação mineral.

A codigestão de dejetos bovinos e suínos demonstrou ser mais eficiente em aumentar a produção de biogás em relação a digestão anaeróbia de dejetos bovinos e suínos, realizados individualmente. Em contrapartida, maiores concentrações de CH₄ (65,53%) foram observadas na digestão individual de dejetos bovino. Os maiores conteúdos de N, Mg e K demonstram potencial para o digestato da codigestão ser utilizado como fertilizante.

Como recomendações e sugestões a futuros trabalhos nesta linha sugere-se:

- Estudos comparativos de aplicação de digestato no solo, juntamente ao dejetos *in natura* e adubação mineral, a título de comparar as diferenças nas perdas por volatilização de N-NH₃.
- Realização de testes de estabilidade biológica através do método da Taxa Específica de Captação de Oxigênio que analisa a captação de oxigênio por microrganismos na matéria orgânica degradada.
- Estudos que abordem a separação sólido-líquido bem como a caracterização de cada fração, com objetivo de analisar os diferentes potenciais de cada uma delas através da caracterização química e biológica.
- Análise da maturidade do digestato através da determinação do índice de germinação (IG), considerando a germinação e o comprimento das raízes das sementes de uma determinada cultura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIEC. Perfil da pecuária no Brasil. **Relatório Anual 2019**, Brasília. Disponível em <http://www.abiec.com.br/Sumario2019.aspx>. Acesso em: 15 mai. 2019.
- ABPA, Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual 2018**, São Paulo. Disponível em: <http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf> . Acesso em: 15 abr. 2019.
- ADEKUNLE, K. F.; OKOLIE, J. A. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 6, p. 205-212, 2015.
- ADELARD, L.; POULSEN, T. G.; RAKOTONIAINA, V. Biogas and methane yield in response to co-and separate digestion of biomass wastes. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 1, p. 55-62, 2015.
- AHRING, B. K.; IBRAHIM, A. A.; MLADENOVSKA, Z. Effect of temperature increase from 55 to 65° C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. **Water Research**, v. 35, n. 10, p. 2246-2452, 2001.
- AL SEADI, T.; DROSG, B.; FUCHS, W.; RUTZ, D.; JANSSEN, R. Biogas digestate quality and utilization. **The Biogas Handbook**, p. 267-301, 2013.
- ALBURQUERQUE, J. A.; DE LA FUENTE, C.; CAMPOY, M.; CARRASCO, L.; NÁJERA, I.; BAIXAULI, C.; BERNAL, M. P. Agricultural use of digestate for horticultural crop production and improvement of soil properties. **European Journal of Agronomy**, v. 43, p. 119-128, 2012.
- ALEMANY, L. B.; GRANT, D. M.; PUGMIRE, R. J.; ALGER, T. D.; ZILM, K. W. Cross polarization and magic angle spinning NMR spectra of model organic compounds. I. Highly protonated molecules. **Journal of American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 105, p. 2133-2141, 1983.
- AL-KANANI, T.; MACKENZIE, A. F.; BARTHAKUR, N. N. Soil water and ammonia volatilization relationships with surface-applied nitrogen fertilizer solutions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55:1761-1766, 1991.
- ALTINBAS, M.; CICEK, O. A. Anaerobic co-digestion of chicken and cattle manures: free ammonia inhibition Energy Sources, Part A Recovery, Util. Environ. Eff., v. 41, n. 9, p. 1097-1109, 2018.
- ALVES, B. J. R.; SANTOS, J. C. F. dos; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S. Métodos de determinação do nitrogênio em solo e planta. In: ARAÚJO, R. S.; HUNGRIA, M. (Ed.). **Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola**. Brasília: EMBRAPA-SPI, p. 449-469, 1994.
- ALVES, E. E. N.; SOUZA, C. F.; INOUE, K. R. A. Produção de biogás e biofertilizante a partir da biodigestão da torta de mamona com adição dejetos de animais, **Engenharia na Agricultura**, vol. 20, n. 6, p. 493-500, 2012.

AMARAL, C. M. C. do.; AMARAL, L. A. do; JUNIOR, J. de L.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRAS, de S. D.; MACHADO, M. R. F. Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n.6, 2004.

AMARAL, L. A.; SCHOCKEN, D. B. L.; LUCAS JR., J. Redução de Bactérias Indicadoras de Poluição Fecal em Estrume de Aves de Postura Tratados por Biodigestão Anaeróbia. **Rev. Bras. Cienc. Avic.**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 27-30, 2000.

AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; AMON, T.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S. Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. **Agric Ecosyst Environ.** v. 112, p. 153-162, 2006.

AMORIM, A. C.; LUCAS JÚNIOR J.; RESENDE, K. T. Efeito da estação do ano sobre a biodigestão anaeróbia de dejetos de caprinos. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 24, p. 16-24, 2004.

ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; LUO, G.; CAMPANARO, S.; WENZEL, H.; KOUGIAS, P. G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452-466, 2018.

ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. T.; WELTER, R. A. Potencial de redução de emissão de equivalente de carbono de uma unidade suinícola com biodigestor. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 648-657, 2007.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Water Works Association, p. 1386, 2005.

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, 34(6), 755-781. 2008.

APPELS, L.; LAUWERS, J.; DEGREVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4295-4301, 2011.

ARAÚJO, E. S.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R. Câmara coletora para quantificação do N-NH₃ volatilizado no solo. **Comunicado Técnico da Embrapa**, Seropédica, n. 87, 4p., 2006.

ARAÚJO, E. S.; MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L. H. B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesq. Agropec. Bras.**, 44:769-776, 2009.

ARAÚJO, G. J. F.; CARVALHO, C. M. Os avanços e fracassos da 15ª conferência das partes de Copenhague: Um estudo exploratório. **Revista Illuminart**, v. 1, n. 9, 2012.

ARNOLD, E. Package in the R environment for analysis of variance and complementary analysis. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 50, n. 6, p. 498-492, 2013.

ARRUDA, M. H.; AMARAL, L. De L.; PIRES, O. P. J.; BARUFI, C. R. V. Dimensionamento de Biodigestor para Geração de Energia Alternativa. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garças, ano 1, n. 2, 2002.

ARYAL, N.; KVIST, T.; AMMAM, F.; PANT, D.; OTTOSEN, L. D. M. An overview of microbial biogas enrichment. **Bioresource Technology**, 264, 359-369, 2018.

AVICENNA; MEL, M.; IHSAN, S. I.; SETYOBUDI, R. H. Process Improvement of Biogas Production from anaerobic co-digestion of cow dung and corn husk. **Procedia Chemistry**, vol. 14, pp. 91-100. 2015.

BALAJI, S.; SAKTHIVEL, M.; PASUPATHY, S. A.; SIVAKUMAR, P. Mitigation of nitrogen in the poultry litter to enhance biomethane production. **Thermal Science**, v. 22, n. 6 Part B, p. 3083-3090, 2018.

BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G; PENG, X.; VASSALO, A. M; WILSON, M. A. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as 13 revealed by solid-state C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry, Dordrecht**, v.16, p.1-42, 1992.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856-881, 2014.

BAYER E. A.; LAMED R.; HIMMEL M. E. The potential of celulasas and cellulosomes for cellulosic waste management. **Curr Opin Biotechnol**, v. 18, p. 237-245, 2007.

BAZRAFSHAN, E.; ZAREI, A.; MOSTAFAPOUR, F. K.; POORMOLLAEE, N.; MAHMOODI, S.; ZAZOULI, M. A. Maturity and Stability Evaluation of Composted Municipal Solid Wastes. **Health Scope**, v. 5, n. 1, 2016, 9p.

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, n. 22, p. 5444-53, 2009.

BERTOZZO, F. **Co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinos e dois tipos de glicerina bruta**. 2013. (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Botucatu, 2013.

BEZERRA, L. L.; SILVA FILHO, J. H.; FERNADES, D.; ANDRADE, R.; MADALENA, J. A. S. Avaliação da aplicação de biofertilizante na cultura do milho: crescimento e produção. **Revista Verde**, v. 3, n. 3, p. 131-139, 2008.

BÖRJESSON, P.; BERGLUND, M. Environmental systems analysis of biogas systems - Part II: The environmental impact of replacing various reference systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 5, p. 326-344, 2007.

BOUWMEESTER, R. J. B.; VLEK, P. L. G.; STUMPE, J. M. Effect of environmental factors on ammonia volatilization from a urea-fertilizer soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 49, p. 376-381, 1985.

BRABER, K. Anaerobic digestion of municipal solid waste: A modern waste disposal option on the verge of breakthrough. **Biomass and Bioenergy**, v. 9, p. 365-376, 1995.

BRASIL, Decreto n°. 4.954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial da União**: Aprova o Regulamento da Lei n°. 6.894, de 16 de dezembro de 1980 que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 2004.

BRASIL, Lei n° 6.894, de 16 de dezembro de 1980. **Diário Oficial da União**: Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados a agricultura, e dá outras providências. Brasília, 1980.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa** n.º 25 de 28 de julho de 2009. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229186>>. Acesso em: 30 mar. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano setorial de mitigação e de adaptação às mudanças climáticas para a consolidação de uma economia de baixa emissão de carbono na agricultura**: plano ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono), Brasília: MAPA/ACS, 173p, 2012.

BRAUN, R.; WELLINGER, A. Potencial of Co-Digestion. IEA – **Bioenergy**, Task 37 – Energy from biogas and Landfill gas. 2002.

BREWER, L.; SULLIVAN, A. M. A Quick look at quick compost stability tests. **Biocycle**, v.42, Cp. 53-55, 2001.

BRITO, L. M.; AMARO, A. L.; MOURÃO, I.; COUTINHO, J. Evolução das características físico-químicas e dinâmica dos nutrientes durante a compostagem da fracção sólida do chorume. **Rev. de Ciências Agrárias** [online], v. 34, n. 2, p. 68-79, 2011.

BUEKENS, A. Energy recovery from residual waste by means of anaerobic digestion Technologies. In: CONFERENCE “THE FUTURE OF RESIDUAL WASTE MANAGEMENT IN EUROPE”, 2005. Luxembourg. **Anal...** Luxembourg, 2005.

BUJOCZEK, G.; OLESZKIEWICZ, J.; SPARLING, R.; CENKOWSKI, S. High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 51-60, 2000.

BUSTAMANTE, M. A.; RESTREPO, A. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; PÉREZ-MURCIA, M. D.; PAREDES, C.; MORAL, R.; BERNAL, M. P. Recycling of anaerobic digestates by composting: effect of the bulking agent used. **Journal of Cleaner Production**, v. 47, p. 61-69, 2013.

CABIROL, N., BARRAGÁN, E., DURÁN, A., NOYOLA, A. Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. **Water Pollution Research**, 48, 235-240. (in association with Water science and technology) 2003.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás**. 1985. (Tese de Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veteriárias, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Botucatu, 1985.

CANCELADO, S. V. **Avaliação da qualidade microbiológica de um composto produzido a partir de resíduos animais e vegetais**. 2014. (Dissertação de Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veteriárias, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Campinas, 2014.

CAO, L. P.; KEENER, H.; HUANG, Z. H.; LIU, Y. H.; RUAN, R.; XU, F. Q. Effects of temperature and inoculation ratio on methane production and nutrient solubility of swine manure anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 299, pp. 122-552, 2020.

CARNICELLI, J. H.; PEREIRA, P. R. G.; FONTES, P. C. R.; CAMARGO, M. I. Índices de nitrogênio na planta relacionados com a produção comercial de cenoura. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 18, p. 808-810, 2000.

CARUSO, M. C.; BRAGHIERI, A.; CAPECE, A.; NAPOLITANO, F.; ROMANO, P.; GALGANO, F.; GENOVESE, F. Recent updates on the use of agro-food waste for biogas production. **Applied Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1217, 2019.

CARVALHO, D. F.; SILVA, L. D. B.; FOLEGATTI, M. V.; COSTA, J. R.; CRUZ, F. A. Avaliação da evapotranspiração de referência na região de Seropédica, RJ, utilizando lisímetro de pesagem. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, v.14, p.108-116, 2006.

CASTRO, L.; ESCALANTE, H.; JAIMES-ESTÉVEZ, J.; DÍAZ, L. J.; VECINO, K.; ROJAS, G.; MANTILLA, L. Low cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 311-317, 2017.

CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS - CIBiogás. NOTA TÉCNICA: **Diagnóstico da expansão da adoção da tecnologia de Tratamento de Dejetos Animais (TDA) no território brasileiro entre 2010 e 2019**. 47 p. 2019.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHERNICHARO, CA de L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 5, p. 379, 2007.

CHERNICHARO, CA de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFMG, v. 5, 1997.

CHICONATO, D. A.; DE SIMONI, F.; GALBIATTI, J. A.; FRANCO, C. F.; CAMELO, A. D. Resposta da alface à aplicação de biofertilizante sob dois níveis de irrigação. **Bioscience Journal**, p. 392-399, 2013.

CIRNE D. G.; PALOUMET X.; BJORNSSON L.; ALVES M. M.; MATTIASSON B. Anaerobic digestion of lipid-rich waste: effects of lipid concentration. *Renewable Energy*, v. 32, p. 965-975, 2007.

COELHO, J. J.; PRIETO, M. L.; DOWLING, S.; HENNESSY, A.; CASEY, I.; WOODCOCK, T.; KENNEDY, N. Physical-chemical traits, phytotoxicity and phatogen detection in liquid anaerobic digestates. **Waste Management**, v. 78, p. 8-15, 2018.

COLATTO, L; LANGER, M. Biodigestor - resíduo sólido pecuário para produção de energia. **Unoesc & Ciência – ACET**, v. 2, n. 2, p. 119-128, 2012.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 375 de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2006.

CORRÊA, J. C.; NICOLOSO, R. D. S.; MENEZES, J. F. S. Critérios técnicos para recomendação de biofertilizane de origem animal em sistemas de produção agrícolas e florestais. **Comunicado Técnico** - Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves, v. 486, p. 1-8, 2011.

COSTA, A. A.; SILVA, M. O.; PARON, M. E.; CARVALHO, J. D. F. C.; LUCAS JÚNIOR, J.; SAGULA, A. L.; SOTO, F. R. M. Biogas production potential in anaerobic digestion of swine manure with different solid fraction concentrations and temperatures. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 19, p. 6-17, 2017.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H.. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 27, n. 4, p. 631-637, Aug. 2003.

COTTA, Jussara Aparecida Oliveira. Ácidos húmicos: A dinâmica de mineralização durante biorremediação por vermicompostagem de solos contaminados por diesel. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 8, p. e21881190-e21881190, 2019.

CUETOS, M. J., FERNÁNDEZ, C., GÓMEZ, X., MORÁN, A. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 16, n. 5, 1044-X, 2011.

CUNHA, T. J. F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta do Índio)**. 2005. (Tese de Doutorado), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2005.

DANIEL, T. R. **Avaliação dos afluentes e efluentes em sistemas de biodigestores em escala real para a produção de biogás e biofertilizante a partir de dejetos da pecuária leiteira**. 2015. (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados), Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2015.

DESHMUKH, A. P.; SIMPSON, A. J.; HADAD, C. M.; HATCHER, P. G. Insights into the structure of cutin and cutan from Agave americana leaf cuticle using HRMAS NMR spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1072-1085, 2005.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: an introduction**. Wiley-VCH, 2011.

DHAR, H.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; MUKHERJEE, S.; VAIDYA, A. N. Effect of Organic Loading Rate During Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste, **Bioresource Technology** v. 217, p. 56-61, 2016.

DONG, L.; CAO, G.; GUO, X.; LIU, T.; WU, J.; REN, N. Efficient biogas production from cattle manure in a plug flow reactor: A large scale long term study. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 450-455, 2019.

DORES-SILVA, P. R.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Acompanhamento químico da vermicompostagem de lodo de esgoto doméstico. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 956-961, 2011.

DORES-SILVA, P. R.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Processo de estabilização de resíduos orgânicos: vermicompostagem versus compostagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 640-645, 2013.

DROSG, B.; FUCHS, W.; AL SEADI, T.; MADSEN, M.; LINKE, B. **Nutrient recovery by biogas digestate processing**. Vol. 2015, p. 711. Dublin: IEA Bioenergy. 2015.

DUENHAS, L. H. **Cultivo de melão**: aplicação de esterco, de biofertilizantes e de substâncias húmicas via fertirrigação. 2004. (Doutorado em Irrigação e Drenagem) Universidade de São Paulo: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Anuário leite 2019**: Novos produtos e novas estratégias da cadeia do leite para ganhar competitividade e conquistar os clientes finais. Edição São Paulo: Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1109959>. Acesso em: 20 nov. 2019.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado. **Práticas agroecológicas, caldas e biofertilizantes**. Pelotas, 2006. 22p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 212p., 1997.

FARIA, R. A. P. **Avaliação do potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto** – estudo de caso. 2012. (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2012.

FLORIÃO, M. M. Boas práticas em bovinocultura leiteira com ênfase em sanidade preventiva/. Niterói: Programa Rio Rural. **Manual Técnico**; 38 2013. 50 p.

FOWLER, D. B.; BRYDON, J. No-till winter wheat production on the Canadian prairies: Timing of nitrogen fertilization. **Agronomy Journal**, v. 81, n. 5, p. 817-825, 1989.

FRASER, I.; STEVENS, C. Nitrogen deposition and loss of biological diversity: agricultural land retirement as a policy response. **Land Use Policy**, v. 25, n. 4, p. 455-463, 2008.

GALBIATTI, J. A.; CAMELO, A. D.; SILVA, F. G.; GERARDI, E. A. B.; CHICONATO, D. A. Estudo qualitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo

batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 432-437, 2010.

GALBIATTI, J. A.; SILVA, F. G.; FRANCO, C. F.; CAMELO, A. D. Desenvolvimento do feijoeiro sob o uso de biofertilizante e adubação mineral. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 167-177, 2011.

GAVALA, H.; YENAL, U.; SKIADAS, I.; WESTERMANN, P.; AHRING, B. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. **Water Res**, v. 37, p. 4561-4572, 2003.

GIACOMINI, S. J.; JANTALIA, C. P.; AITA, C.; URQUIAGA, S. S.; ALVES, B. J. R. Nitrous oxide emissions following pig slurry application in soil under no-tillage system. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília, DF, v. 41, n. 11, p. 1653-1661, 2006.

GÓMEZ, R. B.; LIMA, F. V.; BOLASELL, M. A. G.; GEA, T.; FERRER, A. S. Respirometric assays at fixed and process temperatures to monitor composting process. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1153-1159, 2005.

GRANZOTTO, F.S.; DJALMA; EDUARD, L.; HOFFMANN, C.; PUJOL, S. Evaluation of the C/N Ratio in Anaerobic Digestion of Organic Restaurant Residue. **Modern Environmental Science and Engineering**, v. 4, p. 553-555, 2018.

GUERI, M. D.; DE SOUZA, S. N. M.; KUCZMAN, O. Parâmetros operacionais do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares: Uma revisão. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 17-25, 2017.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; HAUMAIER, L.; CHRISTENSEN, B.T. Landuse effects on the composition of organic matter in particle-size separates of 13 soil: II. CPMAS and solution C NMR analysis. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v.46, p.147-158, 1995.

GUILLAUME, S.; LENDORMI, T. Anaerobic co-digestion of dairy cattle slurry and agro-industrial fats: Effect of fat ratio on the digester efficiency. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 2, p. 304-308, 2014.

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485-1496, 2017.

HAN, S. K.; SHIN, H. S. Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 29, no. 6, pp. 569-577, May 2004.

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

HARGROVE, W. L.; KISSEL, D. E.; & FENN, L. B. Field Measurements of Ammonia Volatilization from Surface Applications of Ammonium Salts to a Calcareous Soil. **Agronomy Journal**, v. 69, n. 3, p. 473-476, 1977.

HARYANTO, A.; HASANUDIN, U.; AFRIAN, C.; ZULKARNAEN, I. Biogas production from anaerobic codigestion of cowdung and elephant grass (*Pennisetum Purpureum*) using batch digester. IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science**, v. 141, p. 1-11, 2018.

HASAN, C.; FEITOSA, A. K.; DE ALMEIDA, M. C. Produção de biogás a partir de resíduos agroindustriais: análise dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos em amostras pré e pós digestão anaeróbia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 257-273, 2019.

HOLM-NIELSEN, J. B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5478-5484, 2009.

HUE, N. V.; LIU, J. Predicting Compost Stability. **Compost Science & Utilization**, 3(2), 8-15. 1995.

INBAR, Y.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Humic substances formed during the composting of organic matter. **Soil Science Society of American Journal**, v. 54, p. 1316-1323, 1990.

JARVIS, ASAÅ. Microbiological Handbook for Biogas Plants. Swedish Waste Management U2009:03 Swedish Gas Centre Report 207. pp. 10-138. 2010.

JOHNSON, C. E.; SMERNIK, R. J.; SICCAM, T. G.; KIEMLE, D. K.; XU, Z.; VOGT, D. J. Using ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the study of northern hardwood tissues. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 35, p. 1821-1831, 2005.

JOHNSTON, C. T.; AOCHI, Y. O. Fourier transform infrared and raman spectroscopy. In: SPARKS, D.L., ed. Methods of soil analysis. Chemical methods. 2.ed. Madison, **American Society of Agronomy**. 1996. p. 269-321.

JOHNSTON, C. T.; DAVIS, W. M.; ERICKSON, C.; DELFINO, J. J. Characterization of humic substances using Fourier transform infrared spectroscopy. In: SENESI, N.; MIANO, T. M. (Eds) **Humic substances in the global environment and implications on human health**. New York: Elsevier Scientific Publ. Co., p. 145-152, 1994.

KAFLE, G. K.; CHEN, L. Comparison on Batch Anaerobic Digestion of Five Different Livestock Manures and Prediction of Biochemical Methane Potential (BMP) Using Different Statistical Models. **Waste Management** v. 48, p. 492-502, 2016.

KANGLE, K. M.; KORE, V. S.; KORE, S.; KULKANI, G. S. Recent trends in anaerobic codigestion: A review. **Univers. J. Environ. Res.**, v. 2, p. 210-219, 2012.

KARLSSON, T.; KONRAD, O.; LUMI, M.; SCHMEIER, N. P.; MARDER, M.; CASARIL, C. E.; PEDROSO, A. G. **Manual básico de biogás**. Lajeado: Editora da Univates, 2014.

KELLEHER, B P., LEAHY, J. J., HENIHAN, A. M.; O'DWYER, T. F., SUTTON, D., LEAHY, M. J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresource Technology**, Oxford. v. 83, p. 27-36, 2002.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba: E. J. Kiehl. 2002.

KINCESH, P.; POWLSON, D.S.; RANDALL, E.W. ^{13}C NMR studies of organic matter in whole soils: I. quantitation possibilities. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v. 46, p.125-138, 1995.

KLEIN, S. A. **Monitoring for LAS in Northern California Sludge Digesters**. 1969.

KÖGEL-KNABNER, I. C and N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p.243-270, 1997.

KONONOVA, M. M. **Soil Organic Matter, its Nature, its Role in Soil Formation and in Soil Fertility**, 2nd ed., Pergamon: New York, 1996.

KONRAD, O.; SCHMEIER, N. P.; ANATER, A. T.; CASARIL, C.; LUMI, M. Geração de biogás através de digestão anaeróbia utilizando substrato suíno e bovino. **Revista Acadêmica Ciência Animal**, v. 12, n. 3, p. 209-214, 2014.

KOSZEL, M.; LORENCOWICZ, E. Agricultural Use of Biogas Digestate as a Replacement Fertilizers. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, 7, 119-124. (2015).

KUNZ, A.; ENCARNÇÃO, R. Tratamento de dejetos animais. In: GEBLER, L.; PALHARES, J. C. P. (Ed.). **Gestão Ambiental na Agropecuária**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p.169-191, 2007.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DO AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Embrapa Suínos e Aves - Livro científico (ALICE), 2019.

KUPPER, T.; BÜRGE, D.; BACHMANN H. J.; GÜSEWELL S.; MAYER, J. Heavy metals in source-separated compost and digestates. **Waste Management**, v. 34, n. 5, p. 867-874, 2014.

LARRÉ-LARROUY, M. C.; THURIÈS, L. Does the methoxyl group content of the humic acid-like fraction of composts provide a criterion to evaluate their maturity? **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, p. 2976-2979, 2006.

LASTELLA, G.; TESTA, C.; CORNACCHIA, G.; NOTORNICOLA, M.; VOLTASIO, F.; SHARMA, V. K. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 1, p. 63-75, 2002.

LATEEF, S. A.; IWASAKI, M.; YAMASHIRO, T.; UMETSU, K. Influence of cefazolin contamination on performance of two-stage and single stage anaerobic batch digesters. **Energy for Sustainable Development**, v. 44, p. 117-124, 2018.

LI, J.; JHA, A. K.; BAJRACHARYA, T. R. Dry Anaerobic Co-digestion of Cow Dung with Pig Manure for Methane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 173, n. 6, p. 1537-1552, 2014.

LI, Y., FENG, L., ZHANG, R., HE, Y., LIU, X., XIAO, X.; LIU, G. Influence of inoculum source and pre-incubation on bio-methane potential of chicken manure and corn stover. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, n. 1, p. 117-127, 2013.

LI, Y.; ZHANG, D.; LI, G.; LU, J.; LI, S. Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 50-55, 2016.

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15(1), 821-826. (2011).

LIMA JR.; R. G. S.; MAHLER, C. F.; DIAS, A. C.; LUZ JUNIOR, W. F. Avaliação de novas práticas de compostagem em pequena escala com aproveitamento energético. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 361-370, 2017.

LIMA, J. G. A.; VIANA, T. V. A.; SOUSA, G. G.; WANDERLEY, J. A. C.; PINHEIRO NETO, L. G.; AZEVEDO, B. M. Crescimento inicial do milho fertirrigado com biofertilizante. **Revista Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 8, n. 1, p. 39-44, 2012.

LIMA, M. A. de. Emissão de gases de efeito estufa. **Biotecnologia Ciencia & Desenvolvimento**, Brasília, v. 3, n. 17, p. 38-43, 2000.

LORIN, H. E. F.; COSTA, M. S. S. DE M.; COSTA, L. A. DE M.; PEREIRA, D. C.; CARNEIRO, L. J. Stabilization of confined beef cattle manure: characteristics of produced fertilizers. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 36, n. 5, p. 877-885, 2016.

LUCAS JR, J. **Algumas considerações sobre o uso do dejetos de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios**. 1994. (Doutorado em Livre-Docência em Construções Rurais) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 1994.

MACKIE, R. I.; BRYANT, M. P. Anaerobic digestion of cattle waste at mesophilic and thermophilic temperatures. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 43, n. 2, p. 346-350, 1995.

MAKÁDI, M.; TOMÓCSIK, A.; OROSZ, V. Digestate: a new nutrient source - review. In: KUMAR, S. (Ed.) **Biogas**, p. 295-310, 2012.

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

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 3-16, 2000.

MATINC, C.; TONETTO, J. F.; HASAN, C.; KONRAD, O. Potencial de produção de biogás a partir da Co-digestão de dejetos da suinocultura e bovinocultura. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 8, n. 4, p. 154-161. 2017.

MATOS, C. F. **Produção de biogás e biofertilizante a partir de dejetos de bovinos, sob sistema orgânico e convencional de produção**. 2016. (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2016.

MATOS, C. F.; PINHEIRO, E. F. M.; PAES, J. L.; LIMA, E.; CAMPOS, D. V. B. Avaliação do potencial de uso de biofertilizante de esterco bovino resultante do sistema de manejo orgânico e convencional da produção de leite. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, n. 5, p. 1957-1969, 2017b.

MATOS, C. F.; PINHEIRO, E. F. M.; PAES, J. L.; LIMA, E.; DE CAMPOS, D. V. B. Produção de biogás a partir de dejetos de bovinos de leite, sob sistema orgânico e convencional de produção. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 6, 2017a.

MELÉM JÚNIOR, N. J.; BRITO, O. R.; FONSECA JÚNIOR, N. S.; FONSECA, I. C. B.; AGUIAR, S. X. Nutrição mineral e produção de feijão em áreas manejadas com e sem queima de resíduos orgânicos e diferentes tipos de adubação. **Seminário Ciências Agrárias**, v.32, n.1, p.7-18, 2011.

MIRANDA, C. R. de; ZARDO, A. O.; GOSMANN, H. A. Uso de dejetos de suínos na agricultura. In: MIRANDA, C. R. (Org.). **Dia de campo: suinocultura e meio ambiente: termo de ajuste de condutas da suinocultura**. Concórdia, SC: Embrapa Suínos e Aves, 1999.

MOITZI, G.; AMON, B.; AMON, T.; KRYVORUCHKO, V.; WAGNER-ALT, C.; HACKL, E.; ZECHMEISER BOLTENSTERN, S.; BOXBERGER, J. Emissions of NH₃, CH₄ and N₂O During storage and after application of untreated and anaerobically digested slurry. **Bulletin USAMV-CN**, v. 63, 368p., 2007.

MOLANO, L. P. C.; PARRALES-RAMIREZ, Y. A.; ESCALANTE-HERNANDEZ, H. Anaerobic co digestion from cattle, pig manure and horse manure as an alternative to improve the energetical potential in household digesters. **Rev. Ion**, Bucaramanga, v. 32, n. 2, p. 29-39, Dec. 2019.

MÖLLER, K.; STINNER, W. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). **European Journal of Agronomy**, v. 30, n. 1, p. 1-16, 2009.

MONTEIRO, J. H. P. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro. 2001.

MORAES, J. G. V. **Biofertilizantes: identificação das barreiras regulatórias e propostas para viabilizar esse insumo agrícola**. 2015. (Mestrado Profissional em Agronegócios) - Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas – FGV. São Paulo, 2015.

MORALES, M. M.; XAVIER, C. A. N.; SILVA, A. A.; LUCAS JUNIOR, J. Avaliação dos resíduos líquidos em um sistema de abate de bovinos. **Estudos de Biologia**, v. 31, n. 73/75, 2017.

MULLER, F. **Volatilização de amônia com o uso de dejetos de suínos com pH modificado**. 2018. (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2018.

MUSA, I. T., TINIA, I. M. G., RAZIF, M. H., AZNI, I. Effect of carbon to nitrogen ratio of food waste on biogas methane production in a batch Mesophilic anaerobic digester. **International Journal of Innovation, Management and Technology**, Vol. 5, N°. 2. 2014.

NAIK, L.; GEBREEGZIABHER, Z.; TUMWESIGE, V.; BALANA, B. B.; MWIRIGI, J.; AUSTIN, G. Factors determining the stability and productivity of small scale anaerobic digesters. **Biomass and Bioenergy**. v. 70, p. 51-57, 2014.

NASIR, I. M.; MOHD GHAZI, T. I.; ROZITA, Omar. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: a review. **Eng. Life Sci.**, v. 12, p. 258-269, 2012.

NKOA, R. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 34, n. 2, p. 473-492, 2014.

OLIVEIRA, E. A. G. Avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de incubação e da captura conjunta das emissões de CO₂ e de NH₃. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento** - Embrapa Agrobiologia (INFOTECA-E), 2014.

OLIVEIRA, P. A. Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. **Documentos** N°. 27 188 p. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 1993.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P. **Digestão anaeróbia e compostagem de dejetos de suínos, com e sem separação de sólidos**. 2007. (Mestrado em Zootecnia) - Departamento de Engenharia Rural. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Jaboticabal, 2007.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P.; ORRICO A. C. A.; LUCAS JÚNIOR, J. Avaliação de parâmetros da digestão anaeróbia de dejetos de suínos alimentados com dietas à base de milho e sorgo. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 4, p. 600-607, 2010.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JÚNIOR, J. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos com e sem separação da fração sólida em diferentes tempos de retenção hidráulica. **Eng. Agríc**, v. 29, p. 474-482, 2009.

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

ORRICO, A. C. A.; LOPES, W. R. T.; MANARELLI, D. M.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; SUNADA, N. S. Codigestão anaeróbia dos dejetos de bovinos leiteiros e óleo de descarte. **Engenharia Agrícola**, v. 36, n. 3, p. 537-545, 2016.

ORRICO, A. C. A.; SUNADA, N. S.; LUCAS JUNIOR, J.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; SCHWINGEL, A. W. Anaerobic co-digestion of swine manure and increasing levels of discarded oil. **Engenharia Agrícola**, v. 35, p. 657-664, 2015.

OSTREM, K.; NICKOLAS, J. **Greening waste: Anaerobic Digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes**. 2004 Disponível em: http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Ostrem_Thesis_final.pdf. Acesso em: 27 mai. 2019.

PAGÉS-DÍAZ, J.; PEREDA-REYES, I.; TAHERZADEH, M. J.; SÁRVÁRI-HORVÁTH, I.; LUNDIN, M. Anaerobic co-digestion of solid slaughterhouse wastes with agro-residues:

Synergistic and antagonistic interactions determined in batch digestion assays. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 89-98, 2014.

PAGÉS-DÍAZ, J.; WESTMAN, J.; TAHERZADEH, M. J.; PEREDA-REYES, I.; SÁRVÁRI HORVÁTH, I. Semi-continuous co-digestion of solid cattle slaughterhouse wastes with other waste streams: Interactions within the mixtures and methanogenic community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 28-36, 2015.

PAIVA, E. C. R.; MATOS, A. T.; SARMENTO, A. P.; PAULA, H. M. D.; JUSTINO, E. A. Avaliação de sistema de tratamento de carcaças de frangos pelo método da composteira-windrow. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, p. 19-27, 2012.

PANG, Y. Z.; LIU, Y. P.; LI X. J.; WANG, K. S.; YUAN, H. R. Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid state pretreatment. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2761-6, 2008.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic-digestion of waste-water sludges. **Journal of Environmental Engineering - ASCE**, v. 112, n. 5, p. 867-920, 1986.

PILLON, C. N.; MIELNICZUK, J.; NETO, L. M. **Métodos de fracionamento e caracterização da matéria orgânica do solo**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002.

POULSEN, T. G.; ADELARD, L. Improving biogas quality and methane yield via co-digestion of agricultural and urban biomass wastes. **Waste Management**, v. 54, p. 118-125, 2016.

POULSEN, T. G.; ADELARD, L.; WELLS, M. Improvement in CH₄/CO₂ ratio and CH₄ yield as related to biomass mix composition during anaerobic co-digestion. **Waste Management**, v. 61, p. 179-187, 2017.

PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.

PROBST, R.; QUADROS, S. A. F.; ERPEN, J. G.; VINCENZI, M. L. Produção de mudas de espécies forrageiras no sistema hidropônico de leito flutuante (floating) com solução nutritiva à base de biofertilizante ou adubo solúvel. **Acta Scientiarum Agronomy**, p. 349-355, 2009.

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

QI, G.; PAN, Z.; SUGAWA, Y.; ANDRIAMANOHIARISOAMANANA, F. J.; YAMASHIRO, T.; IWASAKI, M.; UMETSU, K. Comparative fertilizer properties of digestates from mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of dairy manure: focusing on plant growth promoting bacteria (PGPB) and environmental risk. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 3, p. 1448-1457, 2018.

QU, H. L.; GUO, X. J.; CHEN, Y. S.; DAI, B. L.; HE, J.; ZHU, D. W. Characterization of dissolved organic matter from effluents in a dry anaerobic digestion process using spectroscopic techniques and multivariate statistical analysis. **Waste Biomass Valoriz.** v. 8, pp. 793-802. 2017.

RABII, A.; ALDIN, S.; DAHMAN, Y.; ELBESHBISHY, E. A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration. **Energies** v. 12, n. 6, p. 1106-1031, 2019.

REBOUÇAS NETO, M. D. O.; CAMPOS, J. R.; VERAS, C. L.; DE SOUSA, I. R.; MONTEIRO FILHO, L. R. Crescimento inicial do milho sob diferentes concentrações de biofertilizante bovino. **Cadernos Cajuína**, v. 1, n. 3, p. 4-14, 2016.

RICO, C.; MUÑOZ, N.; RICO, J. L. Anaerobic co-digestion of cheese whey and the screened liquid fraction of dairy manure in a single continuously stirred tank reactor process: Limits in co-substrate ratios and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 327-333, 2015.

ROCHETTE, P., MACDONALD, J. D., ANGERS, D. A., CHANTIGNY, M. H., GASSER, M.-O., & BERTRAND, N. (2009). Banding of Urea Increased Ammonia Volatilization in a Dry Acidic Soil. **Journal of Environment Quality**, 38(4), 1383.

ROIG, A.; LAX, A.; CEGARRA, J.; COSTA, F.; JERNADEZ, M. T. Cation exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. **Soil Science**, v. 146, n. 5, p. 311-316, 1988.

SANTOS FILHO, D. A.; DE OLIVEIRA, L. R. G.; SCHIRMER, W. N.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A.; JUCÁ, J. F. T.; DE VASCONCELOS, T. L. Avaliação da produção de biogás a partir da codigestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e glicerina residual. **Biofix Scientific Journal**, v. 3, n. 2, p. 260-266, 2018.

SANTOS, A. C. V. **Biofertilizante Líquido: o defensivo agrícola da natureza**. Niterói: EMATER-RJ, 16p., 1992.

SANTOS, I. A.; NOGUEIRA, L. G. H. Estudo energético do esterco bovino: seu valor de substituição e impacto da biodigestão anaeróbia. **Revista Agroambiental**, v. 4, n. 1, p. 41-49, 2012.

SANTOS, J. D.; LEMOS, J.; NÓBREGA, J. D.; GRANGEIRO, J.; BRITO, L.; OLIVEIRA, M. D. Produtividade de feijão caupi utilizando biofertilizante e ureia. **Tecnol. & Ciên. Agropec.**, João Pessoa, v. 1, n. 1, p. 25-29, 2007.

SANTOS, S. M. C.; ANTONANGELO, J. A.; DEUS, A. C. F.; FERNANDES, D. M. Perdas de amônia por volatilização em resposta a adubação nitrogenada do feijoeiro. **Revista de Agricultura Neotropical**, v. 3, n. 1, p. 16-20, 2016.

SANTOS, T. M. B. **Caracterização química, microbiológica e potencial de produção de biogás a partir de três tipos de cama, considerando dois ciclos de criação de frango de corte**. 1997. (Mestrado em Zootecnia - Produção Animal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Jaboticabal, 1997.

SATHIANATHAN, M. A. **Biogas achievements challenges**. New Delhi: Association of Voluntary Agencies for Rural Development, 192p. 1975.

SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.; KHANAL, S. K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. **Bioresour. Technol.**, v. 178, p. 178-186, 2018.

SCHIAVO, J. A.; CANELLAS, L. P.; MARTINS, M. A. Revegetação de cava de extração de argila com *Acacia mangium*: I - atributos químicos do solo, ácidos fúlvicos e húmicos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5, p. 1153-1162, out. 2007.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. *Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, v. 9, p. 581-594, 1983.

SCHWINGEL, A. W.; ORRICO, A. C. A.; JUNIOR, O.; PREVIDELLI, M. A.; SUNADA, N. D. S.; CENTURION, S. R. Desempenho da co-digestão anaeróbia de dejetos suínos com inclusão de glicerina bruta. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, n. 4, p. 778-783, 2016.

SCIVITTARO, W. B.; GONÇALVES, D. R. N.; VALE, M. L. C.; RICORDI, V. G. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia e resposta do arroz irrigado a aplicação de ureia tratada com o inibidor NBPT. **Ci. Rural**, v. 40, p. 1283-1289, 2010.

SEDIYAMA, M. A. N.; SANTOS, M. R. dos; VIDIGAL, S. M.; PINTO, C. L. O.; JACOB, L. L. Nutrição e produtividade de plantas de pimentão colorido, adubadas com biofertilizante de suíno. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 588-594, 2014.

SELLING, R.; HÅKANSSON, T.; BJÖRNSSON, L. Two-stage anaerobic digestion enables heavy metal removal. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 4, p. 553-558, 2008.

SGANZERLA, E. **Biodigestor**: uma solução. Porto Alegre: Agropecuária, 1983.

SGORLON, J. G.; RIZK, M. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011.

SHAKERI YEKTA, S.; GONSIOR, M.; SCHMITT-KOPPLIN, P.; SVENSSON, B. H. Characterization of dissolved organic matter in full scale continuous stirred tank biogas reactors using ultrahigh resolution mass spectrometry: a qualitative overview. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 22, p. 12711-12719, 2012.

SHEETS, J. P.; YANG, L.; GE, X.; WANG, Z.; LI, Y. Beyond land application: Emerging technologies for the treatment and reuse of anaerobically digested agricultural and food waste. **Waste Management**, v. 44, p. 94-115, 2015.

SHEN, J.; ZHAO, C.; LIU, Y.; ZHANG, R.; LIU, G.; CHEN, C. Biogas production from anaerobic co-digestion of durian shell with chicken, dairy, and pig manures. **Energy Conversion and Management**, v. 198, pp. 110-535, 2019.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2ª ed, Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SILVA, J. P.; PERONDI, D.; RESTELATTO, D.; GODINHO, M.; DETTMER, A. Comparação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de diferentes tipos de lodo. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 69-73, 2016.

SIMONETTI, A.; MARQUES, W. M.; COSTA, L. V. C. Produtividade de Capim-Mombaça (*Panicum Maximum*), com diferentes doses de Biofertilizante. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 10, p. 107-115, 2016.

SINGH, S.; MATHERI, A. N.; BELAID, M.; MUZENDA, E. Co-digestion of Lawn Grass with Cow Dung and Pig Manure Under Anaerobic Condition. **Green Energy and Technology**, p. 221-243, 2017.

SKJEMSTAD, J. O.; CLARKE, P.; GOLCHIN, A.; OADES, J. M. Characterization of soil organic matter by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. In: CADISCH, G.; GILLER, K.E. (Ed.). **Driven by nature: plant litter quality and decomposition**. London: CAB International, p. 253-271. 1997.

SMITH, K. E.; ROLLET, A. J.; TAYLOR, M. J.; BOWDEN, A.; BENNETT, G.; WILLIAMS, J. R. **TC-P₁₆**: Ammonia emissions following crop-based and manure-based digestate applied to maize, with or without a nitrification inhibitor. RAMIRAN, 2015.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J.; CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sequential exhaustive extraction of a mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 505-516, 2008.

SOSNOWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 3, p. 609-616, 2003.

SOUSA, G. G.; VIANA, T. V. de A.; BRAGA, E. S.; AZEVEDO, B. M.; MARINHO, A. B.; BORGES, F. R. M. Fertirrigação com biofertilizante bovino: efeitos no crescimento, trocas gasosas e na produtividade do pinhão-mansão. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 8, n. 3, p. 503-509, 2013.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984.

STAFANATO, J. B. **Aplicação de misturas granuladas NK e NS em cultivar de arroz (*Oryza sativa*)**. 2009. (Mestrado em Agronomia) Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2009.

STEIL, L. **Avaliação do uso de inóculos na biodigestão anaeróbia de resíduos de aves de postura, frangos de corte e suínos**. 2001. (Mestrado em Biotecnologia) - Faculdade de Ciência Agrárias e Veterinárias. Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Araraquara, 2001.

SUNADA, N. D. S.; ORRICO, A. C. A.; JUNIOR, O.; PREVIDELLI, M. A.; LUCAS JUNIOR, J. D.; LOPES, W. R. T.; SCHWINGEL, A. W. Co-digestão anaeróbia de estrume animal em diferentes concentrações de óleo de descarte de cozinha. **Ciência Rural**, v. 48, n.7, 2018.

TAMBONE, F.; ADANI, F.; GIGLIOTTI, G.; VOLPE, D.; FABBRI, C.; PROVENZANO, M. R. Organic matter characterization during the anaerobic digestion of different biomasses by means of CPMAS ^{13}C NMR spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 111-120, 2013.

TAMBONE, F.; GENEVINI, P.; D'IMPORZANO, G.; ADANI, F. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3140-3142, 2009.

TAMBONE, F.; ORZI, V.; ZILIO, M.; ADANI, F. Measuring the organic amendment properties of the liquid fraction of digestate. **Waste Management**, v. 88, p. 210-27, 2019.

TAMBONE, F.; SCAGLIA, B.; D'IMPORZANO, G.; SCHIEVANO, A.; ORZI, V.; SALATI, S.; ADANI, F. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. **Chemosphere**, v. 81, n.5, p. 577-583, 2010.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 493-502, 2011.

THEUERL, S.; KLANG, J.; PROCHNOW, A. Process Disturbances in Agricultural Biogas Production - Causes, Mechanisms and Effects on the Biogas Microbiome: A Review. **Energies**, v. 12, n. 3, 365p, 2019.

TIETZ, C. M.; SOARES, P. R. H.; SANTOS, K. G. Produção de energia pela biodigestão anaeróbia de efluentes: o caso da bovinocultura. **Revista Acta Iguazu**, Cascavel, v.2, n.3, p. 15-29, 2013.

TIMM, P. J.; GOMES, J. C. C.; MORSELLI, T. B. Insumos para agroecologia: Pesquisa em vermicompostagem e produção de biofertilizantes líquidos. **Revista Ciência & Ambiente**, Universidade Federal de Santa Maria. v. 29, 2004.

USEPA - United States Environmental Protection Agency – Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. **EPA SW 846 3051a**. 30 p, 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 3 set. 2018.

USSIRI, D.A.N.; JOHNSON, C. E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ^{13}C NMR spectroscopy and chemical methods. **Geoderma**, 111:123-149, 2003.

VANVELSEN, A. F. M. Adaption of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. **Water Research**, v. 13, p. 995-999, 1979.

VENKATESHKUMAR, R.; SHANMUGAM, S.; VEERAPPAN, A. R. Experimental investigation on the effect of anaerobic co-digestion of cotton seed hull with cow dung. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2019.

VERDI, L.; KUIKMAN, P. J.; ORLANDINI, S.; MANCINI, M.; NAPOLI, M.; DALLA MARTA, A. Does the use of digestate to replace mineral fertilizers have less emissions of N_2O and NH_3 ? **Agricultural and Forest Meteorology**, p. 112-118, 2019.

VERONEZE, M. L.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; RICHART, A.; MANFRIN, J.; DA PAZ SCHILLER, A.; SCHUBA, T. B. Production of biogas and biofertilizer using anaerobic reactors with swine manure and glycerin doses. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 176-184, 2019.

VICTORINO, A.; VIANNA, J.; ZANETI, I. C. B. B.; VILARINHO, M. T. L. Biotecnologia e Sustentabilidade: Potencial de digestão anaeróbia na redução de resíduos, na produção de energia e de biofertilizantes. **Technological and Environmental Science**, v. 5, n. 1, 2016.

VILLAS BOAS, R. L.; BOARETTO, A. E.; GODOY, L. J. G. Nitrogen recovery of urea - ammonium sulphate mixtures by corn plants. **Bragantia**, 64:263-272, 2005.

VIRIATO, C. L.; LEITE, V. D.; DE SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; DE OLIVEIRA, E. G.; GUIMARÃES, H. S. Influência da granulometria e da concentração de sólidos totais na codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 17, n. 1, p. 6-15, 2015.

WANG, X. Effects of temperature and carbon-nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition. **PloS One**, v. 9, n. 5, 2014.

WEBB, A. R.; FREDA, R. The anaerobic digestion of poultry manure: variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels. **Agricultural Wastes**, v. 14, n. 2, p. 135-156, 1985.

WHELAN, M. J.; EVERITT, T.; VILLA, R. A mass transfer model of ammonia volatilisation from anaerobic digestate. **Waste Management**, v. 30, n. 10, p. 1808-1812, 2010.

WICHUK, K. M.; MCCARTNEY, D. Compost stability and maturity evaluation - a literature review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, 8(5), 601-620. (2013).

WILKIE, A. C. Anaerobic Digestion of Flushed Dairy Manure. Proceedings - **Anaerobic Digester Technology Applications in Animal Agriculture** - A National Summit, from the Water Environment Federation. 2003. Disponível em: <https://biogas.ifas.ufl.edu/Publs/NRAES176-p301-312-Mar2005.pdf>. Acesso em: maio de 2019.

WOLF, U.; FUB, R.; HÖPPNER, F.; FLESSA, H. Contribution of N_2O and NH_3 to total greenhouse gas emission from fertilization: results from a sandy soil fertilized with nitrate and biogas digestate with and without nitrification inhibitor. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 100, n. 1, p. 121-134, 2014.

WU, W. Anaerobic co-digestion of biomass for methane production: recent research achievements. **Optimization**, v. 1, p. 1VS, 2007.

WU, X.; YAO, W.; ZHU, J. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. In: 2010 Pittsburgh, Pennsylvania, June 20-June 23, 2010. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 2010. p. 1.

XAVIER, C. A. N.; LUCAS JUNIOR, J. Parâmetros de dimensionamento para biodigestores batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inóculo. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 212-223, 2010.

XIANG, C. Fates of Heavy Metals in Anaerobically Digesting the Stover of Grain Sorghum Harvested from Heavy Metal-Contaminated Farmland. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-12, 2018.

YANG, S.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; NGHIEM, L. D. Occurrence of trace organic contaminants in wastewater sludge and their removals by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 210, p. 153-159, 2016.

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2653-2658, 2013.

YEKTA, S. S., HEDENSTRÖM, M., SVENSSON, B. H., SUNDGREN, I., DARIO, M., ENRICH-PRAST, A. BJÖRN, A. Molecular characterization of particulate organic matter in full scale anaerobic digesters: An NMR spectroscopy study. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 1107-1115, 2019.

YIN, Y.; LIU, Y. J.; MENG, S. J.; KIRAN, E. U.; LIU, Y. Enzymatic pretreatment of activated sludge, food waste and their mixture for enhanced bioenergy recovery and waste volume reduction via anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 179, p. 1131-1137, 2016.

ZARKADAS, I. S.; SOFIKITI, A. S.; VOUDRIAS, E. A.; PILIDIS, G. A. Thermophilic anaerobic digestion of pasteurised food wastes and dairy cattle manure in batch and large volume laboratory digesters: Focussing on mixing ratios. **Renewable Energy**, v. 80, p. 432-440, 2015.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable Sustainable Energy Rev.** v. 38, p. 383-392, 2014.

ZHU, N. M.; GUO, X. J. Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 102, p. 18-24, 2014.

ZIELIŃSKI, M., KISIELEWSKA, M., DĘBOWSKI, M., ELBRUDA, K. Effects of nutrients supplementation on enhanced biogas production from maize silage and cattle slurry mixture. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 6, p. 117, 2019.