



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BETINA LUDWIG NAVARRO

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES E  
VEGETAIS EM ESCALA DE BANCADA E PILOTO PARA  
PRODUÇÃO DE METANO**

---

Londrina  
2020

BETINA LUDWIG NAVARRO

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES E  
VEGETAIS EM ESCALA DE BANCADA E PILOTO PARA  
PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes

Londrina  
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

N321 Navarro, Betina Ludwig .  
Digestão anaeróbia de resíduos alimentares e vegetais em escala de bancada e piloto para produção de metano / Betina Ludwig Navarro. - Londrina, 2020. 143 f.

Orientador: Fernando Fernandes.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2020.  
Inclui bibliografia.

1. Co-digestão anaeróbia - Tese. 2. Reator anaeróbio - Tese. 3. Potencial de produção de metano - Tese. 4. Resíduo de restaurante - Tese. I. Fernandes, Fernando . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

BETINA LUDWIG NAVARRO

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES E  
VEGETAIS EM ESCALA DE BANCADA E PILOTO PARA  
PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dra. Deize Dias Lopes  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça  
Costa  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -  
Unioeste

Londrina, 7 de Fevereiro de 2020.

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã, meu namorado e a todos que torceram por mim durante o mestrado.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que sempre é minha fortaleza nos momentos de alegria, tristeza, angústia, saudade e ansiedade. Sem fé eu não conseguiria prosseguir na caminhada e missão de minha vida.

Agradeço em especial aos meus familiares, que são meus exemplos e meus espelhos de: professor (meu pai, Edson), engenheira (minha mãe, Verônica), doutoranda (minha irmã, Barbara), pesquisador e pós doutor (meu cunhado, Antônio) e demais familiares. Vocês foram e são meus suportes; que eu recorria em busca de consolo, conselhos, motivação, ajuda, correções e opiniões.

Agradeço ao meu namorado, Felipe, pelo carinho, companheirismo, paciência, ajuda, momentos de descontração e também nas sessões de psicologia. A sua companhia torna minha vida mais leve e feliz.

Agradeço ao meu orientador, Fernando Fernandes, pela constante orientação, ensinamentos, incentivos e confiança depositada para elaboração deste trabalho. Assim como agradeço a Professora Emília Kuroda pela dedicação e co-orientação com convívio diário no laboratório ao longo destes 2 anos.

Muito obrigada as professoras componentes da banca, Deize e Mônica que aceitaram prontamente o convite e contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Em especial gostaria de agradecer por ter feito parte do projeto Copel e todo conhecimento adquirido ao longo do desenvolvimento deste grande projeto. Não foi fácil a caminhada desde a realização de pesquisas, orçamentos, compras, acompanhamento de serviços e instalação do reator em escala real na FE. Mas junto com os professores Fernando e Emília, e com amigos de projeto: Adriana, Jéssica, Priscila, Thainara, Mauricio, Isabela, Arthur, Mauro e toda colaboração dos servidores da UEL, este projeto está acontecendo. A maior recompensa e satisfação é saber que podemos colaborar para a produção de energia de forma sustentável.

Agradeço aos amigos do Laboratório: Amanda, Emily, Jéssica, José Augusto, Priscila, Rafael, Renan e a todos os alunos IC's do laboratório, por todos os momentos vividos, ensinamentos, ajudas e bolos de aniversários. Em especial, aos grandes amigos que o mestrado me presenteou: Adriana (minha dupla de trabalho e irmã de orientador), Arthur (irmão postiço), Lucas (nossas discussões nos divertiam), Isabela (super parceira), Mauricio (completou a tripla e colaborou muito com sua técnica-operacional), Thainara (sempre disposta a ajudar e companheira fitness). Foram eles que estavam presentes todos os dias participando dos momentos de descontração, angustias, ansiedades, alegrias, conquistas, de pesquisa e principalmente no momento que mais precisei quando quebrei o pé, sem vocês nada disto teria sido possível, vocês fazem parte deste experimento!!! Assim como agradeço minha mãe e meu namorado pelo apoio e ajuda no laboratório nestes dias difíceis.

Agradeço aos demais professores, amigos da vida e pessoas que de alguma maneira contribuíram para minha formação e que com certeza foram um incentivo nesta jornada do mestrado. Assim como os técnicos Osvaldo do laboratório de MEV, Tânia do laboratório de nutrição animal, Carlos da maquetaria, Ivan do laboratório de saneamento que não mediram esforços para me ajudar.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Enfim, meu muito obrigada!!!!

*“Os dias prósperos não vêm por acaso;  
nascem de muita fadiga e persistência”*  
**Henry Ford**

NAVARRO, Betina Ludwig. **Digestão anaeróbia de resíduos alimentares e vegetais em escala de bancada e piloto para produção de metano.** 2020. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

Os resíduos sólidos orgânicos (RSO) representam grande parcela dos resíduos gerados na sociedade. O alto teor de matéria orgânica biodegradável disponível no RSO, gera principalmente o lixiviado e gases do efeito estufa a partir de sua decomposição natural. A digestão anaeróbia (DA) é uma das formas de correto gerenciamento e tratamento do RSO. Além de realizar a estabilização do material orgânico, pode-se aproveitar energeticamente o gás metano gerado na DA. Neste âmbito, o objetivo deste trabalho foi estudar a DA dos resíduos alimentares (RA) com resíduos de poda vegetal (RPV) provenientes do corte de grama (GR) e árvores: folhas e galhos (RP). O RPV, GR e RP foram substituídos em 5% do STV do RU nos experimentos em escala de bancada BMP (*Biochemical Potential Methane*), frascos de 310mL. No experimento 1, da etapa A, foram utilizados os substratos GR, RP e RPV e variou-se a relação inóculo: substrato (I:S) em 1:1 e 1:2. No experimento 2 da etapa A, foi estabelecido a condição RA+RPV variando a condição de armazenamento do RA entre refrigerado e congelado, e a relação I:S em 1:1 e 1:2. Na etapa B, deu-se a partida de um reator piloto de 60 litros em modo batelada, denominado fase I. A fase II foi de adaptação da mistura e a fase III de monitoramento do reator. O reator de mistura completa era agitado constantemente a 40 rpm, com temperatura mesofílica de 36 °C, alimentação semi-contínua, tempo de detenção hidráulica de 30 dias e aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV). Na etapa A, o experimento 1 de BMP atingiu a maior produção de metano no tratamento de RA+GR (1:1) com 271,33 NmL g<sup>-1</sup>STVadicionado. No experimento 2, o tratamento RArefrigerado+RPV (1:1) teve maior produção de metano (147,26 NmL gSTV<sup>-1</sup> adicionado). Na etapa B, o reator piloto ficou estável até o 130º dia de operação acumulando 2.888 litros de biogás, com média de 60% de metano ou 1.185 litros de CH<sub>4</sub>. A produção de biogás e metano aumentou quando a COV foi elevada de 0,50 para 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>, correspondendo ao acréscimo de 20% de biogás e 15% de metano. Contudo, com aumento da COV para 1,00 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> o reator desestabilizou, ocorrendo a acidificação, perda da capacidade tamponante e queda na produção de biogás e metano. O RPV não teve boa degradação e pode ter sido utilizado na DA como material suporte para os microrganismos.

**Palavras-chave:** Co-digestão anaeróbia. Resíduo de restaurante. Resíduos de jardim. Potencial de produção de metano. Reator anaeróbio.

NAVARRO, Betina Ludwig. **Anaerobic digestion of food waste and vegetables residues in bench and pilot scale for methane production**. 2020. 143 p. Dissertation (Master of Civil Engineering) – State University of Londrina, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

Organic solid waste (OSW) represents a large part of the waste that is generated in society. The high content of biodegradable organic matter available in OSW mainly generates leachate and greenhouse gases from its natural decomposition. Anaerobic digestion (AD) is one process of correct management and treatment of OSW. In addition to stabilizing the organic material, the methane gas generated in the AD can be energetically usable. In this context, the objective of this work was to study the AD of food waste (FW) with gardening waste (GW) resulted of grass cuttings (GC) and trees (TW). The GW, GC and TW were replaced in 5% of the VS from FW in the BMP (Biochemical Potential Methane) bench scale experiments, the bottles had 310mL. In experiment 1 (step A), the substrates GC, TW and GW were used and the ratio of inoculum to substrate (I:S) was 1:1 and 1:2. In experiment 2 (step A), the condition FW+GW was established and it was varied the I:S ratio (1:1 and 1:2) and the storage of FW between refrigerated or frozen. In step B, a 60 liter pilot reactor in batch mode was started, called phase I. Phase II was to adapt the mixture and phase III to monitor the reactor. The complete mixture reactor was constantly agitated at 40 rpm, with mesophilic temperature (36 °C), semi-continuous feeding, hydraulic retention time of 30 days and gradual increase of the volumetric organic load (OLR). In experiment 1, the treatment of FW+GC (1:1) reached the highest methane production (271.33 NmL g<sup>-1</sup>VS<sub>add</sub>). In experiment 2, the condition FW<sub>refrigerated</sub>+GW (1:1) reached higher methane production (147.26 NmL g<sup>-1</sup>VS<sub>add</sub>). In step B, the pilot reactor was stable until the 130th day of operation, accumulating 2,888 liters of biogas, with an average of 60% methane (1,185 liters of CH<sub>4</sub>). The production of biogas and methane rised when OLR increased from 0.50 to 0.75 kgVS m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>, corresponding to an increase of 20% of biogas and 15% of methane. However, when the reactor was fed with 1.00 kgVS m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> of OLR it destabilized, causing acidification, loss of buffering capacity and a drop in the production of biogas and methane. The GW didn't have a good degradation and may have been used in AD as a support material for microorganisms.

**Key words:** Anaerobic co-digestion. Restaurant waste. Yard waste. Methane production potential. Anaerobic reactor.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos (RSU) divididos em matéria orgânica; metais; papelão e tetrapak; plásticos; vidros e outros, no Brasil.....26
- Figura 2** - Composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos (RSU) divididos em metais; vidro; papel e papelão; plástico; resíduo alimentar, de jardim e orgânico; tecido, madeira e outros, nos Estados Unidos da América (EUA).....27
- Figura 3** - Esquema das etapas da digestão anaeróbia subdivididas em hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese; com os compostos orgânicos utilizados; os produtos e subprodutos gerados neste processo .....30
- Figura 4** - Conversão dos substratos proteínas, carboidratos e lipídios em outros compostos durante a fase da hidrólise.....31
- Figura 5** - Conversão de substratos na acidogênese em substâncias orgânicas simples .....32
- Figura 6** - Conversão de compostos proveniente da acetogênese em substratos produtores de metano.....32
- Figura 7** - Conversão de substratos em metano e gás carbônico na metanogênese .....33
- Figura 8** - Esquema do comportamento do pré-tratamento nas fibras de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa lignocelulósica .....41
- Figura 9** - Porcentagem de amônia livre em função do pH e diferentes faixas de temperatura .....46
- Figura 10** - Fluxograma do delineamento experimental do presente trabalho, dividido em duas etapas: Etapa A com dois ensaios de BMP e Etapa B com experimento em reator piloto .....58
- Figura 11** - Metodologia empregada para preparo do substrato RA nos experimentos da Etapa A e B. a) Coleta do material, b) trituração e c) peneiramento dos resíduos alimentares antes do armazenamento .....61
- Figura 12** - Metodologia empregada na preparação de resíduos vegetais. a) Grama seca, b) poda de árvores: folhas e galhos e c) moinho

	utilizado para triturar os resíduos de poda vegetal utilizados nos experimentos da Etapa A e B.....	61
<b>Figura 13</b>	- Dispositivo experimental utilizado no ensaio de BMP .....	63
<b>Figura 14</b>	- Equipamento Dräger® X-am 7000 utilizado para a qualificação do biogás gerado nos experimentos da Etapa A.....	64
<b>Figura 15</b>	- Reatores incubados durante o ensaio de BMP no experimento 1 .....	68
<b>Figura 16</b>	- Reatores ao final da incubação do ensaio de BMP no experimento 2 .....	69
<b>Figura 17</b>	- a) Vista frontal e b) Foto do dispositivo experimental em escala piloto utilizado no experimento de DA da Etapa B .....	71
<b>Figura 18</b>	- a) Corte A-A; b) Corte B-B referentes à vista frontal do reator piloto utilizado para a DA .....	71
<b>Figura 19</b>	- Produção específica acumulada de biogás (NmL gSTV-1) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	87
<b>Figura 20</b>	- Produção específica acumulada de metano (NmL gSTV-1) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	88
<b>Figura 21</b>	- Taxa de produção de biogás por dia (NmL d-1) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	89
<b>Figura 22</b>	- Produção específica acumulada de biogás (NmL gSTV-1) dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A.....	96
<b>Figura 23</b>	- Produção específica acumulada de metano (NmL gSTV-1) dos .....	97
<b>Figura 24</b>	- Taxa de produção de biogás por dia (NmL d-1) dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A.....	98
<b>Figura 25</b>	- Concentração de metano nos tratamentos do experimento 2 da Etapa A .....	99
<b>Figura 26</b>	- Evolução do pH, AT, AGV, COV, relação AI/AP e AGV/AT, faixa ideal AI/AP e AGV/AT durante a operação do reator piloto do experimento da Etapa B.....	104
<b>Figura 27</b>	- Coloração característica do lodo de partida, afluente e efluentes do reator piloto.....	107
<b>Figura 28</b>	- Evolução da COV, DQO e STV do afluente e efluente no reator piloto do experimento da Etapa B .....	108

<b>Figura 29</b> -	Balanço de massas em relação ao SV e DQO total adicionada em cada Fase do reator piloto da Etapa B.....	109
<b>Figura 30</b> -	Evolução dos parâmetros de nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, COV e relação C/N estimada durante a operação do reator piloto do experimento da Etapa B.....	112
<b>Figura 31</b> -	Resultados dos parâmetros de alcalinidade, AGV e pH durante o monitoramento de 48 horas do reator piloto da Etapa B.....	115
<b>Figura 32</b> -	Porcentagem de metano e produção diária e acumulada de biogás .....	117
<b>Figura 33</b> -	Porcentagem dos gases CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S presentes no biogás gerado no reator piloto do experimento da Etapa B.....	119
<b>Figura 34</b> -	Imagens do MEV obtidas da mistura inicial de partida (Lodo Partida) do reator piloto.....	123
<b>Figura 35</b> -	Imagens do MEV obtidas do efluente coletado durante operação do reator piloto .....	124

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Compostos químicos adicionados mais utilizados para o ajuste de pH e alcalinidade.....	35
<b>Tabela 2 -</b>	Concentrações estimulantes e inibitórias de cátions presentes na DA .....	44
<b>Tabela 3 -</b>	Efeitos do nitrogênio amoniacal no tratamento anaeróbico .....	47
<b>Tabela 4 -</b>	Parâmetros, referência, métodos e equipamentos utilizados durante os experimentos da Etapa A e B.....	59
<b>Tabela 5 -</b>	Planejamento fatorial 2x4 dos tratamentos e controle do ensaio de .....	67
<b>Tabela 6 -</b>	Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> dos tratamentos e controle do ensaio de .....	68
<b>Tabela 7 -</b>	Caracterização inicial do inóculo e substratos utilizados no experimento 1 .....	79
<b>Tabela 8 -</b>	Composição de lignina, hemicelulose, celulose e proteína dos resíduos de poda vegetal utilizados nos experimentos da Etapa A.....	80
<b>Tabela 9 -</b>	Caracterização inicial e final dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A em relação aos parâmetros pH, AT, AGV e AGV/AT .....	81
<b>Tabela 10 -</b>	Quantidade inicial e final de ST, STV, STF e STV/ST dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	82
<b>Tabela 11 -</b>	Concentração inicial e final de DQO, NKT, N-NH <sub>4</sub> e relação C/N estimada dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A .....	83
<b>Tabela 12 -</b>	Resultados da análise de variância pelo arranjo fatorial 2x4 comparando os substratos e a relação I:S .....	85
<b>Tabela 13 -</b>	Resultados da produção específica de metano em relação as condições dos fatores substrato e proporção de I:S dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	85
<b>Tabela 14 -</b>	Volume produzido e produção específica do biogás e metano, qualificação do biogás: CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A.....	87

<b>Tabela 15</b> -	Dia de operação em que a produção específica acumulada de metano atingiu 80% do volume acumulado de metano durante o experimento 1 .....	88
<b>Tabela 16</b> -	Caracterização inicial do inóculo e substratos utilizados no experimento 2 .....	91
<b>Tabela 17</b> -	Caracterização de compostos do RA usado no experimento 2 da Etapa A .....	92
<b>Tabela 18</b> -	Caracterização inicial e final dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A em relação aos parâmetros pH, AT, AGV e AGV/AT .....	93
<b>Tabela 19</b> -	Quantidade inicial e final de ST, STV, STF e STV/ST dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A.....	94
<b>Tabela 20</b> -	Concentração inicial e final de DQOt, NKT, N-NH <sub>4</sub> e relação C/N dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A .....	94
<b>Tabela 21</b> -	Resultados da análise de variância pelo arranjo fatorial 2x2 comparando a condição do substrato e a relação I:S .....	95
<b>Tabela 22</b> -	Resultados da produção específica de metano em relação as condições dos fatores substrato e proporção de I:S .....	96
<b>Tabela 23</b> -	Volume produzido e produção específica do biogás e metano, qualificação do biogás em: CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A.....	99
<b>Tabela 24</b> -	Caracterização do inóculo, substratos e lodo de reinoculação utilizados no experimento com reator piloto Etapa B .....	102
<b>Tabela 25</b> -	Caracterização de alguns cátions do substrato de resíduos alimentares (RA) usado no reator piloto da Etapa B .....	102
<b>Tabela 26</b> -	Caracterização dos parâmetros de lignina, hemicelulose e celulose das amostras afluente e efluente do reator piloto da Etapa B .....	111
<b>Tabela 27</b> -	Período de monitoramento, frequência de análises, produção de biogás e porcentagens dos gases CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S no biogás durante o monitoramento de 48 horas da DA do reator piloto da Etapa B.....	114
<b>Tabela 28</b> -	Teor médio de CH <sub>4</sub> , variação do teor de CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> do biogás gerado em cada fase no reator piloto da Etapa B .....	120

<b>Tabela 29</b> - Biogás e metano acumulado (L) e produção específica de biogás e metano.....	121
<b>Tabela 30</b> - Concentração de nutrientes e metais do RA e efluentes ao final da fase III com COV de 0,75 e 1,00 kgSTV m-3d-1 do reator piloto e valores de referência da literatura .....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AGV	Ácido graxo volátil
Al	Alcalinidade intermediária
A/M	Relação Alimento/Microrganismo
AP	Alcalinidade parcial
ASBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor
AT	Alcalinidade total
BM	Balanço de massas
BMP	Potencial bioquímico de metano (Biochemical Methane Potential)
Ca	Cálcio
CEL	Celulose
CH <sub>4</sub>	Gás metano
C/N	Relação C/N
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CO <sub>2</sub>	Gás Carbônico
COV	Carga orgânica volumétrica
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor
DA	Digestão anaeróbia
DQO	Demanda química de oxigênio
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FDN	Fibra em Detergente Neutro
FDA	Fibra em Detergente Ácido
g	Unidade de gramas
GR	Resíduo de corte de Grama
°C	Grau Celsius
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
HEM	Hemicelulose
I	Incremento

IN	Inóculo
I:S	Relação Inóculo:Substratos
K	Potássio
LIG	Lignina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Na	Sódio
NBR	Norma Brasileira
NKT	Nitrogênio Total Kjeldahl
N-NH4	Nitrogênio amoniacal
O2	Gás oxigênio
OsO4	Tetróxido de Ósmio
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
Q	Vazão
RA	Resíduo Alimentar
RP	Resíduo de poda de árvores: folhas e galhos
rpm	Rotações por minuto
RPV	Resíduo de Poda Vegetal
RSO	Resíduos sólidos orgânicos
RSU	Resíduos sólidos urbanos
RU	Restaurante universitário
S:I	Relação Substrato:Inóculo
STF	Sólidos totais fixos
SO2	Dióxido de enxofre
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS .....	24
3.2	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS .....	25
3.3	RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS.....	27
3.3.1	Resíduos Alimentares .....	28
3.3.2	Resíduos Vegetais .....	28
3.4	DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	29
3.4.1	Hidrólise.....	31
3.4.2	Acidogênese.....	31
3.4.3	Acetogênese.....	32
3.4.4	Metanogênese.....	32
3.4.5	Sulfetogênese.....	33
3.5	PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA .....	34
3.5.1	pH, Alcalinidade e AGV .....	34
3.5.2	Temperatura .....	36
3.5.3	DQO e Sólidos Totais Voláteis .....	37
3.5.4	Inóculo .....	38
3.5.5	Substratos .....	38
3.5.5.1	Resíduos alimentares .....	39
3.5.5.2	Biomassa lignocelulósica .....	40
3.5.6	Relação I:S .....	41
3.5.7	Relação C/N .....	42
3.5.8	Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) .....	43
3.5.9	Carga Orgânica Volumétrica (COV) .....	43
3.5.10	Elementos Tóxicos .....	44
3.5.10.1	Sódio, potássio, cálcio e magnésio .....	44

3.5.10.2	Nitrogênio .....	45
3.5.10.1	Enxofre .....	47
3.6	CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	47
3.7	ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO (BMP).....	48
3.8	BIODIGESTORES.....	51
3.8.1	Tipos de Alimentação .....	52
3.8.2	Agitação.....	53
3.8.3	Concentração de Sólidos do Substrato .....	53
3.8.4	Partida de Biodigestores: Start-up.....	54
3.9	BIOGÁS .....	55
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>57</b>
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	58
4.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS NA ETAPA A E B.....	60
4.4	ETAPA A: ENSAIO DE BMP .....	62
4.4.1	Aparato Experimental para o Ensaio de BMP .....	62
4.4.2	Caracterização da Mistura Incubada no Interior dos Reatores BMP ....	63
4.4.3	Coleta dos Dados de Produção do Biogás e Metano dos Reatores de BMP .....	63
4.4.4	Ensaio de BMP: Experimento 1 .....	66
4.4.4.1	Coleta do inóculo e substratos: experimento 1 .....	67
4.4.4.2	Operação dos reatores de BMP: experimento 1 .....	68
4.4.5	Ensaio de BMP: Experimento 2.....	68
4.4.5.1	Coleta do inóculo e substrato: experimento 2.....	69
4.4.5.2	Operação dos reatores de BMP: experimento 2.....	69
4.4.6	Análises Estatísticas Realizadas nos Experimentos 1 e 2 da Etapa A .....	70
4.5	ETAPA B: REATOR PILOTO.....	70
4.5.1	Resíduos utilizados na Etapa B.....	72
4.5.2	Inóculo utilizado na Etapa B .....	73
4.5.3	Fase I: Partida do Reator Piloto da Etapa B.....	73
4.5.4	Fase II: Adaptação do Reator Piloto da Etapa B .....	74
4.5.5	Fase III: Monitoramento do Sistema Operacional.....	75

4.5.6	Cálculo da COV Equivalente .....	76
4.5.7	Cálculo do Balaço de Massas Teórico .....	77
4.5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>79</b>
5.1	ETAPA A: EXPERIMENTO 1 .....	79
5.1.1	Caracterização Físico-Química do Inóculo e Substratos Utilizados no Experimento 1 da Etapa A.....	79
5.1.2	Caracterização Físico-Química dos Tratamentos Realizados no Experimento 1 da Etapa A.....	81
5.1.3	Análise Estatística da Produção Específica de Metano dos Tratamentos do Experimento 1 da Etapa A.....	84
5.1.4	Produção de Biogás e Metano nos Tratamentos Realizados no Experimento 1 da Etapa A.....	86
5.1.5	Considerações Preliminares Sobre as Melhores Condições Para Aplicação .....	90
5.2	Etapa A: Experimento 2.....	91
5.2.1	Caracterização Físico-Química do Inóculo e Substratos Utilizados o Experimento 2 da Etapa A.....	91
5.2.2	Caracterização Físico-Química dos Tratamentos Realizados no Experimento 2 da Etapa A.....	92
5.2.3	Análise Estatística dos Tratamentos do Experimento 2 da Etapa A.....	95
5.2.4	Produção de Biogás e Metano nos Tratamentos Realizados no Experimento 2 da Etapa A.....	96
5.2.5	Considerações Preliminares Sobre as Melhores Condições .....	100
5.3	Etapa B: Reator Piloto .....	101
5.3.1	Caracterização do Inóculo e Substratos Utilizados no Reator Piloto..	101
5.3.2	Resultados dos Parâmetros de Monitoramento do Reator Piloto .....	103
5.3.2.1	pH, alcalinidade e AGV .....	103
5.3.2.2	DQO e STV .....	108
5.3.2.3	Concentração de componentes da parede celular vegetal: lignina, hemicelulose e celulose .....	110
5.3.2.4	Nitrogênio .....	112
5.3.2.5	Monitoramento de 48 horas do pH, AT, AGV e biogás.....	114

5.3.3	Quantificação e qualificação do biogás gerado no reator piloto .....	116
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura da mistura inicial de partida (inóculo e substratos) e efluente do reator piloto.....	122
5.3.5	Caracterização de nutrientes e metais do substrato RA e efluentes do reator piloto.....	125
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>129</b>
6.1	ETAPA A .....	129
6.1.1	Experimento 1 .....	129
6.1.2	Experimento 2 .....	129
6.2	ETAPA B – REATOR PILOTO .....	129
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>131</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>132</b>
	<b>ANEXO A</b> .....	<b>143</b>

## INTRODUÇÃO

O grande volume de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados na sociedade, se apresentam como um problema mundial, sendo notório a existência de dificuldades de gerenciamento e destinação final. No Brasil foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) através da Lei 12.305/2010 com objetivo de fornecer instrumentos, diretrizes, metas e ações adequadas de gerenciamento e gestão dos resíduos sólidos.

Mais de 50% do volume de RSU gerados no Brasil têm características orgânicas (ABRELPE, 2011). Além dos resíduos sólidos orgânicos (RSO) concentrarem boa parte da sua geração na área urbana, estes também são gerados pelo setor agroindustrial.

A decomposição da matéria orgânica sem controle, que pode ocorrer quando os resíduos são dispostos a céu aberto ou em aterros sanitários gera subprodutos; sólidos, líquidos e gasosos; passíveis de causarem danos ao meio ambiente. Os principais problemas são: emissões de gases de efeito estufa (GEE), demanda de grandes áreas para a disposição dos resíduos, contaminação de águas e solos por lixiviação, proliferação de vetores, odores, entre outros problemas socioambientais. Os processos biológicos, anaeróbios ou aeróbios, podem ser empregados aos RSO como alternativas de reciclagem e reaproveitamento através da decomposição e estabilização da matéria orgânica (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

A digestão anaeróbia (DA) controlada proporciona o tratamento dos RSO e permite sua conversão em bioenergia, a partir da geração do biogás. O biogás é composto principalmente pelo gás metano que pode ser recuperado energeticamente e indo ao encontro da redução da geração dos GEE. Além disso, os subprodutos sólidos (lodo) ou líquidos gerados na DA apresentam potencial de utilização agrícola (FERREIRA, 2015). Desta forma os RSO se tornam um interessante substrato para a DA devido ao seu alto teor de matéria orgânica e biodegradabilidade.

Tem-se buscado aprimorar o processo de DA através do estudo de parâmetros físicos, químicos, biológicos, operacionais e de monitoramento do desempenho do processo. Tendo como finalidade atingir o rendimento máximo da produção de metano, garantindo boa eficiência energética e de tratamento e geração de energia elétrica para as fontes geradoras de RSO.

Os câmpus universitários geram grandes quantidades de resíduos alimentares (RA) oriundos de restaurantes e resíduos vegetais (RPV) provenientes do corte de gramados, jardins e árvores. Entretanto, o RA e o RPV gerados apresentam-se como importantes resíduos a serem utilizados na busca por novas matrizes energéticas. O intuito desta pesquisa foi estudar o aproveitamento dos RSO gerados no campus universitário da Universidade Estadual de Londrina (UEL), empregando a DA para produção de metano. Os experimentos foram realizados em escala de bancada; variando a composição da DA: RA, GR, RP e RPV: relação de inóculo:substrato (I:S) de 1:1 e 1:2; e em reator piloto de mistura completa com acréscimo da carga orgânica volumétrica. O reator em escala piloto, mais próxima de uma escala real, indicou estabilidade e boa conversão de metano do RA e RPV. Contudo, o aumento da carga orgânica levou a desestabilização observados através do monitoramento do processo.

Os resultados dos experimentos apresentam-se como contribuições para a implementação de sistemas de reatores anaeróbios, para fontes geradoras e grupos de pesquisas. Entre eles, o grupo de pesquisa do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos-LabTar da UEL, que iniciou a operação do reator em escala real localizado na Fazenda Escola para produção de metano e conversão em energia elétrica.

Esta pesquisa está inserida no projeto de pesquisa intitulado “Geração de energia elétrica por metanização e gaseificação a partir de resíduos sólidos orgânicos”, executado no âmbito da Chamada Pública VPDE COPEL DIS 001/2017 do Projeto prioritário de Eficiência Energética e Estratégico de P&D PD2866-0472/2017, financiado pela Companhia Paranaense de Energia – COPEL (Contrato de cooperação técnico-científica no. 4600013405). Tendo como objetivo avaliar a produção de biogás e metano gerados na digestão anaeróbia dos resíduos alimentares e de poda vegetal coletados no Campus da UEL.

## OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a digestão anaeróbia de resíduos alimentares e vegetais para o aproveitamento energético por meio da produção de metano.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o potencial de produção de metano a partir do teste de BMP (*biochemical methane potential*) com a co-digestão dos resíduos alimentares provenientes de restaurante e vegetais (grama, folhas e galhos de árvores);
- Comparar a produção de metano no BMP variando a proporção de I:S (relação entre inóculo e substrato) e avaliar o uso dos resíduos alimentares na condição refrigerado ou congelado;
- Monitorar o desempenho de um reator em escala piloto de 60 litros, adotando a co-digestão de resíduos alimentares com resíduos vegetais;
- Quantificar e caracterizar a produção de biogás e metano do reator piloto, avaliando o aumento da COV.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos gerados na sociedade se apresentam como um problema mundial, devido ao grande volume, existem dificuldades de gerenciamento e destinação final. No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída por meio da Lei nº 12.305/2010 para fornecer diretrizes à gestão integrada dos resíduos sólidos e principalmente de gerenciamento dos resíduos perigosos à saúde e meio ambiente.

Através de um conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações adotadas pelo Governo Federal, a PNRS (2010) visa instaurar o gerenciamento ambientalmente adequado e a gestão integrada dos resíduos sólidos, sendo atribuída a responsabilidade compartilhada entre os gerados e poder público para correta destinação dos resíduos.

A norma brasileira - NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) define os resíduos sólidos como resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, sejam eles no estado sólido ou semissólido. Além disso, podem ser provenientes de sistema de tratamento de água (lodo) e outros líquidos que são inviáveis de serem lançados na rede pública de esgoto e corpos d'água (ABNT, 2004). A PNRS (2010) determina resíduos sólidos como:

Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A grande ressalva da PNRS (2010) foi diferenciar resíduos e rejeitos, sendo que os resíduos podem ser reaproveitados através do reuso, reciclagem e outras formas diversas, como o aproveitamento energético. Para os rejeitos, já foram esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação, necessitando de disposição ambientalmente adequada, por exemplo encaminhamento à aterros sanitários ou incineradores. A partir da classificação dos resíduos sólidos é possível aplicar o correto gerenciamento deles.

O processo de classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade de origem, dos constituintes e características que impactam à saúde e ao meio ambiente (ABNT, 2004). Segundo a PNRS (2010), os resíduos sólidos são classificados quanto à origem e periculosidade. Quanto à origem, os resíduos sólidos são classificados como urbanos (RSU), de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, da construção civil, de atividades agrosilvopastoris, de serviços de transportes e de mineração. Os RSU englobam os resíduos provenientes de domicílios e limpeza urbana, de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços como os de saneamento básico.

Quanto a periculosidade, segundo a ABNT (2004), os resíduos sólidos podem ser classificados em perigosos ou não perigosos. Os perigosos apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os não perigosos subdividem-se em resíduos não inertes, podendo ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água; e como resíduos inertes, que são aqueles que não tiveram seus constituintes solubilizados em contato dinâmico ou estático com água destilada, ou seja, que não tiveram concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

Outra classificação atribuída aos resíduos sólidos é com relação ao grau de biodegradabilidade, estes podem ser orgânicos e inorgânicos. Resíduos orgânicos têm alta biodegradabilidade, como por exemplo: alimentos, animais, podas de árvores e vegetais em geral. Os resíduos inorgânicos apresentam baixa umidade e difícil degradação, como: papel, papelão, madeira, couro, borracha, osso, plástico e metal (LIMA, 2002 apud SILVA, 2009).

#### 1.4 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são originários de atividades domésticas e de limpeza urbana, como a varrição e limpeza de logradouros e vias públicas (PNRS, 2010).

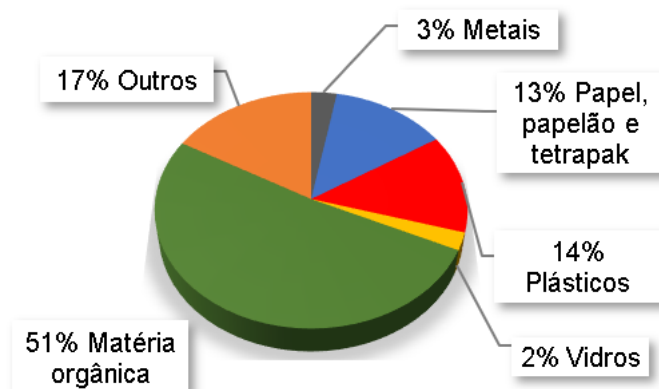
Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2017), o Brasil apresenta uma geração total anual de 78,4 milhões de toneladas de RSU, onde 91,2% dos resíduos gerados no Brasil tiveram cobertura de coleta e o restante, 6,9 milhões de toneladas de resíduos não foram

objetos de coleta. Dos resíduos coletados, cerca de 59,1% (42,3 milhões de toneladas) foram dispostos em aterros sanitários e o restante foram depositados em locais inadequados (lixões ou aterros controlados). Dos resíduos depositados em aterros sanitários, grande parte não pode ser considerado rejeitos, pois estes ainda seriam passíveis de reaproveitamento ou reciclagem.

No gráfico da Figura 1 são apresentados dados da ABRELPE (2011) e do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2012) quanto a composição gravimétrica média do RSU coletados no Brasil e na Figura 2 tem-se a composição dos resíduos urbanos nos Estados Unidos da América (EUA).

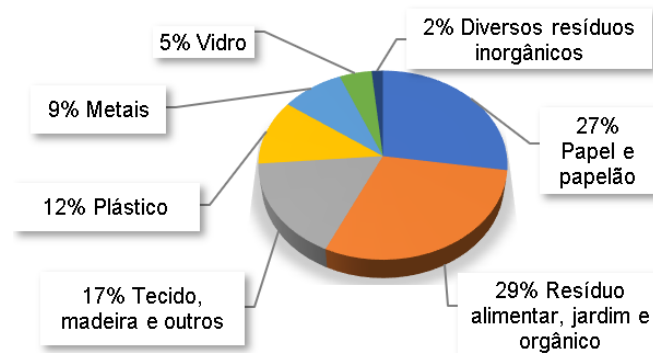
A comparação dos RSU gerados no Brasil (Figura 1) com os resíduos dos EUA permite verificar que no Brasil o teor de matéria orgânica é maior (51%) que nos EUA, onde cerca de 29% dos resíduos gerados correspondiam a fração orgânica, equivalente a 15% de restos alimentares e 14% de aparas de quintal. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA, 2014), em 2012 nos EUA, a maior porcentagem de resíduos tinha origem inorgânica devido ao maior grau de industrialização e conseqüente maior utilização de embalagens. O uso de trituradores de alimentos em pias é uma justificativa para a baixa geração de resíduos orgânicos, aos quais são destinados para o esgoto sanitário ao invés de serem encaminhados como RSU (Figura 2).

**Figura 1** - Composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos (RSU) divididos em matéria orgânica; metais; papelão e tetrapak; plásticos; vidros e outros, no Brasil



**Fonte:** ABRELPE (2011); BRASIL (2012)

**Figura 2** - Composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos (RSU) divididos em metais; vidro; papel e papelão; plástico; resíduo alimentar, de jardim e orgânico; tecido, madeira e outros, nos Estados Unidos da América (EUA)



Fonte: US EPA (2014)

### 1.5 RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

Segundo Mata-Alvarez, Macé e Llabrés (2000), os resíduos sólidos orgânicos (RSO) não tem uma definição estabelecida e geralmente entende-se como um resíduo orgânico biodegradável com teor de umidade entre 85 a 90%. Sendo constituído por parte putrescível e não putrescível.

Os RSO são provenientes de resíduos gerados em atividades agrícolas (ração, adubo, colheita), resíduos industriais (alimentos), alguns resíduos provenientes de saneamento básico (estação de tratamento de água e esgoto) e a fração mais importante tem origem urbana (SILVA, 2009). No resíduo sólido municipal, a fração biodegradável é referente a fração orgânica úmida composta por uma mistura de resíduos de cozinha, frutas e vegetais, de jardim entre outros (DONG; ZHENHONG; YONGMING, 2010).

Os RSO podem ter diversas formas de destinações finais e/ou aproveitamento. Eles podem ser usados como substratos de processos biológicos, que estabilizam a matéria orgânica de forma a maximizar o seu reaproveitamento. A forma mais usual é a compostagem, devido ao fato de serem sujeitos a biodegradação e decomposição tanto química como biológica (TCHOBANOGLIOUS; KREITH, 2002). Outro processo biológico é a digestão anaeróbia (DA), considerada economicamente efetiva, uma vez que proporciona a recuperação energética através do biogás gerado, causando baixo impacto ambiental (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

### 1.5.1 Resíduos Alimentares

Os resíduos alimentares (RA) são compostos por diferentes substratos de origem animal e vegetal; resultantes do armazenamento; venda; preparo; cozimento; e de refeições servidas em instituições públicas e privadas como escolas, restaurantes e hospitais (TCHOBANOGLIOUS; KREITH, 2002). A maioria desses resíduos são descartados por agricultores, estabelecimentos comerciais, entrepostos de compra/venda, residências, restaurantes, indústrias em geral e de processamento dos alimentos.

Mundialmente, o descarte de alimentos chega a 1300 milhões de toneladas por ano, isto equivale a aproximadamente um terço dos alimentos que são produzidos para consumo humano. Segundo dados levantados pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2016), na América Latina são descartados mais de 127 milhões de toneladas por ano. O Brasil está entre os 10 países que mais desperdiçam alimentos no mundo, acumulando perdas diárias de 41 mil toneladas (FAO, 2016). Dos alimentos descartados, 10% foram provenientes de mercados e residências, 30% de centrais de abastecimento, 50% do manuseio/transporte e 10% de colheitas (BIASI, 2017).

### 1.5.2 Resíduos Vegetais

Os resíduos sólidos vegetais apresentam elevado percentual de matéria orgânica e podem ter diversas origens como: resíduos de frutas e verduras, atividades desenvolvidas em feiras livres, mercados e centrais de abastecimento (LEITE *et al.*, 2009; SILVA, 2009).

Além disso, a expansão da atividade agrícola-industrial provoca geração abundante de resíduos lignocelulósicos como de colheitas agrícolas, de agroindústria, de atividades agrosilvopastoris, de silvicultura e de biomassas em geral (SÁNCHEZ, 2009; TUESORN *et al.*, 2013). A biomassa é composta por diferentes materiais orgânicos e inorgânicos, contendo principalmente carboidratos, proteínas, lipídios, celulose e hemicelulose (ESPOSITO *et al.*, 2012; HAGOS *et al.*, 2016). Os resíduos vegetais são gerados também em zonas urbanas, sendo provenientes de jardins, gramados, folhas, aparas de árvores na área urbana e papéis (TCHOBANOGLIOUS; KREITH, 2002; SÁNCHEZ, 2009).

Apesar dos resíduos lignocelulósicos apresentarem baixas possibilidades de reciclagem, possuem grande potencial de bioconversão, podendo ser utilizados para a manufatura de papéis, produção de combustível, compostagem e como alimentação humana e animal. Além disso, estes resíduos podem ser usados como alternativas na DA e também na co-digestão, produzindo o biogás (SÁNCHEZ, 2009).

## 1.6 DIGESTÃO ANAERÓBIA

Uma alternativa para o gerenciamento dos RSO gerado em zonas urbanas e rurais é a digestão anaeróbia (DA). Este processo consiste no tratamento biológico da matéria orgânica, tendo como finalidade realizar a degradação do material e o biogás, que é um dos produtos resultantes deste processo, permite ser aproveitado energeticamente (FERREIRA, 2015).

A DA ocorre devido ao consórcio de diferentes tipos de microrganismos, que degradam e estabilizam a matéria orgânica na ausência de oxigênio molecular. Os microrganismos transformam os compostos orgânicos como carboidratos, proteínas e lipídios em produtos mais simples como: material celular, gás metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia; constituintes do biogás (GERARDI, 2003). Cerca de 70 a 90% do material orgânico biodegradável é convertido em biogás e o restante deixa o reator como material não degradado (CHERNICHARO, 2016).

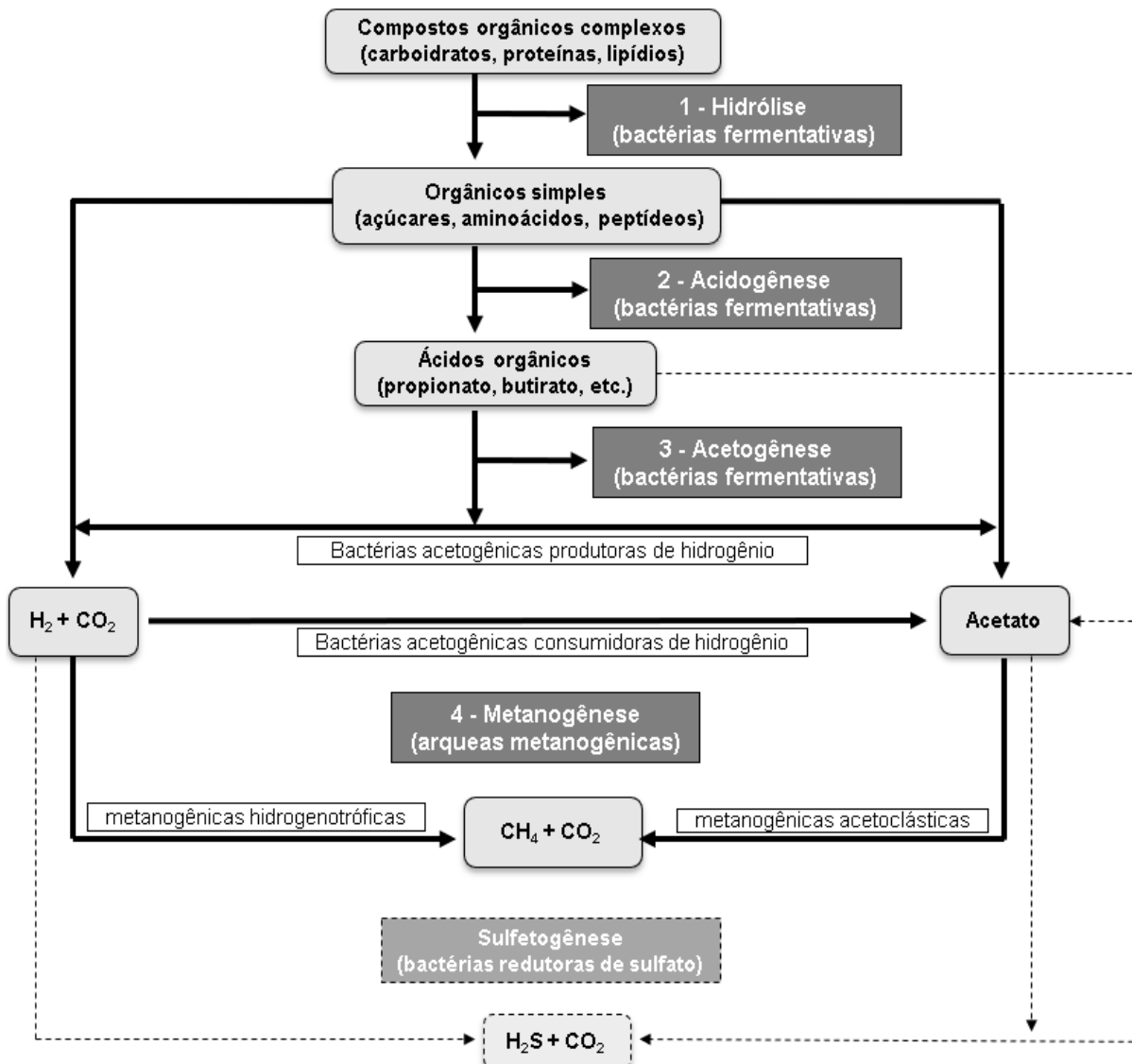
Diversos resíduos, sólidos ou líquidos, podem ser tratados na DA. Dentre eles esgoto sanitário, dejetos de animais, resíduos da agricultura, resíduos industriais e biomassas em geral. Dessa forma, o processo de DA é empregado em sistemas de tratamento de águas residuárias (efluentes industriais líquidos e esgotos sanitários), aterros de resíduos sólidos, digestores de lodos de tratamento de esgoto sanitário e biomassas vegetais (LEITE, 2004). Além do biogás gerado durante a DA da biomassa biodegradável, é gerado um efluente que pode ser usado como biofertilizante (DONG; ZHENHONG; YONGMING, 2010).

Segundo Chernicharo (2016), o processo de DA pode ser subdividido em dois estágios. O primeiro estágio consiste na conversão de compostos orgânicos complexos em compostos mais simples, principalmente em ácidos orgânicos voláteis; e o segundo estágio se refere à conversão dos ácidos orgânicos e hidrogênio em gás metano e gás carbônico.

Esses estágios podem ser subdivididos em várias etapas de reação: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A primeira e última etapa são as mais críticas do processo (WU *et al.*, 2019). A hidrólise e a metanogênese devem ocorrer na mesma velocidade. Caso a primeira etapa ocorra muito rápido, a concentração de ácidos aumenta o que pode influenciar na fase subsequente de conversão do biogás, na metanogênese (WEILAND, 2010).

O monitoramento e controle das etapas do processo de DA (Figura 3) são importantes para manter o processo estabilizado e eficiente tanto no tratamento dos resíduos como na produção de biogás.

**Figura 3** – Esquema das etapas da digestão anaeróbia subdivididas em hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese; com os compostos orgânicos utilizados; os produtos e subprodutos gerados neste processo

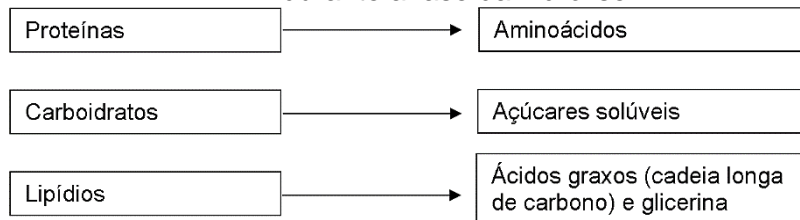


Fonte: Chernicharo (2016)

### 1.6.1 Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa da DA, na qual as bactérias fermentativas convertem o material orgânico em compostos de menor peso molecular. A temperatura; o tempo de residência, a composição do substrato; o tamanho das partículas; o pH; a concentração de amônia e os produtos da hidrólise são fatores que podem influenciar no tempo, no grau e na taxa em que o substrato é hidrolisado (CHERNICHARO, 2016). Na hidrólise, matérias orgânicas complexas como: proteínas, carboidratos e lipídios serão convertidos em outros compostos para serem utilizados nas fases subsequentes (Figura 4). Se esta etapa ocorrer muito rápido, pode ser um fator crítico para a DA, pois a concentração de ácido aumenta e caso não haja alcalinidade suficiente para tamponar o processo de formação de ácidos, o pH decresce para valores abaixo da neutralidade, provocando a inibição das bactérias metanogênicas e desestabilização do processo (PROSAB, 1999; WEILAND, 2010).

**Figura 4** - Conversão dos substratos proteínas, carboidratos e lipídios em outros compostos durante a fase da hidrólise

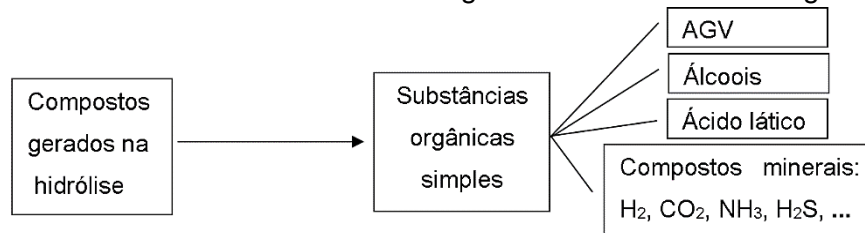


Fonte: Adaptado de PROSAB (1999)

### 1.6.2 Acidogênese

Os produtos originados da hidrólise são metabolizados em diversos compostos mais simples pelas bactérias fermentativas acidogênicas (GERARDI, 2003). Sendo que os principais produtos gerados nesta fase são os ácidos orgânicos (AGV), que variam conforme o tipo de bactéria e condições ambientais do processo (BRAGUGLIA *et al.*, 2018). Além do AGV produzido nesta fase, são gerados os álcoois, o ácido lático e minerais (Figura 5). Caso o material não seja hidrolisado na etapa anterior, a acidogênese sofrerá limitações (CHERNICHARO, 2016).

**Figura 5 - Conversão de substratos na acidogênese em substâncias orgânicas simples**

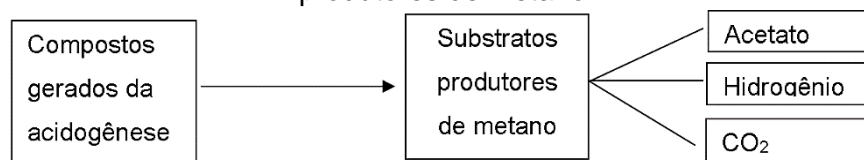


Fonte: Adaptado de PROSAB (1999)

### 1.6.3 Acetogênese

Nesta etapa, as bactérias acetogênicas atuam como bactérias intermediárias oxidando os produtos gerados na acidogênese e fornecendo substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos da fase subsequente. Os substratos formados (acetato, hidrogênio e gás carbônico) serão utilizados para a produção de metano (Figura 6). Caso as bactérias acidogênicas da etapa anterior produzam hidrogênio ( $H_2$ ) em excesso, pode ocasionar a inibição das bactérias acetogênicas, uma vez que as bactérias acetogênicas sobrevivem apenas em baixas concentrações de  $H_2$  (BRAGUGLIA *et al.*, 2018).

**Figura 6 - Conversão de compostos proveniente da acetogênese em substratos produtores de metano**



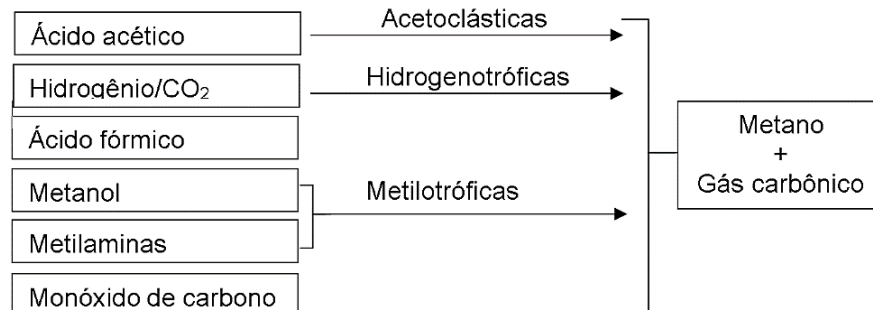
Fonte: Adaptado de PROSAB (1999)

### 1.6.4 Metanogênese

Nesta última etapa, os microrganismos metanogênicos (arqueas) produzem metano e dióxido de carbono, resultantes da combinação de ácido acético e hidrogênio com gás carbônico (Figura 7). Esses gases também são formados por outros compostos orgânicos como ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono (GERARDI, 2003; CHERNICHARO, 2016). Dois grupos principais de arqueas metanogênicas atuam nesta fase, as que utilizam o acetato (acetoclásticas) e as que utilizam o hidrogênio e dióxido de carbono (hidrogenotróficas) (PROSAB,

1999). Além desses dois grupos, existem as bactérias metilotróficas que sintetizam metanol e metilaminas (ENZMANN *et al.*, 2018).

**Figura 7** - Conversão de substratos em metano e gás carbônico na metanogênese



**Fonte:** Adaptado de Chernicharo(2016); Enzmann *et al.* (2018)

A metanogênese é a etapa mais sensível do processo de DA, pois as bactérias formadoras de metano são estritamente anaeróbias; e extremamente sensíveis a alcalinidade, pH e temperatura (GERARDI, 2003). A queda do pH e alcalinidade podem ocorrer devido ao acúmulo de ácidos produzidos nas fases hidrogênica e/ou pelo excesso de hidrogênio gerado na fase acidogênicas que podem causar a inibição dos microrganismos das fases seguintes, acetogênica e metanogênica (NAGAO *et al.*, 201; PROBIOGÁS, 2015; BRAGUGLIA *et al.*, 2018). Além disso, a oscilação da temperatura pode causar inibição das bactérias anaeróbias, principalmente as metanogênicas (GERARDI,2003).

#### 1.6.5 Sulfetogênese

Segundo Chernicharo (2016), a sulfetogênese é uma etapa extra que ocorre caso a composição química do substrato tenha a presença de sulfato, sulfito, enxofre e outros compostos sulfurados que serão reduzidos em sulfetos, através das bactérias anaeróbias sulforedutoras. A redução do sulfato em sulfetos resulta na formação de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), que além de ser um composto inibidor para as arqueas metanogênicas, é convertido em gás que provoca mau cheiro, corrosão e dependendo da aplicação do biogás necessita ser purificado (CHERNICHARO, 2016).

As bactérias sulforedutoras são versáteis e capazes de utilizar ampla gama de substratos. Desta forma, as bactérias fermentativas (hidrolíticas), acetogênicas e metanogênicas competem pelos substratos disponíveis no sistema, o que pode

resultar na perda da produção de metano devido a conversão das bactérias sulforedutoras (APPELS *et al.*, 2008; CHERNICHARO, 2016).

## 1.7 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

Na digestão anaeróbia (DA) diversos fatores são passíveis de causar interferência no processo. Dentre os parâmetros estão: carga orgânica volumétrica (COV), tempo de detenção hidráulica (TDH), agitação, temperatura, presença de nutrientes, elementos e substâncias tóxicas, inóculo, tipo de substrato; indicadores da conversão de substrato: DQO, remoção de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), pH, alcalinidade, ácidos graxos voláteis (AGV) e produtos metabólicos (WU *et al.*, 2019). O monitoramento e controle destes parâmetros garantem a estabilidade e otimização do processo de DA

### 1.7.1 pH, Alcalinidade e AGV

Os parâmetros de pH, alcalinidade e AGV estão correlacionados e são fundamentais para o controle e operação do processo anaeróbio. A faixa ótima de pH para as bactérias produtoras de metano varia entre 6,6 e 7,4. Contudo, o metano pode ser formado numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0, sendo que valores inferiores ou superiores a esse limite podem ocasionar a inibição por completo das bactérias (CHERNICHARO, 2016). Além disso, o pH entre 6,8 a 7,2 é ideal para evitar a toxicidade da amônia livre e também não aumentar a concentração de nitrogênio amoniacal (GERARDI, 2003).

O pH do sistema é controlado pela concentração de CO<sub>2</sub> presente na fase gasosa e bicarbonato (alcalinidade) presente na fase líquida (APPELS *et al.*, 2008). Valores de pH constantes são importantes devido a sensibilidade das bactérias metanogênicas, pois caso ocorram mudanças bruscas do pH podem inibir os microrganismos. No caso de acidificação (pH abaixo de 6,0) e perda da alcalinidade no processo de DA, são comumente usados compostos químicos para ajuste do pH (Tabela 1).

**Tabela 1** - Compostos químicos adicionados mais utilizados para o ajuste de pH e alcalinidade

<b>Nome do composto</b>	<b>Fórmula</b>
Amônia anidra (gás)	NH <sub>3</sub>
Soda cáustica: Hidróxido de sódio	NaOH
Cal: Óxido de cálcio	CaO
Cal Hidratada: Hidróxido de cálcio	Ca(OH) <sub>2</sub>
Barrilha, soda: Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Bicarbonato de sódio	NaHCO <sub>3</sub>

Fonte: GERARDI (2003)

A cal hidratada, Ca (OH)<sub>2</sub>, é um agente alcalinizante bastante utilizado devido a sua disponibilidade, baixo custo e fácil manuseio. Quando é adicionada cal hidratada em digestores, as moléculas reagem com o CO<sub>2</sub> removendo-o do líquido. Esta reação ocasiona a formação de bicarbonato de cálcio neutralizando os ácidos presentes e atuando como tampão (ZICKERFOOSE; HAYES, 1976). Entretanto, o uso continuado da cal resulta na precipitação do carbonato de cálcio, assim como os demais compostos que se usados em excesso apresentam efeito acumulativo (GERARDI, 2003). Exemplos são: a amônia anidra que pode ser convertida em nitrogênio amoniacal, e a soda cáustica (base forte) que pode ser agressiva para o sistema ao reagir com gases ácidos formando sais insolúveis, como o cloreto de sódio e vários sulfatos (TCHOBANOGLIOUS; KREITH, 2002).

A alcalinidade tem função de tamponar a mistura do reator, neutralizar ácidos, controlar e evitar mudanças do pH. Geralmente, caso ocorra a diminuição da alcalinidade ocorrerão variações no valor de pH (GERARDI, 2003; SILVA, 2014). A alcalinidade é derivada da degradação de compostos orgânicos nitrogenados como aminoácidos e proteínas, assim como da produção de CO<sub>2</sub> pela degradação de compostos orgânicos (GERARDI, 2003).

Segundo Gerardi (2003) a alcalinidade melhora a estabilidade de reatores anaeróbios, sendo que valores entre 1500 a 3000 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> otimizam a atividade das bactérias formadoras de metano. Os valores limítrofes de operação inferior variam de 1000 a 1500 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> e superior de 3000 a 5000 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>.

A alcalinidade total (AT) é referente a soma das alcalinidades provenientes dos AGV e dos bicarbonatos quando a amostra é titulada até o pH 4,5 (Leite *et al.*, 2004). A AT é dividida em duas parcelas, uma delas consiste na alcalinidade parcial (AP) e a outra na alcalinidade intermediária (AI). A AP corresponde ao bicarbonato quando a amostra é titulada até pH 5,75. A AI é derivada aos ácidos voláteis, quando a amostra

é titulada até o pH 4,3. A partir dos valores de AI e AP, é possível obter a relação AI/AP, indicativa de estabilidade dos reatores, sendo que os valores devem ser inferiores a 0,30. Valores superiores a 0,30 indicam que poderão ocorrer distúrbios no processo da DA (RIPLEY, 1986 apud CHERNICHARO, 2016).

A interação da AT com os ácidos voláteis é fundamentada pela capacidade da alcalinidade presente no sistema neutralizar os ácidos formados no processo. Além disso, a alcalinidade tampona o pH caso ocorra acúmulo de AGV. A reação da alcalinidade do bicarbonato com o AGV produzido no sistema é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis, denominada AI (CHERNICHARO, 2016). A alcalinidade e os ácidos voláteis são resultantes da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão, podendo ocorrer uma forte acidificação e consequente acúmulo de ácidos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; CHERNICHARO, 2016). A concentração normal de AGV em digestores anaeróbios varia de 50 a 400 mg L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH, expresso em ácidos acéticos (ZICKERFOOSE; HAYES, 1976).

A relação de ácidos graxos voláteis/alcalinidade total (AGV/AT) é utilizada como parâmetro de controle da qualidade e estabilidade da DA. Segundo Zickerfoose e Hayes (1976) e Callaghan *et al.* (2002), três valores críticos são apresentados para relação de AGV/AT: menor que 0,4 indica estabilidade do reator; entre 0,4 e 0,8 alguma instabilidade pode acontecer e acima de 0,8 o sistema apresenta instabilidade significativa. Apesar desses valores indicarem estabilidade, cada planta de DA apresentará características próprias de relação AGV/AT para estabilidade do processo. Entretanto, se ocorrer um aumento da relação AGV/AT outras mudanças tendem a ocorrer, como: aumento da concentração de CO<sub>2</sub> no biogás, redução quantitativa de gás produzido e queda brusca do pH que pode causar acidificação (ZICKERFOOSE; HAYES, 1976).

### 1.7.2 Temperatura

A variação da temperatura interfere diretamente no crescimento microbiano na DA, uma vez que os microrganismos controlam a temperatura interna do meio em função do ambiente externo (CHERNICHARO, 2016).

A flutuação do valor da temperatura na DA influencia a eficiência de operação do digestor tanto quantitativamente como na qualidade dos produtos obtidos da fermentação e das atividades biológicas. Incluindo a inibição de algumas bactérias

anaeróbias, principalmente as formadoras de metano e as formadoras de ácidos orgânicos voláteis (GERARDI, 2003). Segundo Deublein e Steinhauser (2008) a temperatura não deve variar mais que 2°C, pois este fator pode levar a redução de até 30% da produção de gás.

A formação do metano pode ocorrer numa faixa ampla de temperatura de 0° a 97°C (CHERNICHARO, 2016). Segundo Gerardi (2003) existem três faixas de temperatura associadas ao crescimento microbiano: a psicrófila ocorre com temperatura entre 5 a 20°C, nesta faixa as bactérias anaeróbias não apresentam boa atividade de digestão; a mesofílica com temperatura moderada entre 30 a 35°C, sendo que na natureza as bactérias anaeróbias mesofílicas estão presentes em maior quantidade; e a termofílica que apresenta uma alta temperatura, entre 50 a 60°C. A alta temperatura proporciona rápida digestão e produção de metano, porém as bactérias termofílicas são mais sensíveis

Embora a temperatura termofílica apresente maior eficiência na DA é mais importante manter constante a temperatura no reator, devido a sensibilidade do processo em mudanças bruscas de temperatura. A maioria dos digestores anaeróbios tem sido projetados na faixa mesofílica, pois na faixa termofílica é necessário energia adicional para aquecimentos dos digestores, o sobrenadante apresenta baixa qualidade (maior formação de espuma) e tem-se maior instabilidade no processo (CHERNICHARO, 2016). Já a operação em temperatura mesofílica apresenta baixa sensibilidade a elementos tóxicos, menor custo de operação, menor dificuldade de controle da temperatura e o mais importante é que na natureza a maioria das bactérias anaeróbias são mesofílicas (GERARDI, 2003).

### 1.7.3 DQO e Sólidos Totais Voláteis

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado para monitorar a estabilização da matéria orgânica dentro de um biodigestor anaeróbio, assim quanto maior eficiência de remoção, conseqüentemente maior será a degradação do resíduo (SGORLON *et al.*, 2011).

A variação da quantidade de matéria orgânica presente durante a DA pode ser quantificada pelos sólidos totais voláteis (STV), sendo possível quantificar o consumo de matéria orgânica do sistema ao final do tempo de detenção hidráulica (TDH). Segundo Raposo *et al.* (2011), em reatores anaeróbios de batelada, caso ocorra baixa

remoção de STV ao final do TDH, isto indica que pode ter formado um excesso de AGV que levou a inibição da produção de biogás.

Através dos STV é possível quantificar os microrganismos presentes no lodo anaeróbico que irão consumir a matéria orgânica disponível no substrato (RAPOSO *et al.*, 2011). Além disso, é também um parâmetro preliminar de indicação do potencial de metano. Em ensaios de BMP (potencial bioquímico de metano), a quantidade de metano ou biogás produzido pode ser interpretado em função de uma determinada quantidade de STV ou DQO presente na mistura de inóculo e substrato (ANGELIDAKI *et al.*, 2009).

#### 1.7.4 Inóculo

O uso de inóculo no ecossistema anaeróbico é essencial, visto que nele estarão presentes os microrganismos necessários para dar início a degradação dos resíduos que serão inseridos no reator e, assim o sistema atinja um ponto de equilíbrio (BARCELOS, 2009; LIU *et al.*, 2009). O inóculo pode ser inserido apenas na partida do reator ou ao longo da DA, atuando também como substrato.

Existem vários estudos de digestão anaeróbia com diferentes inóculos, sendo frequentemente utilizado: lodos de estações de tratamento de esgoto, como UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket); dejetos suínos, bovinos e de aviários; resíduos digeridos e lixiviados. As características entre eles variam muito conforme a origem, as condições operacionais, carga orgânica, tempo de detenção e outros (RAPOSO *et al.*, 2011).

BARCELOS (2009) estudou o uso de três diferentes inóculos de origem animal. Os inóculos provenientes de esterco bovino, suíno e rúmen bovino atuaram como fonte de microrganismos para a DA de RSU em reatores batelada, em escala de bancada. O inóculo de esterco suíno apresentou melhor eficiência em manter o pH próximo a neutralidade, e também produziu maior volume de biogás que os demais reatores com inóculo: bovino e rúmen.

#### 1.7.5 Substratos

Na DA podem ser usados vários tipos de substratos com grande variabilidade nas composições químicas (SIDDIQUE; WAHID, 2018). As características físicas e

químicas de umidade, STV, nutrientes, tamanho das partículas e biodegradabilidade dos resíduos orgânicos utilizados são relevantes para o projeto e a operação dos digestores anaeróbios, visto que afetam a produção de metano e a estabilidade do processo (ZHANG *et al.*, 2007).

Dentre os substratos que podem ser usados estão os resíduos alimentares e de poda vegetal como a grama, galhos e folhas de árvores.

#### 1.7.5.1 Resíduos alimentares

Zhang *et al.* (2007) coletaram e caracterizaram diversos resíduos alimentares (RA) da cidade de São Francisco nos EUA provenientes de restaurantes, mercados e estabelecimentos comerciais (hotéis e trabalho), para avaliar o potencial deste tipo de substrato na DA termofílica. Os autores concluíram que os nutrientes contidos em resíduos alimentares são satisfatórios para os microrganismos anaeróbios. Segundo Hobbs *et al.* (2018), os carboidratos, proteínas e lipídios presentes nos RA podem ser fermentados em ácidos graxos de cadeia longa e AGV, que são convertidos em substratos necessários para a metanogênese, acetato e gás hidrogênio.

Os lipídios presentes no RA são atrativos para a produção de biogás por apresentarem grande número de átomos de carbono e hidrogênio em sua molécula, implicando em um teórico alto potencial de metano (ESPOSITO *et al.*, 2012). Contudo, a produção excessiva de ácidos graxos de cadeia longa e AGV, especialmente devido aos lipídios, podem ter um efeito inibidor no processo biológico caso não sejam consumidos na mesma velocidade em que são produzidos (LESTEUR *et al.*, 2010; HOBBS *et al.*, 2018).

As características do RA no mundo podem ser bem variadas devido aos métodos de processamento e manuseio; hábitos alimentares; cultura; clima e estações (MENG *et al.*, 2015). Contudo o RA possui em média 74 a 90% de umidade, relação de STV/ST de 80 a 97% e relação C/N entre 14,7 a 36,4, esta alta quantidade de STV e relação C/N que está nesta faixa indicada favorecem a maior eficiência da DA (ZHANG *et al.*, 2007).

### 1.7.5.2 Biomassa lignocelulósica

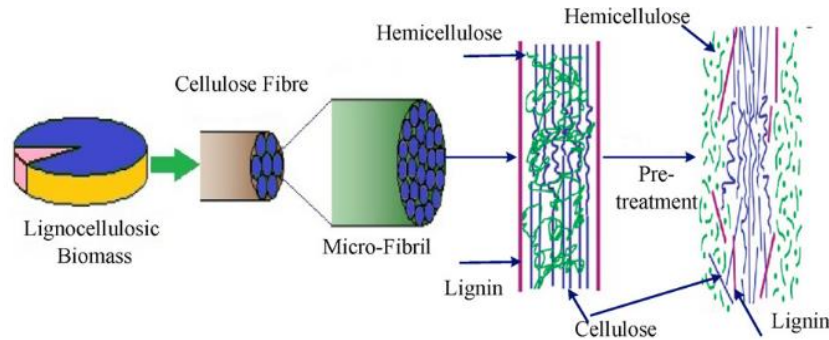
Liu *et al.* (2009) avaliaram a produção de biogás e metano comparando a digestão do RA coletado de restaurantes, mercados e hotéis da Califórnia (EUA), com os resíduos de grama coletado no campus da Universidade da Califórnia e também com a mistura de ambos (co-digestão de 50% de cada resíduo com base no STV). Os autores avaliaram diferentes concentrações de substrato:inóculo (S:I) e para temperaturas (faixa mesofílica e termofílica) em reatores batelada. Sendo que os autores constataram que a condição com RA foi mais biodegradável (94% de remoção de STV) e atingiu maiores produções de metano em temperatura termofílica com relação S:I de 1,8.

A biodegradabilidade anaeróbia da madeira pode ser influenciada por vários fatores como: o baixo teor de umidade; a porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina; quantidade de carboidratos; tamanho das partículas; relação de casca/madeira e componentes tóxicos. Diferenças genéticas de espécies, condições de crescimento, tempo de maturação e ano da colheita são os principais fatores de variabilidade na biodegradabilidade da madeira (GUNASEELAN, 1997; SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2015 ). Além disso, a biomassa lignocelulósica não contém naturalmente microrganismos metanogênicos, sendo necessário utilizar um inóculo rico em bactérias metanogênicas para que ocorra a DA desde substrato (YANG *et al.*, 2015).

A baixa biodegradabilidade do resíduo vegetal no sistema anaeróbio está ligada principalmente a presença de lignina, celulose e hemicelulose. Esses componentes estão incluídos em estrutura rígida, que formam uma matriz lignocelulósica de difícil degradação (TRIOLO *et al.*, 2012).

Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012) mencionaram três processos de pré-tratamentos para boa conversão dos resíduos lignocelulósicos, classificados em: mecânico ou físico; químico e físico-químico; e biológico. O objetivo do pré-tratamento realizado pelos autores foi quebrar a barreira resistente e recalcitrante da lignina. Deste modo, a celulose e a hemicelulose presente na biomassa foram hidrolisadas pelos microrganismos que a converteram em açúcares e por conseguinte, o pré-tratamento possibilitou adentrar as camadas internas da estrutura vegetal (Figura 8).

**Figura 8** - Esquema do comportamento do pré-tratamento nas fibras de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa lignocelulósica



**Fonte:** Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012)

O pré-tratamento físico consiste na diminuição do tamanho das partículas lignocelulósicas. Esse processo aumenta a área de contato dos materiais e consequentemente a biodegradabilidade do resíduo de grama (GUNASEELAN, 1997).

No estudo realizado por Dai *et al.* (2019), foi investigado o efeito da redução das partículas (20, 1, 0,15 e 0,075 mm) da palha de arroz em função da produção de metano através do experimento de DA em batelada. Os autores verificaram que a redução das partículas aumentou a taxa de produção de metano de 107 para 197 mL gSTV<sup>-1</sup> e além disso, ocorreu maior degradação da celulose.

#### 1.7.6 Relação I:S

A relação de inóculo para substrato (I:S) é expresso pela quantidade de sólidos totais voláteis (STV) presentes no substrato e inóculo adicionados ao reator (LIU *et al.*, 2009). A relação pode ser expressa também ao contrário, como substrato:inóculo (S:I).

Segundo Braguglia *et al.* (2018), o fator I:S influencia na performance da DA em batelada, tendo a função de prevenir o acúmulo de AGV nas partículas do inóculo através de sua capacidade metanogênica de assimilar o substrato. No procedimento padrão do ensaio de BMP, a relação I:S é aproximadamente 1,0 com base no STV (CHYNOWETH *et al.*, 1993). Se a relação I:S for muito baixa pode causar toxicidade no meio, entretanto se for muito elevada pode impedir a ação enzimática necessária para a biodegradação dos substratos (PRASHANTH; KUMAR; MEHROTRA, 2006).

Diversos pesquisadores examinaram a relação ideal I:S, em relação ao STV, entretanto os resultados são inconsistentes devido as diferentes propriedades dos substratos e inóculos (KONG *et al.*, 2016). A diretriz 4630 de fermentação de materiais orgânicos, fornecida pelo conselho de engenheiros da Alemanha (VDI), sugere relação I:S maior ou igual 2 para prevenir a inibição da DA, uma vez que não tem sido reportado inibições ou acidificações dos processos quando adotado esta relação de pelo menos o dobro de inóculo inserido no teste (VDI 4630, 2006).

Holliger *et al.* (2016) recomendam relação I:S maior ou igual 4 para substratos de fácil degradação, devido a rápida fermentação que podem acumular AGV e levar a inibição da DA. Para substratos menos biodegradáveis, como matéria orgânica lignocelulósica, uma relação I:S menor ou igual 1 pode ser aplicada.

#### 1.7.7 Relação C/N

A relação carbono-nitrogênio (C/N) é um parâmetro determinante na produção de metano e biodegradação da matéria orgânica (BOUALLAGUI *et al.*, 2009). Puyuelo *et al.* (2011) analisaram diversos resíduos orgânicos, tipicamente gerados na Espanha: RSO, resíduo de poda, esterco suíno, esgoto doméstico e dejetos bovinos; em reatores batelada com uma relação C/N entre 20 e 30. Os autores verificaram boa atividade metabólica dos microrganismos e maior estabilidade quando adotado a relação C/N de 30.

Substratos com baixa relação C/N levam ao aumento da produção de amônia e inibição da produção de metano. Se a relação C/N for alta, as bactérias metanogênicas irão consumir rapidamente o nitrogênio para suprir a necessidade de proteínas, cessando a reação com o carbono restante do material e reduzindo a produção de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; CHANDRA *et al.*, 2012).

A relação C/N em resíduos alimentares varia de 14,7 a 36,4 (ZHANG *et al.*, 2007), já nos resíduos vegetais a alta relação C/N é devido a maior quantidade de carbono presente. Brown e Li (2013) encontraram C/N de 55,3 para resíduos de jardinagem composto por folhas e galhos de árvores. Em geral, biomassas lignocelulósicas apresentam C/N maior que 50, enquanto outros resíduos como de indústrias de carnes, esgoto doméstico e dejetos de animais apresentam C/N mais baixo devido à alta concentração de proteína. Assim a co-digestão de RA, rico em nitrogênio, com biomassa lignocelulósica se torna interessante para manter o balanço

da relação C/N e evitar a rápida acidificação da DA (YANG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2018).

#### 1.7.8 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é o tempo médio que o substrato presente no afluente permanece no interior do reator, sendo que o volume afluente é igual ao volume efluente. O monitoramento do TDH evita que ocorra a inibição da atividade metabólica dos microrganismos, pois caso o TDH seja muito longo, isto pode levar à morte dos microrganismos por escassez/falta de nutrientes disponíveis de serem consumidos (SIDDIQUE; WAHID, 2018). Caso seja adotado um TDH muito curto, pode prejudicar o tempo de reprodução dos microrganismos e causar a lavagem deles, ou seja, diminuição dos microrganismos no sistema de DA. Deste modo, é necessário garantir que o TDH não seja menor que o tempo de duplicação dos microrganismos (CHERNICHARO, 2017).

O TDH é responsável ainda por controlar a conversão de STV em produtos gasosos na DA, ou seja, influenciando na produção de metano (GERARDI, 2003

#### 1.7.9 Carga Orgânica Volumétrica (COV)

A carga orgânica volumétrica (COV) é considerada como a quantidade de sólidos orgânicos adicionados por unidade de tempo (dias) e volume de DA, expressa pela quantidade de STV ( $\text{kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ) ou por DQO ( $\text{kgDQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ) (CHANDRA *et al.*, 2012). A COV é um importante parâmetro de avaliação da eficiência da performance do reator, pois a partir dela é possível avaliar a produção de metano e remoção de sólidos em relação a carga aplicada (NAGAO *et al.*, 2012).

Altas concentrações de COV podem reduzir o tamanho do reator e o custo de instalação (CHANDRA *et al.*, 2012). No experimento realizado por MATA-ALVAREZ *et al.* (1992) de DA em reatores de mistura completa e alimentado diariamente com RSO provenientes de central de abastecimento, a maior produção de biogás foi alcançada no reator em que foi adotado a maior COV ( $2,8 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ). Caso ocorra um aumento acentuado da COV, além do intervalo específico do reator, poderá ser identificado alta concentração de AGV, redução de pH e baixa produção de biogás (EL-MASHAD *et al.*, 2008; SIDDIQUE; WAHID, 2018).

A COV ideal em reatores anaeróbios varia conforme as condições de operação do sistema, como temperatura, características do substrato, tipos de reatores e o TDH. Tornando-se difícil comparar as COVs adotadas na literatura devido as particularidades e diferenças apresentadas pelos sistemas de DA.

#### 1.7.10 Elementos Tóxicos

Diversos materiais orgânicos e inorgânicos podem ser tóxicos ou causarem inibição na DA de resíduos. A inibição é geralmente refletida pela queda da população microbiana e produção de metano; desaparecimento de hidrogênio, acúmulo de AGV e redução do pH (AMANI; NOSRATI; SKREEKRISHNAN, 2010). O grau de toxicidade e inibição de alguns elementos são em função das concentrações presentes no meio, bem como de outras características do meio (McCARTY, 1964). Destacam-se a presença de alguns elementos que são mais propensos de serem encontrados nos resíduos alimentares e no dejetos suíno como sódio, potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio e enxofre.

##### 1.7.10.1 Sódio, potássio, cálcio e magnésio

O sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) ou magnésio (Mg) são os principais sais causadores de ineficiência ou até inibição total do tratamento anaeróbio. Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações destes cátions que podem ser estimulantes, causarem média ou forte inibição no tratamento anaeróbio (McCARTY, 1964).

**Tabela 2 - Concentrações estimulantes e inibitórias de cátions presentes na DA**  
**Concentrações (mg L<sup>-1</sup>)**

Cátion	Concentrações (mg L <sup>-1</sup> )		
	Estimulante	Inibição média	Inibição forte
Sódio	100 – 200	3500 – 5500	8000
Potássio	200 – 400	2500 – 4500	12000
Cálcio	100 – 200	2500 – 4500	8000
Magnésio	75 – 150	1000 – 1500	3000

Fonte: McCarty (1964)

Segundo Gerardi (2003), concentrações baixas (100–400 mg L<sup>-1</sup>) dos cátions Na, K, Ca e Mg podem aumentar a atividade bacteriana na DA. Quando em concentrações superiores a 1500 mg L<sup>-1</sup>, estes sais tornam-se tóxicos. Uma

alternativa proposta pelo autor é a diluição do afluente, tal que menores concentração de cátions sejam obtidos e evitem a toxidez das bactérias. Entretanto não basta estes sais estarem em concentrações ideais para evitar a toxicidade, pois existe ainda a interação entre as substâncias, chamado de sinergismo que é o aumento do efeito tóxico de uma substancia devido a presença de outra (NAYONO, 2009).

Altas concentrações de sódio presentes nos efluentes podem ser provenientes dos substratos ou da adição de soluções alcalinizantes na partida e/ou durante a operação dos reatores. Essas soluções alcalinizantes podem ser o hidróxido de sódio (NaOH), o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ou o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) usados para neutralizar a acidez do processo (SUWANNOPPADOL; HO; CORD-RUWISCH, 2012).

Suwannoppadol, Ho e Cord-Ruwisch (2012) estudaram a remoção da toxicidade do sódio adicionado na forma de bicarbonato de sódio no meio. Para isto realizaram a DA do acetado (utilizado como fonte de carbono) e a co-digestão do acetato com grama, ambos em batelada. Segundo os autores, o uso da grama para a diminuição do sódio na digestão anaeróbia termofílica e mesofílica foi economicamente eficiente.

Os autores Anwar *et al.* (2016) avaliaram o efeito provocado pelo sódio na DA de resíduos de cozinha variando as concentrações de cloreto de sódio (NaCl) de 0 a 16 g L<sup>-1</sup>. Após 50 dias de digestão, a maior produção de metano foi verificada no reator com concentração de 0 g NaCl L<sup>-1</sup>. Nos reatores com 2, 4 e 6 g NaCl L<sup>-1</sup> a inibição causada pelo sódio não foi expressiva. Nesses reatores a produção de metano foi 10% menor quando comparado com o tratamento com 0 g NaCl L<sup>-1</sup>. Os tratamentos com mais de 8 NaCl L<sup>-1</sup> sofreram severa inibição, causando decréscimo de 17% da produção de metano na DA. Ainda neste experimento realizado pelos autores, o aumento da concentração de sódio causou inibição progressiva, atingindo 80% de perda da produção de metano.

#### 1.7.10.2 Nitrogênio

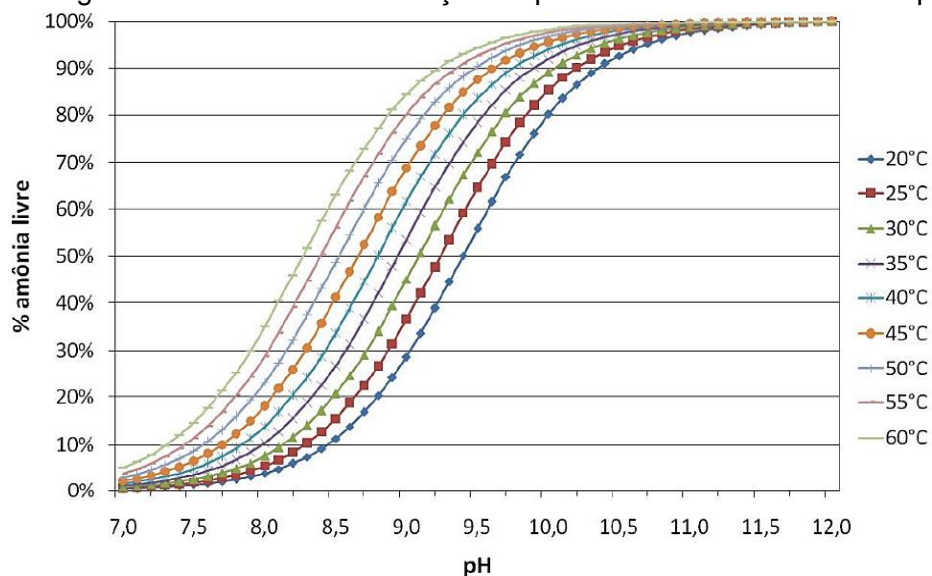
O nitrogênio (N) é um nutriente inorgânico requerido em maiores concentrações para o crescimento dos microrganismos (CHERNICHARO, 2006). O RA é grande fonte de N, entretanto a partir do N pode ser produzido amônia em excesso no processo de digestão do RA, uma vez que este tipo de substrato apresenta baixa

relação C/N e alta concentração de nitrogênio (REN *et al.*, 2018). A degradação de compostos orgânicos nitrogenados (proteínas e ureia) durante a DA resultam na formação de amônia como: íons de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou na forma de amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), que soma representam o nitrogênio amoniacal (McCARTY, 1964; GERARDI, 2003).

A quantidade de N reduzido em amônia depende do pH e concentração de íon de hidrogênio (GERARDI, 2003). Em altas concentrações de íons de hidrogênio e pH menor que 7,2 poderá ocorrer inibição devido a concentração de  $\text{N-NH}_4$ . Para níveis elevados de pH, a concentração de íons de hidrogênio diminui e o agente inibidor será a amônia gasosa ( $\text{NH}_3$ ) (CHERNICHARO, 2006).

Na Figura 9 é possível obter a porcentagem de amônia livre presente no sistema em função da temperatura e pH. Com a elevação do pH em função de uma temperatura faz com que prevaleça a amônia livre no sistema. A toxicidade devido a amônia, potencial inibidor microbiológico, pode ser evitada mantendo o pH entre 6,8 a 7,0 (GERARDI, 2003).

**Figura 9** - Porcentagem de amônia livre em função do pH e diferentes faixas de temperatura



Fonte: Hossaka (2008)

Em relação ao N-amoniacal na DA, seus efeitos podem ser positivos ou negativos (GERARDI, 2003). Se a mistura apresentar concentração entre 1500 a 3000  $\text{mg L}^{-1}$  e pH maior que 7,4, ocorrerá deslocamento do equilíbrio, com aumento de  $\text{NH}_3$  e como consequência inibição do sistema (McCARTY, 1964). As concentrações de nitrogênio amoniacal e os efeitos no tratamento anaeróbico são descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Efeitos do nitrogênio amoniacal no tratamento anaeróbio

Concentrações de nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	Efeito no tratamento anaeróbio
50 – 200	Benéfico
200 – 1000	Sem efeitos contrários
1500 – 3000	Inibição se pH > 7,0
Acima de 3000	Tóxico

Fonte: GERARDI (2003) e McCARTY (1964)

#### 1.7.10.1 Enxofre

O sulfeto é a principal fonte de enxofre para as bactérias metanogênicas, sendo considerado um macronutriente essencial para a formação de metano. Ele é gerado a partir da redução biológica dos sulfatos, de compostos orgânicos contendo enxofre e pela degradação anaeróbia de compostos contendo proteínas (presente em grandes concentrações no RA). Entretanto, se o sulfeto apresentar concentrações altas no sistema pode ocasionar toxicidade para as bactérias, inibindo as atividades metabólicas das bactérias anaeróbias e a redução do sulfato que forma principalmente o gás sulfídrico ou ácido sulfídrico (GERARDI, 2003; CHERNICHARO, 2006).

Na digestão anaeróbia concentrações menores de 200 mg L<sup>-1</sup> de sulfetos (S<sup>-</sup>) podem causar inibição fraca do processo, mas acima deste valor resultam em forte inibição (PROSAB, 2003). A inibição de sulfetos está relacionada ao pH, pois em pH 7, 50% do sulfeto estará presente na forma mais tóxica (H<sub>2</sub>S) e o restante (50%) na forma dissociada e menos tóxica (HS<sup>-</sup>). Quanto maior for a produção de CH<sub>4</sub> no reator, maior será a quantidade de sulfetos na forma gasosa que é retirada da fase líquida (CHERNICHARO, 2006).

### 1.8 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

A co-digestão de resíduos na digestão anaeróbia (DA) agrega mais de um tipo de substrato e visa melhorar o equilíbrio da interação dos substratos no reator. A utilização de diferentes resíduos na DA leva ao aumento do balanço de nutrientes; pode diluir elementos tóxicos, se existirem; ajuda no estabelecimento da umidade necessária; afeta positivamente no sinergismo dos microrganismos; aumenta a carga orgânica biodegradável e melhora a produção de biogás (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000; BOUALLAGUI *et al.*, 2009).

A co-digestão de dejetos de animais com substratos de resíduos de colheita e alimentares podem atingir o sucesso devido a relação C/N, ao equilíbrio da concentração de macro e micronutrientes disponíveis, a capacidade de tamponar o pH na fase metanogênica e a diminuição da inibição da amônia, sanando diversos problemas operacionais (ZHANG; LEE; JAHNG, 2011; XIE *et al.*, 2011). Os autores Brown e Li (2013) avaliaram a co-digestão de resíduos de jardim e resíduos alimentares (RA), obtendo maior produção de metano, em kg de STV adicionados, no tratamento com 20% de RA e relação S:I de 1, os demais tratamentos realizados foram com relação S:I de 2 e 3, e com 0% e 10% de RA no substrato.

Os autores Masih-Das e Tao (2018) estudaram a performance da co-digestão anaeróbia em reator semi-contínuo de RA com dejetos de animais líquidos fresco e de biodigestor tendo como objetivo atingir a concentração ótima destes substratos. Os autores concluíram que os dejetos usados como co-substratos em baixa concentração (menor que 20%), apresentaram um suplemento de matéria orgânica, de nutrientes aos microrganismos e aumentaram a produção de biogás. Entretanto em altas concentrações (até 50%), estes co-substratos introduziram inibidores para a produção de biogás, devido a presença da celulose (recalcitrante) e toxicidade da lignina. A celulose e lignina presente nos dejetos podem ser provenientes da alimentação rica em resíduos vegetais, como também o dejetos coletado do biodigestor não ser totalmente digerido.

Segundo Xu *et al.* (2018), a biomassa lignocelulósica é usada comumente como em co-substrato da digestão de RA. Esta biomassa apresenta alta relação C/N e alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, porém pode atuar como suplemento de carbono em relação a alta concentração de nitrogênio dos RA. A biomassa lignocelulósica ajuda ainda a evitar a rápida acidificação da DA que pode ocorrer na monodigestão de RA (XU *et al.*, 2018).

## 1.9 ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUIMICO DE METANO (BMP)

O ensaio de BMP (*biochemical methane potential*) é um teste em batelada realizado em escala de bancada sendo relativamente simples e de baixo custo (OWEN *et al.*, 1978). A finalidade deste ensaio é avaliar a produção de metano a partir da digestão anaeróbia (DA) de diferentes tipos de resíduos, indicando a biodegradabilidade do substrato, atividade do inóculo e inibição devido a possíveis

substâncias tóxicas presentes (OWEN *et al.*, 1978; LESTEUR *et al.*, 2010; RAPOSO *et al.*, 2011; SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2015). Segundo Raposo *et al.* (2011), a expressão do potencial bioquímico de metano dos substratos é obtida pela medição da produção de biogás e metano. O resultado do BMP é expresso pelo volume seco de gás metano produzido em condições ideais (273,15K e 101,33kPa), dividido pela massa de sólidos totais voláteis (STV); pela massa de DQO ou pela massa de amostra (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; HOLLIGER *et al.*, 2017).

Segundo Hansen *et al.* (2004) e Raposo *et al.* (2011), existem diferentes metodologias adotadas para o teste de BMP, contudo resume-se basicamente na incubação de uma mistura de resíduo e inóculo de forma anaeróbia em condições operacionais definidas, seguido da quantificação do volume e composição do biogás gerado no processo. O primeiro teste de BMP foi conduzido por OWEN *et al.* (1978), sendo indicado como o mais relevante teste de avaliação da DA (LESTEUR *et al.*, 2010; RAPOSO *et al.*, 2011).

Com o ensaio de BMP é possível estudar diferentes condições e substratos em mono-digestão ou co-digestão. Sendo adequado para indicar o tipo de substrato que apresenta maior potencial de produção de metano, como também para estimar a razão ótima entre os substratos quando se tem a intenção de realizar a co-digestão (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011; ELBESHISHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012). Além disso, é possível determinar o tempo de biodegradação anaeróbia do substrato e seu tempo de residência para completa ou máxima digestão (ELBESHISHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012).

Existem diferentes condições experimentais de DA conduzidas em batelada e em escala de bancada. Em relação aos sistemas de medição do gás gerado, pode-se utilizar o método volumétrico, deslocamento de líquido; método manométrico, em que o biogás é confinado no *headspace* gerando uma pressão; e método cromatográfico quantificado por seringa sendo o volume de metano estimado com base na fração molar deste gás presente no *headspace* (VDI 4630, 2006; RAPOSO *et al.*, 2011).

Os autores Raposo *et al.* (2011) citam ainda variações das condições operacionais físicas e químicas dos ensaios. Sendo as físicas em função do volume dos frascos utilizados, geralmente inferiores a um litro; temperatura que pode ser psicrófila, mesófila ou termófila; agitação que pode ser manual, por agitadores magnéticos ou orbital; e por fim duração do experimento que depende da cinética do processo. As condições químicas englobam pH, alcalinidade; presença de minerais

como nutrientes, metais e vitaminas; e a relação inóculo para substrato (I:S) que podem influenciar tanto na duração como na taxa da biodegradação anaeróbia.

Este teste é operado em curtos períodos de tempos (1 a 2 meses) e geralmente em frascos de 100 mL a 2 litros (ANGELIDAKI *et al.*, 2009). Para otimização do processo, a mistura deve ser mantida em temperatura constante; em agitação contínua, para prevenir acúmulo de substrato e AGV (entre 80 a 180 rpm); o pH em valores que variam de 7,2 a 7,8, ajustado com solução básica de cal, NaOH ou ácido; com alcalinidade sugerida de 2500 mg L<sup>-1</sup>; concentração de sólidos menor que 10% e redução do tamanho das partículas que aumenta a superfície disponível para o processo biológico (menor que 10mm) (VDI 4630, 2006; ANGELIDAKI *et al.*, 2009; OWEN *et al.*, 1978; RAPOSO *et al.*, 2011; HOLLIGER *et al.*, 2006; ELBESHISHYA; NAKHLA e HAFEZ, 2012).

Os ensaios de BMP devem ser realizados em triplicata e teste de controle apenas com adição de inóculo deve ser conduzido. Este teste controle é conduzido para avaliar a produção de metano do inóculo, que usualmente é subtraído da produção obtida pelo teste com substratos (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; RAPOSO *et al.*, 2011; HOLLIGER *et al.*, 2016). A produção de metano no controle deve ser até 20% da produção de metano obtido nos tratamentos com substratos, caso seja maior é necessário realizar a pré-incubação do inóculo, de 2 a 5 dias são necessários para perda da matéria orgânica biodegradável, sendo que a produção máxima não deve exceder 50 NLCH<sub>4</sub> kgSTV<sup>-1</sup> (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; HOLLIGER *et al.*, 2016).

Segundo Holliger *et al.* (2016), várias normas existem com objetivo de padronizar o teste de BMP, entre elas a norma alemã DIN 38414 TL8 (1985), as normas da sociedade americana ASTM D 5210 (1992) e ASTM D 5511 (1994), e as normas da organização internacional de padronização ISO 11734 (1995), ISO 14853 (1998) e ISO 15985 (2004).

Posteriormente a estas normas, foram publicadas pela associação de engenheiros da Alemanha, em 2006, uma diretriz técnica detalhada VDI 4630 intitulada “Fermentação de materiais orgânicos: Caracterização do substrato, amostragem, coleta de dados, testes de fermentação”, e em 2008 a associação americana de testes e materiais (ASTM) publicou a norma “Determinação do potencial de biodegradação anaeróbia de materiais orgânicos químicos em condições metanogênicas”. Entretanto segundo Holliger *et al.* (2016), importantes parâmetros

apresentam-se vagos, deixam livre interpretação e permitem que diferentes laboratórios utilizem protocolos próprios.

Segundo Strömberg *et al.* (2014) e Wang (2016) não existem recomendações qualificadas para o ensaio de BMP apesar de existirem protocolos, diretrizes e normas para condução do teste. Os resultados apresentados por diferentes autores que seguiram procedimentos similares na operação do ensaio, apresentaram falta de uniformidade dos resultados, isto pode ser devido as condições e configurações experimentais; análise e cálculos distintos; e tipos de equipamentos utilizados (RAPOSO *et al.*, 2011; ELBESHISHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012; STRÖMBERG *et al.*, 2014; WANG, 2016).

Desta forma Strömberg *et al.* (2014) afirmam que para comparar resultados de diferentes experimentos de BMP é importante realizar a compensação da temperatura, da pressão, do vapor d'água, da composição do gás no *headspace* e a apresentação do resultado na mesma unidade. Atualmente a maioria dos testes de BMP são apresentados em volume de metano por gramas de STV ou por DQO.

Segundo Owen *et al.* (1978) a partir dos resultados obtidos em testes de BMP é possível avaliar a influência do choque de cargas orgânicas, ou seja, o acréscimo de cargas em reatores alimentados em modo contínuo, semi-contínuo ou batelada. Apesar de não simularem os efeitos exatos de sistemas em escala real, o teste de BMP é utilizado para a escolha de importantes variáveis a serem adotadas em experimentos alimentados continuamente. Portanto, o BMP pode ser considerado um teste preliminar que apresenta como vantagens a facilidade de monitoramento, devido a menor escala, rapidez e baixo custo.

## 1.10 BIODIGESTORES

O biodigestor, chamado também de digestor ou reator, pode ser definido como um tanque de fermentação que geralmente é circular, o qual pode ser enterrado, apoiado ou semienterrado. O princípio do biodigestor é manter os microrganismos anaeróbios, canalizar o biogás para o seu aproveitamento e o efluente gerado pode ser aplicado como biofertilizante. Entretanto, biodigestores apresentam diversas variações físicas, de operação, de agitação, tipo de alimentação e concentração de mistura.

### 1.10.1 Tipos de Alimentação

Os reatores anaeróbios podem ter a alimentação contínua, semi-contínua ou em batelada (alimentação única no início do processo). Nos biodigestores cuja a alimentação é de forma contínua, o volume afluyente no digestor é igual à quantidade de efluente digerido (NAYONO, 2009). A carga orgânica é adicionada no reator regularmente e feita continuamente, sem intervalos de alimentação, faz com que se atinja máxima eficiência. Por razões práticas, comumente é adotado período intermitente, alimentação semi-contínua, sendo realizado uma vez ao dia (GUNASEELAN, 1997).

Geralmente quando são utilizados RA provenientes de restaurantes universitários, a alimentação é realizada comumente cinco vezes por semana, de segunda a sexta-feira, devido aos dias em que são servidas refeições. Schmeier (2017) avaliou a DA em um reator de mistura completa de RSO alimentado 5 ou 3 vezes por semanas, variando a COV de 3,28 a 9,64 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. A autora obteve maior rendimento de metano quando adotado a COV de 4,10 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> e alimentação três vezes por semana.

Os sistemas de alimentação contínua podem ser de estágio único, onde todas as etapas dos processos bioquímicos da DA (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) atuam juntamente em um reator e com as mesmas condições operacionais, obtendo economia na utilização de somente um aparato (NAYONO, 2009).

No conceito de sistemas com dois ou mais estágio tem-se a otimização das condições de digestão devido as etapas da digestão ocorrerem separadamente em diferentes reatores (NAYONO, 2009). Assim, em um reator ocorre primeiro o estágio de fermentação, com a liquefação e acidificação do substrato; e no segundo estágio separado ocorre a metanogênese (GUNASEELAN, 1997).

Reatores do tipo batelada trabalham de forma descontínua, ou seja, insere-se o substrato com ou sem o inóculo em uma única vez de alimentação. A mistura é deixada por um determinado período (TDH), permitindo o processo de degradação e formação de biogás, depois o reator é aberto para que o efluente seja descartado e uma nova carga orgânica seja inserida para ser digerida (PARAWIRA, 2004).

### 1.10.2 Agitação

A agitação da mistura na DA contribui para melhorar a performance do reator aumentando o contato entre as bactérias, substratos e nutrientes no interior reator. Dentre as vantagens da agitação estão: eliminação ou redução da formação de espuma, equalização da temperatura interna, manutenção da uniformidade química no reator e dispersão rápida dos produtos metabólicos produzidos durante a digestão e de matérias tóxicos (GERARDI, 2003).

Malinowsky (2016) e Schultz (2015) utilizaram o sistema de agitação intermitente nos experimentos de DA de RSO. Malinowsky (2016) adotou agitação de 30 rpm a cada 3 horas por 30 minutos em reator com fluxo semi-contínuo, sendo que constatou ineficiência da disposição das pás e criação de zonas mortas. Schulz (2015) adotou reator em sistema batelada a cada 2 horas com 29 rpm. Os autores Borowski (2017) e Náthia-Neves *et al.* (2018) utilizaram a agitação contínua de 70 rpm e 50 rpm em seus experimentos de DA de RA em reatores semi-contínuos.

Durante a fase de partida dos reatores, um menor grau de agitação na mistura leva a formação de zonas estagnadas, o que pode ser benéfico para o sistema, pois permite a formação de aglomerados de microrganismos e o crescimento da biomassa metanogênica. No entanto quando adotado a agitação intensa, o reator apresentou queda na produção de metano, devido a destruição dos aglomerados de microrganismos (LINDMARK, 2014).

### 1.10.3 Concentração de Sólidos do Substrato

A variação da concentração de sólidos totais (ST) do substrato utilizado na alimentação de reatores pode resultar em uma digestão anaeróbia seca ou úmida. Os reatores com processo por via úmida operam com teores de sólidos inferior a 15% e possuem agitadores para garantir a mistura completa no interior do reator (SCHMEIER, 2017) conhecido pelo modelo CSTR (*Continuously Stirred Tank Reactor*). Quando o substrato tem concentração de 16 a 22% de ST, a digestão é semi-seca. Caso o processo receba mais de 25% de ST, ele é chamado de DA de via seca (GUNASEELAN, 1997).

#### 1.10.4 Partida de Biodigestores: *Start-up*

A partida de um reator anaeróbio é uma das fases mais importantes, sendo necessário adicionar um inóculo de boa procedência como fonte de bactérias para início do processo. Este período inicial é transitório e instável, sendo considerado a fase mais difícil e crítica, pois determina a estabilidade e performance da digestão anaeróbia (ALKARIMIAH *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2016).

Segundo Gerardi (2003), no *start-up* de reatores anaeróbios o lodo advindo de outros reatores tem a importância de fornecer bactérias anaeróbias, bactérias formadoras de metano e partículas orgânicas. Ainda segundo o autor, deve-se proceder com carregamentos de baixas cargas orgânicas e de forma gradual; e para que o reator alcance uma condição estável e eficiente é necessário pelo menos um mês.

A carga orgânica e a relação alimento para microrganismo (A:M) são fatores essenciais para se atingir o sucesso do *start* em um sistema de DA (MENG *et al.*, 2014). Inicialmente os autores inseriram em reator ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor), com volume útil de 10 litros, lodo de reator de dejetos suíno e RA coletados na China variando a carga orgânica diária de RA (pré-tratamento hidrotermal) e relações A:M. Ao final do experimento a condição recomendada de concentração de 20 gDQO L<sup>-1</sup>, equivalente a 14,2 gSTV L<sup>-1</sup>, e com baixa relação de A/M de 0,7, atingiu o *start-up* mais rápido e eficiente. Após o *start-up*, esta condição com maior eficiência (maior volume acumulado de metano) foi alimentado com acréscimo de COV, de 1 a 8 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, sendo que a COV de 7 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, equivalente a 5 gSTV L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, foi recomendada como máxima COV para DA de RA em reator ASBR.

Wu *et al.* (2016) adotaram um *start-up* rápido no reator de agitação contínua para digestão de RA coletados de restaurantes na China e após 25 dias este reator já estava estável. O reator com volume útil de 1,5m<sup>3</sup> operado em condição termofílica (55°C), recebeu 167 litros de inóculo (lodo de tratamento de esgoto) e após 5 dias de descanso foi alimentado com um total 333,5 litros de RA ao longo de 12 horas, sendo que também foi adicionado diversos nutrientes na alimentação. Posteriormente, o reator foi alimentado com COV de 1,67 kgSTV m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> e gradualmente subiu para 4,97 kgSTV m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

No trabalho desenvolvido por Magalhães (2018) o reator possuía volume útil de 1m<sup>3</sup> e para a partida o reator foi preenchido com 700 litros de lodo de tanque séptico, permanecendo em repouso por 15 dias para adaptação. Após esse período, o reator foi alimentado com 300 litros de RA divididos por 7 dias, sendo que ao final o volume ficou com relação I:S de 1:1. A mistura permaneceu em batelada durante 30 dias e posteriormente, o reator foi alimentado de forma semi-contínua com cargas orgânica entre 1 e 2 kgSTV m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Em relação a produção de biogás acumulado, na fase de partida foi baixa (0,3m<sup>3</sup>) e na fase de alimentação acumulou 3,7m<sup>3</sup> durante 100 dias.

Ferreira (2015) estudou a DA do RA em um reator de 18,8m<sup>3</sup>. Para a inoculação e adaptação da biomassa o reator foi mantido em repouso por duas semanas com 16m<sup>3</sup> de lodo de UASB, proveniente do tratamento de esgoto; e 2,5m<sup>3</sup> de rúmen bovino de abatedouro. Após esse período, foi iniciada a aplicação de baixas cargas para a aclimatação da comunidade microbiana ao novo substrato por aproximadamente 30 dias. Ferreira (2015) sugere na partida manter a COV próxima a 1 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> até que seja alcançado a estabilidade operacional do sistema e produção de metano.

### 1.11 BIOGÁS

O biogás gerado na digestão anaeróbia a partir de diferentes resíduos traz benefícios econômicos e ambientais para a sociedade. Ele é produzido de fontes renováveis, reduz a poluição produzida pelos resíduos orgânicos e não libera os gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera, reduzido assim os problemas de gerenciamento dos resíduos causados por aterros sanitários (CHANDRA *et al.*, 2012). Economicamente, o biogás pode ser utilizado como fonte de energia elétrica, energia em forma de calor e como biocombustível (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018).

O Brasil apresenta ainda baixa participação na produção de biogás, segundo dados da nota técnica N° 02/2019 publicada pela CIBIOGAS (2019), em 2018 existiam 276 plantas de biogás e 90 plantas em instalação e/ou reforma. Essas plantas representam 3,1 milhões de m<sup>3</sup> de biogás produzidos diariamente para geração de energia elétrica, calor, energia mecânica e produção de biometano. Além disso, o biogás utilizado para a geração de energia elétrica no Brasil é proveniente de quatro grandes grupos: resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos de animais, resíduos de florestas e resíduos agroindustriais (FREITAS *et al.*, 2019). Contudo, como apontado

por Freitas *et al.* (2019), o biogás representa somente 0,08% do total de matriz energética do país, sendo a maior parcela do biogás gerado proveniente do RSU (aproximadamente 97%).

O biogás é constituído de diversos gases, sendo que a maior parcela corresponde ao gás metano (50 a 70%) e é atrativo para o aproveitamento energético. O gás carbônico representa de 30 a 50% do biogás, o gás sulfídrico de 0 a 0,5% ou 100 a 3000ppm, a amônia de 0 a 0,05%, o nitrogênio de 0 a 5% e vapor d'água de 1 a 5% (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; WEILAND, 2010; ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

Além do gás metano presente no biogás ser importante para o aproveitamento energético, muitas pesquisas têm estudado o gás hidrogênio produzido nas fases anteriores da metanogênese (acidogênese e acetogênese). Devido à presença de diferentes gases no biogás, é importante realizar um tratamento para retirada de gases impuros, entre eles o gás sulfídrico (extremamente corrosivo), nitrogênio, partículas e vapor d'água antes da sua utilização (METCALF; EDDY, 2003; WEILAND, 2010; ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

O biogás contém cerca de 6,0 a 6,5 kWh m<sup>-3</sup> de energia ou o equivalente a 0,60 a 0,65 litros de óleo por metro cúbico de biogás (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A energia contida no metano corresponde ao poder calorífico de 50,4 MJkg<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub> ou 36MJm<sup>-3</sup> CH<sub>4</sub> na CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), um biogás contendo 60 a 65% de metano, terá poder calorífico de aproximadamente 20 a 25 MJm<sup>-3</sup> biogás (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

## METODOLOGIA

A parte experimental da pesquisa foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos - LABTAR do Centro de Tecnologia e Urbanismo (CTU) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

### 1.12 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foram realizados dois experimentos, em escala de bancada (BMP), de DA de resíduos alimentares (RA) em co-digestão com resíduos vegetais (RPV), poda de grama (GR) e de árvores: folhas e galhos (RP).

Para a co-digestão do RA com resíduos vegetais, foram substituídos em 5% de resíduos vegetais em relação aos sólidos totais voláteis (STV) do RA. Isso porque o RA são gerados em grande quantidade pelo restaurante universitário (RU) da UEL e a adoção de 5% de RPV foi com base na estimativa de volume disponível no Campus da UEL para atender um biodigestor de 58m<sup>3</sup>, em escala real. Já que um reator de 40m<sup>3</sup> estava sendo instalado na fazenda escola da UEL para operação, e este estudo serviu como pré-teste. Os resíduos vegetais apresentam baixo peso específico e seria necessário um grande volume, que não é gerado suficientemente no Campus para satisfazer uma porcentagem maior de STV substituídos do RA.

Na segunda etapa, estudou-se a digestão anaeróbia (DA) em reator piloto com volume de 60 litros. O reator foi alimentado de forma semi-contínua, com temperatura e agitação controladas.

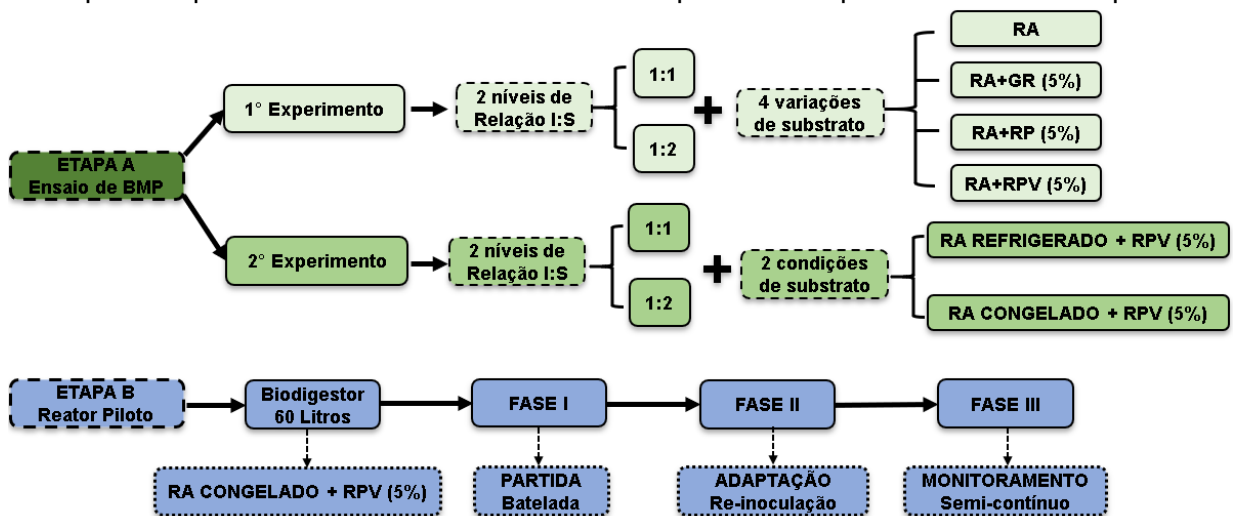
Em ambas as etapas foi adotada a temperatura controlada em 36°C, tendo em vista que a maioria das bactérias anaeróbias presentes na natureza vivem nesta faixa de temperatura e estão presentes no trato digestivo de animais e humanos que em geral digerem resíduos parecidos ao RA.

A dificuldade em encontrar um inóculo já adaptado aos substratos utilizados, RA e RPV, levaram a escolha do inóculo suíno digerido. Os inóculos coletados foram provenientes de digestores anaeróbios em temperatura ambiente. Os suínos permanecem em chiqueiros de concreto e o dejetos gerado é lavado com água duas vezes por dia. Assim o líquido, contendo o dejetos e água, é encaminhado para o biodigestor anaeróbio. Este tipo de inóculo apresentou-se adequado, pois os porcos

se alimentam de resíduos com composição parecida ao utilizado no experimento, as bactérias aparentam estar mais adaptadas a estes resíduos; o inóculo encontra-se digerido, mantido em sistema anaeróbio e em temperatura ambiente; e o lodo não apresenta restos de palhas vegetais, usados como cama para os animais, o que aumenta a consideravelmente a concentração de compostos lignocelulósicos.

A Figura 10 apresenta o fluxograma do delineamento experimental das etapas A e B deste trabalho.

**Figura 10** - Fluxograma do delineamento experimental do presente trabalho, dividido em duas etapas: Etapa A com dois ensaios de BMP e Etapa B com experimento em reator piloto



**Legenda:** RA= Resíduos Alimentares; GR= Grama; RP= Poda de árvores: folhas e galhos; RPV= Resíduos de poda de árvores (2,5%) + Grama (2,5%).

**Fonte:** o autor (2019)

### 1.13 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Na caracterização física e química das amostras foram empregados os parâmetros, métodos analíticos e equipamentos apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros, referência, métodos e equipamentos utilizados durante os experimentos da Etapa A e B

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)
Temperatura (°C)	2550 B	-	Termômetro de sonda
pH	Potenciométrico 4500	Potenciométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador: FISATOM 761 Eletrodo para gordura
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	2320 B	Titulométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador FISATOM 761 Titulador Dosimat METROHM
AGV (mg CH <sub>3</sub> COOH L <sup>-1</sup> )	Dilallo e Albertison (1961)	Titulométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador FISATOM 761 Titulador Dosimat METROHM
Série de sólidos * (mg L <sup>-1</sup> )	2540	Gravimétrico	Estufa 90 °C Marconi Mufla 550 °C Marconi
DQO * (mg L <sup>-1</sup> )	5220 C Refluxo fechado	Espectrofotométrico	Bloco digestor COD Reactor HACH Espectrofotômetro MN Nanocolor Vis
Carbono orgânico (mg L <sup>-1</sup> )	Jiménez e Garcia (1991)	STV/1,8	-
Nitrogênio Total - NTK	Destilação kjeldahl 4500	Titulométrico	Bloco digestor Buchi Destilador Buchi
Nitrogênio Amoniacal	4500 C	Titulométrico	Destilador Buchi
Proteína (mg L <sup>-1</sup> )	LUTZ (2008)	NTK x 6,25	-
Lignina (% ST)	Van Soest <i>et al.</i> (1991)	Van Soest <i>et al.</i> (1991)	**
Lipídeos (mg L <sup>-1</sup> )	Instituto Adolfo Lutz (2008)	Estração direta em Soxhlet**	Extrator Soxhlet
Carboidratos (mg L <sup>-1</sup> )	LUTZ (2008)	Diferença entre a soma de proteínas, lipídeos, água e cinzas**	-
Macro e micro nutrientes ** (mg L <sup>-1</sup> )	-	**	**

Observação: \*Método adaptado; \*\*Análises realizadas em laboratório externo.

**Fonte:** o autor (2019)

Para a determinação dos sólidos totais (ST), a estufa de secagem foi regulada em temperatura de 90 °C ao invés de 105 °C (APHA, 2012), visto que a amostra apresenta grande quantidade de matéria orgânica. O objetivo foi evitar que ocorresse uma possível perda de parcela da matéria orgânica volátil da amostra (ANGELIDAKI *et al.*, 2009).

Em relação às análises de DQO, devido à presença de sólidos na amostra, foi necessário diluir e sonicar as amostras (modelo UltraCleaner 7000 da marca Unique) por cerca de 15 minutos em temperatura ambiente.

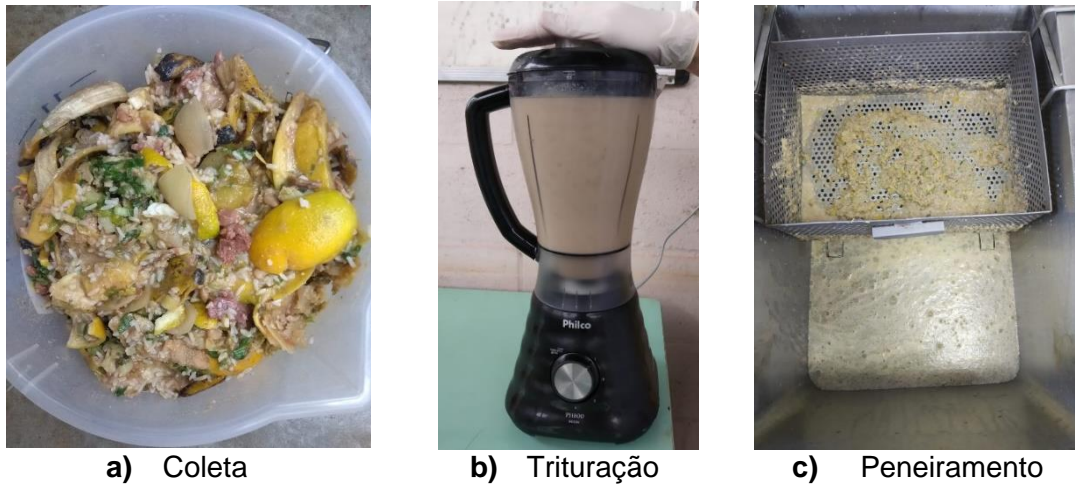
Na determinação de proteína foi empregado o método de análise do Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT), multiplicando o valor do NKT por 6,25. Sendo que o conteúdo de nitrogênio a partir das proteínas é aproximadamente 16% e o valor empírico de 6,25 é utilizado para transformar a quantidade de nitrogênio em proteína (LUTZ, 2008).

A determinação do carbono orgânico foi realizada por meio do método da mufla, onde considera-se que o teor de carbono fixo para RSO está entre 56% a 58% dos STV da amostra, ou seja, o STV é dividido pelo fator 1,8 (PROSAB, 2003). Esse valor é comumente adotado no Brasil, apesar de não expressar o teor real de carbono (JIMNEZ; GARCIA, 1992; PROSAB, 2003).

#### 1.14 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS NA ETAPA A E B

As amostras dos RA foram coletadas no RU da UEL, provenientes das sobras de alimentos deixados nas bandejas pelos consumidores. As bandejas com os resíduos de alimentos foram lavadas pelos funcionários da UEL com água e esponja contendo pequena quantidade de detergente. O líquido da lavagem com RA foi armazenado em bombonas de 200 litros e conservadas em câmara fria do restaurante até o momento de coleta para posterior preparação. Assim as amostras de RA coletadas foram trituradas em liquidificador e peneiradas para se obter homogeneidade na granulometria (Figura 11). Posteriormente, o RA foi congelado a 0°C até o dia de montagem dos experimentos e para o experimento 2 da etapa A uma parte foi armazenado em geladeira à 2°C, para o uso na forma refrigerado.

**Figura 11** - Metodologia empregada para preparo do substrato RA nos experimentos da Etapa A e B. **a)** Coleta do material, **b)** trituração e **c)** peneiramento dos resíduos alimentares antes do armazenamento



**a)** Coleta

**b)** Trituração

**c)** Peneiramento

Fonte: o autor (2019)

Os resíduos do corte de grama (GR) e os resíduos de podas de árvores: folhas e galhos (RP) foram coletados no Campus da UEL. Após a coleta, a GR e RP permaneceram em temperatura ambiente para secagem, possibilitando suas triturações em moinho de peneira de 0,84mm (Figura 12). Em seguida a GR e o RP foram armazenados separadamente sob refrigeração até o dia da montagem do experimento, para evitar a formação de bolor. O RPV foi composto por GR e RP, adotando 2,5% de STV para cada resíduo, totalizando 5% de STV substituídos ao RA.

**Figura 12** – Metodologia empregada na preparação de resíduos vegetais. **a)** Grama seca, **b)** poda de árvores: folhas e galhos e **c)** moinho utilizado para triturar os resíduos de poda vegetal utilizados nos experimentos da Etapa A e B



**a)** Grama seca

**b)** Poda de árvores:  
folhas e galhos

**c)** Moinho

Fonte: o autor (2019)

### 1.15 ETAPA A: ENSAIO DE BMP

Durante a etapa A, dois experimentos foram conduzidos utilizando o teste de bancada BMP, sendo avaliado o potencial de produção de metano pela digestão de resíduos alimentares (RA) e a co-digestão de RA com poda de grama (GR), poda de árvore (RP) e RPV (GR+RP).

Neste trabalho variou-se as relações I:S nos experimentos em escala de bancada realizados na etapa A. Tendo o objetivo de verificar a produção de metano do RA com os resíduos de podas vegetais foi adotado relação padrão I:S de 1 (CHYNOWETH *et al.*, 1993) e maiores concentrações de substratos (1:2) devido ao uso de material menos biodegradável, resíduos vegetais.

Os inóculos utilizados foram provenientes de reatores anaeróbios alimentados com dejetos suínos, como descrito no item 4.1. O inóculo deve ter baixa produção de metano, por isso realizou-se a pré-incubação garantindo o consumo da matéria biodegradável existente. Os frascos de controle, somente com inóculo, foram incubados para avaliar a produção de CH<sub>4</sub>. A produção ideal de CH<sub>4</sub> para o inóculo deve ser inferior a 20% da produção de CH<sub>4</sub> obtida pelos tratamentos ou 50 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub> kgSVT<sup>-1</sup> (HOLLIGER *et al.*, 2017).

As normas e diretrizes recomendadas para a padronização do teste de BMP, norma americana (ASTM E-2170, 2008) e a diretriz alemã (VDI 4630, 2006), apresentam algumas condições e procedimentos específicos, levando em consideração características próprias de seus países. Esses padrões dificultam o intuito da pesquisa que é de variar, testar e de explorar diferentes condições, como por exemplo ao fixar o fator I:S de 0,5.

O ensaio de BMP realizado neste trabalho foi adaptado de metodologias propostas por Owen *et al.* (1978); Chynoweth *et al.* (1993); Hansen *et al.* (2004); Raposo *et al.* (2011); Elbeshbishya; Nakhla e Hafez (2012); Strömberg *et al.* (2014); Holliger *et al.* (2017).

#### 1.15.1 Aparato Experimental Para o Ensaio de BMP

O aparato experimental para o ensaio de BMP foi composto por frascos em borossilicato com volume total de 310mL, sendo fechados com tampa em rosca de nylon tecnil com duas saídas acopladas. Uma saída foi destinada ao manômetro de

medição da pressão interna, máximo de  $3,0 \text{ kgf cm}^{-2}$  com escala de  $0,05 \text{ kgf cm}^{-2}$  para evitar a dissolução do  $\text{CO}_2$  e acidentes de explosão (HOLLIGER *et al.*, 2017), e outra saída com registro agulha de latão para a realização da expurga do biogás (Figura 13). Os frascos foram preenchidos com 120mL de amostra e o restante do volume útil de 190mL ficou destinado ao *headspace* para armazenamento do gás. Realizou-se 3 repetições para cada tratamento aplicado no experimento.

**Figura 13** - Dispositivo experimental utilizado no ensaio de BMP



Fonte: o autor (2019)

#### 1.15.2 Caracterização da Mistura Incubada no Interior dos Reatores BMP

No início e ao final do período de incubação dos reatores formou-se uma amostra composta a partir da mistura das 3 réplicas de cada tratamento adotado no ensaio de BMP. Os parâmetros analisados foram: pH, alcalinidade, AGV, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), DQO, nitrogênio total (NKT) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4$ ). Todos os parâmetros realizados conforme a metodologia descrita na Tabela 4.

#### 1.15.3 Coleta dos Dados de Produção do Biogás e Metano dos Reatores de BMP

Monitorou-se diariamente a pressão interna de cada reator através dos manômetros acoplados com unidade de medição em  $\text{kgf cm}^{-2}$  e a temperatura de  $36^\circ\text{C}$  de incubação. Os dados de pressão atmosférica local foram obtidos na estação meteorológica do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) de Londrina-PR.

A qualificação do biogás foi obtida a partir do emprego do equipamento de detecção portátil de gases Dräger® X-am 7000 (Figura 14). Foi obtida a porcentagem

máxima de gás metano (CH<sub>4</sub>), gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) de cada expurga realizada nos reatores. A expurga do biogás foi realizada quando pelo menos um reator de cada triplicata atingia a pressão mínima de 1,0 kgf cm<sup>-2</sup>. A partir da leitura da pressão foi possível converter em volume de biogás gerado.

**Figura 14** - Equipamento Dräger<sup>®</sup> X-am 7000 utilizado para a qualificação do biogás gerado nos experimentos da Etapa A



Fonte: o autor (2019)

O gás gerado diariamente em cada reator foi convertido em termos de volume de biogás gerado entre o dia atual da medição e o dia anterior (Vol<sub>BIOGÁS</sub>), por meio da conversão da pressão interna dos frascos. A conversão da pressão interna foi baseada na lei dos gases ideais, conforme Clapeyron, apresentada na Equação 1: (MACIEL; JUCÁ, 2011; LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011).

$$\text{Vol biogás} = \frac{PF * V_{uf} * C}{R * TF} * 1000 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

Vol<sub>BIOGÁS</sub>= biogás gerado entre o dia atual da medição e o anterior (mL);

PF= pressão interna do frasco (mbar);

V<sub>UF</sub>= volume útil do frasco ocupado pelo gás, *headspace* (L);

C= volume molar (22,41 L mol<sup>-1</sup>);

R= constante universal dos gases (83,14 L mbar mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>);

TF= temperatura do frasco (K).

O volume acumulado de biogás durante o período de incubação (Vol<sub>ACUM</sub>) foi obtido pela Equação 2.

$$\text{Vol}_{ACUM} = \text{Vol}_{BIOGÁS} + \text{Vol}_{ACUM 1} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

Vol<sub>BIOGÁS</sub>= obtido na Equação 1;

Vol<sub>ACUM 1</sub>= referente ao volume acumulado do dia anterior.

Posteriormente, o volume acumulado (Vol<sub>ACUM1</sub>) de biogás gerado em cada dia de operação foi corrigido às Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) a 0°C e 1 atm, de acordo com a equação de Clapeyron (equação geral dos gases perfeitos). A conversão na CNTP considera a correção do volume acumulado de biogás devido à pressão atmosférica (P<sub>ATM</sub>) variável em cada dia e obtida da Estação de Agrometeorologia de Londrina cedida pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR).

Além disso, o vapor d'água presente no gás produzido pode levar a uma superestimação de 2 a 8% do volume de biogás produzido na CNTP. A Equação 3 pode satisfatoriamente estimar a pressão de vapor da água presente em testes de biodigestão anaeróbia conduzidos de 0,6 a 1,1 bar e com temperatura variando de 10°C a 40°C (STRÖMBERG *et al.* 2014):

$$P_w = 10^{8,1962 - \frac{1730,63}{T_{gas} - 39,724}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

P<sub>w</sub>= pressão do vapor d'água (mbar);

T<sub>GAS</sub>= temperatura do gás (K).

Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 36°C, resultando no valor de P<sub>w</sub> igual a 59,3 mbar. O volume final do biogás acumulado na CNTP foi obtido pela subtração de P<sub>w</sub> com a pressão existente no biogás na CNTP (Equação 4) (Adaptado de Strömberg *et al.*, 2014).

$$\text{Vol}_{\text{CNTP}} = \text{Vacum} * \frac{(P_{\text{atm}} - P_w)}{P_{\text{cntp}}} * \frac{T_{\text{cntp}}}{TF} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

Vol<sub>CNTP</sub>= volume acumulado de biogás corrigido na CNTP (mL);

Vol<sub>ACUM</sub>= volume acumulado de biogás no período (mL);

P<sub>CNTP</sub>= pressão atmosférica normal (CNTP=1013,25 mbar);

$P_{ATM}$ = pressão local (Londrina), obtida no da leitura do gás (mbar);  
 $P_W$ = pressão do vapor d'água (59,3 mbar);  
 $T_{CNTP}$ = temperatura normal (CNTP=273,15 K);  
 $T_F$ = temperatura de incubação do frasco (K).

A taxa de geração de biogás (Equação 5) foi utilizada como critério de finalização dos experimentos. O monitoramento se deu até que os tratamentos atingissem 1% da produção diária em relação ao total acumulado no período (VDI 4630, 2006; HOLLIGER *et al.*, 2017).

$$\text{Taxa de geração de biogás (\%)} = \frac{\text{Vol biogás} * 100}{\text{Vol acum (mL)}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

Vol  $BIOGÁS$ = biogás gerado entre o dia atual da medição e o anterior (mL);

Vol  $ACUM$ = volume acumulado de biogás no período.

A produção específica de biogás e metano (Equação 6) levou em consideração o volume acumulado de metano em relação à massa de STV inicialmente adicionados da mistura (NmL  $gSTV^{-1}$  adicionados) (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011).

$$\text{Produção específica (NmL } gSTV^{-1}) = \left( \frac{\text{Volume gás}}{m_{STV \text{ adic.}}} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

Produção específica (NmL  $gSTV^{-1}$ ) = volume de biogás/metano;

Volume gás= Vol  $CNTP$  de biogás/metano

$m_{STV \text{ adic}}$ = massa de STV adicionados inicialmente em cada tratamento (gSTV).

#### 1.15.4 Ensaio de BMP: Experimento 1

O experimento foi conduzido utilizando planejamento fatorial 2x4 para avaliação dos fatores I:S, com níveis de 1:1 e 1:2, e quatro condições avaliadas para

o substrato: resíduo alimentar (RA), co-digestão do RA com resíduos do corte de grama (GR), com poda de árvores: folhas e galhos (RP) e a mistura de RP e GR, denominado de RPV. Foram conduzidos no total 8 tratamentos, além do controle incubado somente com inóculo (IN), descritos na Tabela 5. Os tratamentos foram realizados em triplicata.

**Tabela 5** – Planejamento fatorial 2x4 dos tratamentos e controle do ensaio de BMP realizado no Experimento 1

Tratamento	Substratos	Proporção (I:S)
A1	RA	1:1
B1	RA + GR*	1:1
C1	RA + RP*	1:1
D1	RA + RPV**	1:1
A2	RA	1:2
B2	RA + GR*	1:2
C2	RA + RP*	1:2
D2	RA + RPV**	1:2
Controle	-	1:0

\*Substituído em 5% do teor de STV do RA e acrescentados na mistura

\*\*Substituído o equivalente a 5% de STV do RA para o RPV (2,5%GR +2,5%RP)

**Fonte:** o autor (2019)

#### 1.15.4.1 Coleta do Inóculo e Substratos: Experimento 1

O inóculo (IN) utilizado foi coletado em uma fazenda localizada na cidade de Cambé, no estado do Paraná, proveniente de um biodigestor anaeróbio alimentado com dejetos suíno (conforme item 4.1). Após a coleta, o IN permaneceu em repouso à temperatura ambiente por 5 dias, como recomendado por Holliger *et al.* (2016) para a desgaseificação do inóculo.

O RA coletado no RU da UEL possuía o seguinte cardápio de: arroz branco e integral, feijão, bife à milanesa, proteína de soja, farofa de milho com cenoura e azeitona, saladas de repolho e pepino.

Os co-substratos coletados no campus da UEL foram os resíduos vegetais de poda de grama (GR), de árvores: folhas e galhos (RP) e a mistura de GR com RP, denominado de RPV.

O RA e os co-substratos foram preparados conforme metodologia descrita no item 4.3.

#### 1.15.4.2 Operação dos Reatores de BMP: Experimento 1

Os tratamentos foram tamponados com solução de 120.000 mg L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para garantir que o pH ficasse em 8,0. O pH nos tratamentos estava em torno de 7,26 a 7,50 e após a adição de 250 µmL a 700 µmL em cada reator, o pH foi elevado para 8,0.

Os frascos de BMP foram fechados e mantidos em incubadora Shaker a 36°C e 120 rpm (Figura 15). Os reatores foram monitorados por 53 dias e a finalização ocorreu quando a porcentagem de produção diária de biogás em relação ao acumulado no período foi menor que 1%.

**Figura 15** – Reatores incubados durante o ensaio de BMP no experimento 1



Fonte: o autor (2019)

#### 1.15.5 Ensaio de BMP: Experimento 2

O planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Tabela 6) foi realizado para avaliar os fatores condições do substrato e I:S. Nos níveis do substrato RA armazenado em congelador (congelado) e em geladeira (refrigerado), e relação de I:S de 1:1 e 1:2. Ao todo foram realizados 4 tratamentos além do controle, com somente inóculo (IN).

**Tabela 6** – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> dos tratamentos e controle do ensaio de BMP realizado no Experimento 2

Tratamento	Condições do substrato	Proporção (I:S)
E1	IN + RA Congelado + RPV**	1:1
F1	IN + RA Refrigerado + RPV**	1:1
E2	IN + RA Congelado + RPV**	1:2
F2	IN + RA Refrigerado + RPV**	1:2
Controle	-	1:0

\*\*Substituído o equivalente a 5% de STV do RA para o RPV (2,5%GR +2,5%RP)

Fonte: o autor (2019)

#### 1.15.5.1 Coleta do Inóculo e Substrato: Experimento 2

O inóculo (IN) utilizado foi proveniente de biodigestor anaeróbio alimentado com dejetos suínos da fazenda escola da UEL, sendo que permaneceu em repouso por 2 dias em temperatura ambiente para sua desgaseificação e posterior uso. Uma parte do RA foi congelado à  $-4^{\circ}\text{C}$  por 2 dias e o restante permaneceu sob refrigeração até o dia de montagem do experimento. O objetivo era manter o mesmo cardápio avaliando a influência da condição de armazenamento (congelado ou refrigerado).

O cardápio do RA coletado no RU da UEL foi composto por: arroz branco, arroz integral, feijão, pernil suíno assado, proteína de soja, farofa, salada de alface e laranja. O co-substrato utilizado foi o RPV coletado no campus da UEL, composto por resíduos vegetais de poda de grama (GR) e de árvores: folhas e galhos (RP).

O RA e o RPV foram preparados conforme metodologia descrita no item 4.3.

#### 1.15.5.2 Operação dos Reatores de BMP: Experimento 2

Os tratamentos foram tamponados com solução de  $120.000\text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para elevar o pH até 8,0. Antes da adição do alcalinizante, o pH nos tratamentos estava em torno de 6,90 a 7,20 e após a adição de  $500\text{ }\mu\text{mL}$  a  $600\text{ }\mu\text{mL}$  em cada reator, o pH elevou-se para 8,0.

Os frascos de BMP foram fechados e mantidos em incubadora Shaker a  $36^{\circ}\text{C}$  e 50 rpm (Figura 16). Foi adotada menor frequência de rotação, 50 rpm, devido a rotação que seria adotada no reator piloto de 40 rpm. Os reatores foram monitorados por 40 dias até a finalização do experimento, que ocorreu quando a porcentagem de produção diária de biogás em relação ao acumulado no período foi menor que 1%.

**Figura 16** - Reatores ao final da incubação do ensaio de BMP no experimento 2



Fonte: o autor (2019)

### 1.15.6 Análises Estatísticas Realizadas nos Experimentos 1 e 2 da Etapa A

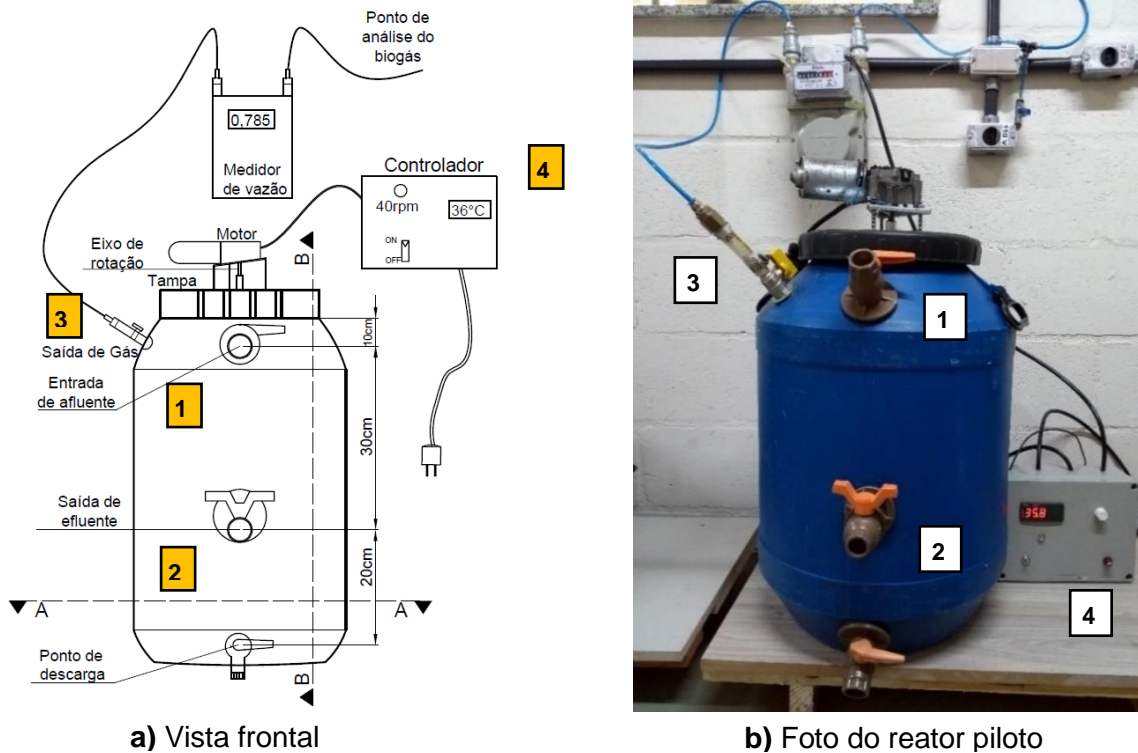
A variável resposta avaliada em ambos os experimentos 1 e 2 da etapa A foi em relação a produção acumulada de metano de cada tratamento (NmL gSTV<sup>-1</sup> adicionado). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o Software R (R CORE TEAM, 2016). Os pressupostos do modelo, normalidade de resíduos e homogeneidade de variância, foram avaliados pelos testes Shapiro-Wilk (1965) e Breusch-Pagan (1979), respectivamente. As médias foram comparadas utilizando o teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

### 1.16 ETAPA B: REATOR PILOTO

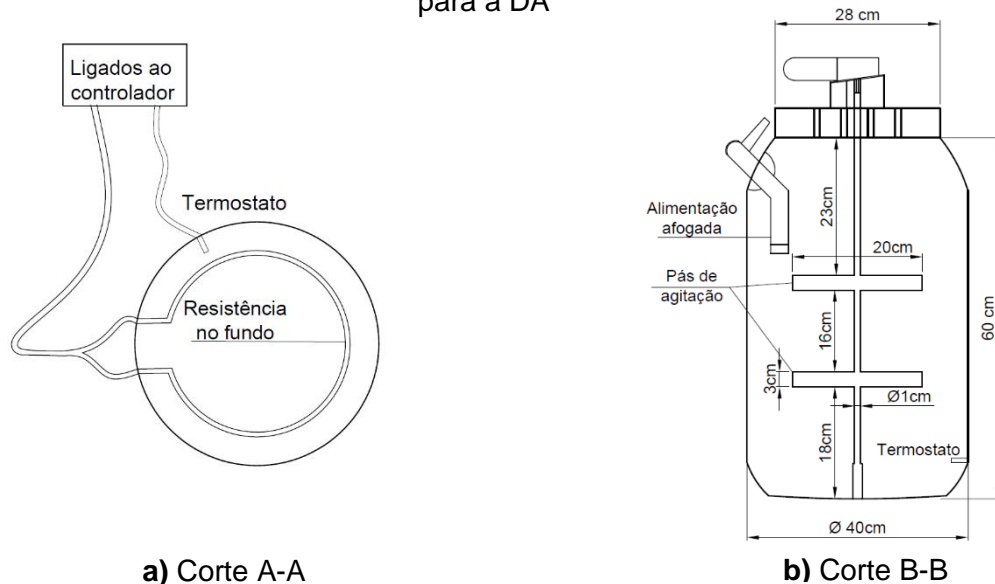
Na etapa B foi desenvolvido um reator em escala piloto. O reator foi adaptado em uma bombona plástica de 60cm de altura por 40cm diâmetro, volume total de 60 litros e 50 litros de volume útil. Foram acoplados no reator registros para entrada de afluente (1), saída de efluente (2) e uma saída de gás (3), ilustrado pela Figura 17a e b. O reator possuía uma resistência elétrica circular na parte inferior para manter a temperatura constante e sistema de agitação intermitente ao centro do reator, através de uma haste vertical e duas hastes horizontais (Figura 18a e b).

O gás gerado no processo de DA foi quantificado pelo medidor de vazão fabricado pela empresa Aépio Medidores de Gás®, modelo G1.0 com vazão horária mínima de 0,016 e máxima de 1,6 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. A temperatura de operação do reator foi controlada em 36°C (±1°C) e agitação contínua de 40 rpm através do controlador (4) Figura 17a e b. A alimentação era feita de forma afogada por meio do registro superior de entrada e a retirada do efluente sempre ocorria antes da alimentação pelo registro intermediário.

**Figura 17 – a) Vista frontal e b) Foto do dispositivo experimental em escala piloto utilizado no experimento de DA da Etapa B**



**Figura 18 – a) Corte A-A; b) Corte B-B referentes à vista frontal do reator piloto utilizado para a DA**



Antes do início do experimento, realizou-se o teste de estanqueidade do reator com água e pressão de ar. Contudo, ao longo do experimento foram identificados diversos pontos de vazamento de gás, que foram sendo vedados.

Durante a operação do reator piloto foi avaliada a co-digestão dos resíduos alimentares (RA) com os resíduos de poda vegetal (RPV). O RPV adicionado na mistura foi substituído em 5% de STV do RA, composto por 2,5% de GR e 2,5% de RP, ambos em STV. O afluente adicionado e o efluente retirado foram monitorados em relação:

- pH, alcalinidade e AGV: três vezes por semana;
- série de sólidos e DQO: uma vez por semana;
- demais parâmetros: frequências variadas.

Os gases presentes no biogás foram qualificados através do equipamento MRU Instruments<sup>®</sup>- Optima 7, obtendo as porcentagens dos gases CH<sub>4</sub> (0 - 100%), CO<sub>2</sub> (0 - 100%), O<sub>2</sub> (0 - 25%) e H<sub>2</sub>S em partes por milhão (ppm).

#### 1.16.1 Resíduos Utilizados na Etapa B

O principal substrato RA foi coletado diversas vezes no RU da UEL, para garantir variabilidade, representatividade e maior gama de nutrientes presentes nos resíduos de diferentes cardápios. Tendo em vista que o reator em escala real instalado na UEL, de 58m<sup>3</sup>, seria alimentado com cardápios diferentes três vezes por semana. O RA foi preparado conforme metodologia do item 4.3 e armazenado em frações à -10°C (Figura 11), para cada alimentação realizada. Optou-se por utilizar o RA armazenado em congelador, devido a possibilidade de se obter amostras mais homogêneas e com maior variabilidade a partir de diferentes coletas de cardápios. O que não seria possível, ao armazenar em refrigerador amostras compostas de diferentes coletas, pois o RA acidifica muito rápido prejudicando o processo de DA.

O RA foi composto por arroz branco e integral e feijão; proteínas: strogonoff de frango, proteína de soja, bife à parmegiana, hamburguer de proteína de soja, carne ao molho, frango assado (sem ossos), feijoada (sem ossos), filé de frango, quibe assado; acompanhamentos: grão de bico, creme de milho, polenta, cenoura refogada, farofa de couve e batata palha; salada de: acelga, alface, almeirão, repolho com gengibre, chicória; sobremesas: banana, banana à milanesa e laranja.

Além disso, o objetivo do presente estudo foi avaliar o comportamento dos resíduos vegetais presentes no Campus da UEL em co-digestão com o RA. Adotou-

se o RPV substituído em 5% do STV do RA, composto por 2,5% de grama (GR) e 2,5% de poda de árvores: folhas e galhos (RP).

Os resíduos de GR e RP foram coletados no Campus da UEL e preparados conforme metodologia descrita no item 4.3 (Figura 12).

#### 1.16.2 Inóculo Utilizado na Etapa B

O inóculo (IN) foi proveniente de um biodigestor anaeróbio alimentado com dejetos suínos (item 4.1), localizado na cidade de Cambé, estado do Paraná. Após a coleta, o IN permaneceu em repouso dentro do reator por 6 dias para sua desgaseificação e adaptação a temperatura de operação do reator, que foi elevada gradativamente até 36°C para o *start-up* do reator.

Após busca na literatura de procedimentos e estratégias para *start-up* da DA de RSO e RA em diferentes tipos de reatores, não foi encontrada uma metodologia consolidada. No entanto, existem algumas recomendações e metodologias apresentadas na literatura. A metodologia adotada para a partida do reator foi adaptada de Magalhães (2018).

#### 1.16.3 Fase I: Partida do Reator Piloto da Etapa B

A partida do reator foi em batelada com relação I:S de 1:1, sendo substituído 2,5% em STV do RA com GR e RP, que totalizaram 5% de RPV. A partir da relação 1:1, foram colocados no reator 39,50 litros de IN, 5,25 litros de RA, 17,10g de GR triturada e 16,90g de RP triturado e o restante do volume completou-se com água desclorada até 45 litros. Cerca de 88% da mistura presente no reator correspondeu ao inóculo e 12% aos substratos. A concentração inicial de STV no reator foi de 2,5% e a COV teórica nesta fase foi 0,57 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>.

A COV teórica desta fase I foi calculada em função do modo batelada. Como não ocorreu incremento de carga orgânica todos os dias, para os cálculos utilizou-se a quantidade de STV adicionados na partida do reator, dividido pelo volume útil do reator (45 litros) e dividido pelo período de permanência (TDH) que a mistura ficou no reator (22 dias), resultando no valor correspondente a 0,57 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> (Equação 7):

$$\text{COVbatelada} = \frac{\text{STV adicionados}}{V \cdot \text{TDH}} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

COVbatelada= correspondente a carga orgânica volumétrica (kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>) aplicada no início da operação;

V= volume útil do reator (m<sup>3</sup>);

TDH= tempo de detenção hidráulica adotado (dias).

Na partida do reator foram adicionados 45 gramas de cal hidratado Ca (OH)<sub>2</sub> para elevar o pH a 8,0 e tamponar o sistema. Segundo Zickerfoose e Hayes (1976) o alcalinizante de cálcio é geralmente utilizado no *start-up* de digestores, pois aceleram a produção de gás e diminuem a concentração de ácidos voláteis.

A princípio o reator ficaria em batelada por 30 dias, mas antecipou-se o fim para 22 dias, pois foi observada a partir do 18º dia uma queda na produção de biogás. Foi suposto que ocorreu falta de matéria orgânica disponível de ser degradada na DA. No 3º e 15º dia de operação do reator alguns imprevistos técnicos ocorreram. O motor de agitação parou de funcionar, assim a resistência continuou a aquecer o líquido no centro do reator. Como o termostato foi instalado afastado do sensor de temperatura, no centro do reator ficou mais aquecido que próximo as bordas, devido à falta de agitação ocasionou zonas com diferentes temperaturas dentro do reator. Após reparo e retorno da agitação, a temperatura da mistura atingiu 46°C. Com o superaquecimento da mistura supôs-se que poderia ter desestabilizado a comunidade microbiana no interior do reator. Como medida iniciou-se a operação da fase II.

#### 1.16.4 Fase II: Adaptação do Reator Piloto da Etapa B

A fase II foi iniciada após a observação de baixa produção de biogás e problemas de aquecimento, apresentados na fase I. Nessa fase, o reator foi alimentado de forma semi-contínua, três vezes por semana. Optou-se por esta forma de alimentação para simular as condições operacionais empregadas no reator em escala real de 58m<sup>3</sup> da fazenda escola da UEL, que faz parte dos estudos do grupo de pesquisa e já está sendo operado desta forma devido à falta de mão-de-obra disponível.

Conforme o Quadro 1 foram realizadas três alimentações com COV de 0,50 kg STV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> durante uma semana. Entretanto, não foi possível verificar o aumento na produção de biogás. Sendo realizado o aumento da COV em mais duas alimentações com carga de 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> e mesmo assim, o reator não teve aumento na produção de gás.

Devido a permanência de baixa produção de biogás supôs-se que poderia ter ocorrido uma desestabilização da comunidade de bactérias responsáveis por metabolizar o substrato, no episódio de superaquecimento da fase I (temperatura de 46°C). No 34° dia foi iniciada a alimentação com lodo, chamado de reinoculação, ao qual foi utilizado como inóculo lodo do efluente de um biodigestor anaeróbio, alimentado com RA, que estava em fase de estabilização, em escala piloto de 500 litros e é operado pelo grupo de pesquisa do LabTar-UEL.

Foram realizadas duas alimentações com o lodo, totalizando a retirada de 13 litros de efluente (aproximadamente 30% do volume) do reator e substituído pelo lodo. Junto com o lodo realizou-se a alimentação equivalente a COV de 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. Foi verificado aumento na produção de biogás. A partir desta fase, o nível do volume útil do reator foi elevado para 50 litros, para garantir que o tubo alimentador estivesse afogado e evitar tanto a perda de biogás como a entrada de oxigênio.

No 35° dia de operação, foram identificados vazamentos de biogás no reator. Realizou-se manutenções no eixo de rotação da haste de agitação, no registro de saída do biogás, na tampa de vedação e nas conexões para estancar os vazamentos.

O aumento da produção de biogás pode ser alinhado à vedação dos pontos de vazamento de gás e devido a introdução de novos microrganismos anaeróbios provenientes do lodo utilizado reinoculação.

#### 1.16.5 Fase III: Monitoramento do Sistema Operacional

A fase III de monitoramento do reator iniciou no 39° dia de operação. A alimentação semi-contínua foi realizada três vezes por semana com acréscimo de COV ao longo do experimento variando as cargas orgânicas em 0,50, 0,75 e 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. Além disso, para que cada alimentação atingisse o volume de vazão necessário e carga orgânica determinada foi necessário realizar a diluição em água desclorada.

No 87º dia foi verificado vazamento de biogás no eixo de rotação da haste de agitação, decorrente da substituição do motor do sistema de agitação, sendo que foi necessário realizar um ajuste para estancar a perda de gás.

No Quadro 1 tem-se as características de monitoramento das três fases de operação do reator.

**Quadro 1** - Monitoramento das fases I, II e III de operação do reator piloto da Etapa B, com tempo de operação, TDH, quantidade de alimentações, incremento e COV adotada

Fase	Tempo	TDH	Quantidade de Alimentação	Incremento (gSTV L <sup>-1</sup> )	COV (kg STV m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
I	1º- 22º	22	1 (batelada)	12,62	0,57
II	23º- 28º	16	3	3,21	0,50
	29º- 33º		2	8,08	1,00
	34º- 38º		2*	8,08 **	1,00
III	39º - 68º	1º=30	3x/semana =13	15,00	0,50
	69º - 99º	2º=30	3x/semana=13	22,50	0,75
	100º- 130º	3º=30	3x/semana=13	22,50	0,75
	131º- 160º	4º=30	3x/semana=13	30,00	1,00

\* Neste período ocorreu a elevação do nível do volume útil do reator de 45 para 50 litros.

\*\* Reinoculação com lodo de reator anaeróbio

#### 1.16.6 Cálculo da COV Equivalente

Os valores de COV equivalente nas fases II e III de operação do reator foram calculadas com base na alimentação semi-contínua. Como o reator era alimentado somente três vezes por semana, as vazões do efluente e afluente foram ajustadas e aumentadas para compensar os dias em que o reator não era alimentado.

O incremento foi calculado a partir da COV apresentado na Equação 8.

$$I = \frac{COV \cdot V}{Q} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

I (incremento)= STV adicionados por litro de reator durante o TDH (g STV L<sup>-1</sup>)

COV= carga orgânica volumétrica (kg STV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>);

V= volume útil do reator (m<sup>3</sup>);

Q= vazão diária obtido pelo: V (volume útil do reator) / TDH (L d<sup>-1</sup>)

TDH= tempo de detenção hidráulica adotado (dias).

A vazão ajustada em função da alimentação não diária, três vezes por semana, está descrita na Equação 9.

$$Q \text{ ajustada} = \frac{Q * 7}{3} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

Q ajustada= vazão ajustada para alimentação três vezes por semana (L);

Valores da fórmula: 7 e 3 são equivalentes a sete dias da semana e três dias de alimentação.

O volume necessário de substrato para cada alimentação foi obtido da multiplicação do I (incremento) pela Q (vazão ajustada) dividido pelos STV do substrato (Equação 10).

$$\text{Volume de substrato} = \frac{I * Q \text{ ajustada}}{\text{STV}} \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

Volume de substrato= volume de substrato para atingir o incremento (L);

I (incremento)= quantidade de STV adicionados por litro de reator durante o TDH adotado (gSTV L<sup>-1</sup>);

Q ajustada= vazão ajustada para alimentação três vezes por semana (L);

STV = sólidos totais voláteis do substrato (g L<sup>-1</sup>).

#### 1.16.7 Cálculo do Balaço de Massas Teórico

O balanço de massa (BM) realizado no tratamento de reatores é baseado no princípio que nenhuma massa é criada ou destruída, mas sim transformada de líquido para gás (METCALF; EDDY, 2003). Este cálculo é aplicado em tratamentos anaeróbios para verificar a eficiência de conversão do substrato em biogás (MALINOWSKY, 2016). Através do BM, é possível determinar o que ocorre no tratamento de reatores em função do tempo (METCALF; EDDY, 2003).

A partir da quantidade de STV ou DQOt adicionada em cada alimentação foi obtido a quantidade total de massa afluente correspondente para cada fase. Quantificou-se também a massa total efluente, acumulada e convertida em biogás para cada fase de operação do reator. O BM teórico de STV ou DQOt do sistema foi

calculado através da Equação 11 proposta por Metcalf e Eddy (2003), considerando volume constante e líquido em mistura completa:

$$M_{\text{Gerada Biogás}} = M_{\text{Afluente}} - M_{\text{Remanescente}} - M_{\text{Saída}} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

$M_{\text{Gerada Biogás}}$  = massa convertida em biogás;

$M_{\text{Afluente}}$  = massa de entrada +  $M_{\text{Remanescente}}$  da fase anterior;

$M_{\text{Remanescente}}$  = massa acumulada no reator e disponível para o próximo TDH;

$M_{\text{Saída}}$  = massa total das saídas (efluente) ao longo de cada fase e TDH.

A porcentagem convertida em biogás em relação STV ou DQOt foi obtida pela Equação 12:

$$\% \text{convertido em biogás} = \frac{M_{\text{Gerada Biogás}}}{(M_{\text{Afluente}} + M_{\text{Remanescente}})} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

#### 1.16.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificar a morfologia das microestruturas presentes no efluente e identificar a presença de bactérias metanogênicas produtoras de metano, além da possível presença de biofilme nos resíduos vegetais.

Para a visualização dos microrganismos presentes no reator piloto, 1 mL de amostra foi centrifugada em microtubos na velocidade de 5.000 rpm por 10 minutos, descartando o sobrenadante. As amostras foram ressuspensas com o tampão cacodilato de sódio 0,1M com de pH 7,0 por três vezes. Após a última centrifugação, adicionou-se a solução fixadora (2,5% de glutaraldeído, 2 % de paraformaldeído e o restante completado com tampão cacodilato 1M com pH de 7) e deixou-se durante a noite à 4°C em geladeira. Posteriormente, as amostras foram então lavadas três vezes com o tampão cacodilato de sódio 0,1M de pH 7,0 e depois foram desidratadas com álcool 30%, 50%, 70%, 90% e 100%. Na última concentração de álcool, 100%, as amostras foram lavadas por três vezes, para serem submetidas a secagem ao ponto crítico de CO<sub>2</sub> e metalização com ouro. Após a metalização as amostras puderam ser visualizadas no microscópio eletrônico de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.17 ETAPA A: EXPERIMENTO 1

#### 1.17.1 Caracterização Físico-Química do Inóculo e Substratos Utilizados no Experimento 1 da Etapa A

O inóculo e os substratos utilizados, tais como os resíduos alimentares (RA), corte de grama (GR) e poda de árvores: folhas e galhos (RP) foram caracterizados quanto aos parâmetros de pH, alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais fixos (STF), demanda química de oxigênio total (DQOt), nitrogênio total (NKT), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub>), carboidratos, lipídios e proteínas (Tabela 7).

**Tabela 7** – Caracterização inicial do inóculo e substratos utilizados no experimento 1 da Etapa A

Parâmetro	Unidade	Inóculo	Substrato		
			RA	GR	RP
pH	-	7,77	4,5	-	-
AT	mg L <sup>-1</sup>	4 933	-	-	-
AGV	mg L <sup>-1</sup>	612	-	-	-
ST	mg L <sup>-1</sup>	27 643	86 275	859*	865*
STV	mg L <sup>-1</sup>	15 462	81 075	781*	820*
STF	mg L <sup>-1</sup>	12 182	5 200	78*	44,4*
STV/ST	-	0,56	0,94	0,91	0,97
DQOt	mg L <sup>-1</sup>	34 872	90 918	-	-
NKT	mg L <sup>-1</sup>	3 131	3 143	11,62*	9,54*
N-NH <sub>4</sub>	mg L <sup>-1</sup>	1 532	776	-	-
Carbono orgânico	mg L <sup>-1</sup>	8 590	45 042	434*	456*
Relação C/N	-	2,74	14,3	37,4	47,7
Carboidrato	% ST	-	45,50	-	-
Lipídios	% ST	-	25,73	-	-
Proteína	% ST	-	22,75	8,45	6,89

\* Expresso em mg g<sup>-1</sup>; – Não aplicável

**Legenda substratos:** RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos.

O inóculo coletado para este ensaio de BMP, apresentou boa qualidade para a realização da digestão, apresentando pH entre 7,0 e 8,5, concentração menor que 1000 mg L<sup>-1</sup> de AGV, nitrogênio amoniacal menor que 2500 mg L<sup>-1</sup> e poder de tamponamento com alcalinidade total acima de 3000 mg L<sup>-1</sup>, características consideradas ideais para um inóculo, conforme Holliger *et al.* (2016).

O substrato RA apresentou alta concentração de carboidratos (45,5%), indicado pela literatura como um substrato mais degradável e com grande conversão em biogás (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; LABATUT *et al.*, 2011). Como também o RA tinha caráter ácido, reduzindo o pH da mistura antes da incubação dos reatores, mesmo o IN tendo pH básico. O RA apresentou DQOt com valor acima de 90 000 mg L<sup>-1</sup>, NKT com 3153 mg L<sup>-1</sup> e baixa fração de nitrogênio amoniacal. Strazzera *et al.* (2018) encontraram valores próximos para RA com alta concentração de matéria orgânica, DQOt entre 100 000 a 150 000 mg L<sup>-1</sup> e nitrogênio com concentrações de 2000 a 15 000mg L<sup>-1</sup>. Os substratos GR, RP e RA possuíam elevado teor de STV, acima de 80% em relação aos ST, fazendo com que atingissem alta relação STV/ST, e assim maior fração de matéria orgânica degradável.

A concentração de lignocelulose nos resíduos vegetais varia em função da espécie, condições de crescimento e maturação das plantas segundo (SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2015). A Tabela 8 compara os resultados da composição dos substratos GR e RP usado no experimento com os valores da literatura.

**Tabela 8** – Composição de lignina, hemicelulose, celulose e proteína dos resíduos de poda vegetal utilizados nos experimentos da Etapa A

Composição (% ST)	Resíduos								
	Ligno- celulósico em geral	Madeira	Folha	Jardim (Folhas e Galhos)	Grama				
Lignina	3–30 <sup>*3</sup>	22,5 <sup>*1</sup>	0 <sup>*2</sup>	23 <sup>*4</sup>	<b>16,9<sup>*6</sup></b>	4,15 <sup>*1</sup>	10–30 <sup>*2</sup>	4,9 <sup>*5</sup>	<b>5,3<sup>*6</sup></b>
Celulose	30–56 <sup>*3</sup>	22,4 <sup>*1</sup>	15–20 <sup>*2</sup>	24 <sup>*4</sup>	<b>27,8<sup>*6</sup></b>	25,9 <sup>*1</sup>	25–40 <sup>*2</sup>	27,1 <sup>*5</sup>	<b>30,8<sup>*6</sup></b>
Hemicelulose	10–27 <sup>*3</sup>	12 <sup>*1</sup>	80–85 <sup>*2</sup>	9,7 <sup>*4</sup>	<b>16,5<sup>*6</sup></b>	20,6 <sup>*1</sup>	35–50 <sup>*2</sup>	30,9 <sup>*5</sup>	<b>35,2<sup>*6</sup></b>
Proteína	3,6–7,2 <sup>*3</sup>	–	–	–	<b>6,0<sup>*6</sup></b>	–	–	13,9 <sup>*5</sup>	<b>8,7<sup>*6</sup></b>

**Fonte:** <sup>\*1</sup> Triolo *et al.* (2012); <sup>\*2</sup> Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012); <sup>\*3</sup> Emtiazi e Nahvi (2000); <sup>\*4</sup> Brown e Li (2013); <sup>\*5</sup> Andriamanohiarisoamanana *et al.* (2016); <sup>\*6</sup> Neste estudo (2019).

Devido a variabilidade na porcentagem dos compostos dos resíduos lignocelulósicos, houve dificuldades de comparação com dados da literatura. Uma vez que as composições variam em função das espécies, idade de crescimento, período de maturação e local de cultivo onde os resíduos foram coletados. Contudo, os resultados do presente estudo estão dentro da margem sugerida por Emtiazi e Nahvi (2000) para resíduos lignocelulósicos em geral.

### 1.17.2 Caracterização Físico-Química dos Tratamentos Realizados no Experimento 1 da Etapa A

A Tabela 9 apresenta a caracterização dos tratamentos realizados neste experimento quanto aos parâmetros de pH, AT, AGV, relação AGV/AT no início e no final do experimento. O pH inicial dos tratamentos ficou próximo de 8,0 devido a adição de tampão. O pH básico inicial pode ter garantido valores de pH próximos a neutralidade (entre 7,30 e 7,50) ao final do experimento.

**Tabela 9** – Caracterização inicial e final dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A em relação aos parâmetros pH, AT, AGV e AGV/AT

Tratamento	pH		AT (mg L <sup>-1</sup> )		AGV (mg L <sup>-1</sup> )		Relação AGV/AT	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A1	8,02	7,32	4489	6676	545	620	0,12	0,09
B1	7,99	7,37	4521	6317	433	166	0,10	0,03
C1	8,03	7,31	4751	6578	753	1.058	0,16	0,16
D1	8,05	7,31	4869	7116	518	234	0,11	0,03
A2	8,04	7,37	4355	6809	585	746	0,13	0,11
B2	8,07	7,41	4200	5688	806	476	0,19	0,08
C2	8,13	7,42	4307	6952	863	473	0,20	0,07
D2	8,07	7,40	4205	6747	654	198	0,16	0,03
Controle	8,01	7,52	4933	7245	612	408	0,12	0,06

**Legenda:** **A1** – IN+RA (1:1); **B1** – IN+RA+GR (1:1); **C1** – IN+RA+RP (1:1); **D1** – IN+RA+RPV (1:1); **A2** – IN+RA (1:2); **B2** – IN+RA+GR (1:2); **C2** – IN+RA+RP (1:2); **D2** – IN+RA+RPV (1:2); **Controle** – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

A AT inicial dos tratamentos ficou entre 4200 e 5000 mg L<sup>-1</sup>, valores dentro da faixa de 1000 e 5000 mg L<sup>-1</sup> como recomendado para um bom funcionamento de reatores (Metcalf e Eddy, 2003). Em relação a AT dos reatores no final do experimento, é possível perceber que em todas as amostras ocorreu aumento da concentração de CaCO<sub>3</sub>, que representa a AT. Isto provavelmente deve-se as bactérias formadoras de metano que consumiram os ácidos voláteis, produziram alcalinidade, mantendo o pH e deixando que o meio permanecesse estável (GERARDI, 2003). Ao final do experimento, a alcalinidade excedente garantiu tanto pH estável como não acúmulo de AGV, exceto nos tratamentos A1, C1 e A2 que ficaram com concentrações maiores que no início do experimento. Os demais parâmetros ficaram estáveis.

No início, a relação AGV/AT apresentou valores entre 0,10 e 0,20, indicando estabilidade do reator, uma vez que os valores ficaram abaixo de 0,40 como

recomendado por Callaghan *et al.* (2002). Ao final do experimento, a relação AGV/AT diminuiu em todas as condições, indicando que o equilíbrio foi estabelecido no processo de digestão, houve o consumo de AGV e conseqüente boa conversão em biogás. Apesar do acréscimo de AGV ter acontecido nos tratamentos A1, C1 e A2, o aumento da AT garantiu que a relação AGV/AT ficasse abaixo de 0,40.

A relação entre os parâmetros de sólidos totais voláteis (STV) e sólidos totais (ST) indicam que quanto maior for o valor da relação STV/ST, mais biodegradável é o substrato. Essa relação se deve à grande quantidade de material orgânico, que é desejável para a produção de biogás e metano (LI *et al.*, 2013). A Tabela 10 mostra os resultados ST, STV, relação STV/ST e sólidos fixos (STF) nos tratamentos.

**Tabela 10** – Quantidade inicial e final de ST, STV, STF e STV/ST dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A

Tratamento	ST (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	STV (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	STV/ST		STF (% ST)	
	Inicial	Final		Inicial	Final		Inicial	Final	Inicial	Final
A1	38 093	17 427	54,3	26 850	10 012	62,7	0,70	0,57	29,5	42,5
B1	41 297	20 515	50,3	27 790	11 943	57,0	0,67	0,58	32,7	41,7
C1	36 125	23 127	36,0	24 805	13 612	45,1	0,69	0,59	31,3	41,1
D1	37 207	30 450	18,2	25 357	18 200	28,2	0,68	0,60	31,8	40,2
A2	47 322	18 437	61,0	35 702	10 578	70,4	0,75	0,57	24,5	42,6
B2	42 017	22 052	47,5	31 530	12 783	59,5	0,75	0,58	24,9	42,0
C2	42 725	21 888	48,8	33 125	12 982	60,8	0,78	0,59	22,4	40,6
D2	41 630	21 343	48,7	32 090	12 658	60,6	0,77	0,59	22,9	40,6
Controle	27 643	24 545	11,2	15 462	14 120	8,7	0,56	0,58	44,0	42,4

**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

Os STV nas condições ficaram em torno de 25.000 a 36 000 mg L<sup>-1</sup>, dentro da faixa de 20 000 a 60 000 mg STV L<sup>-1</sup> recomendada por Holliger *et al.* (2016). Os tratamentos apresentaram alta taxa de biodegradabilidade inicial com relação STV/ST acima de 0,67, e ao final do experimento reduziram para valores entre 0,57 a 0,60, indicando que ocorreu consumo da matéria orgânica, exceto no tratamento controle com estável relação STV/ST e baixa remoção de STV (8,7%). A remoção de STV ficou entre 28 a 70% nos tratamentos, indicando o consumo da matéria orgânica e conversão em metano nos reatores (BROWN e LI, 2013). Apesar do tratamento B1 ter atingido maior produção de metano (Tabela 14), não apresentou maior remoção de STV (57%). Os tratamentos A2 e A1 apresentaram maiores remoções de STV (70,4

e 62,7%, respectivamente), o que pode ser devido a não adição de material lignocelulósico (mais recalcitrantes e de difícil biodegradação). Entretanto nestes tratamentos havia maior concentração de carboidratos, aumentando a produção de biogás devido a fácil degradação. Ao final do experimento, a porcentagem de STF em relação a porcentagem de ST aumentou, indicando que grande parte da matéria orgânica foi consumida e restando a parte de matéria mineral (STF), que não sofre degradação.

A Tabela 11 apresenta os resultados da concentração de DQOt, NKT, N-NH<sub>4</sub> e a relação C/N no início e ao final do período de incubação dos reatores.

**Tabela 11** - Concentração inicial e final de DQO, NKT, N-NH<sub>4</sub> e relação C/N estimada dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A

Tratamento	DQOt (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	NKT (mg L <sup>-1</sup> )		N-NH <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )		Relação C/N	
	Inicial	Final		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A1	39 784	32 009	19,6	2 411	2 514	1 186	1 085	6,19	2,21
B1	51 356	27 089	47,2	3 850	2 578	1 434	1 472	4,01	2,57
C1	57 106	34 507	39,6	2 941	3 060	1 561	1 551	4,69	2,47
D1	50 443	30 134	40,3	2 720	2 601	1 146	1 640	5,18	3,89
A2	58 177	38 442	33,9	3 321	2 277	908	1 176	5,97	2,58
B2	61 978	37 804	39,0	2 767	2 759	1 245	1 621	6,33	2,57
C2	55 685	35 025	37,2	3 803	1 399	1 324	1 127	4,84	5,16
D2	49 296	28 612	42,0	2 767	1 866	1 027	1 305	6,44	3,77
Controle	34 872	27 258	21,8	3 131	3 084	1 532	2 006	2,74	2,54

**Legenda:** **A1** – IN+RA (1:1); **B1** – IN+RA+GR (1:1); **C1** – IN+RA+RP (1:1); **D1** – IN+RA+RPV (1:1); **A2** – IN+RA (1:2); **B2** – IN+RA+GR (1:2); **C2** – IN+RA+RP (1:2); **D2** – IN+RA+RPV (1:2); **Controle** – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

A concentração de DQOt inicial foi maior nos tratamentos A2, B2, C2 e D2, com maior relação I:S (1:2), isto é, com maior quantidade de substrato adicionado e conseqüentemente, maior concentração de STV na mistura.

Quanto a porcentagem de remoção de DQOt, o B1 atingiu a maior remoção (47,2%) e teve maior produção acumulada de biogás e metano (Tabela 14). Nos demais tratamentos, seguiram o comportamento do B1: quanto maior a remoção de DQOt nos tratamentos, maior foi a quantidade de matéria convertida em biogás e metano.

A concentração final de NKT nos tratamentos ficou estável ou apresentou alguma remoção em relação ao inicial. O nitrogênio é um elemento essencial para a DA e geralmente não é removido.

Com relação ao N-amoniaco, no final do experimento houve um acréscimo ou valores próximos a concentração inicial de N-NH<sub>4</sub> nos tratamentos, apresentando concentrações próximas a 1500 mg L<sup>-1</sup> não indicando toxicidade segundo McCarty (1964). Já o controle teve alta concentração final de N-NH<sub>4</sub> (2000 mg L<sup>-1</sup>) e pH elevado (7,52), o que pode ter levado a inibição da DA.

A conversão do nitrogênio orgânico em N-amoniaco dos substratos é devido a maior parte ter origem orgânica e por terem apresentado baixa relação C/N, que ocasiona a liberação do nitrogênio com possível acúmulo na forma de amônia (CHANDRA *et al.*, 2012; REIS 2012). A baixa relação C/N indica alta concentração de proteínas (JINGURA e KAMUSOKO, 2017).

A relação C/N dos tratamentos no início do experimento ficou entre 4,0 e 6,5 e ao final do experimento reduziu. Tal redução ocorreu devido ao carbono orgânico disponível ter sido consumido e convertido em biogás. Puyuelo *et al.* (2011) recomenda relação C/N entre 20 a 30 para boa atividade metabólica dos microrganismos e estabilidade dos reatores na DA.

A baixa relação C/N nos tratamentos deve-se a elevada concentração de NKT presente na mistura, proveniente do RA e IN. A substituição de 5% em STV de resíduo vegetal, rico em carbono, não foi suficiente para elevar a relação C/N. Além disso, o carbono disponível em resíduos lignocelulósicos é resistente a conversão, pois os microrganismos anaeróbios apresentam resistência em degradar a lignina.

### 1.17.3 Análise Estatística da Produção Específica de Metano dos Tratamentos do Experimento 1 da Etapa A

O gás metano é a parcela mais importante do biogás, devido seu interesse para aproveitamento energético. O ensaio fatorial 2x4 avaliou a produção específica de metano a partir da interação dos diferentes substratos e a relação I:S.

Os pressupostos da análise de variância (ANOVA) foram satisfeitos e o modelo proposto apresentou normalidade (Shapiro-Wilk, p-valor > 0,05) e homogeneidade de variância (Breusch-Pagan, p-valor > 0,05) dos resíduos.

O fator substratos e a interação (substratos e I:S) apresentaram efeito significativo para a produção de metano ao nível de 5% de significância, já o fator relação I:S não apresentou efeito significativo (Tabela 12).

**Tabela 12** - Resultados da análise de variância pelo arranjo fatorial 2x4 comparando os substratos e a relação I:S

Varição	GL	SQ	QM	Fc	p-valor
Substratos	3	29149	9716	28	0,000001
Relação I:S	1	711	711	2	0,170733
Interação	3	17888	5963	17	0,000029
Resíduos	16	5532	646		
Total	23	53281			

GL: graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; QM: quadrado médio; Fc: valor F calculado.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da produção específica acumulada de metano dos tratamentos com desvio padrão (DP).

**Tabela 13** - Resultados da produção específica de metano em relação as condições dos fatores substrato e proporção de I:S dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A

Produção específica de metano $\pm$ DP (NmL gSTV <sup>-1</sup> )						
Substratos	I:S = 1:1	Tratamento		I:S = 1:2	Tratamento	
RA	136,41 $\pm$ 10,22	<b>Bb</b>	A1	199,17 $\pm$ 4,48	<b>Aa</b>	A2
RA+GR	217,33 $\pm$ 15,11	<b>Aa</b>	B1	208,33 $\pm$ 4,46	<b>Ab</b>	B2
RA+RP	155,43 $\pm$ 12,57	<b>Ba</b>	C1	146,96 $\pm$ 40,61	<b>Ba</b>	C2
RA+RPV	144,86 $\pm$ 11,96	<b>Bb</b>	D1	208,45 $\pm$ 14,39	<b>Aa</b>	D2

Letra maiúscula em **negrito** fixando fator I:S; Letra minúscula fixando fator substrato; Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com teste de Tukey.

Fixando o fator I:S (letra maiúscula em **negrito**) na proporção 1:1, a maior produção de metano foi atingida no tratamento B1 (RA+GR), sendo que os demais tratamentos não diferiram estatisticamente. Em relação a proporção de I:S de 1:2, somente o tratamento C2 (RA+RP) diferiu estatisticamente dos demais e teve a menor produção de metano.

Analisando os resultados ao fixar os substratos (letra minúscula), as condições RA e RA+RPV (tratamentos A2 e D2) tiveram maior produção de metano na relação I:S de 1:2. Utilizando o substrato RA+GR (tratamento B1), a maior produção obtida foi com a relação I:S de 1:1. O tratamento com substratos RA+RP não apresentou diferença significativa no fator I:S ( $p$ -valor  $> 0,05$ ).

Na literatura, experimentos de BMP mostram que os substratos com grande concentração de lipídios e carboidratos apresentaram maior potencial de produção de metano e materiais mais recalcitrantes, lignocelulósicos, apresentaram menor produção de metano (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011). Contudo, neste experimento o tratamento B1 com grama, atingiu maior produção metano em relação aos demais tratamentos com fator I:S de 1:1, principalmente A1 com somente RA.

A GR utilizada no experimento apresentou menor porcentagem de lignina (5,3% ST) em relação RP (16,9% ST) (Tabela 8). A maior produção de metano no fator I:S de 1:1 foi atingida pelo tratamento que possuía como co-substrato a GR e não RP ou RPV, podendo ser explicado pela menor quantidade de lignina na mistura. Assim como, quando comparados os substratos no fator I:S de 1:2, o tratamento com RP (maior concentração de lignina) apresentou a menor produção de metano.

Phuttaro *et al.* (2019) identificaram que a biomassa de grama Napier após passar pelo pré-tratamento hidrotermal e ser submetida a digestão, apresentou maior porcentagem de lignina do que hemicelulose. O aumento da porcentagem de lignina, corroborou em uma menor taxa de produção de metano em relação a grama sem tratamento.

#### 1.17.4 Produção de Biogás e Metano nos Tratamentos Realizados no Experimento 1 da Etapa A

A Tabela 14 apresenta o volume e a produção acumulada de biogás e metano dos tratamentos realizados sem descontar as produções do controle, pois utilizado o mesmo inóculo em todo os tratamentos sendo avaliado a influência da adição dos substratos no inóculo.

As porcentagens médias de metano (CH<sub>4</sub>) nos tratamentos variaram de 48 a 52%. Os tratamentos B1 e A2 atingiram maior média de CH<sub>4</sub> ao final do experimento (52%). Os tratamentos A2, B2, C2 e D2 atingiram porcentagens máximas de CH<sub>4</sub> entre 70 a 74%. Em relação aos tratamentos A1, C1 e D1, verificou máxima porcentagem de CH<sub>4</sub> entre 63 a 67%, exceto o tratamento B1 que apresentou valor máximo de CH<sub>4</sub> de 74% durante o experimento.

**Tabela 14** - Volume produzido e produção específica do biogás e metano, qualificação do biogás: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A

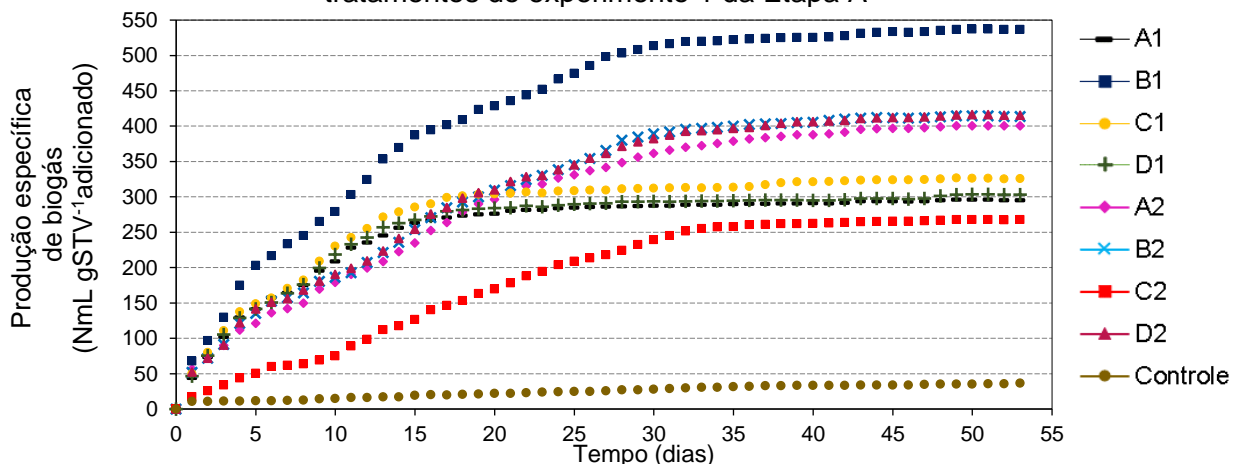
Tratamento	Biogás		Metano		Composição do Biogás			
	Volume de biogás (NmL)	Produção de biogás (NmL gSTV <sup>-1</sup> )	Volume de metano (NmL)	Produção de metano (NmL gSTV <sup>-1</sup> )	% média CH <sub>4</sub>	% máx. CH <sub>4</sub>	% máx. CO <sub>2</sub>	% máx. H <sub>2</sub> S
A1	951,22	295,23	439,51	136,41	48	67	36	0,025
B1	1790,45	536,90	904,83	271,33	52	74	46	0,033
C1	969,67	325,83	462,56	155,43	48	64	38	0,020
D1	922,70	303,20	440,84	144,86	46	63	38	0,021
A2	1716,22	400,61	853,25	199,17	52	74	50	0,045
B2	1564,81	413,58	788,23	208,33	51	70	47	0,036
C2	1064,88	267,85	584,27	146,96	50	72	38	0,019
D2	1600,04	415,51	802,72	208,45	51	70	47	0,040
Controle	68,13	36,63	14,08	7,57	21	22,5	12	0,002

**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

Em relação aos gases carbônico (CO<sub>2</sub>) e sulfídrico (H<sub>2</sub>S), as maiores concentrações destes gases foram alcançadas pelo tratamento A2, no primeiro dia de operação (50% de CO<sub>2</sub> e 0,045% de H<sub>2</sub>S). Os valores máximos de H<sub>2</sub>S dos demais tratamentos também ocorreram no primeiro dia do experimento, resultado da grande disponibilidade de enxofre presente no substrato.

A Figura 19 apresenta os resultados de produção específica acumulada de biogás em relação ao STV adicionado de cada tratamento.

**Figura 19** - Produção específica acumulada de biogás (NmL gSTV<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A

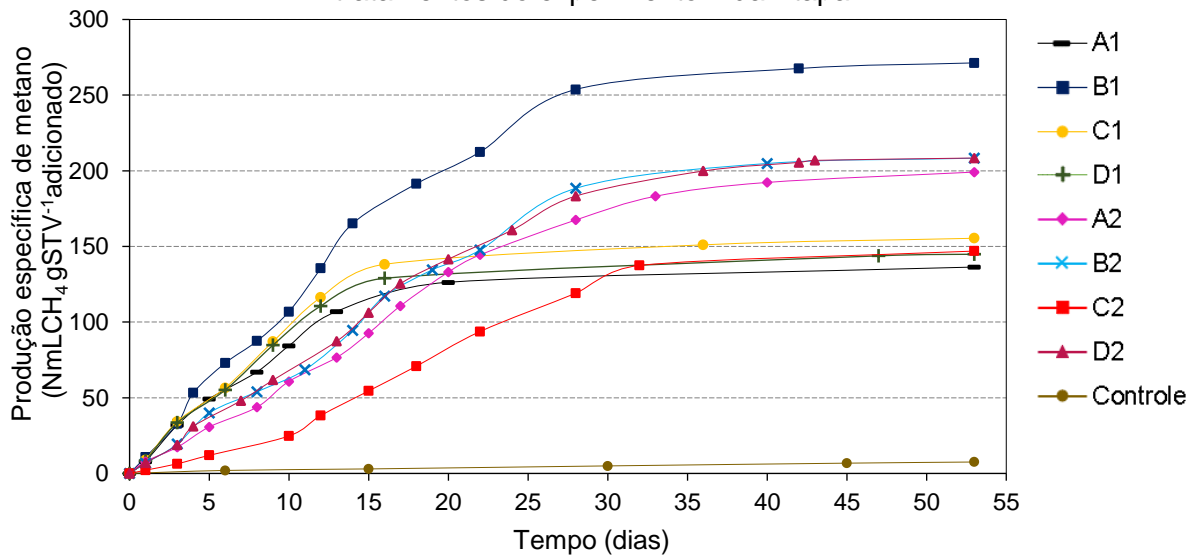


**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

As condições B1, A2, D2, B2 e C2 apresentaram curvas de crescimento exponencial na produção de biogás até o 30º dia. Os demais tratamentos A1, C1 e D1 apresentaram fase estacionária de produção de biogás a partir do 15º dia, como também atingiram menor produção específica de biogás.

A Figura 20 apresenta a produção específica acumulada de metano por massa de STV adicionada (NmL gSTV<sup>-1</sup>) dos tratamentos.

**Figura 20** - Produção específica acumulada de metano (NmL gSTV<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A



**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

A partir da Figura 20 pode-se verificar maior produção específica de metano (271,33 NmL gSTV<sup>-1</sup>) no tratamento B1, assim como a maior produção de biogás (Figura 19). Os tratamentos B2, D2 e A2 atingiram o segundo patamar de produção e os demais tratamento C1, C2, A1 e D1 apresentaram menores produções.

Na Tabela 15 são apresentados os dias de operação que os tratamentos atingiram 80% da produção acumulada específica de metano durante o experimento.

**Tabela 15** - Dia de operação em que a produção específica acumulada de metano atingiu 80% do volume acumulado de metano durante o experimento 1

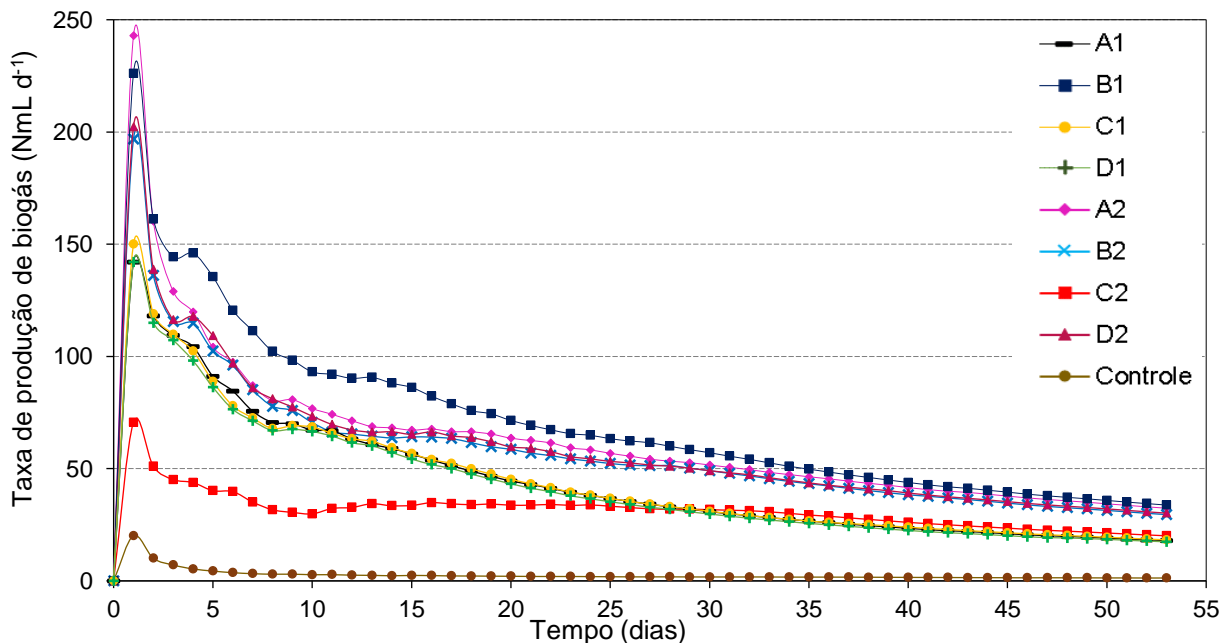
Tratamento	A1	B1	C1	D1	A2	B2	C2	D2
Dia	13	23	13	14	26	25	28	25
80% produção de metano (NmL CH <sub>4</sub> gSTV <sup>-1</sup> adicionado)	109,1	217,0	124,3	115,4	159,3	166,0	157,6	166,7

**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

Os tratamentos A1,C1 e D1 atingiram 80% do CH<sub>4</sub> acumulado no 13° e 14° dia de operação, os demais tratamentos somente após o 23° dia de operação. Após 13,14 ou 23 dias é possível verificar o início da fase estacionária de produção de CH<sub>4</sub> nos tratamentos. Comparando com os resultados de STV da Tabela 10, os tratamentos A1, C1 e D1 que tiveram produção mais rápida de metano (80% do acumulado) tinham concentração inicial de STV entre 24 805 a 26 850 mg L<sup>-1</sup> e os demais tratamentos apresentaram entre 27 790 a 35 702 mg L<sup>-1</sup> de STV. Neste experimento, a alta concentração de STV (matéria orgânica) pode ter influenciado no maior tempo que B1, A2, B2, C2 e D2 necessitaram para atingir 80% de metano.

A taxa de produção de biogás dos tratamentos (Figura 21) é expressa em volume acumulado de biogás por dia de monitoramento (NmL d<sup>-1</sup>).

**Figura 21** - Taxa de produção de biogás por dia (NmL d<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento 1 da Etapa A



**Legenda:** A1 – IN+RA (1:1); B1 – IN+RA+GR (1:1); C1 – IN+RA+RP (1:1); D1 – IN+RA+RPV (1:1); A2 – IN+RA (1:2); B2 – IN+RA+GR (1:2); C2 – IN+RA+RP (1:2); D2 – IN+RA+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos, RPV= GR+RP)

Em todos os tratamentos a maior produção de biogás ocorreu no primeiro dia de operação do experimento. O maior pico de geração foi atingido pela condição A2 (242,8 NmL d<sup>-1</sup>), que também atingiu maior produção acumulada de biogás e metano. Esta alta geração de biogás no primeiro dia deve-se à presença de substâncias facilmente biodegradáveis no substrato e os AGV que já estavam disponíveis na mistura para conversão em biogás.

Após os 10 primeiros dias de operação, a produção de biogás começou a diminuir devido à baixa degradabilidade dos materiais mais complexos que predominam neste período (PARAWIRA *et al.*, 2004). Em todas as condições experimentais observou-se um decréscimo da produção de biogás até o 5º dia, após este período o declínio prosseguiu até ocorrer a desativação do experimento. No início da digestão a produção de biogás foi maior, mas a porcentagem de metano era baixa, uma vez que os substratos precisam ser convertidos nas fases da DA até a geração de metano na fase metanogênica.

#### 1.17.5 Considerações Preliminares Sobre as Melhores Condições Para Aplicação

A partir dos resultados obtidos neste experimento é possível propor a condição de tratamento que seria mais eficiente para operação de um reator em batelada com finalidade de produzir gás metano. Uma vez que, segundo Sawatdeenarunat *et al.* (2015), a maior produção de CH<sub>4</sub> a partir de um determinado substrato corresponde diretamente a períodos mais curtos de retorno, em investimentos, para instalações comerciais de DA.

Analisando os tratamentos realizados com fator I:S de 1:1, seria recomendável a condição B1. A produção de metano referente à 80% do acumulado foi atingida somente no 23º dia de operação, quando comparado com os demais tratamentos A1, C1 e D1, que demoraram 13 ou 14 dias (Tabela 15). Contudo mesmo adotando menor período de operação para o tratamento B1, no caso de 13 dias, pode ser verificado que esta condição apresentou maior volume acumulado de CH<sub>4</sub> que os demais tratamentos (Figura 20). O menor tempo de detenção dos substratos da condição B1 acabará inutilizando a capacidade de conversão dos substratos, isto caso se tenha também como objetivo o tratamento dos substratos.

Ao adotar o fator I:S de 1:2, os tratamentos A2, B2 e D2 seriam indicados, pois atingiram maior volume, 80% da produção acumulada de metano, em menor período de tempo, 26 dias para A2 e 25 dias para B2 e D2 (Tabela 15). Os tratamentos com fator I:S de 1:2 são recomendados para geradores que tenham muito resíduo disponível, já que utilizam maiores quantidades de substratos nestes tratamentos.

A DA destes substratos focou-se na produção de metano, para ser convertido em energia e não como estabilização da matéria orgânica. O efluente ao final do processo, mesmo com maior período de operação (53 dias), apresentou ainda

elevada carga orgânica ( $STV > 10\ 000\ \text{mg L}^{-1}$  e  $DQOt > 27\ 000\ \text{mg L}^{-1}$ ). A compostagem ou uso como biofertilizante agrícola seriam alternativas para o efluente não estabilizado nesta DA.

## 1.18 ETAPA A: EXPERIMENTO 2

### 1.18.1 Caracterização Físico-Química do Inóculo e Substratos Utilizados o Experimento 2 da Etapa A

O inóculo e os substratos utilizados, tais como o RA, GR e RP, foram caracterizados quanto aos parâmetros de pH, alcalinidade, AGV, ST, STV, STF, carbono orgânico, DQOt, NKT, N-NH<sub>4</sub> e proteína (Tabela 16).

**Tabela 16** - Caracterização inicial do inóculo e substratos utilizados no experimento 2 da Etapa A

Parâmetro	Unidade	Inóculo	Substratos		
			RA	GR	RP
pH	-	7,11	5,71	-	-
AT	mg L <sup>-1</sup>	2 098	666	-	-
AGV	mg L <sup>-1</sup>	153	1 010	-	-
ST	mg L <sup>-1</sup>	29 850	84 700	859*	865*
STV	mg L <sup>-1</sup>	18 988	79 400	781*	820*
STF	mg L <sup>-1</sup>	5 300	5 300	78*	44,4*
STV/ST	-	0,64	0,94	0,91	0,97
DQOt	mg L <sup>-1</sup>	40 995	156 759	-	-
NKT	mg L <sup>-1</sup>	2 485	4 783	11,62*	9,54*
N-NH <sub>4</sub>	mg L <sup>-1</sup>	178	22	-	-
Carbono orgânico	mg L <sup>-1</sup>	10 549	44 111	434*	456*
Relação C/N	-	4,25	9,22	37,4	47,7
Proteína	% ST	-	35,3	8,45	6,89

\*Expresso em mg g<sup>-1</sup>; – Não aplicável

**Legenda substratos:** RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos

O inóculo apresentou pH básico, concentração baixa de AGV (153 mg L<sup>-1</sup>) e N-amoniaco de 178 mg L<sup>-1</sup>, valores estes na faixa ideal indicada por Holliger *et al.* (2016) para uma DA de qualidade. Já a alcalinidade ficou abaixo de 3000 mg L<sup>-1</sup>, segundo o autor, assim os tratamentos foram tamponados com finalidade de elevar o pH e a alcalinidade.

O RA apresentou pH próximo a 6,0, alta concentração de ST e STV (84 700, 79 400 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) que levou também a DQOt (acima de 155 000 mg

L<sup>-1</sup>). A concentração de 1010mg L<sup>-1</sup> de AGV presente no RA elevou a concentração inicial da mistura dos tratamentos. Os resíduos vegetais GR e RP apresentaram elevado teor de STV, 80% em relação aos ST e alta relação STV/ST, assim como o RA. Na Tabela 17 tem-se a caracterização do RA quanto à alguns nutrientes necessários na DA.

**Tabela 17** - Caracterização de compostos do RA usado no experimento 2 da Etapa A

<b>Amostra</b>	<b>Sódio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potássio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cálcio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Magnésio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fósforo (mg L<sup>-1</sup>) - % DQO</b>	<b>Enxofre (mg L<sup>-1</sup>) - % DQO</b>
RA	1.063	500	100	100	500 – 0,32	300 – 0,20

Se os cátions de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) estiverem em elevadas concentrações em biodigestores anaeróbios podem causar efeitos inibitórios, mas em concentrações ideais são estimulantes para o processo. Estes cátions não causaram inibição no processo, pois o RA foi diluído com o IN nos tratamentos, desta forma a concentração final ficou abaixo dos valores de referência mencionados por McCarty (1964) na Tabela 2, item 3.5.10.

O nitrogênio (N) e fósforo (P) são macronutrientes importantes para as bactérias anaeróbias nos tratamentos biológicos, principalmente as formadoras de metano. Assim como o enxofre (S) considerado um micronutriente essencial para a formação de metano. Conforme Gerardi (2003), a porcentagem mínima em relação a DQO de N deve ser entre 3 a 4%, o P entre 0,5 a 1% e S de 0,20%. A partir dos resultados da caracterização do RA da Tabela 16 e Tabela 17, pode-se verificar que estes nutrientes ficaram abaixo do mínimo recomendado.

Em relação à caracterização dos parâmetros de lignina, celulose e hemicelulose dos resíduos vegetais, estes apresentaram mesma composição da Tabela 8 do item 5.1.1, uma vez que foram usados os mesmos resíduos coletados para o experimento 1.

#### 1.18.2 Caracterização Físico-Química dos Tratamentos Realizados no Experimento 2 da Etapa A

A Tabela 18 apresenta a caracterização dos tratamentos quanto aos parâmetros de pH, AT, AGV e relação AGV/AT. O pH inicial dos tratamentos foi elevado até 8,0, devido a adição do alcalinizante. Ao final do experimento, o pH dos

tratamentos E1, F1 e controle ficaram com valores próximos a neutralidade (pH 7,0). As condições E2 e F2 ficaram com pH ácido ao final do experimento, 5,22 e 5,24, respectivamente, e após a incubação quando abertos apresentaram odor característico de acidificação.

**Tabela 18** – Caracterização inicial e final dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A em relação aos parâmetros pH, AT, AGV e AGV/AT

Tratamento	pH		AT (mg L <sup>-1</sup> )		AGV (mg L <sup>-1</sup> )		Relação AGV/AT	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E1	8,05	7,27	1 567	4 113	385	767	0,25	0,19
F1	7,98	7,36	1 578	4 406	405	374	0,26	0,08
E2	7,98	5,22	1 506	2 338	579	6 167	0,38	2,64
F2	8,00	5,24	1 609	2 167	576	7 770	0,36	3,59
Controle	8,20	7,18	2 098	3 149	153	828	0,07	0,26

**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

Os tratamentos E2 e F2 apresentaram concentrações de AT abaixo de 2400 mg L<sup>-1</sup>, podendo ser associado também as altas concentrações de AGV no final do experimento (acima de 6000 mg L<sup>-1</sup>). O pH final de E2 e F2 ácido e alta concentração final de AGV são indicativos que os reatores não tiveram capacidade de neutralizar os ácidos e tamponar o pH, limitando a DA e inibindo a produção de biogás (CHERNICHARO, 2016; BOUALLAGUI *et al.*, 2009). A quantidade de substratos adicionados nos tratamentos E2 e F2, com fator I:S de 1:2, pode ter sido excessiva, o que levou à desestabilização da DA.

Os tratamentos E1, F1 e controle apresentaram AT final de 4113 mg L<sup>-1</sup>, 4406 mg L<sup>-1</sup> e 3149 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente e baixa concentração de AGV, menor que 828 mg L<sup>-1</sup>. As bactérias formadoras de metano consumiram o AGV, produziram alcalinidade e não permitiram que o pH abaixasse (GERARDI, 2003).

A relação AGV/AT inicial dos tratamentos ficou entre 0,25 e 0,40 favorecendo o estado de equilíbrio dinâmico no reator, com exceção do controle (0,07). Ao final da incubação, os tratamentos E2 e F2 ficaram com relação entre 2,64 e 3,59 sendo mais um indicativo de instabilidade do processo de digestão, pois relação acima de 0,8 ocasiona a redução do pH e inibição da produção de metano (ZHAO; VIRARAGHAVAN, 2004).

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de sólidos totais (ST), fixos (STF)

e voláteis (STV), a porcentagem de remoção ao final do experimento e a relação STV/ST no início da experimento.

**Tabela 19** - Quantidade inicial e final de ST, STV, STF e STV/ST dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A

Tratamento	ST (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	STV (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	STV/ST		STF (% ST)	
	Inicial	Final		Inicial	Final		Inicial	Final	Inicial	Final
E1	49 613	25 875	47,8	37 075	15 975	56,9	0,75	0,62	25,3	38,3
F1	47 403	26 537	44,0	35 325	16 300	53,9	0,75	0,61	25,5	38,6
E2	52 310	36 775	29,7	41 800	27 175	35,0	0,80	0,74	20,1	26,1
F2	53 780	36 537	32,1	43 288	27 037	37,5	0,80	0,74	19,5	26,0
Controle	29 850	27 010	9,5	18 998	16 430	13,5	0,64	0,61	36,4	39,2

**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

As condições E1 e F1 tiveram maiores remoções de STV e também maiores produções de biogás e metano (Tabela 23). A alta concentração inicial de STV nos tratamentos E2 e F2 com relação I:S de 1:2 pode ter sido um fator relevante para a instabilidade dos reatores, pois apresentaram baixas remoções de STV e produção de metano. A sobrecarga de matéria orgânica e alta concentração inicial de STV podem levar ao acúmulo de AGV e inibição da produção de gás (RAPOSO *et al.* 2011).

Todos os tratamentos tiveram alta relação STV/ST, acima de 0,75 indicando alta biodegradabilidade. Ao final do experimento a relação STV/ST decresceu devido a conversão de matéria orgânica em biogás.

Em relação a remoção de DQOt (Tabela 20), é possível verificar que as maiores remoções ocorreram nos tratamentos E1 e F1 e maiores produções de biogás e metano (Tabela 23). Os demais tratamentos apresentaram baixa remoção de DQOt.

**Tabela 20** - Concentração inicial e final de DQOt, NKT, N-NH<sub>4</sub> e relação C/N dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A

Tratamento	DQOt (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção	NKT (mg L <sup>-1</sup> )		N-NH <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )		Relação C/N	
	Inicial	Final		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E1	70 276	38 064	45,8	2499	1874	160	929	8,24	4,74
F1	68 797	40 976	40,4	1463	1408	175	1.028	11,13	6,43
E2	81 682	69 500	14,9	2530	1423	161	1.038	9,18	10,61
F2	82 298	51 968	36,9	3020	2443	388	1.058	7,96	6,15
Controle	40 995	36 227	11,6	2485	1700	179	554	4,25	5,37

**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

Em todos os tratamentos a concentração de NKT diminuiu e a concentração de N-NH<sub>4</sub> se elevou significativamente ao final do experimento. O aumento da concentração final de N-NH<sub>4</sub> nos reatores pode ter ocorrido devido ao processo de amonificação, que ocorre quando as bactérias convertem proteínas em N-NH<sub>4</sub> devido a maior parte do substrato RA adicionado ter tido origem orgânica e elevada quantidade de proteína (REIS, 2012; MALINOWSKY, 2016). Entretanto, a concentração final não provocou efeitos contrários na DA, ficando abaixo da concentração inibitória de 1500mg L<sup>-1</sup> (McCARTY, 1964; GERARDI, 2003).

A relação C/N inicial e final dos tratamentos ficou entre 4 e 11, valor abaixo de 25 como sugerido por Gerardi (2003) para produção ótima de biogás. Ao final do experimento, os tratamentos E1 e F1 tiveram decréscimo na relação C/N, indicando a conversão de carbono na DA. A baixa relação C/N nos tratamentos E1 e F1 não causou inibição no processo, visto que ao final da digestão, não apresentaram AGV em excesso, pH neutro e alta alcalinidade.

### 1.18.3 Análise Estatística dos Tratamentos do Experimento 2 da Etapa A

Pelo arranjo fatorial 2<sup>2</sup> foi avaliado a produção específica de metano, gás de interesse, a partir da interação das condições de armazenamento do substrato, congelado e refrigerado e a relação I:S (1:1 e 1:2). Os pressupostos da análise de variância (ANOVA) foram satisfeitos. O modelo proposto apresentou normalidade (Shapiro-Wilk, p-valor > 0,05) e homogeneidade de variância (Breusch-Pagan, p-valor > 0,05) dos resíduos.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados da análise de variância para a produção acumulada de metano. Os fatores condição do substrato, I:S e a interação entre eles foi significativa ao nível de 5%.

**Tabela 21** - Resultados da análise de variância pelo arranjo fatorial 2x2 comparando a condição do substrato e a relação I:S

Varição	GL	SQ	QM	Fc	p-valor
Condição do Substrato	1	214	214	29	0.0006
Relação I:S	1	51571	51571	7063	4.4e-14
Interação	1	282	282	39	0.0002
Resíduos	8	58	7		
Total	11				

GL: graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; QM: quadrado médio; Fc: valor F calculado.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados da produção específica de metano. Fixado o fator I:S no nível 1:1, a maior produção foi obtida na condição do substrato refrigerado (147,26 NmL gSTV<sup>-1</sup>). Ao fixar o nível 1:2 não houve diferença significativa em relação as condições do substrato RA: congelado e refrigerado. Ao fixar o fator condição do substrato, refrigerado ou congelado, em ambas condições apresentaram maior produção de metano na relação I:S de 1:1. Sendo observado que ocorreu inibição no fator de I:S de 1:2.

**Tabela 22** - Resultados da produção específica de metano em relação as condições dos fatores substrato e proporção de I:S

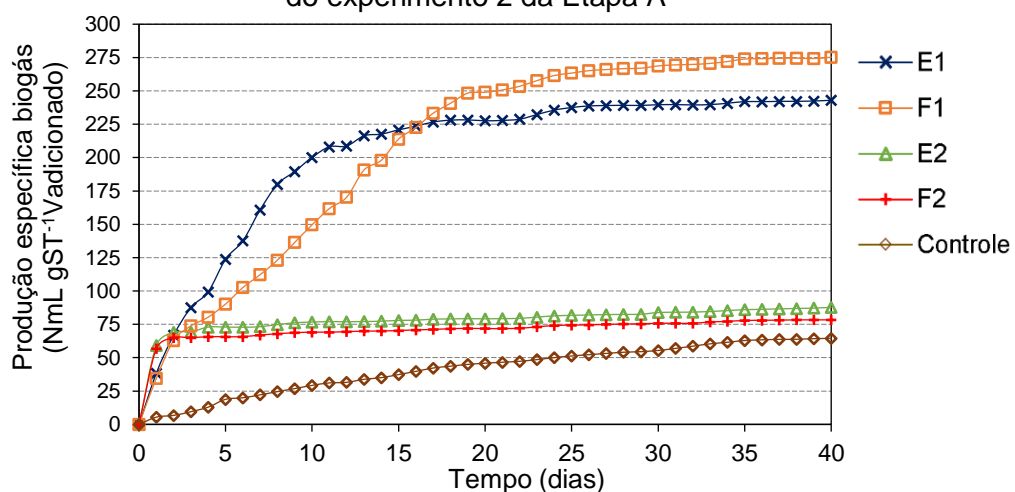
Condição do substrato	Produção específica de metano ± DP (NmL gSTV <sup>-1</sup> )					
	I:S = 1:1		I:S = 1:2			
		Treatamento		Treatamento		
Refrigerado	147,26 ± 4,89	<b>Aa</b>	F1	7,70 ± 0,87	<b>Ab</b>	F2
Congelado	130,27 ± 1,89	<b>Ba</b>	E1	8,80 ± 0,96	<b>Ab</b>	E2

Letra maiúscula em **negrito** fixando fator I:S; Letra minúscula fixando fator substrato; Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com teste de Tukey.

#### 1.18.4 Produção de Biogás e Metano nos Tratamentos Realizados no Experimento 2 da Etapa A

A Figura 22 mostra a produção específica acumulada de biogás em relação a quantidade de STV adicionado (NmL gSTV<sup>-1</sup>) de cada tratamento.

**Figura 22** - Produção específica acumulada de biogás (NmL gSTV<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A



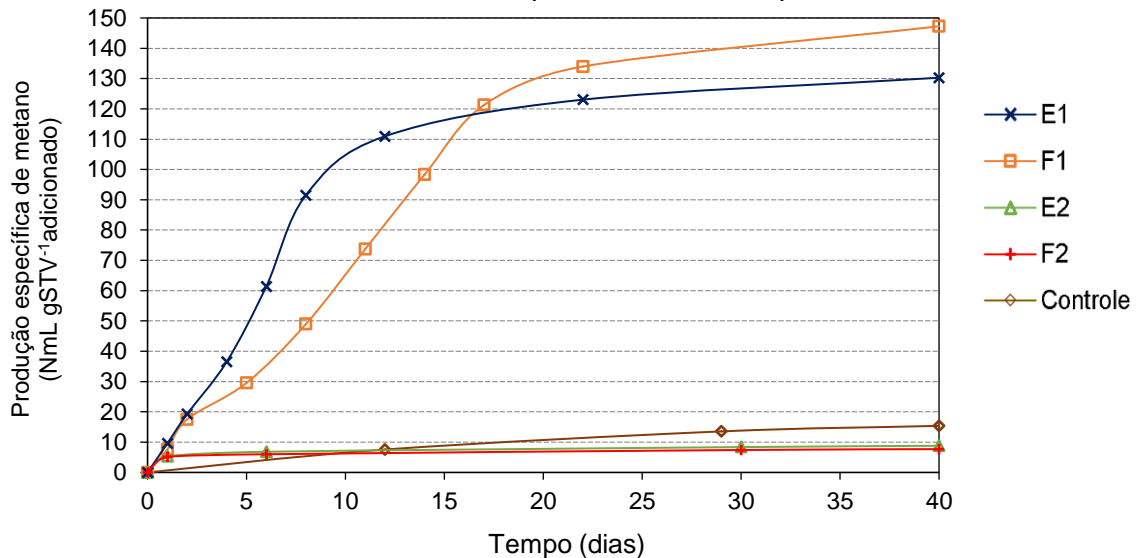
**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

A condição F1 atingiu a maior produção específica de biogás (275,25 NmL gSTV<sup>-1</sup>), seguida do tratamento E1 com 242,98 NmL gSTV<sup>-1</sup>. Até o 15º dia de

operação, o tratamento E1 apresentava maior produção acumulada de biogás, a partir deste dia observou-se que o tratamento F1 superou E1 em volume acumulado. O volume acumulado de biogás do controle ficou com volume próximo aos dos tratamentos E2 e F2. Os substratos adicionados nas condições E2 e F2, não interferiram positivamente na DA e podem ter sofrido inibição, uma vez que apresentaram volume acumulado de biogás próximo do controle.

A Figura 23 apresenta a produção específica acumulada de metano para os tratamentos.

**Figura 23** - Produção específica acumulada de metano ( $\text{NmL gSTV}^{-1}$ ) dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A



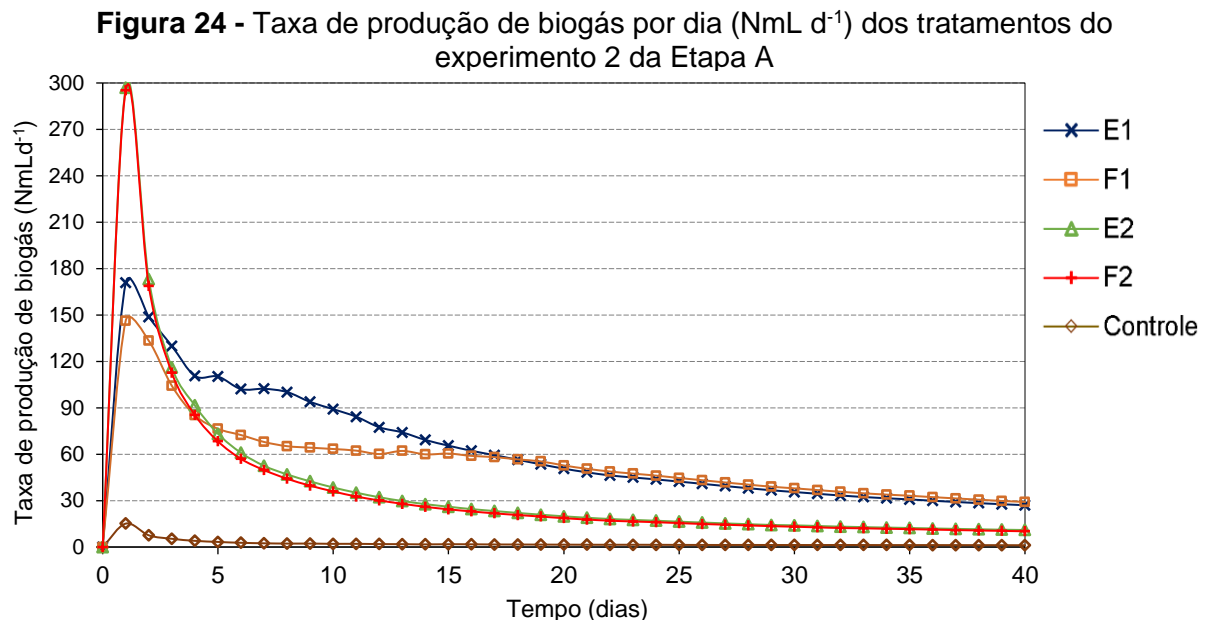
**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

A maior produção específica de metano foi atingida pelo tratamento F1 ( $147,26 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ), seguida do tratamento E1 ( $130,27 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ). Os tratamentos E2 e F2 tiveram produção de metano menor que o controle.

O tratamento E1 atingiu 80% ( $147,26 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ) da produção de  $\text{CH}_4$  acumulado no 10º dia de operação, indicando que ocorreu degradação mais rápida que o tratamento F1. Apenas no 15º dia de operação o tratamento F1 atingiu 80% ( $130,27 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ) da produção de  $\text{CH}_4$ . Após o 10º e 15º dia de operação, os tratamentos E1 e F1 que apresentavam crescimento exponencial na produção de  $\text{CH}_4$ , entraram em fase estacionária. No entanto, os tratamentos apresentaram baixa produção de gás e foram conduzidos por 40 dias, indicando que outras matérias orgânicas disponíveis na mistura apresentavam degradação mais lenta. Não foi

possível identificar as fases de crescimento exponencial dos demais tratamentos E2 e F2, pois acidificaram.

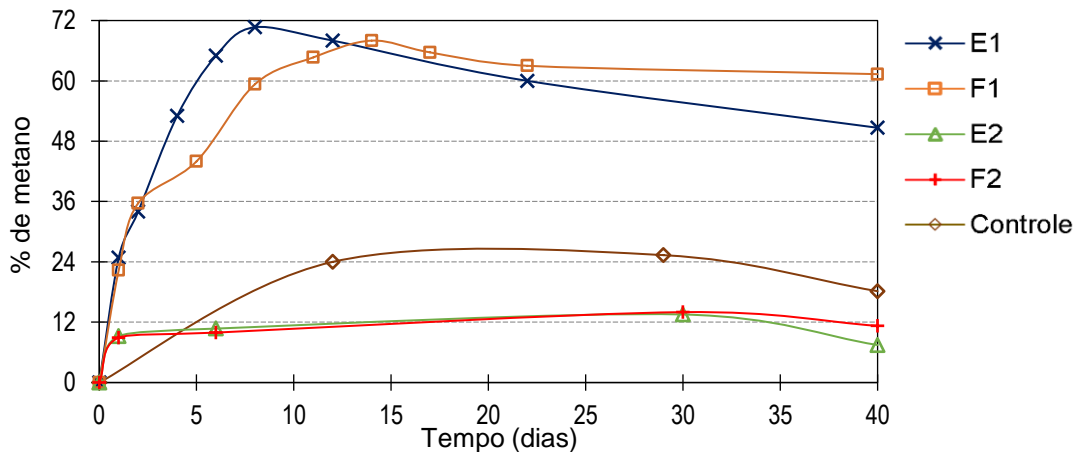
A Figura 24 apresenta a taxa de produção de biogás dos tratamentos expresso em volume acumulado de biogás por dia de monitoramento ( $\text{NmL d}^{-1}$ ).



**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

Em todos os tratamentos a maior produção de biogás ocorreu no primeiro dia de experimento. No início da DA, ocorre primeiro a biodegradação de substâncias mais simples presentes no substrato e a concentração de AGV na mistura inicial. Após os 10 primeiros dias de operação, predominam compostos mais complexos, que devido à baixa degradabilidade também diminuem a produção de biogás (PARAWIRA *et al.*, 2004). O maior pico de geração de biogás foi atingido pelas condições E2 e F2, aproximadamente  $300 \text{ NmL d}^{-1}$ . Apesar da elevada produção de biogás nos primeiros dias, estes tratamentos tiveram baixa produção acumulada de biogás e metano ao final do experimento.

Na Figura 25 tem-se a concentração de metano presente no biogás dos tratamentos ao longo do período de incubação dos reatores.

**Figura 25** - Concentração de metano nos tratamentos do experimento 2 da Etapa A

**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

As condições E1 e F1 atingiram 60% de metano a partir do 6º dia de operação e permaneceram com porcentagem de metano acima de 50% até o fim do experimento. O E1 apresentou 71% de CH<sub>4</sub> máximo e o F1 atingiu valor máximo de 68%.

Os valores de metano obtidos nos tratamentos E2 e F2, ficaram abaixo de 15%, assim como o controle atingiu a porcentagem máxima de 24%, não sendo indicadas para produção de biogás. O biogás produzido não atingiu teor mínimo de 45% de metano para garantir sua inflamabilidade (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Pode-se verificar na Tabela 23 a composição do biogás, o volume acumulado e a produção específica de biogás e metano.

**Tabela 23** - Volume produzido e produção específica do biogás e metano, qualificação do biogás em: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S dos tratamentos do experimento 2 da Etapa A

Tratamento	Biogás		Metano		Composição do Biogás			
	Volume de biogás (NmL)	Produção de biogás (NmL g <sup>-1</sup> STV)	Volume de metano (NmL)	Produção de metano (NmL g <sup>-1</sup> STV)	% média CH <sub>4</sub>	% máx CH <sub>4</sub>	% máx CO <sub>2</sub>	% máx H <sub>2</sub> S
E1	1081,73	242,98	579,97	130,27	53	71	37	0,026
F1	1165,98	275,25	623,81	147,26	53	68	35	0,024
E2	440,19	87,76	44,15	8,80	11	17	45	0,045
F2	407,33	78,39	40,00	7,70	11	15	45	0,047
Controle	147,06	64,50	35,09	15,39	23	29	16	0,006

**Legenda:** E1 – IN+RACong+RPV (1:1); F1 – IN+RARefrig+RPV (1:1); E2 – IN+RACong+RPV (1:2); F2 – IN+RARefrig+RPV (1:2); Controle – IN. (IN= inóculo, RA= alimentos, RPV= GR+RP)

Holliger *et al.* (2016) considera ideal que a produção de metano do inóculo quando o for inferior a 20% da produção de obtida nos tratamentos. A produção de

metano no controle foi superior a 20% da produção acumulada nos tratamentos E2 e F2, não sendo adequadas estas condições. Os demais tratamentos, E1 e F1, apresentaram-se adequados em relação a produção do controle.

Esperava-se maior produção de biogás nos tratamentos E2 e F2, pois continham maior quantidade de matéria orgânica disponível de ser consumida. Contudo, o sistema não foi capaz de converter a grande quantidade de substratos em composto mais simples. Provavelmente, a etapa de hidrólise da DA ocorreu muito rápido, aumentou a concentração de ácidos e a alcalinidade não foi suficiente para tamponar o pH. Tendo influenciado diretamente as próximas etapas que não ocorreram completamente, como a metanogênese.

#### 1.18.5 Considerações Preliminares Sobre as Melhores Condições

Seria recomendável adotar a condição do tratamento E1 em um sistema de reator operado em modo batelada com objetivo principal de produzir gás metano. Este tratamento apresentou 80% da produção acumulada de metano no 10º dia de operação ( $104,21 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ), ou seja, em menor período de tempo este sistema atingiria os 80% de conversão dos substratos em metano. O tratamento F1 demorou 5 dias a mais, em relação ao E1, para atingir 80% da produção acumulada de metano ( $117,81 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ ).

No processo de congelamento lento formam-se cristais maiores, que ocasionam a ruptura das membranas celulares devido aos cristais formados no espaço intercelular (MARIA COLLA; PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2003). A condição E1 atingiu 80% do volume acumulado de metano em menor período de tempo (10 dias) e o biogás apresentou concentração máxima de 71% de  $\text{CH}_4$ . O processo de armazenamento em congelador do RA no tratamento E1 pode ter levado a ruptura das membranas celulares e posteriormente facilitado a digestão destes substratos.

O RA refrigerado não passou pelo processo de ruptura das membranas, ocasionado pelo congelamento, o que pode ter levado a degradação mais lenta do substrato na condição F1. Este tratamento F1 demorou 15 dias para atingir 80% da produção acumulada de metano e apresentou valor máximo de 68% de  $\text{CH}_4$ .

Em relação aos microrganismos presentes no RA, a forma de armazenamento não influenciou no crescimento. É conhecido que a temperatura limite para o crescimento de microrganismos em alimentos é de  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $-8 \text{ }^\circ\text{C}$  (MARIA COLLA;

PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2003), como a temperatura do RA congelado foi de  $-4^{\circ}\text{C}$ , não implicou na redução dos microrganismos presentes.

### 1.19 ETAPA B: REATOR PILOTO

Com base nos dados obtidos do experimento 2 da etapa A, a produção acumulada específica de metano do tratamento RA refrigerado+RPV (1:1) foi aproximadamente 10% superior que o RA congelado+RPV (1:1). Entretanto observou-se que o tratamento com RA congelado teve biodegradação mais rápida, atingindo 80% da produção acumulada de  $\text{CH}_4$  em 10 dias e tendo também maior porcentagem de  $\text{CH}_4$  (71%). Desta forma, a forma de armazenamento não interferiu significativamente no processo de DA e pode ser adotado na escala piloto o RA armazenado congelado, garantindo a variabilidade e homogeneidade dos resíduos. A relação I:S de 1:1 foi adotado para a partida do reator, uma vez que os tratamentos com relação I:S de 1:2 sofreram inibição no experimento 2 da etapa A.

#### 1.19.1 Caracterização do Inóculo e Substratos Utilizados no Reator Piloto

A Tabela 24 é referente à da caracterização inicial do inóculo, substratos e do lodo de reinoculação utilizados.

**Tabela 24** - Caracterização do inóculo, substratos e lodo de reinoculação utilizados no experimento com reator piloto Etapa B

Parâmetro	Unidade	Inóculo	Substrato			Lodo de reinoculação
			RA	GR	RP	
pH	-	7,85	5,25	-	-	7,27
AT	mg L <sup>-1</sup>	6 150	343	-	-	4 152
AGV	mg L <sup>-1</sup>	300	1 236	-	-	169
ST	mg L <sup>-1</sup>	24 010	108 125	923*	905*	26 900
STV	mg L <sup>-1</sup>	12 910	102 800	833*	844*	16 300
STF	mg L <sup>-1</sup>	11 100	5 325	90*	61*	10 600
STV/ST	-	0,54	0,95	0,90	0,93	0,61
DQOt	mg L <sup>-1</sup>	21 411	130 138	-	-	-
NKT	mg L <sup>-1</sup>	1 230	3.617	14,9*	11,06*	-
N-NH <sub>4</sub>	mg L <sup>-1</sup>	1 112	99	-	-	-
Carbono orgânico	mg L <sup>-1</sup>	7 172	57 111	463*	469*	-
Relação C/N	-	5,8	15,8	31	42	-
Carboidrato	% ST	-	59,0	-	-	-
Lipídios	% ST	-	15,1	-	-	-
Proteína	% ST	-	20,9	10,1	7,6	-
Lignina	% ST	-	-	5,9	15,7	-
Celulose	% ST	-	-	35,0	34,7	-
Hemicelulose	% ST	-	-	32,7	17,9	-

\*Expresso em mg g<sup>-1</sup>; - Não aplicável

**Legenda substratos:** IN= inóculo, RA= alimentos GR= grama, RP= árvores: folhas e galhos

Segundo Holliger *et al.* (2006), o inóculo utilizado para a partida do reator apresentou características ideais com pH básico (7,85), alta alcalinidade (6150 mg L<sup>-1</sup>) e baixo AGV (300 mg L<sup>-1</sup>). O lodo utilizado para reinoculação na fase II apresentou alta alcalinidade (4152 mg L<sup>-1</sup>) e pH próximo da neutralidade em 7,27. O pH do RA ácido (5,25) e alta relação STV/ST (0,95) indicam alta biodegradabilidade e baixa concentração de STF. Os resíduos vegetais também apresentaram alta relação de STV/ST (maior que 0,90).

O substrato RA apresentou DQOt acima de 130 000 mg L<sup>-1</sup>, devido as características orgânicas presentes neste tipo de resíduo. A caracterização do RA em relação aos nutrientes essenciais para DA está na Tabela 25.

**Tabela 25** - Caracterização de alguns cátions do substrato de resíduos alimentares (RA) usado no reator piloto da Etapa B

Amostra	Na (mg L <sup>-1</sup> )	K (mg L <sup>-1</sup> )	Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Mg (mg L <sup>-1</sup> )	Fósforo (mg L <sup>-1</sup> ) - % DQO	Enxofre (mg L <sup>-1</sup> ) - % DQO
RA	961,8	700	100	0	600 - 0,46	600 - 0,20

Os cátions de Na, K, Ca e Mg são essenciais para a DA em concentrações ideais são estimulantes para o processo, porém em elevadas concentrações podem causar efeitos inibitórios. Com base nos valores recomendados por McCarty (1964), Tabela 2 - item 3.5.10.1, o Na e K provavelmente não causaram inibição no processo, pois a alimentação ocorria com o RA diluído em água desclorada. O cálcio indicado no RA apresentou concentração abaixo do valor estimulante e o Mg apresentou-se em concentração nula, prejudicando o fornecimento destes nutrientes para as bactérias ao longo da DA.

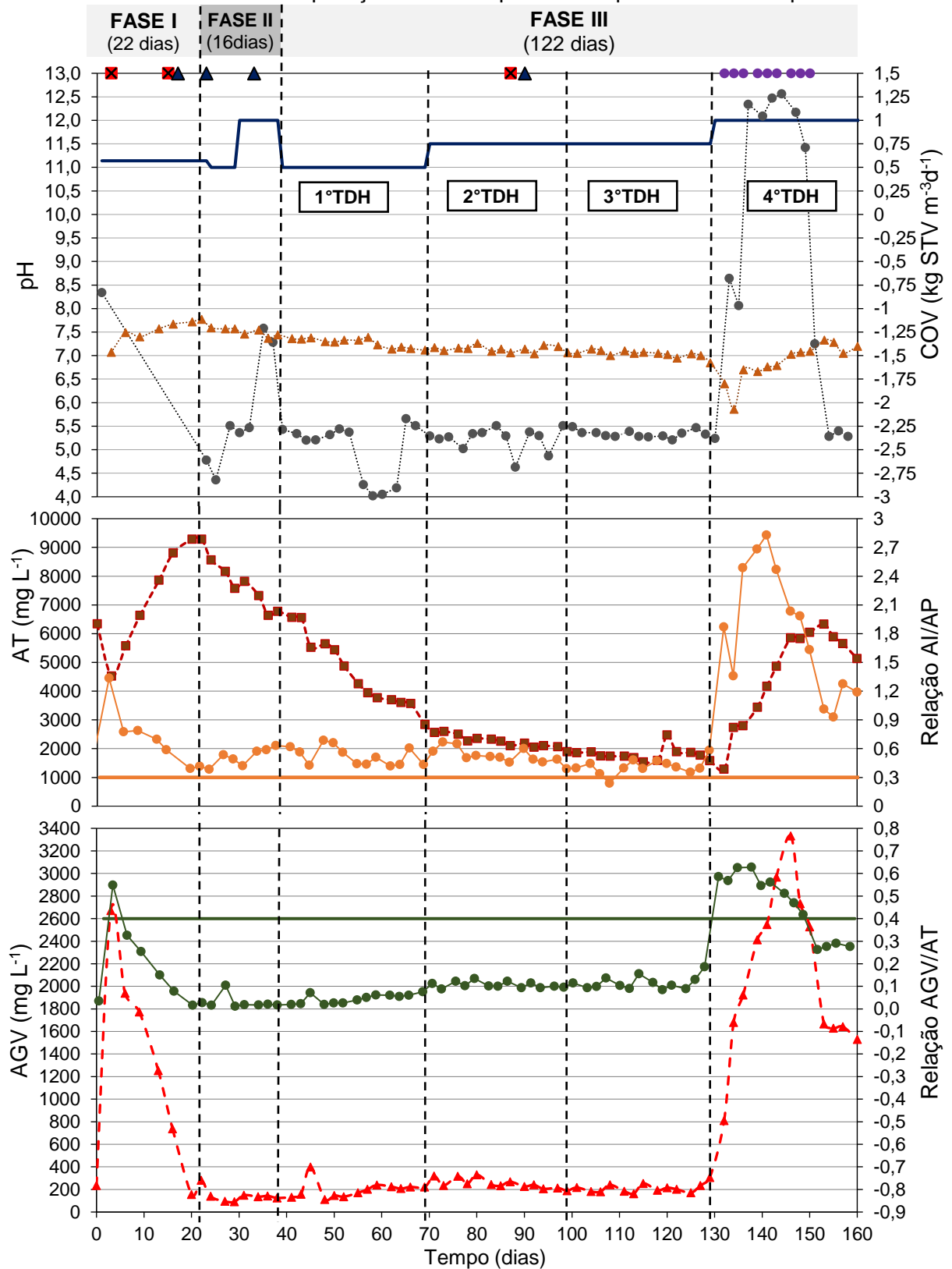
A porcentagem mínima, em relação a DQO, necessária de nitrogênio deve ser de 3 a 4%, do fósforo de 0,5 a 1% e do enxofre de 0,20% (GERARDI, 2003). O substrato RA apresentou quantidades inferiores ao mínimo necessário de fósforo, todavia os demais nutrientes (N e S) estavam acima desta faixa.

## 1.19.2 Resultados dos Parâmetros de Monitoramento do Reator Piloto

### 1.19.2.1 pH, alcalinidade e AGV

Os resultados de monitoramento do pH de entrada (afluente); pH da saída (efluente); a alcalinidade total (AT) do efluente; AGV do efluente; COV de alimentação, relação AGV/AT e AI/AP; e faixa ideal de AGV/AT e AI/AP estão apresentados na Figura 26. É possível identificar também os dias que ocorreram paradas do agitador, podendo ter provocado o superaquecimento da mistura; dias que foram identificados vazamentos de biogás e quando foi adicionado tampão.

**Figura 26** – Evolução do pH, AT, AGV, COV, relação AI/AP e AGV/AT, faixa ideal AI/AP e AGV/AT durante a operação do reator piloto do experimento da Etapa B



**Legenda:**

- |                 |                     |                      |  |
|-----------------|---------------------|----------------------|--|
| — COV           | —■— AT              | -▲- AGV Efluente     | ● Adição de Tampão                                 |
| ●●● pH afluente | — Faixa ideal AI/AP | — Faixa ideal AGV/AT | ✘ Parada do agitador: possibilidade de aquecimento |
| ▲▲▲ pH efluente | ● Relação AI/AP     | ● Relação AGV/AT     | ▲ Identificação de vazamentos de biogás            |

No primeiro dia de partida do reator, o pH inicial da afluente ficou em 8,3 devido ao tamponamento do sistema em batelada. A AT inicial ( $6333 \text{ mg L}^{-1}$ ) ficou maior que os valores limítrofes estabelecidos por Gerardi (2003) acima de  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, não é possível afirmar que a alta concentração de AT causou alguma inibição no sistema.

Nas fases II e III (até o 3° TDH), o pH afluente variou de 4,00 a 5,50. Valores mais ácidos ( $\text{pH} < 4,5$ ) foram encontrados quando o RA congelado permaneceu refrigerado à  $4^\circ\text{C}$  dois dias após ser descongelado. No 35° e 37° dia de operação, o pH afluente estava acima de 7,50, devido o lodo utilizado para reinoculação do sistema.

Após o 3° dia partida do reator, o pH do efluente caiu para 7,0 e a AT estava em  $4500 \text{ mg L}^{-1}$ . Neste mesmo período, a concentração de AGV aumentou mais de 1000% ficando em  $2671 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que neste início de operação ocorriam as fases de hidrólise e acidogênese identificado pela elevada produção de AGV nestas fases. Segundo Gerardi (2003), isso geralmente ocorre durante o *start-up* de reatores.

Durante a fase I, a AT atingiu concentração de  $9282 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas fases II e III, de alimentação semi-contínua, o reator teve perda progressiva de alcalinidade chegando a  $1282 \text{ mg L}^{-1}$  no 120° dia de operação e como consequência queda do pH. Enquanto o sistema tinha bastante alcalinidade disponível, conseguiu manter o pH em torno de 7,0.

A AT proveniente do afluente era muito baixa e insuficiente para repor a alcalinidade consumida durante o processo de DA do reator. O substrato RA tinha AT de  $343 \text{ mg L}^{-1}$  e as alimentações com COV de 0,50 a 1,00 apresentaram AT entre 100 a  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . O afluente composto por RA apresentou baixa AT, porém com valores próximos aos reportados na literatura; entre eles: Zhang *et al.* (2007), Zhang *et al.* (2011) e Malinowsky (2016).

Em geral o RA tem característica ácida que leva ao consumo de alcalinidade no sistema do reator e pode impactar negativamente no processo de DA (ZHANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018). A partir da Figura 26, a AT foi sendo consumida ao longo da operação e só subiu para  $6329 \text{ mg L}^{-1}$  no 153° dia após a adição de tampão. Observou-se novamente que a AT voltou a ser consumida no sistema, indicando decréscimo da AT no sistema.

A concentração de AT durante a operação manteve-se acima  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ , como recomendado por Gerardi (2003), mas a relação AI/AP ficou acima de 0,30,

sendo um indicativo que distúrbios iriam ocorrer na DA (RIPPLEY, 1986 apud CHERNICHARO, 2016). A AP, devido ao bicarbonato, não foi suficiente para tamponar os ácidos voláteis (AI) produzidos no processo. Na fase III (4° TDH), a relação AI/AP ficou superior a 0,60 e a DA apresentou distúrbios.

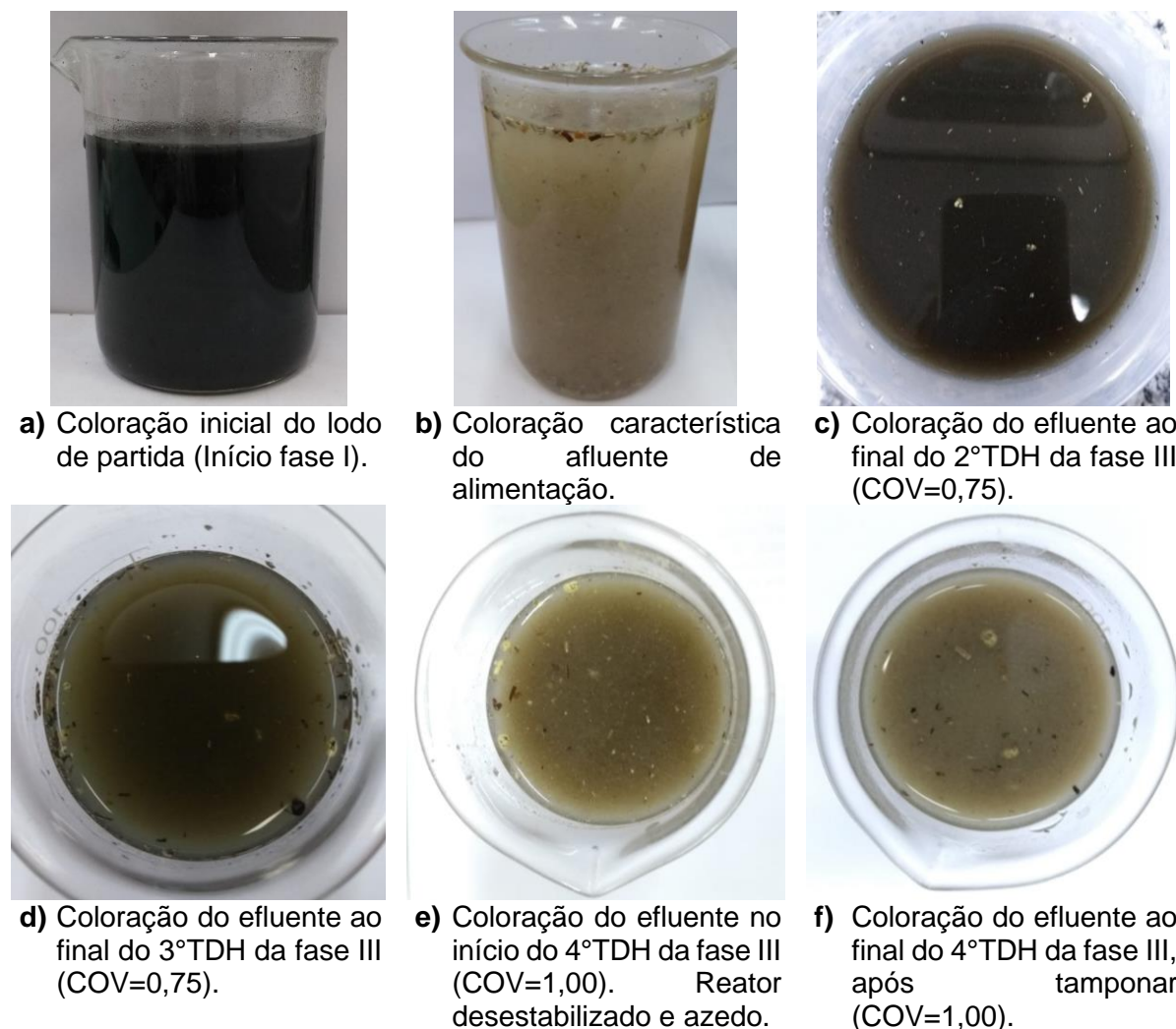
Com relação ao AGV, o reator atingiu a concentração de 2671 mg L<sup>-1</sup> no 3° dia de operação e reduziu até 156 mg L<sup>-1</sup> ao final da fase I. Na fase II, o AGV apresentou valores médios de 150 mg L<sup>-1</sup> após o início da alimentação semi-contínua. Até o final do 3° TDH, na fase III, o AGV do efluente apresentou concentração média de 200 mg L<sup>-1</sup>. Segundo REN *et al.* (2018), sistemas de DA estáveis apresentam valores de AGV entre 50 a 250 mg L<sup>-1</sup> e para Zickerfoose e Hayes(1976), variam de 50 a 400 mg L<sup>-1</sup>.

O reator recebia por alimentação em média 170 mg L<sup>-1</sup> de AGV quando alimentado com COV de 0,50; 270 mg L<sup>-1</sup> na COV de 0,75 e 290 mg L<sup>-1</sup> na COV de 1,00. Enquanto o reator foi alimentado com COV de 0,75 o sistema estava sendo capaz de neutralizar os ácidos, manter o pH neutro (valores próximos de 7,0), ter bom percentual de metano, garantindo equilíbrio do processo e apresentando condições favoráveis para DA (CHERNICHARO, 2016; GUERI, 2017).

No início da alimentação com COV de 1,0 (4° TDH) o reator perdeu a estabilidade, o que pode ser relacionado a progressiva perda de alcalinidade e sobrecarga orgânica. No 134° dia o pH do efluente ficou em 5,86, a concentração de AT ficou abaixo de 1500 mg L<sup>-1</sup> e o AGV aumentou para 1680 mg L<sup>-1</sup>. Segundo Aquino e Chernicharo (2005) as bactérias acidogênicas produziram maior quantidade de AGV que não foram consumidos pelas bactérias metanogênicas na mesma velocidade de produção do AGV. Desta forma, ocorreu o acúmulo de AGV resultando no consumo de alcalinidade, redução do pH e redução de metano.

Fisicamente o efluente mudou de coloração, clarificando ao longo do tempo; e de cheiro, azedou. No início da operação, o lodo de partida apresentava coloração preta, depois ficou marrom escuro e quando desestabilizou o efluente cheirava caracteristicamente azedo com tom marrom claro amarelado (Figura 27).

**Figura 27** - Coloração característica do lodo de partida, afluyente e efluentes do reator piloto



A partir do 132º dia, realizou-se a adição de 5g de cal hidratada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como tampão, não sendo suficiente para elevar o pH que ficou em 5,86 no 134º dia. Neste dia foi adicionado 70g de cal hidratada e nas próximas 4 alimentações adicionou-se 50g com diminuição progressiva em cada alimentação para 30g, 15g e 5g.

No período em que se utilizou o tampão no afluyente, atingiu pH de 12,5 e a concentração de AT até  $6329 \text{ mg L}^{-1}$ . Todavia, o AGV continuou subindo até  $3333 \text{ mg L}^{-1}$  (146º dia). O alcalinizante utilizado em reação com o  $\text{CO}_2$  formou bicarbonato de cálcio e neutralizou alguns ácidos (ZICKERFOOSE; HAYES, 1976), sendo possível verificar que a presença do cálcio, na cal hidratada, aumentou a alcalinidade do reator recuperando-o após ter acidificado. Parte do AGV foi neutralizado e consumido, apresentando valores próximos a  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ .

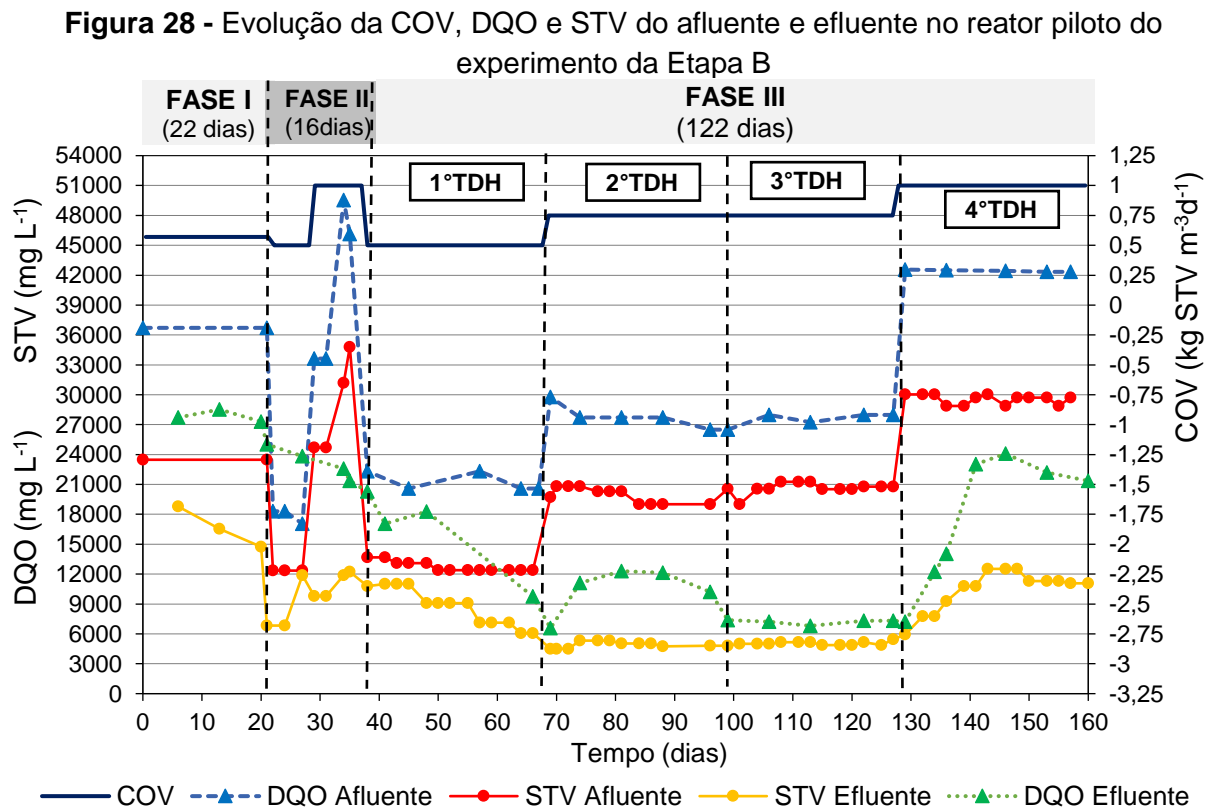
A relação de AGV/AT variou significativamente ao longo do monitoramento. No início de operação o AGV/AT atingiu valor de 0,55 e decresceu até 0,02 no 48º dia.

Até o final do 3º TDH, o reator apresentou estabilidade no valor de AGV/AT (menor que 0,40), conforme proposto por Callaghan *et al.* (2002). Com o início do 4º TDH, marcado pelo aumento de COV ( $1,0 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ), a relação AGV/AT ficou superior a 0,40 e ocorreram distúrbios no sistema. No último TDH da fase III, a relação AGV/AT diminuiu e o reator voltou a apresentar estabilidade nos parâmetros de pH e alcalinidade. O pH do efluente ficou próximo de 7,0 e a AT também foi reduzindo.

Os pontos em vermelho no eixo horizontal superior (Figura 26) indicam os dias em que o reator teve problemas de superaquecimento. Entretanto, não foram constatadas mudanças nos resultados de pH, AT e AGV devido a parada do agitador.

### 1.19.2.2 DQO e STV

Os dados de monitoramento do afluente e efluente em relação aos parâmetros de DQO e STV estão apresentados na Figura 28.



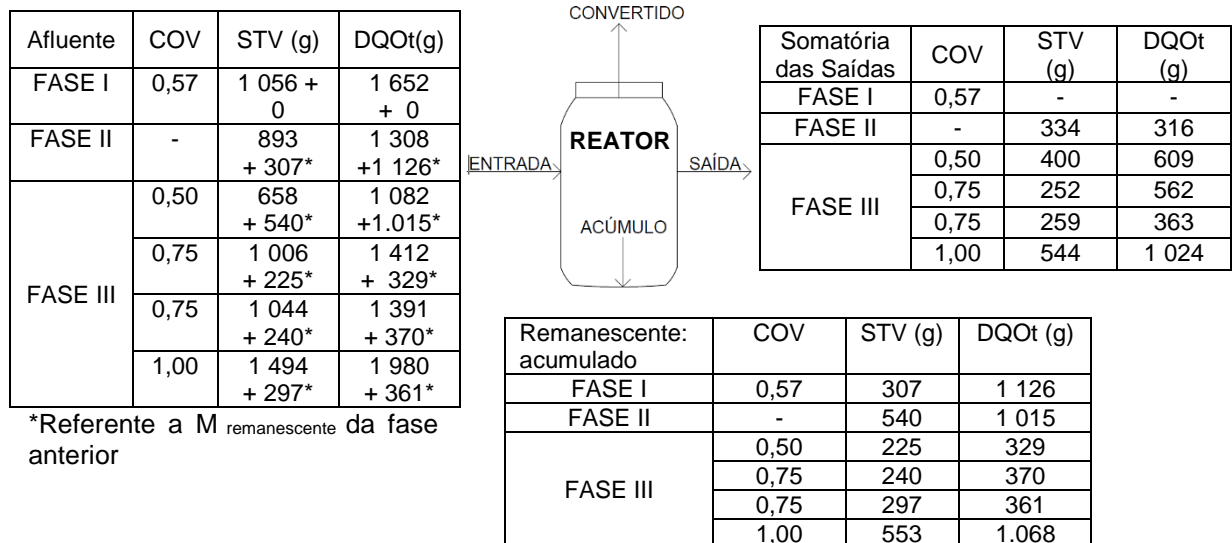
Durante a fase I, a COV equivalente foi de  $0,57 \text{ KgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , concentração de STV de  $23\,470 \text{ mg L}^{-1}$  e DQO de  $36\,719 \text{ mg L}^{-1}$ . A fase II de adaptação ficou com os parâmetros instáveis, oscilando a concentração adicionada de STV entre  $12\,350$  a

34 800 mg L<sup>-1</sup> e a DQOt entre 17 049 a 49 544 mg L<sup>-1</sup> devido à realização a alimentação com COV de 0,50 e 1,00 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. Na fase III, as alimentações com COV's constante ao longo de cada TDH variaram de 0,50 a 1,00 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>, concentração de STV de 12 390 a 21 250 mg L<sup>-1</sup> e DQOt de 20 599 a 42 571 mg L<sup>-1</sup>.

As estimativas de remoções de STV e DQOt foram obtidas a partir da massa gerada de biogás em função da conversão de STV e DQOt calculado pelo balanço de massas teórico (BM) (item 4.5.7). A Figura 29 ilustra o BM referente aos parâmetros de DQOt e STV em cada fase de operação do reator.

**Figura 29 -** Balanço de massas em relação ao SV e DQO total adicionada em cada Fase do reator piloto da Etapa B

Gerado de Biogás	COV	STV (g)	% STV convertido em biogás	DQOt (g)	% DQO convertido em biogás
FASE I	0,57	749	70,9	526	31,8
FASE II	-	326	27,1	1 104	45,3
FASE III	0,50	573	47,8	1 160	55,3
	0,75	739	60,0	808	46,4
	0,75	729	56,8	1 038	58,9
	1,00	693	38,7	248	10,6



O BM teórico indicou alta remoção de STV na fase I (70%) ao final da batelada que perdurou por 22 dias. Na fase II, a baixa remoção de STV (27%) foi devido a adição de grande quantidade de STV em menor TDH adotado (16 dias). Na fase III, a remoção de STV foi superior a 38%, atingindo 60% quando adotada a COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. A baixa remoção e acúmulo de STV na COV 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> foi devido à perda de estabilidade do reator que indicou também formação em excesso de AGV e inibição da conversão do substrato em biogás nesta fase (RAPOSO *et al.*, 2011).

Em relação ao BM da DQOt, a fase I teve maior adição de DQOt, porém com menor conversão em biogás. Na fase II, a quantidade adicionada de DQOt oscilou resultando em 1308g e remoção de 45%. A fase III atingiu remoções superiores a 46%, indicando maior consumo da matéria orgânica e conversão em biogás. Porém na alimentação com COV  $1,0 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , a remoção foi de apenas 10%. O aumento da carga orgânica não resultou em maior conversão do substrato em biogás, podendo ser concluído que o processo de DA não foi eficiente.

O BM teórico foi calculado com base no volume útil adotado em cada fase, de 45 ou 50 litros, sem considerar perda expressiva de volume já que não foram identificados vazamentos de líquido no reator. Ao finalizar o experimento, observou-se que o volume final da mistura presente no reator era de 35 litros, sendo que o volume útil no início da fase III era de 50 litros. Esperava-se encontrar pequena diminuição do volume do reator, levando em consideração possíveis perdas ao longo da operação e evaporação do líquido. Entretanto a redução foi muito alta, aproximadamente 30%.

O biogás é também composto por vapor d'água e pode ter ocorrido a perda de líquido na mistura pela evaporação. Outra hipótese é que a matéria orgânica consumida no processo é transformada em biogás e leva a perda de material/volume no reator. Segundo a US EPA (2015) e Nayono (2009), sistemas DA produzem gás, produzem digestado sólido ou líquido; reduzem o volume e a massa de resíduos. Partindo deste princípio que os tratamentos anaeróbios reduzem o volume de disposição dos resíduos, pode-se considerar que o mesmo ocorreu no reator.

#### 1.19.2.3 Concentração de componentes da parede celular vegetal: lignina, hemicelulose e celulose

As análises de lignina, hemicelulose e celulose foram realizadas com finalidade de identificar a remoção destes compostos durante a co-digestão do RA com o RPV adicionado (Tabela 26).

**Tabela 26** - Caracterização dos parâmetros de lignina, hemicelulose e celulose das amostras afluente e efluente do reator piloto da Etapa B

Amostra	Fase III COV= 0,50 kgSTV m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>			Fase III COV= 0,75 kg STV m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>		
	Afluente (% ST)	Efluente (% ST)	% remoção	Afluente (% ST)	Efluente (% ST)	% remoção
Lignina	2,16	1,83	15,0	2,92	2,05	29,9
Hemicelulose	9,87	10,85	-	11,39	11,65	-
Celulose	6,38	3,49	45,26	7,52	5,04	33,0

Observou-se 15% de remoção de lignina na alimentação do reator com COV 0,50 kg STV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> e 29,9% na COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. Em relação a hemicelulose não foi identificado remoção, mas acréscimo na concentração, que pode ser advindo das moléculas quebradas que produziram hemicelulose. A celulose teve maior remoção de 45% na COV 0,50 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> e 33% na COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>.

Dai *et al.* (2019) realizaram a DA de diferentes tamanhos de partículas (20, 1, 0,15 e 0,075 mm) de palha de arroz em batelada, em frascos de 500mL com 5% de STV, operados a 37°C e por 25 dias. Os autores verificaram que a diminuição da granulometria da palha de arroz aumentou a taxa de degradação da celulose de 27% para 93%, mas não verificaram nenhuma remoção de hemicelulose e lignina, mas sim aumento na concentração de lignina subindo de 4 para 9%.

Cadavid-Rodríguez e Bolaños-Valencia (2016) avaliaram a degradação do resíduo de grama pela DA em ensaios de BMP. Os reatores foram incubados por 60 dias a 37°C, com 2 gSTV L<sup>-1</sup> e razão I:S de 2. Os autores observaram que ao final dos experimentos os reatores apresentaram remoção de 45% de celulose, 12% de hemicelulose e 4% de lignina.

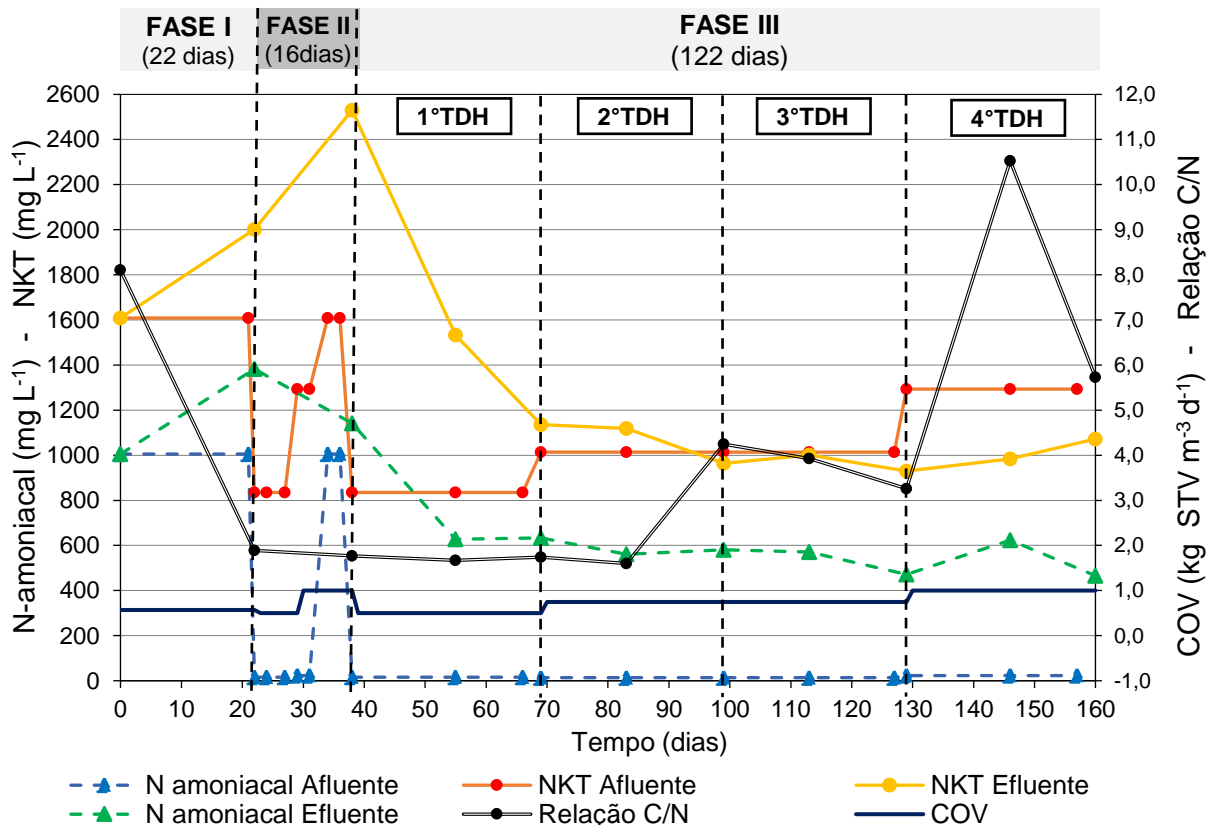
Os resultados apresentados neste experimento e os dados da literatura confirmam que a lignina não é degradada completamente em condições anaeróbias (WAGNER *et al.*, 2018). Entretanto, na DA do reator piloto verificou-se remoção de celulose apesar da hemicelulose não ter apresentado remoção. Divergindo de Triolo *et al.* (2011) e Wagner *et al.* (2018) que afirmam que a lignina forma um selo físico e uma barreira impenetrável na parede celular da planta afetando a taxa de destruição da celulose e hemicelulose. Contudo, Nizami *et al.* (2009) indicam que em silagem de gramas a biodegradação e solubilização da lignina e hemicelulose podem levar a hidrólise mais eficiente da celulose. Como verificado neste experimento em que as maiores remoções foram encontradas na fração de celulose.

As concentrações iniciais de lignina, celulose e hemicelulose das amostras afluente e efluente englobam os substratos adicionados RA e RPV. Assim, as remoções apresentadas podem ter sido provenientes do RA, que apresenta maior degradabilidade em relação aos resíduos vegetais.

#### 1.19.2.4 Nitrogênio

A Figura 30 apresenta os parâmetros de nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, COV e relação C/N estimada durante a operação do reator piloto.

**Figura 30** - Evolução dos parâmetros de nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, COV e relação C/N estimada durante a operação do reator piloto do experimento da Etapa B



A concentração inicial de NKT durante a fase I foi de 1608 mg L<sup>-1</sup> e ao final da fase II a concentração chegou a 2530 mg L<sup>-1</sup>, ocorrendo um acréscimo na concentração devido as alimentações realizadas com resíduos orgânicos ricos em nitrogênio. Durante a fase III, o NKT diminuiu já que o nitrogênio orgânico é um nutriente essencial na DA e geralmente os compostos nitrogenados são provenientes

de proteínas que são convertidos em amônia ( $\text{NH}_3$ ) durante a digestão (CHANDRA *et al.*, 2012; REIS, 2012; SCHULTZ, 2015).

A relação C/N estimada na partida do reator ficou em 8 e ao final da fase I atingiu valores inferiores a 2, indicando a conversão do carbono orgânico em biogás. No 100° dia de operação a relação C/N aumentou para 4 e no 146° dia, durante o 4° TDH, ficou superior a 10. Apesar do acréscimo da relação C/N não foi verificado aumento da produção de biogás (Figura 32).

A concentração de  $\text{N-NH}_4$  no início da fase I ficou em torno de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , devido à alta concentração de  $\text{N-NH}_4$  presente no inóculo utilizado na partida do reator ( $1112 \text{ mg L}^{-1}$ ). Apesar do afluente ter baixa concentração de N-amoniacoal, inferior a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , verificou-se alta concentração de N-amoniacoal no afluente ao final da fase II advindo do lodo do reator anaeróbio utilizado como reinoculação em duas alimentações.

A concentração de N-amoniacoal do efluente, no 22° dia (fim da fase I), ficou próxima de  $1400 \text{ mg L}^{-1}$  correspondendo a 38% de acréscimo em relação ao valor inicial de partida. Posteriormente, o N-amoniacoal decresceu até  $470 \text{ mg L}^{-1}$  ao fim do 3° TDH (COV de 0,75) e subiu para  $623 \text{ mg L}^{-1}$  durante a alimentação com COV 1,00, 4° TDH. O aumento da concentração de N-amoniacoal pode ser explicado pela redução do nitrogênio orgânico para a forma de nitrogênio amoniacoal.

Conforme os valores de referência de Gerardi (2003) e McCarty (1964) as concentrações de N-amoniacoal obtidas ao longo da DA ficaram inferiores a  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ , não apresentando concentrações de inibição e toxicidade para o processo.

É importante mencionar que devido a heterogeneidade das amostras e presença de sólidos, variações nas concentrações de NKT e N-amoniacoal estão sujeitas de terem ocorrido na execução destas análises.

Com valores de pH do efluente e temperatura de operação do reator é possível obter uma estimativa da porcentagem de amônia livre presente no sistema. As porcentagens de amônia livre no efluente do reator foram baseadas no gráfico da Figura 9 proposta por Hossaka (2008), sendo observada a curva da temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . O pH alto (8,34) na partida do reator, com base na Figura 9, apresentou valores próximo de 18% de amônia livre e ao final da fase I (22° dia com pH 7,77) aproximadamente 6% de amônia. O pH caiu até 7,0 no 127° dia, indicando que a porcentagem de amônia livre também regrediu para valores próximo de 0%.

A partir destes dados conclui-se que a amônia não apresentou toxicidade e nem inibiu o processo da DA, pois o pH do sistema ficou em torno em 7,0, indicando concentração de amônia livre próxima a 0% (Figura 9) (McCARTY, 1964; HOSSAKA, 2008).

#### 1.19.2.5 Monitoramento de 48 horas do pH, AT, AGV e biogás

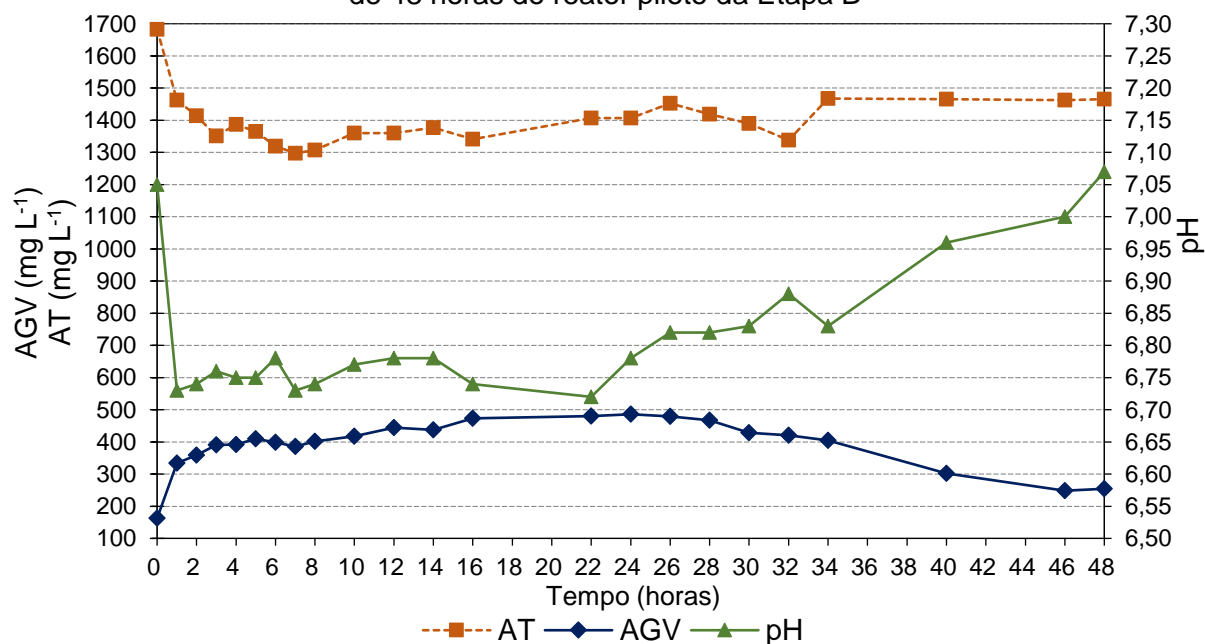
A Tabela 27 apresenta a frequência das análises, produção de biogás e porcentagens dos gases que foram realizados durante o monitoramento de 48 horas do reator. O monitoramento teve início no 113º dia de operação (fase III, 3º TDH com COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>) antes da alimentação e foi finalizado no 115º dia antes da alimentação.

**Tabela 27** - Período de monitoramento, frequência de análises, produção de biogás e porcentagens dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S no biogás durante o monitoramento de 48 horas da DA do reator piloto da Etapa B

Período de monitoramento (horas)	Frequência das análises (pH, AT e AGV)	Produção de Biogás	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0	-	0 litros	61%	35%	150ppm
0-8	A cada 1 hora	33 litros	45%	42%	8ppm
8-16	A cada 2 hora	10 litros	47%	40%	8ppm
16-22	Sem monitoramento	5 litros	48%	38%	11ppm
22-34	A cada 2 horas	15 litros	51%	35%	11ppm
34-46	A cada 6 horas	12 litros	52%	33%	20ppm
46-48	A cada 2 horas	3 litros	53%	32%	24ppm

Os parâmetros pH, AT e AGV foram monitorados com intuito de verificar o comportamento das reações durante a DA do reator (Figura 31).

**Figura 31** - Resultados dos parâmetros de alcalinidade, AGV e pH durante o monitoramento de 48 horas do reator piloto da Etapa B



Antes da alimentação, o reator apresentou pH 7,05 e concentração de AT e AGV, 1683 mg L<sup>-1</sup> e 162 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Na primeira hora após a alimentação do reator, observou-se queda brusca no pH para 6,73, AT de 1462 mg L<sup>-1</sup> e aumento do AGV para 333 mg L<sup>-1</sup>. É possível indicar a prevalência da fase hidrolítica a partir da entrada de novos substratos complexos (proteínas, carboidratos e lipídios) que iniciaram sua conversão em outros compostos.

Durante as 16 horas seguintes de monitoramento, o pH oscilou entre 6,73 a 6,78; a AT variou de 1297 a 1413 mg L<sup>-1</sup> e a concentração de AGV sofreu acréscimo resultando em 472 mg L<sup>-1</sup> (Figura 31). O aumento do AGV, queda do pH e aumento da concentração de CO<sub>2</sub> no biogás (Tabela 27) podem ser fatores que indicam a prevalência das fases acidogênicas e acetogênicas do processo de DA. Durante a fase ácida da DA, o AGV é formado tendendo a reduzir o pH, ocorrendo a redução da atividade das bactérias metanogênicas que são sensíveis a pH baixo (ZHANG *et al.*, 2008). Devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> para valores superiores a 40%, pode-se indicar a prevalência da fase acetogênica.

Entre 16 a 22 horas de monitoramento, o pH, a alcalinidade e o AGV não apresentaram variações significativas, permanecendo em 6,72, 1406 mg L<sup>-1</sup> e 480 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A partir da 22<sup>a</sup> hora de monitoramento o pH aumentou, a AT ficou entre 1338 a 1465 mg L<sup>-1</sup>, a concentração de AGV reduziu gradativamente e a porcentagem de

metano aumentou para 51%. A partir destes parâmetros de monitoramento pode-se inferir que a fase metanogênica prevaleceu no sistema.

Ao final do monitoramento, foram reestabelecidos os valores de pH (7,07), AT (1465 mg L<sup>-1</sup>) e AGV (253 mg L<sup>-1</sup>). O AGV gerado no processo de DA foi consumido durante a fase metanogênica e o aumento da concentração de AT é devido à presença CO<sub>2</sub> no biogás, uma vez que não é totalmente removido em forma de gás elevando a concentração de bicarbonato no líquido (SCHIRMER *et al.*, 2014).

O monitoramento permitiu visualizar as fases da DA durante 48 horas após a alimentação do reator. Os parâmetros de AT e AGV foram inversamente proporcionais, ou seja, com o aumento do AGV o sistema perdeu parte de sua capacidade tamponante. O pH variou significativamente, no entanto ao final de 48 horas permaneceu próximo a neutralidade.

Verificou-se que após 48 horas da alimentação do reator foi retomada a estabilidade dos parâmetros de pH, AT e AGV. Este tempo necessário pode ter sido devido a vazão ajustada de alimentação, ao qual tinha maior quantidade de substrato adicionado para compensar a alimentação que não era diária.

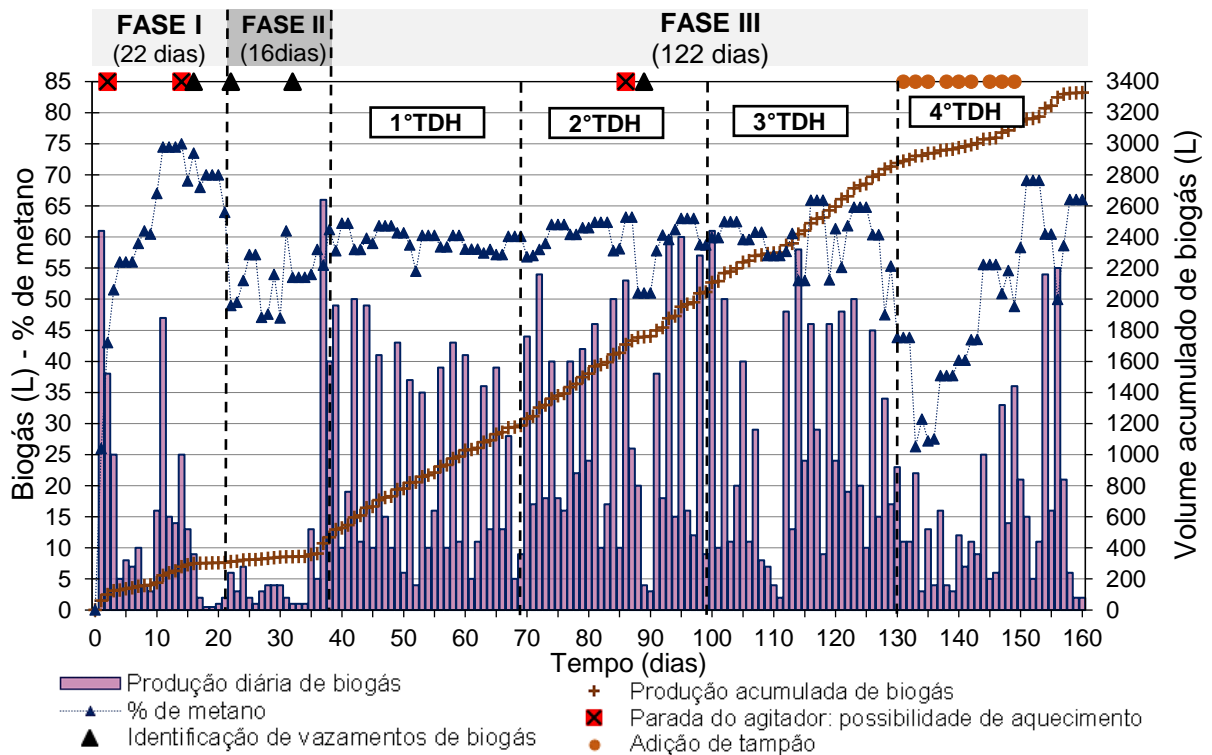
Observou-se maior produção de biogás durante as primeiras horas após a alimentação do reator, contudo baixa porcentagem de CH<sub>4</sub>. A concentração de metano durante o monitoramento de 48 horas variou de 45% a 53%, indicando maiores concentrações nas 16 horas finais.

A baixa concentração de H<sub>2</sub>S durante o monitoramento foi devido a presença do gás oxigênio no sistema, que leva a oxidação do H<sub>2</sub>S gerando SO<sub>2</sub> e água. Na primeira hora após a alimentação foi verificado 4,5% de O<sub>2</sub> no sistema. Ao longo da DA, o O<sub>2</sub> foi sendo consumido e ao final ficou em 2%, como durante a operação do experimento.

### 1.19.3 Quantificação e Qualificação do Biogás Gerado no Reator Piloto

A Figura 32 apresenta a produção diária e o volume acumulado de biogás durante o monitoramento do reator piloto assim como, a porcentagem de metano presente no biogás.

**Figura 32 -** Porcentagem de metano e produção diária e acumulada de biogás



Na fase I, o maior pico de produção de biogás ocorreu no primeiro dia de operação (61 litros), porém houve baixa concentração de metano (26%). Este comportamento foi semelhante nos experimentos de batelada realizados na etapa A (ensaios de BMP). Nos primeiros dias de operação provavelmente ocorreu a hidrólise do material de mais fácil biodegradabilidade e devido a adição de muita matéria orgânica na partida, que já tinha AGV, houve produção excessiva de ácidos graxos ocasionando inibição no início da etapa metanogênica (BROWN e LI, 2011). O segundo maior pico de produção de biogás ocorreu no 11º dia (47 litros de biogás), atingindo a porcentagem máxima de metano (75%).

A produção diária de biogás na fase II foi em média 4 litros. Esta baixa produção perdurou durante os 16 dias de operação desta fase. A porcentagem de metano do biogás apresentou valor mínimo de 47%.

Os pontos em vermelho, no eixo horizontal superior (3º, 15º e 87º dia) da Figura 32, indicam os dias que o agitador do reator parou de funcionar e ocasionou aumento na temperatura da mistura. Após estes episódios, a porcentagem de metano e produção de biogás ficou menor (Figura 32). A variação de temperatura, mesmo que em poucos graus, fez com que ocorresse até 30% de redução da produção de biogás,

pois a variação afeta quase que todas as atividades biológicas na DA (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2009; AMANI; NOSRATI e SREEKRI, 2010).

Além dos problemas de parada do agitador, foram constatados vazamentos no reator. Os triângulos em preto, no eixo horizontal superior do gráfico da Figura 32, indicam os dias que foram identificados vazamentos de biogás.

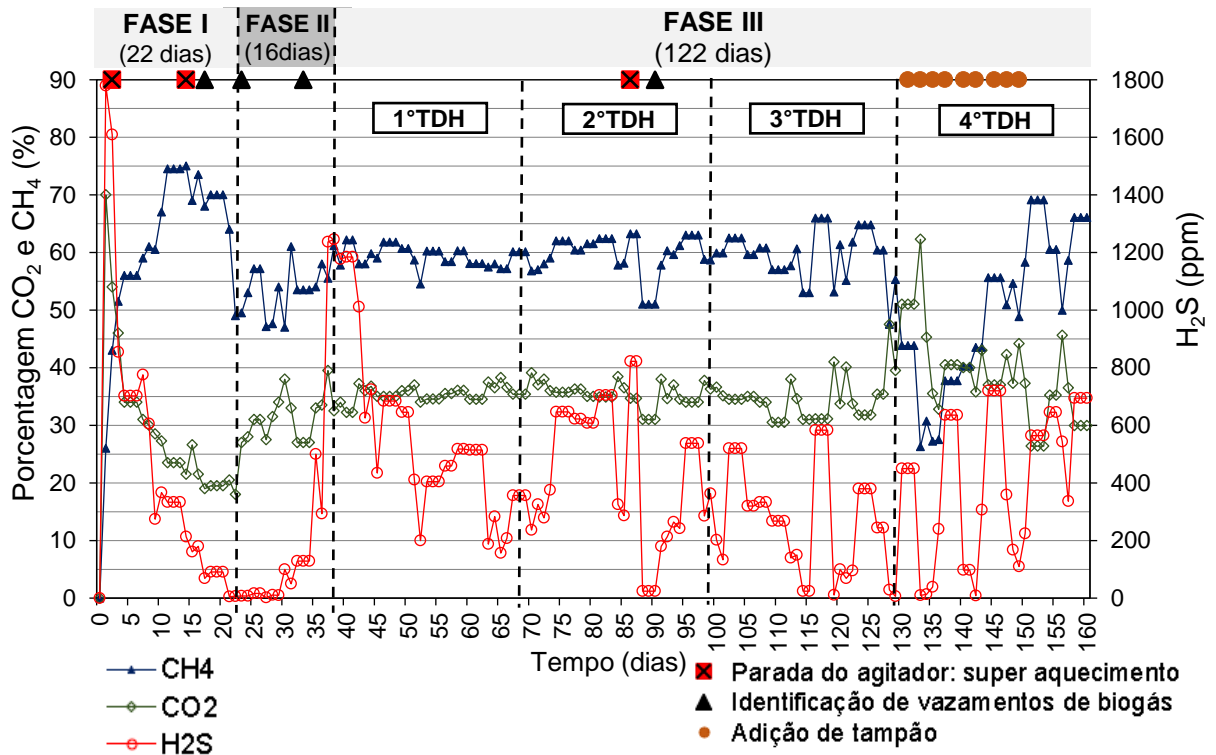
Solucionado os problemas ocorridos na fase III, a produção diária de biogás ficou em média de 26 L d<sup>-1</sup> durante o 3ºTDH. A partir do 4ºTDH (131º dia), o reator perdeu a estabilidade devido a acidificação que ocorreu no processo (pH=5,86), refletindo tanto na produção de biogás, que ficou em média 15 L d<sup>-1</sup>, como na porcentagem de metano, que atingiu valor mínimo de 26%. Assim, foi adicionado tampão e verificou-se aumento na porcentagem de CH<sub>4</sub> e aumento da produção diária de biogás. A presença do cálcio no tampão fez com que aumentasse a alcalinidade do reator e reduzisse a inibição das bactérias metanogênicas (HE *et al.*, 2017).

Entretanto, pode ser verificado que nos últimos dias de operação do 4ºTDH o reator começou a perder AT (Figura 26) e teve queda na produção de biogás (Figura 32). Acreditava-se que com a adição do tampão o reator apresentaria um novo equilíbrio, sem apresentar consumo de AT e ter se adaptado a nova concentração de AGV.

As maiores produções de biogás ocorreram durante as 24 horas após a alimentação do reator, representado graficamente pelas colunas maiores (Figura 32). Nas 24 horas seguintes, identificou-se queda significativa do biogás produzido, redução de 80%.

As porcentagens dos principais gases presentes no biogás ao longo da operação do reator são apresentadas na Figura 33.

**Figura 33** - Porcentagem dos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  presentes no biogás gerado no reator piloto do experimento da Etapa B



No início da fase I, a porcentagem de  $\text{CH}_4$  ficou abaixo de 43% e o  $\text{CO}_2$  com valor máximo de 70%. As porcentagens de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  se inverteram no 3º dia de operação. A quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  nos primeiros dias foi mais alta, provavelmente devido a elevada quantidade disponível de enxofre que foram reduzidos do sulfato em sulfetos. Nos dias em que ocorreram vazamentos de gás no reator, (pontos em triângulo eixo horizontal superior, da Figura 33) a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  estava baixa, menor que 20 ppm.

Durante a fase III, o reator ficou estável até o fim do 3ºTDH e a concentração de metano e gás carbônico oscilou seus valores conforme identificado no monitoramento de 48 horas. Durante a operação do reator, o gás sulfídrico teve concentrações bem variáveis e instáveis. Segundo Chernicharo (2016) o aumento ou diminuição na concentração de sulfetos na forma de gás ( $\text{H}_2\text{S}$ ), depende da produção de biogás no sistema. Quanto maior a produção de metano no reator, maior será a quantidade de sulfetos em forma gasosa removida da fase líquida. Na Figura 33, pode-se associar os dias que tiveram maior porcentagem de metano também tiveram maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nos tratamentos anaeróbios, o sulfeto apresenta grande potencial tóxico dependendo da concentração de H<sub>2</sub>S em forma não dissociada. Segundo Chernicharo (2016), a inibição do sulfeto depende do pH. Para valor de pH 7,0 (média encontrada durante operação do reator) em temperatura de 25°C, o sulfeto estará presente em 50% da forma mais tóxica H<sub>2</sub>S e o restante de forma menos tóxica e dissociada HS<sup>-</sup>. Porém o H<sub>2</sub>S pode estar na fase gasosa ou dissolvida no líquido (CHERNICHARO, 2016).

A desestabilização dos parâmetros físico-químicos no início do 4ºTDH foi associado a queda na concentração de metano e aumento da concentração do CO<sub>2</sub>. Após a adição do alcalinizante, para que o reator retornasse sua estabilidade, a concentração de CO<sub>2</sub> elevou até 65%. O cálcio presente na cal hidratada combina com o CO<sub>2</sub> removendo do líquido e passando para fase gasosa (ZICKERFOOSE; HAYES, 1976).

Na Tabela 28 são apresentados os teores médios e variações de CH<sub>4</sub>, variações do teor de H<sub>2</sub>S, variações do teor de CO<sub>2</sub> e teores máximos de O<sub>2</sub>.

**Tabela 28** – Teor médio de CH<sub>4</sub>, variação do teor de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> do biogás gerado em cada fase no reator piloto da Etapa B

Fases do Reator		Teor médio CH <sub>4</sub>	Varição do teor de CH <sub>4</sub>	Varição do teor de H <sub>2</sub> S	Varição do teor de CO <sub>2</sub>	Teor máx. O <sub>2</sub> (mín. de H <sub>2</sub> S)
<b>Fase I</b>	Batelada	62%	26 - 75%	5 - 1779 ppm	18 - 70%	4%
<b>Fase II</b>	Adaptação	54%	47 - 61%	2 - 1246 ppm	27 - 40%	3,3%
	1º TDH	59%	57 - 62%	156 - 1185 ppm	32 - 39%	1,8%
<b>Fase III</b>	2º TDH	60%	51 - 63%	24 - 822 ppm	31 - 39%	3%
	3º TDH	60%	48 - 66%	6 - 583 ppm	30 - 47%	1,9%
	4º TDH	50%	27 - 69%	7 - 720 ppm	15 - 62%	10,4%

Na fase I, o reator atingiu maior porcentagem de metano (75%), maior concentração de CO<sub>2</sub> e teor médio do metano de 62%. Na fase II, o teor médio de CH<sub>4</sub> foi de 54%, indicando a instabilidade do sistema. A fase III apresentou média de 60% de CH<sub>4</sub> nos 3 primeiros TDH's. O 4ºTDH, marcado pela instabilidade, apresentou 50% de teor médio de metano apesar de ter atingido valor máximo de 69% no 144º dia de operação. A partir da concentração média de metano no biogás produzido pelo reator, pode-se verificar que esta DA é eficaz para a finalidade de conversão em energia.

Na fermentação de dejetos com resíduos de podas vegetais, Weiland (2010) obteve concentração de H<sub>2</sub>S entre 100 a 3000 ppm. A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás

produzido neste experimento apresentou valores nesta faixa como mencionada por Weiland (2010). Não é recomendável altas concentrações de gás sulfídrico no biogás, uma vez que causa inibição das bactérias anaeróbias e o biogás necessita ser purificado para utilização energética do gás metano (CHERNICHARO, 2006; ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

A presença do oxigênio (O<sub>2</sub>) dentro do reator fez com que o H<sub>2</sub>S oxidasse, diminuindo assim sua concentração. Na oxidação é gerado o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), água e produtos resultantes da oxidação. A coluna de concentração máxima de oxigênio refere-se ao dia de operação em que foi obtido a menor concentração de H<sub>2</sub>S (Tabela 28). Apontando que o O<sub>2</sub> auxiliou na redução do gás H<sub>2</sub>S, devido a reação de oxidação.

A Tabela 29 descreve o quantitativo da produção acumulada de biogás e metano, além da produção específica do biogás e metano (L gSTV<sup>-1</sup> adicionado) em cada fase de monitoramento.

**Tabela 29** – Biogás e metano acumulado (L) e produção específica de biogás e metano (L gSTV<sup>-1</sup> adicionado) durante as fases de monitoramento do reator piloto da Etapa B

Fases do Reator		Biogás acumulado (L)	Metano acumulado (L)	Produção específica biogás (L gSTV <sup>-1</sup> adicionado)	Produção específica metano (L gSTV <sup>-1</sup> adicionado)
<b>Fase I</b>	Batelada	312	129	0,30	0,12
<b>Fase II</b>	Adaptação	157	88	0,18	0,10
	1° TDH*	718	451	1,09	0,69
	2° TDH**	859	517	0,85	0,51
<b>Fase III</b>	3° TDH**	808	477	0,77	0,46
	4° TDH***	453	249	0,46	0,17

Alimentação com COV equivalente a: \*0,50 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>; \*\* 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>; \*\*\* 1,00 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>.

Apesar da fase I ter atingido a maior média e porcentagem de CH<sub>4</sub> (Tabela 28), a produção acumulada de metano não foi significativa. A baixa produção de biogás na fase I, acumulou 0,12 L gSTV<sup>-1</sup> de metano. A fase II produziu menos biogás e metano, 0,18 e 0,10 L gSTV<sup>-1</sup>, respectivamente, visto que neste período pretendia-se reestabelecer o equilíbrio do reator. Comparando os valores acumulados de biogás e metano no 1°TDH e 2°TDH da fase III, o aumento da COV de 0,50 para 0,75 elevou a produção de biogás em 20% e em 15% de metano.

Os resultados obtidos neste experimento com COV's inferiores a 1,0, apresentaram maior rendimento que os resultados obtidos por Magalhães (2018) e

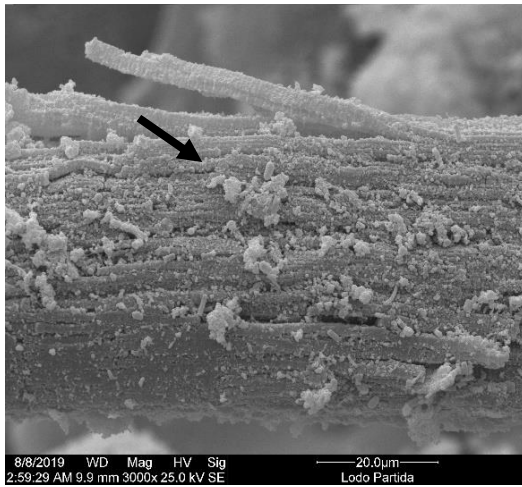
Schmeier (2017). Magalhães (2018) realizou a DA de RSO em reator alimentado de forma semi-contínua e TDH de 30 dias, obtendo rendimento de metano em  $0,15 \text{ LCH}_4 \text{ g}^{-1}\text{STV}$  e  $0,245 \text{ LCH}_4 \text{ gSTV}^{-1}$  com COV's de 1 e  $2 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , respectivamente. Schmeier (2017) apresentou rendimento de metano de  $0,019 \text{ NLCH}_4 \text{ gSTV}^{-1}$  e  $0,045 \text{ NLCH}_4 \text{ gSTV}^{-1}$  com COV's de 9,64 e  $4,10 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$  respectivamente, na DA de RSO em reator de mistura completa alimentado três vezes por semana e TDH de 38 dias.

#### 1.19.4 Microscopia Eletrônica de Varredura da Mistura Inicial de Partida (Inóculo e Substratos) e Efluente do Reator Piloto

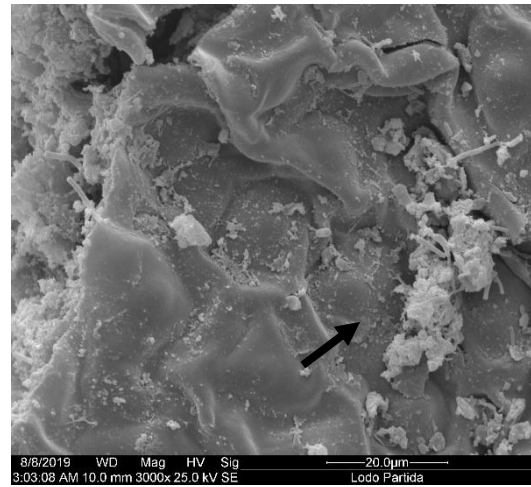
Pelas imagens do MEV foi possível observar a distribuição e morfologia das bactérias que estavam presentes no processo de DA do reator piloto. Assim como as superfícies dos substratos adicionados no reator, RA e RPV. O objetivo principal do MEV foi investigar o efeito da adição do RPV na DA do RA em reator de mistura completa e semi-contínuo. A Figura 34 indica imagens da mistura inicial de partida composto pela mistura de inóculo e os substratos adicionados no *start* do reator (Início da fase I), na legenda das imagens do MEV apresentam-se como Lodo Partida.

A Figura 35 traz imagens do efluente do reator coletado no 142° dia de operação durante a fase III (4°TDH). Em dias anteriores a coleta do efluente, o reator tinha desestabilizado (131° dia de operação), contudo o processo de DA apresentou recuperação no parâmetros físico-químicos e produção de biogás, após a adição de tampão.

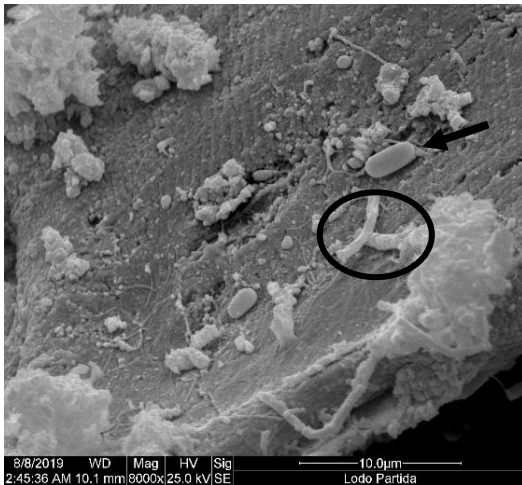
**Figura 34** - Imagens do MEV obtidas da mistura inicial de partida (Lodo Partida) do reator piloto



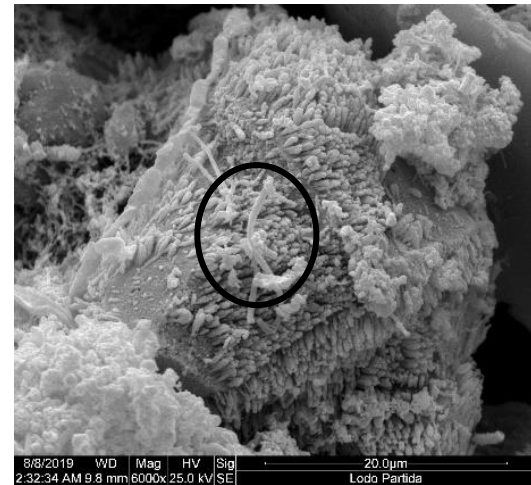
**a)** Estrutura da superfície do RPV com a presença de outros resíduos aderidos (indicado pela seta).



**b)** Textura do RPV com provável RA aderido na superfície (indicado pela seta).

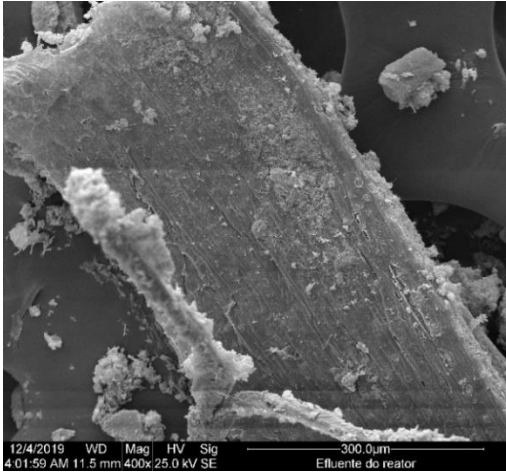


**c)** Presença de alguns microrganismos semelhantes a bacilos na superfície do RPV (indicado pela seta) e bactérias longas como bastonetes (indicado pelo círculo oval).

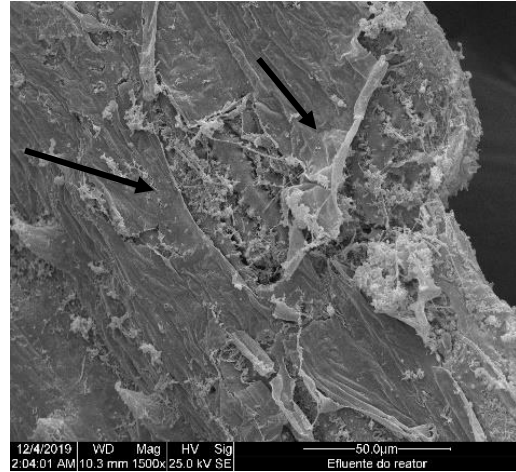


**d)** Textura do RA com bactérias longas em forma de bastão (indicado pelo círculo oval).

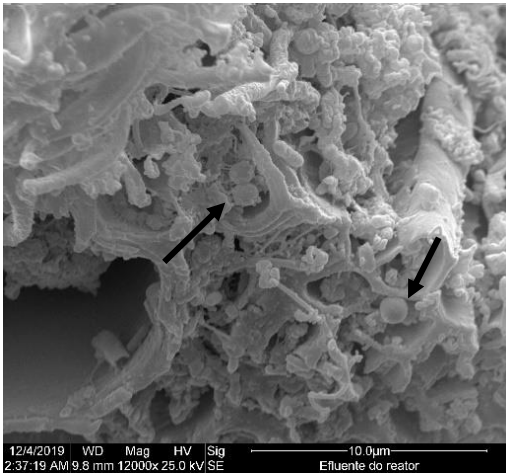
**Figura 35** - Imagens do MEV obtidas do efluente coletado durante operação do reator piloto



**a)** Imagem distante da partícula de RPV.



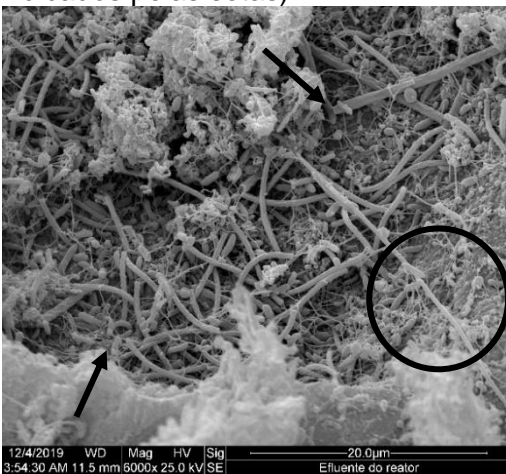
**b)** Imagem aproximada da superfície do RPV, com indícios de degradação e descamação das paredes celulares do RPV (indicados pelas setas).



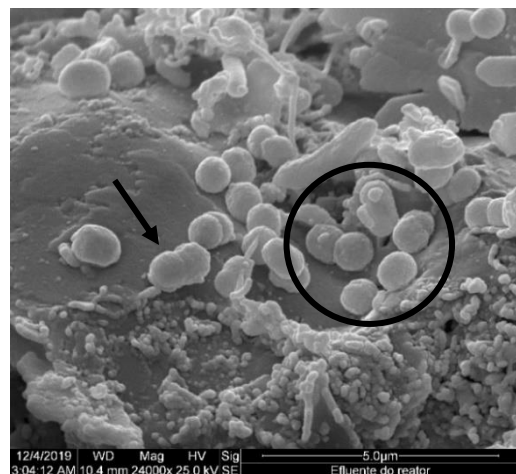
**c)** Estrutura das paredes celulares internas do RPV preenchidas provavelmente com RA e microrganismos (indicados pelas setas).



**d)** Estrutura da parede celular do RPV com microrganismos aderidos e presença de biofilme (indicado pelo círculo oval).



**e)** Diferentes microrganismos formados por cocos, bacilos aderidos (indicados pelas setas) com presença de biofilme no RPV (indicado pelo círculo oval).



**f)** Colônia de microrganismos cocos (indicado pelo círculo oval) e com aparente divisão em partenogênese dispostos no RPV (indicado pela seta).

Na mistura inicial de partida composta por inóculo e substratos foram encontrados microrganismos, estruturas dos resíduos vegetais e dos substratos (Figura 34). Durante a digestão no efluente, pode ser verificado uma maior quantidade de microrganismos, em colônias, microrganismos aderidos no resíduo vegetal formando um biofilme e grande quantidade de bactérias longas, como bastonetes (Figura 35). Devido a difícil degradação dos resíduos lignocelulósicos e a resistência das bactérias anaeróbias em degradar a lignina, verificou-se que o RPV não sofreu completa degradação. Contudo, o RPV pode ter sido utilizado como material suporte para que os microrganismos ficassem aderidos durante o processo de DA.

Os autores Molinuevo-Salces *et al.* (2011) estudaram as mudanças morfológicas dos microrganismos através das imagens do MEV. Os autores realizaram a co-digestão de dejetos suíno com resíduos vegetais em reatores semi-contínuos, com temperatura de 37°C, variando a COV de 0,4 a 0,6 gSTV L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> e TDH de 25 e 15 dias. Após 120 dias de experimento, pelas imagens de MEV, os autores concluíram que a lignina e a celulose não foram completamente degradadas e que a composição microbiana mudou de bactérias longas em formas de bastonete (início da operação) para cocos e bacilos (durante operação).

No experimento do reator piloto da etapa B, as bactérias longas como bastonetes foram encontradas tanto na mistura inicial de partida composta por inóculo e substratos como no efluente do reator piloto. A desestabilização do reator no 131º dia, pode ter influenciado a morfologia e sobrevivência dos microrganismos, porém o reator apresentava ainda produção de biogás e metano. Isto pode indicar que as arqueas metanogênicas resistiram a desestabilização.

#### 1.19.5 Caracterização de Nutrientes e Metais do Substrato RA e Efluentes do Reator Piloto

Os nutrientes são elementos essenciais para o processo de DA e devem estar em quantidades ideais para que sejam estimulantes no processo. Quando estão em elevadas concentrações podem causar a inibição e toxicidade do sistema de DA. Micronutrientes, como os metais pesados, em concentrações adequadas servem como aditivos ou ativadores de enzimas para as bactérias formadoras de metano (GERARDI, 2003). Na Tabela 30 têm-se as concentrações dos compostos referentes ao substrato RA, efluentes e valores de referência apontados pela literatura. As

amostras coletadas dos efluentes foram ao final do TDH, sendo realizadas apenas uma vez a quantificação em laboratório externo à UEL, ou seja, privado. No anexo A são indicados os limites de detecção dos equipamentos utilizados para detecção dos elementos realizados no laboratório externo.

**Tabela 30** - Concentração de nutrientes e metais do RA e efluentes ao final da fase III com COV de 0,75 e 1,00 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> do reator piloto e valores de referência da literatura

Compostos	RA	Efluente final COV 0,75	Efluente final COV 1,00	Appels et al. (2008); McCarty (1964)	Demirel e Scherer (2011)	Gerardi (2003)
Boro	6,27	10,95	24,65	-	-	2**
Cádmio	ND	1,15	1,17	-	-	0,02**
Cálcio	100	100	600	100 - 200* 2500-4500**	-	-
Chumbo	2,1	0,9	0,9	5**	-	-
Cobalto	ND	ND	ND	-	0,15 - 0,58*	0,01%***
Cobre	35,91	20,03	16,83	1**	-	1 - 10**
Cromo	2,68	1,06	0,96	10**	0,002 - 0,02*	5-500**
Enxofre	600 - 0,46%	400 - 5,55%	200 - 0,85%	-	-	0,2%***
Ferro	11,3 - 0,01%	19,7 - 0,27%	14,2 - 0,06%	>35**	-	0,2%***
Fósforo	600 - 0,46%	200 - 0,03%	100 - 0,43%	-	-	0,5 - 1,0%***
Magnésio	0	0	300	75-150* 1000-1500**	-	1000**
Manganês	0,75	1,52	1,39	-	-	-
Molibdênio	ND	0,66	0,23	-	0,04 - 0,52*	-
Níquel	387,8 - 0,3%	2,14 - 0,03%	5,34 - 0,02%	-	0,8 - 5,3*	0,001%***
Nitrogênio	3143 - 2,4%	984 - 13,6%	1.072 - 4,6%	-	-	3-4%***
Potássio	700	200	200	200 - 400* 2500-4500**	-	-
Sódio	961,8	288,8	260,10	100 - 200* 3500-5500**	-	3500**
Zinco	11,48	22,39	21,74	-	-	5,0 - 20**

Unidades expressas em mg L<sup>-1</sup> ou em % da DQO; ND: não detectado. Limite de detecção dos equipamentos no Anexo A.

\*Concentração estimulante; \*\*Concentração inibitória; \*\*\*Mínimo recomendado

Os valores da caracterização do RA são apenas apresentados como referência, uma vez que o substrato se apresentou concentrado e na alimentação era diluído em água desclorada e adicionado de RPV.

Foram realizadas caracterizações das amostras dos efluentes da fase III ao final do TDH (alimentação com COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>) quando o reator apresentava estabilidade; e ao final do TDH de alimentação com COV 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>, fase posteriormente a desestabilização do reator e uso de tampão.

A partir dos valores de referência da literatura, os compostos chumbo, cálcio, cromo, magnésio e sódio não apresentaram concentrações inibitórias nos efluentes coletados. Já os compostos boro, cádmio, cobre e zinco apresentaram elevadas concentrações que em excesso acabam sendo inibitórias para a DA.

Os compostos cobalto e fósforo não foram encontrados em concentrações estimulantes para o processo conforme dados apontados pela literatura. Os compostos enxofre, ferro, molibdênio, níquel, nitrogênio e potássio estavam em concentrações recomendadas pela literatura para o bom desempenho do processo.

Os macronutrientes nitrogênio e fósforo são relativamente exigidos em grandes quantidades para todas as bactérias. Em menores quantidades são exigidos os micronutrientes cobaltos, ferro, níquel e enxofre. Esses nutrientes são essenciais para a conversão do acetato em metano (GERARDI, 2011). Apesar dos compostos fósforo e cobalto não terem apresentado concentrações estimulantes como apontado pela literatura, não é possível afirmar deficiência do processo no sistema, uma vez que o reator apresentou boa produção de biogás e conversão em metano.

O efluente ao final da COV  $1,0 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$  apresentou maior concentração de cálcio devido a adição de cal hidratada sem estar em concentrações de níveis inibitórios. Pode-se verificar que o uso da cal hidratada, como tampão, foi eficiente para elevar o pH, tamponar e não acumular no sistema.

A concentração de sódio do RA ( $961,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentou-se superior ao recomendado pela literatura como estimulante, entre 100 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Os efluentes tinham concentrações próximas a faixa estimulante, valores de 288 e  $260 \text{ mg L}^{-1}$ , o que não indicou inibição do processo.

Segundo Kuczman *et al.* (2018), a baixa concentração de nutrientes e minerais são essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos na DA. Os microrganismos são adaptáveis e conseguem estabelecer um equilíbrio com a situação imposta. Uma vez que a DA envolve diversas comunidades microbianas, que em consórcio se adaptam as condições de DA impostas no sistema, garantindo sua boa performance (O'Flaherty *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2016). Os valores apresentados pela literatura de nutrientes e minerais podem levar a otimização e eficiência máxima do sistema em conjunto com outros fatores de controle.

Segundo ZHANG *et al.* (2013) a inibição da DA pode ocorrer quando o RA em mono-digestão é sujeito a biodigestão por longos períodos de operação. Segundo os autores, a partir dos experimentos realizados, a mono-digestão apresenta deficiências

de nutrientes, queda do pH, menor produção de metano, menor carga orgânica máxima aplicada e menor capacidade alcalinizante em relação a co-digestão do RA com dejetos bovinos.

A inibição da DA no reator piloto, que ocorreu no início do 4º TDH, pode ter sido devido ao longo período de digestão do RA com pequena porcentagem de RPV (5%), semelhante a uma mono-digestão. O RPV adicionado não forneceu carbono de fácil degradação, para aumentar a relação C/N do processo, nem continha alcalinidade para repor o consumo de  $\text{CaCO}_3$  do sistema. O processo acabou esgotando a alcalinidade do sistema, o que levou ao colapso.

Entretanto, talvez se suplementação de alcalinidade tivesse sido realizada durante a operação do reator com o uso de tampão, o sistema não teria entrado em colapso. Não foi adotado o uso de tampão durante o processo, pois a alcalinidade apresentava concentrações na faixa recomendada para a DA, entre 1500 a 3000  $\text{mg L}^{-1}$  (GERARDI, 2003). Além disso, a operação de um reator com adição frequente de alcalinizante deve ser avaliada quanto aos custos e também estabilidade a longo prazo.

## CONCLUSÕES

### 1.20 ETAPA A

#### 1.20.1 Experimento 1

- A maior produção específica de metano foi atingida pelo tratamento RA+GR e fator I:S de 1:1, 271,33 NmL g STV<sup>-1</sup>.
- Os tratamentos RA+GR, RA+RPV e RA não apresentaram diferença estatística quando adotado o fator I:S de 1:2.

#### 1.20.2 Experimento 2

- O tratamento RA Refrigerado + RPV com fator I:S de 1:1 atingiu maior produção acumulada de metano (147,26 NmL gSTV<sup>-1</sup>), equivalente a 10% superior, quando comparado com o tratamento RA Congelado + RPV (130,27 NmL gSTV<sup>-1</sup>).
- Os tratamentos realizados com fator I:S de 1:2, RA Congelado + RPV e RA Refrigerado + RPV, sofreram inibição devido à baixa concentração inicial de AT (1500 mg L<sup>-1</sup>) que não foi capaz de tamponar o sistema; e a alta concentração inicial de STV e DQO acima de 41 000 mg L<sup>-1</sup> e 81 000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 1.21 ETAPA B – REATOR PILOTO

- A digestão anaeróbia do RA com RPV apresentou estabilidade para a produção de metano até a COV de 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>.
- A operação do reator na fase I, em batelada, atingiu maior porcentagem de metano no biogás (75%) e maior conversão de STV adicionados (70,9 %).
- A alimentação semi-contínua com COV 0,75 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> (fase III) atingiu maior volume acumulado de metano (517 litros).
- A alimentação semi-contínua com COV 0,50 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> teve maior produção específica de metano, equivalente a 0,69 LCH<sub>4</sub> gSTV<sup>-1</sup> adicionado.

- O monitoramento durante 48 horas do sistema de DA foi importante para o entendimento da degradação do substrato adicionado na alimentação, através dos parâmetros de pH, alcalinidade total e AGV.
- O aumento da carga orgânica para COV de 1,0 kgSTV m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> resultou na desestabilização do reator, observado principalmente pelo decréscimo do pH e aumento do AGV
- A co-digestão do RA com RPV não teve propriedades alcalinas suficientes para suprir o consumo do processo, levando a desestabilização do reator após 130 dias de operação.
- As imagens do MEV sugerem que apesar do RPV não ter sido completamente degradado ao final da DA, atuou como material suporte para as bactérias durante o processo.
- A hemicelulose apresentou maior resistência de degradação que a lignina e celulose, após a digestão do RA com RPV.

## RECOMENDAÇÕES

- Avaliar a realização de pré-tratamentos dos resíduos vegetais e resíduos alimentares para serem usados na DA.
- Realizar a co-digestão do RA com diferentes resíduos, de preferência com algum substrato que forneça mais alcalinidade.
- Avaliar a influência de alterações das condições operacionais da DA, como temperatura, agitação, TDH e alimentação contínua diária no sistema.
- Comparar a alimentação contínua e em modo batelada de reatores.
- Testar o uso de reatores em dois estágios para otimizar o processo de DA.
- Investigar novas estratégias para manter a alcalinidade do reator.
- Avaliar o uso do efluente do reator piloto como biofertilizante agrícola.
- Avaliar a recirculação do lodo ou sobrenadante proveniente do efluente do reator piloto como forma de acréscimo de alcalinidade.
- Identificar os microrganismos envolvidos na DA do RA+RPV, a partir de análises de DNA.
- Identificar os ácidos voláteis gerados no processo de DA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil: 2017**. São Paulo: ABRELPE, 2017.

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil: 2011**. São Paulo: ABRELPE, 2011.

ALKARIMIAH, R.; MAHAT, S. B.; YUZIR, A.; DIN, M. F.; CHELLIAPAN, S. Operational Start-Up Performance of an Innovative Anaerobic Stage Reactor ( ASR ) using Synthetic Wastewater. **International Conference on Environment and Industrial Innovation**, v. 12, p. 133–137, 2011

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

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

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; LIER, J. B. VAN. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v.59, p. 927-934, 2009.

ANWAR, N.; WANG, W.; ZHANG, J.; LI, Y.; CHEN, C.; LIU, G.; ZHANG, R. Effect of sodium salt on anaerobic digestion of kitchen waste. **Water Science & Technology**, v.73, n.8, p. 1865-1871, 2016.

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

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (agvs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.10, n.2, p. 152-161.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídrico) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

BIASI, C.A.F. **Desperdício de alimentos**, convenção ABRAS/2017. São Paulo: FAO, 2017. Disponível em: <[http://abras.com.br/pdf/Apresent\\_FAO.pdf](http://abras.com.br/pdf/Apresent_FAO.pdf)>. Acesso em: 10 ago. 2019.

BOROWSKI, S. ; BONIECKI, P.; KUBACKI, P.; CZYZOWSKA, A. Food waste co-digestion with slaughterhouse waste and sewage sludge: Digestate conditioning and supernatant quality. **Waste Management**, p.158-167, 2018.

BOUALLAGUI, H.; LAHDHEB, H.; ROMDAN, E. BEN; RACHDI, B.; HAMDY, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1844–1849, 2009.

BRAGUGLIA, C. M.; GALLIPOLI, A.; GIANICO, A.; PAGLIACCIA, P. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 37–56, 2018.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm)>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano nacional de resíduos sólidos**. Brasília, 2012. Disponível em: <[https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos\\_diversos\\_do\\_portal/PNRS\\_Revisao\\_Decreto\\_280812.pdf](https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf)>. Acesso em: 20 set. 2019.

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

BREUSCH, T. S.; PAGAN, A. R. A Simple Test for Heteroscedasticity and Random Coefficient Variation, **Econometrica**, v. 47, n. 5, p. 1287-1294, 1979.

BROWN, D.; LI, Y. Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and food waste for biogas production. **Bioresource Technology**, v.127, p. 275-280, 2013.

CADAVID-RODRÍGUEZ, L.S.; BOLAÑOS-VALENCIA, I.V. Grass from public green spaces an alternative source of renewable energy in tropical countries. **Revista ION**, v.29, n.1, p.109-116, 2016.

CALLAGHAN, F. J.; WASE, D. A. J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C. F. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 71–77, 2002

CIBIOGÁS. Nota Técnica: Nº 02/2019 – **Panorama do biogás no Brasil em 2018**. Foz do Iguaçu, 2019.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of

biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.3, p. 1462-1476, 2012.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental.** UFMG, 2016.

CHYNOWETH, D.P.; TURICK, C.E.; OWENS, J.M.; JERGER, D.E.; PECK, M.W. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.5, n.1, p.95-111, 1993.

DAI, X.; HUA, Y.; DAI, L.; CAI, C. Particle size reduction of rice straw enhances methane production under anaerobic digestion. **Bioresource Technology journal**, v. 293, p.-, 2019.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A.; **Biogas from waste and renewable resources.** WILEY-VCH. Weinheim, 2008.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.992-998, 2011.

DILALLO, R.; ALBERTSON, E. Volatile Acids by Direct Titration, **Journal Water Pollutin Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

DONG, L.; ZHENHONG, Y; YONGMING, S. Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2722–2728, 2010.

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

EL-MASHAD, E. McGARVEY, J., ZHANG, R. Performance and microbial analysis of anaerobic digesters treating food waste and dairy manure. **Biological Engineering**, v1, n.3, p.235-244, 2008.

EMTIAZI, G.; NAHVI, I. Multi-enzyme production by *Cellulomonas* sp. grown on wheat straw. **Biomass & Bioenergy**, v. 19, p. 31–37, 2000.

ENZMANN, F.; MAYER, F.; ROTHER, M.; HOLTSMANN, D. Methanogens : biochemical background and biotechnological applications. **AMB Express**, v.8, n.1, p. 1–22, 2018.

ESPOSITO, G.; FRUNZO, L.; GIORDANO, A.; LIOTTA, F.; PANICO, A. ; PIROZZI, F. Anaerobic co-digestion of organic wastes. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v.11, p.325-341, 2012.

FAO – Food and Agriculture Organization of United Nations. **Food Losses and Waste in Latin America and the Caribbean.** Newsletter 3, 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i5504e.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2019.

FERREIRA, B. O. **Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás**. 2015. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015..

FREITAS, F.F.; SOUZA, S.S.; FERREIRA, L.R.A.; OTTO, R.B.; ALESSIO, F.J.; SOUZA, S.N.M.; VENTURINI, O.J.; ANDO JUNIOR, O.H. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.101, p. 146-157, 2019.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003.

GUERI, M.V.D. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares em reatores batelada e semi-contínuo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

GUNASEELAN, V. N. Anaerobic digestion of biomass for methane production : a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 97, 1997.

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, 2016.

HANSEN, T.L.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J.C.; MOSBAEK, H.; CHRISTENSEN, T.H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v.24, p.393-400, 2004.

HE, Q.; LI, L.; ZHAO, X.; QU, L.; WU, D.; PENG, X. Investigation of foaming causes in three mesophilic food waste digesters: reactor performance and microbial analysis. **Scientific Reports**, v.7, 13701, 2017.

HOBBS, S.R.; LANDIS, A.E.; RITTMANN, B.E.; YOUNG, M.N.; PARANESWARAN, P.; Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. **Waste Management**, v.71, p.612-617, 2018.

HOLLIGER, C.; ALVES, M.; ANDRADE, D.; ANGELIDAKI, I.; ASTALS, S. *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science & Technology**, v.74, n.11, p. 2515-2522, 2016.

HOLLIGER, C.; LACLOS, H.F.; HACK, GABRIELLE. Methane production of full-scale anaerobic digestion plants calculated from substrate's biomethane potentials compares well with the one measured on-site. **Frontiers in Energy Research** v.5, n.12, p. 1-9, 2017.

HOSSAKA, André L. **Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglia. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JIMNEZ, E. I.; GARCIA, V. P. Relationships between Organic Carbon and Total Organic Matter in Municipal Solid Wastes and City Refuse Composts. **Bioresource Technology**, v. 41, p. 265–272, 1992.

JINGURA, R.M.; KAMUSOKO, R. Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. **Biofuel Research Journal**, v.14, p.573-586,2017.

KONG, X.; XU, S.; LIU, J.; LI, H.; ZHAO, K.; HE, L.; Enhancing anaerobic digestion of high-pressure extruded food waste by inoculum optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p.31-37, 2016.

KUCZMAN,O.; GUERI, M.V.D.; SOUZA,S.N.M. et al. Food waste anaerobic digestion of a popular restaurant in Southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v.196, p.382-389, 2018.

LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2255–2264, 2011.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S.; SILVA, S.A. Tratamento anaeróbico de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.2, p.190-196, 2009.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbico de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n.4, p. 280-284, 2004.

LESTEUR, M.; BELLON-MAUREL, V.; GONZALEZ, C.; LATRILLE, E.; ROGER, J. M.; JUNQUA, G.; STEYER, J. P. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. **Process Biochemistry**, v.45, n.4, p. 431-440, 2010.

LI, Y.; ZHANG, R.; LIU, X.; CHEN, C.; XIAO,X.; FENG,L.; HE, Y.; LIU, G. Evaluating Methane Production from Anaerobic Mono- and Co- digestion of Kitchen Waste, Corn Stover, and Chicken Manure. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 2085–2091, 2013.

LINDMARK, J.; THORIN, E.; FDHILA, R.B.; DAHLQUIST, E. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1030 – 1047, 2014.

LIU, G.; ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; DONG, R. Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5103–5108, 2009.

MAGALHÃES, G. V. V. **Avaliação da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos: ensaios de potencial bioquímico de metano (bmp) e projeto piloto de um biodigestor em escala real.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MALINOWSKY, C. **Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbio.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MARIA COLLA, L.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – sua influência sobre os alimentos. **Vetor**, n.13, p.53-66, 2003.

MASIH-DAS, J.; TAO, W. Anaerobic co-digestion of foodwaste with liquid dairy manure or manure digestate : Co-substrate limitation and inhibition. **Journal of Environmental Management**, v. 223, n. July, p. 917–924, 2018.

MATA-ALVAREZ, J. **Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes.** Londres: IWA Publishing, 2003.

MATA-ALVAREZ, J.; LLABRÉS, P.; CECCHI, F.; PAVAN, P. Anaerobic Digestion of the Barcelona Central Food Market Organic Wastes: Experimental Study. **Bioresource Technology**, v.39, p. 39-48, 1992.

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.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic waste treatment fundamentals** – Part Four- Process Design. Public Works, 95-99, 1964.

MENG, Y.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; CHUFO, A.; JAFFAR, M.; LI, X. Start-up and operation strategies on the liquefied food waste anaerobic digestion and a full-scale case application. **Bioprocess and Biosystem Engineering**, v.37, n.11, 2014.

MENG, Y.; LI, S.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; CHUFO, A.; JAFFAR, M.; LI, M. Evaluating biomethane production from anaerobic mono- and co-digestion of food waste and floatable oil (FO) skimmed from food waste. **Bioresource Technology**, v.185, p.7-13, 2015.

METCALF & EDDY. **Waste Engineering: treatment and reuse.** 4 ed. Boston: McGraw Hill, 2003.

NAGAO, N.; TAJIMA, N.; KAWAI, M.; NIWA, C.; KUROSAWA, N.; MATSUYAMA T.; YUSOFF, F.M.; TODA, T. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. **Bioresource Technology**, v.118, p. 210-218, 2012.

NÁTHIA-NEVES, G.; NEVES, T. D. A.; BERNI, M.; DRAGONE, G.; MUSSATTO, S. I. Start-up phase of a two-stage anaerobic co-digestion process : hydrogen and methane production from food waste and vinasse from ethanol industry. **Biofuel Research Journal** , v. 18, p. 813–820, 2018.

NAYONO, S. E. **Anaerobic digestion of organic solid waste**. 2009. Tese (Doutorado em engenharia civil, geotecnica e meio ambiente) – Universidade de Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.

NIZAMI, A.; KORRES, N.E.; MURPHY, J.D. Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane. **Environmental Science Technology**, v.43, p.8496-8508, 2009.

O'FLAHERTY, V.; COLLINS, G.; MAHONY, T. The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v.5, p.39-55, 2006.

OWEN, W.F; STUCKEY, D.C; HEALY, Jr.; YOUNG, L.Y.; McCARTY, P.L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v.13, p. 485-492, 1978.

PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. **Renewable Energy**, v.29, n.11, p.1811-1823, 2004.

PRASHANTH, S., KUMAR, P., MEHROTRA, I. Anaerobic degradability: effect of particulate COD. **J. Environmental Engineering Science**, v.132, n., p. 488–496, 2006.

PROBIOGÁS, Projeto Brasil – Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético do Biogás no Brasil. **Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2015.

PROSAB, 1999. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Coordenador: José Roberto Campos. Rio de Janeiro, ABES, 1999. 464 p.

PROSAB, 2003. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Coordenador: Armando Borges de Castilhos Junior. Rio de Janeiro, ABES, 2003. 294 p.

PUYUELO, B.; PONSÁ, S.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Determining C / N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**, v. 85, p. 653–659, 2011.

PHUTTARO, C.; SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; BOONSAWANG, P.; CHAIPRAPAT, S.; KHANAL, S.K. Anaerobic digestion of hydrothermally-pretreated lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperatures, inhibitors and soluble organics on methane yield. **Bioresource Technology**, v.284, p. 128-138, 2019.

R CORE TEAM. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria, 2016. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

RATANATAMSKUL, C.; MANPETCH, P. Comparative assessment of prototype digester configuration for biogas recovery from anaerobic co-digestion of food waste and rain tree leaf as feedstock. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.113, p.367-374, 2016.

RAPOSO, F.; LA RUBIA, M. A. DE; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 861–877, 2011.

REIS, A. D. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

REN, Y.; YU, M.; WU, C.; WANG, Q.; GAO, M.; HUANG, Q.; LIU, Y. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1069–1076, 2018.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues : Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009.

SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.; KHANAL, S. K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 178–186, 2015.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J-F.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v.129, p.457-472, 2018.

SCHIRMER, W.N.; JUCÁ, J.F.T.; SCHULER, A.R.P.; HOLANDA, S.; JESUS, L.L. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) landfill: evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.31, n.2, p.373-384, 2014.

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

SCHULZ, F. **Biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

SGORLON, J.G.; RISK, 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**, v.33, n.4, p.421-424,2011.

SIDDIQUE, N. I.; WAHID, Z. A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p.359-371, 2018.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SILVA, M. C. P. **Avaliação de lodo anaeróbio e dejetos bovinos como potenciais inóculos para partida de digestores anaeróbios de resíduos alimentares**.2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, p. 591-611, 1965.

SOARES, C.M.T; FEIDEN, A.; TAVARES, S.G. Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v.5, p.509-514,2017.

STRAZZERA, G.; BATTISTA, F.; GARCIA, N. H.; FRISON, N.; BOLZONELLA, D. Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 278–288, 2018.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 34, p.1939-1948, 2014.

SUWANNOPPADOL, S.; HO, G.; CORD-RUWISCH, R. Overcoming sodium toxicity by utilizing grass leaves as co-substrate during the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 188–192, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of solid waste management**. 2 ed. United States of America: McGraw-Hill, 2002.

TRIOLO, J. M.; PEDERSEN, L.; QU, H.; SOMMER, S. G. Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 226–232, 2012.

TRIOLO, J.M.; SOMMER, S.G.; MØLLER, H.B.; WEISBJERG, M.R.; JIANG, X.Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. **Bioresource Technology**, v.102, p. 9395-9402, 2011.

TUESORN, S.; WONGWILAIWALIN, S.; CHAMPREDA, V.; LEETHOCHAWALIT, M.; NOPHARATANA, A.; TECHKARNJANARUK, S.; CHAIPRASERT, P. Enhancement of biogas production from swine manure by a lignocellulolytic microbial consortium. **Bioresource Technology**, v.144, p.579-586, 2013.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. **Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States Tables and Figures for 2012**. 2014. Disponível em: <[https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/pdf/2012\\_msw\\_dat\\_tbls.pdf](https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/pdf/2012_msw_dat_tbls.pdf)>. Acesso em: 10 set. 2019

US EPA, United States Environmental Protection Agency. **Anaerobic Digestion and its applications**. 2015. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-07/documents/ad\\_and\\_applications-final\\_0.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-07/documents/ad_and_applications-final_0.pdf)>. Acesso em: 20 jan. 2020.

VDI 4630. Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrates, sampling, collection of material data, fermentation tests. **VDI- Handbuch Energietechni**, 2006.

WAGNER, A. O.; LACKNER, N.; MUTSCHLECHNER, M.; PREM, E.M.; MARKT, R.; ILLMER, P. Biological Pretreatment Strategies for Second-Generation Lignocellulosic Resources to Enhance Biogas Production. **Energies**, v.11, p. 1-14, 2018.

WANG, X.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon – nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v.120, p. 78-83, 2012.

WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010.

WU, D.; LI, L.; ZHAO, X.; et al. Anaerobic digestion : A review on process monitoring. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 1–12, 2019.

WU, B.; WANG, X.; DENG, Y.; HE, X.; LI, Z.; LI, Q.; QIN, H.; CHEN, J.; HE, M.; ZHANG, M.; HU, G.; YIN, X. Adaption of microbial community during the start- up stage of a thermophilic anaerobic digester treating food waste. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v.80, n.10, p.2025-2032, 2016.

WU, B.; WANG, X.; DENG, Y.; HE, X.; LI, W.; LI, Q.; QIN, H.; CHEN, J.; HE, M.; ZHANG, M.; HU, G.; YIN, X. Adaption of microbial community during the start- up stage of a thermophilic anaerobic digester treating food waste. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 80, n.10, p. 1-8, 2019.

XIE, S.; LAWLOR, P.G.; FROST, J.P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. **Bioresource Technology**, v.102, p.5728-5733.

XU, F.; LI, YANGYANG; GE, X.; YANG, L.; LI, YEBO. Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 1047–1058, 2018.

YANG,L.; XU,F.; GE,X.; LI,Y. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.44, p.824-834, 2015.

ZICKERFOOSE, C.; HAYES, R.B.J. **Anaerobic sludge digestion: operations manual**. EPA 430/9-76-001, US National Technical Information Service, SpringFeld, VA, Washington, 1976.

ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; HARTMAN, K.; et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 929–935, 2007.

ZHANG, P.; ZENG, G.; ZHANG, G.; LI, Y.; ZHANG, B. ; FAN, M. Anaerobic co-digestion of biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process. **Fuel Processing Technology**, v.89, n.4, p. 485-489, 2008.

ZHANG, L.; LEE, Y. W.; JAHNG, D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5048–5059, 2011.

ZHANG, C.; XIAO, G.; PENG,L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource Technology**, v.129, p.170-176, 2013.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS,J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.38, p.383-392, 2018.

**ANEXO A - LIMITE DE DETECÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE ANÁLISES REALIZADAS EM LABORATÓRIO EXTERNO**

<b>Ensaio</b>	<b>LD</b>
Boro Total	0,16 mg/Kg
Cádmio Total	0,10 mg/Kg
Cálcio Total	0,46 mg/Kg
Chumbo Total	0,11 mg/Kg
Cobalto Total	0,13 mg/Kg
Cobre Total	0,13 mg/Kg
Cromo Total	0,10 mg/Kg
Enxofre Total	0,32 mg/Kg
Ferro Total	0,13 mg/Kg
Fósforo Total (P2O5)	0,4 mg/Kg
Magnésio Total	0,43 mg/Kg
Manganês Total	0,30 mg/Kg
Molibdênio Total	0,15 mg/Kg
Níquel Total	0,15 mg/Kg
Potássio solúvel (K2O)	0,5 mg/Kg
Sódio Total	0,31 mg/Kg
Zinco Total	0,16 mg/Kg