GESTÃO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS PECUÁRIOS: DIGESTÃO ANAERÓBIA MINIMIZANDO EMISSÃO DE GASES COM EFEITO DE ESTUFA

SUSTAINABLE LIVESTOCK WASTE MANAGEMENT: ANAEROBIC DIGESTION TO MINIMIZE GREENHOUSE GAS EMISSIONS

Pedro Esperança[a,b,*], *Luís Costa*[c,*#], *M.* Salomé Duarte[c,d], *Verónica Oliveira*[a,b], Carla Rodrigues[a,b], *Ana Júlia Cavaleiro*[c,d,†]

[a] Instituto Politécnico de Coimbra, S. Martinho do Bispo, 3045-093, Coimbra, Portugal
[b] Centro de Estudos em Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade (CERNAS), Instituto Politécnico de Coimbra, Bencanta, 3045-601 Coimbra, Portugal
[c] CEB – Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, Portugal
[d] LABBELS – Laboratório Associado, Braga/Guimarães, Portugal

RESUMO

A gestão sustentável dos resíduos pecuários é imprescindível para minimizar os impactes da sua descarga no meio ambiente. A digestão anaeróbia (DA) pode dar resposta a vários destes problemas, produzindo biogás que pode ser capturado e utilizado, contribuindo para minimizar a emissão de gases com efeito de estufa (GEE). De forma a estudar o potencial do processo de DA numa gestão integrada e sustentável de resíduos pecuários, realizaram-se ensaios para avaliar o potencial bioquímico de metano (BMP) de chorumes de bovino (BB) e de suíno (SB). Obtiveram-se valores de BMP de 278±1 L CH_4/kg SV e 433±8 L CH_4/kg SV para o BB e SB, respetivamente, com percentagens de metano de 51±1 % e 87±2 %. O tratamento anaeróbio destes chorumes foi estudado em reatores operados em modo semi-contínuo, com um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. No reator alimentado com BB, a taxa média de produção de biogás foi de 656±221 mL/d, com 30±4 % de metano, tendo-se obtido valores para estes parâmetros de 285±85 mL/d e de 52±14 % no reator operado com SB. Os resultados mostram o potencial destes substratos e do processo de DA para a circularidade e sustentabilidade das explorações agro-pecuárias, com relevância no Norte e Centro de Portugal.

Palavras-Chave – Digestão anaeróbia, chorume de bovino, chorume de suíno, biometano, sustentabilidade

ABSTRACT

Sustainable management of livestock waste is essential to minimize the impacts of its disposal on the environment. Anaerobic digestion (AD) can respond to several of these problems, producing biogas that can be captured and used, helping to minimize greenhouse gas emissions. To study the potential of the anaerobic digestion process in integrated and sustainable livestock waste management, tests were carried out to assess the biochemical methane potential (BMP) of bovine slurry (BB) and pig slurry (SB). BMP values of 278±1 L CH_4/kg SV and 433±8 L CH_4/kg SV were obtained for BB and SB, respectively, with methane percentages of 51±1 % and 87±2 %. The anaerobic treatment of these slurries was studied in reactors operated in semi-continuous mode, with a hydraulic retention time of 20 days. In the reactor fed with BB, the average biogas production rate was 656±221 mL/d, with 30±4 % methane, while values for these parameters were 285±85 mL/d and 52±14 % in the reactor operated with SB. The results show the potential of these substrates and the DA process for the circularity and sustainability of livestock farms, with relevance to the North and Center of Portugal.

Keywords – Anaerobic digestion, cattle slurry, swine slurry, biomethane, sustainability

---

[*] Estes autores contribuíram igualmente para este trabalho.
[†] *Autor para correspondência.*
E-mail: acavaleiro@ceb.uminho.pt (Dr. A.J. Cavaleiro)

© APESB

1 DESTAQUES

Chorume de bovino (BB) e suíno (SB) atingiram 51% e 87% de metanização em batch.

Em reator semi-contínuo, BB e SB geraram biogás à taxa de 656±221 mL/d e 285±85 mL/d.

A DA é um processo chave para a gestão sustentável de resíduos pecuários.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de resíduos resultantes da atividade pecuária em Portugal para a produção de biogás/biometano, através de DA, com vista a contribuir para a produção de energia renovável e a minimizar a emissão de gases com efeito de estufa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização de substrato

Os chorumes utilizados foram recolhidos em duas explorações da zona Centro de Portugal. O chorume de bovino bruto (BB) foi obtido de uma nitreira de uma exploração de bovinos para leite da raça Holstein-frísia, sendo constituído por fezes, urina, água de lavagem e palha. O chorume de suíno bruto (SB) foi recolhido de um tanque de receção de uma exploração de suínos para engorda, sendo composto essencialmente por fezes, urina e água de lavagem. Antes dos ensaios, foi realizada a caracterização de ambos os chorumes, que se apresenta na Quadro 1.

Quadro 1. Caracterização físico-química dos chorumes de bovino (BB) e de suíno (SB) utilizados no estudo (média ± desvio padrão).

Parâmetro	Unidades	BB	SB
pH	-	6,7 ± 0,0	7,3 ± 0,0
Sólidos Totais (ST)	g/L	97,5 ± 6,1	33,0 ± 1,0
Sólidos Voláteis (SV)	g/L	77,9 ± 5,1	22,0 ± 0,8
Carência Química de Oxigénio (CQO)	g/L	134,7 ± 8,8	33,3 ± 0,5
Nitratos	mg/L	430,3 ± 2,5	414,3 ± 5,1
Azoto Kjeldahl Total	g/L	5,1 ± 0,5	4,3 ± 0,0
Fósforo total	g/L	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0

3.2 Ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP)

Foram realizados ensaios de BMP das duas amostras de chorume em garrafas de 1,1 L no caso do BB e 0,6 L no caso do SB, ambos com um volume de trabalho de 0,1 L tal como definido por Holliger *et al.* (2016). Para tal, aos substratos de BB (78 g SV/L) e de SB (22 g SV/L), adicionaram-se lamas anaeróbias como inóculo (18,7 g SV/L), numa razão inóculo:substrato de 4:1. Foi também adicionado meio mineral tamponado com bicarbonato de sódio, elementos traço e vitaminas (Angeladaki *et al.*, 2009), respetivamente 21,8 e 27,3 mL ao ensaio de BB e SB. Em paralelo, realizaram-se ensaios em branco (sem adição de substrato), e ensaios controlo com celulose microcristalina. As garrafas foram fechadas e refluxadas com N_2/CO_2 (80/20 % v/v, pressão final de 1,1 bar). Todos os ensaios foram realizados em triplicado e incubados a 37 °C com agitação manual, 1x/dia. Ao longo de 40 dias monitorizou-se a pressão das garrafas e a concentração de metano por cromatografia gasosa (GC).

Tendo em conta a matéria orgânica adicionada a cada ensaio, medida em CQO, calculou-se a percentagem de metanização (eq. 1).

$$\%\, metanização = \frac{mgCQO.CH4\ substrato - mgCQO.CH4\ branco}{mgCQO\ inicial} * 100 \qquad \text{(eq. 1)}$$

3.3 Digestão anaeróbia dos chorumes em reatores

Os ensaios de DA foram realizados à escala laboratorial em reatores de aço com um volume total de 5 L e um volume de trabalho de 3 L para o substrato SB e 6 L total com 4 L de trabalho para o BB. Os reatores foram operados com um tempo de retenção hidráulica de 20 dias, a 37 °C e com

© APESB

agitação mecânica intermitente (7h por dia). Foi adicionado o mesmo inóculo utilizado nos ensaios de BMP, a uma concentração de SV de 10 g SV/L. Os reatores foram alimentados 3 vezes por semana com uma mistura de chorume (470 g/d), bicarbonato de sódio (3 g/L), macro e micronutrientes (Alves *et al.*, 2001). A produção cumulativa de biogás foi monitorizada periodicamente com um contador de biogás Ritter. Antes de cada nova alimentação, analisou-se a percentagem de metano no biogás, e recolheu-se amostra para caracterização de pH, CQO solúvel (CQOs), ST e SV, e ácidos gordos voláteis (AGV). Até ao 30º dia, os reatores foram operados em *fed-batch*, mas devido à monitorização dos parâmetros, como a acumulação de AGV e a descida do pH, do 30º ao 50º dia foram mantidos em *batch* para avaliar o comportamento nas diferentes condições.

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os ensaios de BMP permitiram determinar o potencial de produção de metano de cada substrato (Figura 1). SB demonstrou a melhor conversão a metano, atingindo, no tempo de 40 dias, um potencial de produção de metano de 433±8 L CH_4/kg SV, o que corresponde a uma percentagem de metanização de 87±2 % semelhante aos valores obtidos por Santos *et al.*, 2022, de 79 e 83 % para uma razão de inóculo/substrato de 0,65 e 1,0 respetivamente. Já no substrato BB, foi observada uma menor produção de 278±8 L CH_4/kg SV, correspondendo a 51±1 % de metanização, relativamente abaixo do obtido por Hilgert *et al.*, 2022, que observou taxas de metano de 59 % em ensaios de BMP a chorume de bovino. O controlo com celulose microcristalina apresentou um valor de BMP de 376±8 L CH_4/kg SV e 83±2 % de metanização, validando assim o ensaio de BMP de acordo com o definido por Holliger *et al.*, 2016. Assim, os resultados obtidos sugerem que estes substratos são duas fontes viáveis para a produção de biogás com bom potencial de biometanização representando uma fonte interessante de energia renovável, mas cuja emissão deve ser controlada, por forma a minimizar as emissões de GEE.

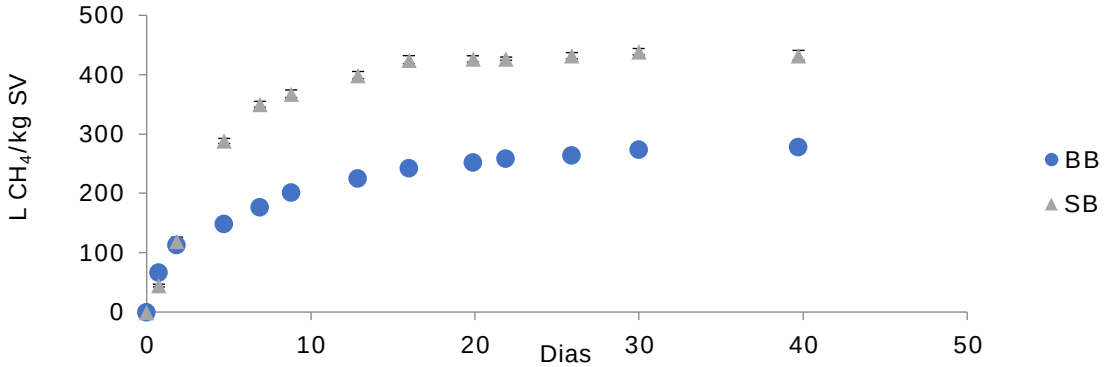


Figura 1. Evolução temporal da produção de metano por unidade de massa de chorume (em SV) inicialmente adicionada. BB-chorume bruto de bovino; SB-chorume bruto de suíno.

Com base nestes resultados, procedeu-se à DA dos chorumes em reatores operados em modo semi-contínuo. A produção de biogás começou imediatamente nos dois reatores, sem fase lag, tendo-se desenvolvido a uma taxa relativamente constante durante os primeiros 31 dias de operação (Figura 2A), sendo de 0,7±0,2 L/d e de 0,3±0,1 L/d para o reator alimentado com chorume bruto de bovino (R-BB) e para o reator alimentado com chorume bruto de suíno (R-SB), respetivamente. Nesse período, o teor de metano no biogás foi de 27±8 % para R-BB e 43±16 % para R-SB, originado valores semelhantes de produção cumulativa diária de metano nos dois reatores (Figura 2B). A produção de biogás superior do R-BB, com menores percentagens de CH_4, pode dever-se ao facto do substrato conter um maior teor de sólidos, AGV e CQO que levam a uma maior produção de CO_2 comparativamente ao CH_4.

© APESB

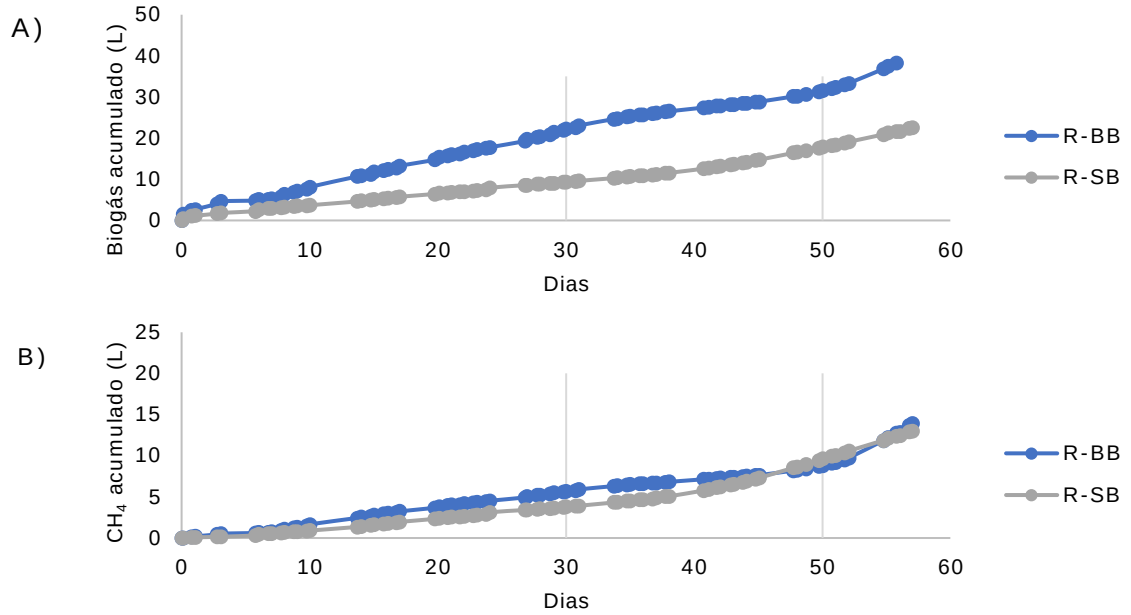


Figura 2. Produção cumulativa de biogás (A) e de metano (B) nos reatores alimentados com chorume bruto de bovino (R-BB) e de suíno (R-SB) ao longo do tempo (em dias). Funcionamento dos reatores em *batch* do dia 30 ao 50 assinalado pela presença das barras verticais.

A análise aos AGV nos dois reatores mostrou que os ácidos mais abundantes eram o ácido acético e o ácido propiónico, como outros autores reportam (Page *et al.*, 2014). A concentração total de AGV (em CQO) variou no R-BB entre um mínimo de 14 g CQO/L e um máximo de 27 g CQO/L, acompanhando ao valores de CQOs, que variaram entre 18 g/L e 31 g/L. No R-SB, os AGV variaram entre 7 g CQO/L e 15 g CQO/L e a CQOs entre 10 e 14 g/L. Os valores elevados de ácidos acumulados nos reatores resultam possívelmente das altas cargas aplicadas ao sistema, e consequente desequilíbrio nas bactérias acidogénicas e arquea metanogénicas (Wu *et al.*, 2022), sendo mais visível no R-BB provavelmente pela composição do substrato rico em lignocelulose e maiores rácios de C:N (Nguyen *et al.*, 2019). Consequentemente o pH no R-BB decresceu de 7,5 no tempo inícial para 7,0, mostrando tendência para continuar a diminir e obrigando a tomar medidas para contrariar essa tendência. Assim, após 30 dias de operação, decidiu-se colocar o reator R-BB em *batch*, de forma a promover o consumo dos ácidos acumulados. No R-SB, os valores de pH diminuiram apenas ligeiramente, de 7,8 para 7,6, mas considerando os valores elevados de AGV acumulados, optou-se por colocar também este reator em *batch*.

Estes resultados mostram a ocorrência de hidrólise dos dois substratos testados, apontando que a degradação sintrófica e a metanogénese estejam a ser os passos limitantes do processo. Contudo, o facto de não se ter verificado alteração da taxa de produção de biogás ao longo do estudo, sugere ausência de inibição dos microrganismos metanogénicos, pelo que esta será provavelmente uma limitação cinética (i.e., os ácidos estão a ser produzidos a uma velocidade maior do que aquela a que são consumidos). Assim, pode-se concluir que os chorumes de bovino e suíno são potenciais substratos para a produção de biogás por DA, embora seja necessário otimizar o processo para evitar a acumulação excessiva de AGV. Assim, será necessário testar a aplicação de diferentes tempos de retenção hidráulica ou carga orgânica. A possibilidade de codigestão destes dois resíduos, ou com outros resíduos da indústria agropecuária, podem ser estratégias interessantes para aumentar a eficiência do processo, levando a taxas de produção de metano e de biogás superiores e a uma maior redução da matéria orgânica.

© APESB

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto Carb2Soil (PRR-C05-i03-I-000030-LA3.2), financiado pelo Plano de Recuperação e Resiliência (PRR). Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), no âmbito do financiamento estratégico UIDB/04469/2020, com DOI: 10.54499/UIDB/04469/2020, e do projeto UIDB/00681/2020. V. Oliveira agradece o financiamento nacional da FCT através do programa de contrato de emprego científico institucional (DOI: 10.54499/CEECINST/00077/2021/CP2798/CT0002). M.S. Duarte agradece o financiamento nacional da FCT pelo contrato de Investigador Júnior no âmbito de estimulo ao emprego científico individual 2022 (ref: 390 2022.06569.CEECIND/CP1718/CT0004; DOI: 10.54499/2022.06569.CEECIND/CP1718/CT0004). L. Costa agradece o apoio para a investigação da FCT através da bolsa 2023.01617.BD. Um agradecimento às empresas Sociedade J. Carreira & Filhos Lda., e PORCOSTA Lda., pela disponibilização do chorume utilizado nestes ensaios.

REFERÊNCIAS

Alves, M., Vieira, J., Pereira, R., Pereira, M., Mota, M. (2001). Effects of lipids and oleic acido n biomass development in anaerobic fixed bed reactors. Part I: Biofilm growth and activity. Water Res (35:1). 255-263. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.174

Angeladaki,I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Ler, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. Water Science & Tecnology (927). DOI:10.2166/wst.2009.040

Cooper, P., Cornforth I. S. (1978). Volatile fatty acids in stored animal slurry. *Journal of the science of food and agriculture* (29), 19-27. doi: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740290104

Hilgert, J., Amon, B., Amon, T., Belik, V., Dragoni, F., Ammon, C., Cárdenas, A., Petersen, S., Hermann, C. (2022). Methane emissions from livestock slurry: effects of storage temperature and changes in chemical composition. *Sustainability*, 14(16), 9934. DOI: 10.3390/su14169934.

Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I. (2016). Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Science & Technology. 74(11). DOI:10.2166/wst.2016.336

Jingura, R.M., & Kamusoko, R. (2017). Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. *Biofuel Res. Journal*, 4(2), 573-586.

Page, L., Ni, J., Heber, A., Mosier, N., Liu, X., Joo, H., Ndegwa, P. M., Harrison, J. (2014). Characteristics of volatile fatty acids in stored dairy manure before and after anaerobic digestion. *Biosystems engineering* (18), 16-28. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.11.004

Nguyen, D., Wu, Z., Shrestha, S., Lee, P.H., Raskin, L., Khanal, S.K. (2019). Intermittent micro-aeration: New strategy to control volatile fatty acid accumulation in high organic loading anaerobic digestion. *Water Res*. 166, 115080. doi: 10.1016/j.watres.2019.115080

Santos, A., Silva, R., Castro, L., Quinta-Ferreira, R. (2022). A biochemical methane potential of pig slurry. Energy Reports (8), 153-158. DOI: 10.1016/j.egyr.2022.01.127

Wu, D., Li, L., Zhen, F., Liu, H., Xiao, F., Sun, Y., Peng, X., Li, Y., Wang, X. (2022). Thermodynamics of volatile fatty acid degradation during anaerobic digestion under organic overload stress: The potential to better identify process stability. *Water Res*. 214, 118187. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118187

© APESB