



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JESSICA KLAROSK HELENAS

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES
VISANDO A PRODUÇÃO DE METANO**

Londrina
2019

JESSICA KLAROSK HELENAS

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES
VISANDO A 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
2019

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

Helenas, Jessica Klarosk.

Biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares visando a produção de metano / Jessica Klarosk Helenas. - Londrina, 2019.
89 f. : il.

Orientador: Fernando Fernandes.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Biodigestão anaeróbia - Tese. 2. Tratamento de resíduos sólidos orgânicos - Tese. 3. Tratamento biológico - Tese. 4. Biogás - Tese. I. Fernandes, Fernando. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

JESSICA KLAROSK HELENAS

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES
VISANDO A PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Civil.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. Gustavo Mockaitis
Universidade Estadual de Campinas –
UNICAMP

Londrina, 12 de fevereiro de 2019.

Com todo o meu carinho, dedico este
trabalho aos meus pais, Jefferson e
Miriam, à minha irmã Julia e ao amor
da minha vida, Fernando.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, por me conceder bênçãos diárias e por inúmeras vezes, ser o único capaz de acalmar o meu coração.

Aos meus pais e irmã, por serem o meu alicerce e por estarem sempre ao meu lado, demonstrando amor e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao meu noivo Fernando, pela cumplicidade, amor, paciência e pela capacidade de me trazer paz e felicidade na correria diária, não medindo esforços para me ajudar em qualquer que fosse a situação.

Ao meu orientador, professor Dr. Fernando Fernandes, pelo empenho, suporte e incentivo dedicado à elaboração deste trabalho. Por toda confiança, apoio e por toda a sabedoria que me transmitiu.

À professora Dra. Emília Kuroda que, com paciência e dedicação, esteve sempre disposta a compartilhar conhecimento. Agradeço pelo convívio diário e por todo apoio durante a construção deste trabalho.

Aos professores componentes da banca de qualificação e defesa, Dr. Aulus Bineli e Dr. Gustavo Mockaitis, pelas valiosas contribuições.

À Equipe do Projeto Copel, Arthur Torrecilhas e Mauro Andrade, pela parceria e, especialmente, à Priscila Borth, pela preciosa amizade e por estar sempre ao meu lado, me dando conselhos, apoio e ombro amigo. Agradeço por me confortar nos momentos de insegurança e por deixar mais leve a caminhada.

Aos amigos de mestrado e doutorado: Adriana Zemiani, Amanda Alcaide, Betina Navarro, Emily Assunção, José Augusto Pimenta, José Wilson Ferreira, Lucas Pizzaia, Rafaela Kawata, Renan Galvão, Sarah Jurkevicz e Thainara Fernandes, bem como aos alunos de iniciação científica, pela amizade, pelos momentos de apoio, descontração e por fazerem os meus dias mais felizes. Em especial, às amigas de laboratório Mariane Libório e Thais Borini, pela amizade

maravilhosa que construímos e por estarem sempre dispostas a ouvir, aconselhar e compartilhar alegrias.

Ao técnico do Laboratório de Hidráulica e Saneamento Ivan Alves e ao técnico do Laboratório de Maquetes Carlos Duarte, pela gentileza, colaboração e constante auxílio na execução das tarefas.

À Companhia Paranaense de Energia – COPEL, pelo financiamento da pesquisa através do Projeto prioritário de Eficiência Energética e Estratégico de P&D.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização dessa etapa tão importante em minha vida!

“Sacrifícios momentâneos geram recompensas duradouras.”
(Autor desconhecido)

HELENAS, Jessica K. **Biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares visando a produção de metano**. 2019. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

A quantidade de resíduos orgânicos tem crescido de maneira contínua, desta forma, torna-se imprescindível seu gerenciamento para a manutenção da qualidade ambiental. Entre os resíduos orgânicos, destacam-se os resíduos alimentares, uma vez que são gerados em grande quantidade. Uma alternativa viável para o tratamento destes resíduos é a digestão anaeróbia, visto que representa um sistema operacional simples e possibilita a produção de energia a partir do biogás. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares de restaurante universitário, considerando a análise quali-quantitativa do biogás e do efluente gerados. Para verificar a biodegradabilidade dos resíduos alimentares e avaliar a produção específica de metano, foram realizados Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano - BMP, em escala de bancada, variando-se a proporção de inóculo:substrato - I:S e o teor de sólidos totais voláteis da mistura. Realizou-se também a avaliação do desempenho da biodigestão dos resíduos alimentares em reator anaeróbio em escala piloto de 500 L, adaptado com mecanismos de agitação e controle de temperatura, com alimentação semi-contínua, tendo como foco a análise quali-quantitativa do biogás e do efluente gerados. Para o Ensaio BMP, a condição 1:1 STV_{mist.B} demonstrou melhor eficiência de remoção para STV (67,5%) e DQO (63%). No entanto, a condição 1:1 STV_{mist.A} apresentou a maior taxa de geração de biogás (231,44 NmL d⁻¹) e maior percentual de metano (71,3%). Os resultados da operação do reator anaeróbio em escala piloto indicam eficiência média de remoção de STV de 20,8%, uma vez que o sistema apresentou desequilíbrio. A maior produção diária de biogás foi de 217 L d⁻¹ no início do período experimental e o biogás gerado apresentou concentrações médias de 45,9% para metano, 41,6% para dióxido de carbono e 603 ppm para gás sulfídrico.

Palavras-chave: Tratamento de resíduos sólidos orgânicos. Tratamento biológico. Biogás. Biodigestão anaeróbia.

HELENAS, Jessica K. **Anaerobic biodigestion of food waste aiming the methane production.** 2019. 89 p. Dissertation (Master's degree in Civil Engineering) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The amount of organic waste has been growing continuously, so it is essential to manage it to maintain environmental quality. Among the organic residues, the food residues take a substantial place, since they are generated in higher quantities. A viable alternative for the waste treatment is anaerobic digestion, since it represents a simple operating system and allows the production of energy from the biogas. In this context, this work aims to evaluate the anaerobic biodigestion performance of food waste from a university restaurant, considering the qualitative and quantitative analysis of biogas and effluent generated. To verify the biodegradability of food residues and to evaluate the specific methane production of this material, the Biochemical Methane Potential test - BMP were carried out on a bench scale, varying the proportion of inoculum: substrate - I:S and the content of volatile solids of the mixture. The performance of the biodigestion of food residues was also evaluated in an anaerobic reactor in a pilot scale of 500 L, adapted with agitation mechanisms and temperature control, with semi-continuous feeding, focusing on the qualitative and quantitative analysis of biogas and of the effluent generated. For the BMP test, the 1:1 STV_{mist.B} condition demonstrated better removal efficiency for STV (67.5%) and COD (63%). However, the 1:1 STV_{mist.A} condition had the highest biogas generation rate (231.44 NmL d⁻¹) and the highest methane percentage (71.3%). The results of the pilot-scale anaerobic reactor operation indicated a mean efficiency of STV removal of 20.8%, since the system presented imbalance. The highest daily biogas production was 217 L d⁻¹ at the beginning of the experimental period and the biogas generated average concentrations of 45.9% for methane, 41.6% for carbon dioxide and 603 ppm for sulphydric gas.

Keywords: Treatment of organic solid waste. Biological treatment. Biogas. Anaerobic biodigestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.	23
Figura 2 - Fluxograma do delineamento experimental da pesquisa.	43
Figura 3 - Lodo de esgoto de ETE (esquerda) e resíduo alimentar de restaurante universitário triturado (direita).....	46
Figura 4 - Reator de 250 mL para ensaio BMP.	46
Figura 5 - Ensaio BMP realizado em triplicata.	48
Figura 6 - Desenho esquemático do reator anaeróbio.	52
Figura 7 - Reator anaeróbio, em escala piloto, utilizado para DA de resíduos alimentares.	53
Figura 8 - Produção diária de biogás.....	62
Figura 9 - Produção diária de biogás nos primeiros 10 dias de ensaio BMP.....	62
Figura 10 - Volume acumulado de biogás das condições estudadas.....	63
Figura 11 - Produção acumulada de biogás em função da massa de STV adicionada.	65
Figura 12 - Produção acumulada de metano em função da massa de STV adicionada.	66
Figura 13 - Comportamento dos parâmetros AT, AGV e relação AI/AP no reator piloto.	70
Figura 14 - Efluente do reator com a camada de gordura formada durante o processo anaeróbio, em dias diferentes.....	71
Figura 15 - Comportamento do parâmetro pH e relação AGV/AT no reator piloto.....	72
Figura 16 - Comportamento dos parâmetros DQO e SV com a variação da COV no reator piloto.....	75
Figura 17 - Produção diária e composição do biogás gerado no reator piloto.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estimativa de potencial e composição do biogás de substratos puros.	24
Tabela 2 - Efeitos do Na, K, Ca e Mg na DA.	30
Tabela 3 - Parâmetro físico-químico, método, referência e frequência de monitoramento.	44
Tabela 4 - Valores de proporção de inóculo:substrato, em relação aos sólidos totais voláteis e condições avaliadas no ensaio BMP.	47
Tabela 5 - Características do processo anaeróbio adotadas para o experimento.	51
Tabela 6 - Caracterização físico-química do inóculo e substrato utilizados no ensaio BMP.	56
Tabela 7 - Valor médio do parâmetro pH no início e no final da Etapa I.	58
Tabela 8 - Valor médio do parâmetro alcalinidade no início e no final da Etapa I.	59
Tabela 9 - Valor médio dos parâmetros ST e STV no início e no final da Etapa I.	60
Tabela 10 - Porcentagem média inicial e final dos parâmetros STV e STF na Etapa I.	60
Tabela 11 - Valor médio e eficiência de remoção do parâmetro DQO no início e no final da Etapa I.	61
Tabela 12 - Teor máximo obtido e produção acumulada de CH ₄ durante o ensaio BMP.	64
Tabela 13 - Produção de biogás e metano acumulados, nas condições estudadas.	67
Tabela 14 - Caracterização físico-química do inóculo e substrato utilizados no ensaio reator piloto.	68
Tabela 15 - Dia de operação, pH efluente e quantidade de Na ₂ CO ₃ adicionada no reator anaeróbio.	73
Tabela 16 - Resultados analíticos da composição do biogás.	77

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
AGV/AT	Ácidos Graxos Voláteis/Alcalinidade Total
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
Al	Alcalinidade Intermediária
AP	Alcalinidade Parcial
AT	Alcalinidade Total
BMP	<i>Biochemical Methane Potential</i>
C/N	Carbono/Nitrogênio
CH ₄	Metano
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO ₂	Dióxido de carbono
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
COV	Carga Orgânica Volumétrica
COT	Carbono Orgânico Total
CTU	Centro de Tecnologia e Urbanismo
DA	Digestão Anaeróbia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEE	Gases de Efeito de Estufa
H ₂ S	Gás Sulfídrico
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
I:S	Inóculo:Substrato
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
NBR	Normas Técnicas Brasileiras
NKT	Nitrogênio Kjeldhal Total
pH	Potencial hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
RALF	Reatores Anaeróbio de Leito Fluidificado

RRU	Resíduos alimentares do restaurante universitário
RSO	Resíduos Sólidos Orgânicos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RU	Restaurante Universitário
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TCO	Taxa de Carga Orgânica
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UEL	Universidade Estadual de Londrina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2	OBJETIVO GERAL	18
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	PANORAMA NACIONAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	19
3.2	TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS	21
3.3	TRATAMENTO ANAERÓBIO	21
3.3.1	Fases da Biodigestão Anaeróbia	22
3.3.2	Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos	24
3.3.3	Parâmetros Interferentes	25
3.3.3.1	Temperatura	26
3.3.3.2	pH, Alcalinidade e Ácidos Graxos Voláteis	27
3.3.3.3	Teor de Sólidos	28
3.3.3.4	Taxa de Carga Orgânica - TCO	30
3.3.3.5	Características da Biomassa	30
3.3.3.6	Nutrientes e Relação C/N	31
3.3.4	Vantagens e Desvantagens do Processo	32
3.4	BIODIGESTORES ANAERÓBIOS	32
3.4.1	Modelos de Biodigestores	33
3.4.2	Partida e Operação de Biodigestores	34
3.4.3	Tipo de Alimentação	35
3.4.4	Número de Fases e Estágios do Processo	35
3.5	BIOGÁS	36
3.5.1	Potencial de Geração de Eletricidade do Biogás	36
3.5.2	Potencial de Geração de Biogás dos Resíduos Orgânicos	37
3.5.2.1	BMP - <i>Biochemical Methane Potential</i>	38
3.6	TRABALHOS RELACIONADOS	39

4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.2	INÓCULO E RESÍDUO UTILIZADOS.....	43
4.3	PARÂMETROS DE CONTROLE E DE DESEMPENHO	44
4.4	ETAPA I - ENSAIO DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO - BMP.....	45
4.4.1	Coleta e Preparo do Inóculo e do Substrato	45
4.4.2	Aparato Experimental	46
4.4.3	Descrição Geral do Experimento	47
4.4.4	Coleta e Análise dos Dados	48
4.4.5	Análise Estatística	50
4.5	ETAPA II – BIODIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATOR EM ESCALA PILOTO.....	50
4.5.1	Coleta e Preparo do Inóculo e do Substrato	50
4.5.2	Aparato Experimental	51
4.5.3	Descrição Geral do Experimento	54
4.5.4	Coleta e Análise dos Dados	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	ETAPA I.....	56
5.1.1	Caracterização Físico-química dos Resíduos Utilizados	56
5.1.2	Parâmetros de Controle Operacional	57
5.1.3	Parâmetros de Desempenho	59
5.1.4	Geração de Biogás	61
5.1.5	Análise Estatística	66
5.2	ETAPA II.....	67
5.2.1	Caracterização Físico-química dos Resíduos Utilizados	67
5.2.2	Parâmetros de Controle Operacional	69
5.2.3	Parâmetros de Desempenho	74
5.2.4	Geração de Biogás	76
6	CONCLUSÕES	79
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	80
	BIBLIOGRAFIA	81

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A quantidade de resíduos produzidos a partir das mais diversas atividades antrópicas representa um dos maiores problemas enfrentados nos dias atuais, especialmente em países em desenvolvimento. O crescimento acelerado da população, atrelado à intensificação do ritmo de desenvolvimento, aumentam a geração dos resíduos sólidos e estes, por sua vez, necessitam de um gerenciamento adequado. Em 2015, somente no estado do Paraná, cerca de 8858 t dia⁻¹ de resíduos sólidos urbanos foram gerados e, em média, 30% não foram dispostos corretamente (ABRELPE, 2015). Este gerenciamento falho resulta em imensos depósitos de materiais abandonados, que podem degradar o ambiente e acarretar inúmeros problemas de saúde pública.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, instituída pela Lei Federal 12.305 em agosto de 2010 e regulamentada pelo Decreto 7.404 em dezembro de 2010, estabeleceu um novo modelo na gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos no Brasil. Entre as mudanças apresentadas, uma das mais relevantes é a que prioriza o não aterramento da fração orgânica e a recuperação energética dos resíduos (SIMÕES, 2017). Desta forma, a busca por soluções técnicas mais viáveis para uma gestão sustentável dos resíduos sólidos torna-se indispensável para a preservação e manutenção da qualidade ambiental. Elaborar e implantar projetos de gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos configura-se como uma das soluções mais adequadas para este contexto, uma vez que permite que os resíduos recicláveis sejam reintroduzidos na cadeia produtiva e que os demais resíduos recebam tratamentos e disposição apropriados.

Deste modo, a biodigestão anaeróbia surge como uma alternativa para o tratamento de resíduos orgânicos, considerando os aspectos de saneamento e energia, além de promover a reciclagem orgânica de nutrientes e reduzir a necessidade de adubos químicos. Várias são as vantagens dos sistemas anaeróbios, dentre as quais pode-se citar: menor consumo de energia, potencialidade energética com uso do metano produzido e reciclagem do efluente, podendo este ser aplicado como biofertilizante (LUCAS JUNIOR, 2010; SANTOS et al., 2014).

O emprego da digestão anaeróbia como tecnologia de tratamento tem crescido no panorama mundial, principalmente em função da extensa variedade de

resíduos que podem ser digeridos ou utilizados como co-digestão. Neste processo, parte do material é convertido em biogás, que pode ser utilizado para aproveitamento energético.

Neste contexto, este trabalho surge como parte do 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), objetivando implementar na Universidade Estadual de Londrina - UEL uma solução técnica viável para o manejo adequado destes resíduos, assegurando a minimização dos possíveis impactos ao meio ambiente.

Esta pesquisa tem como finalidade avaliar a biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares de Restaurante Universitário da cidade de Londrina/PR, com foco na produção de metano, considerando os aspectos quali-quantitativos do biogás e efluente gerados, com avaliação dos parâmetros de controle operacional e desempenho do sistema. Para isto, serão realizados experimentos em escala de bancada e em escala piloto.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho da biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares do restaurante universitário - RRU da Universidade Estadual de Londrina - UEL, com foco na produção de metano.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a produção específica de metano dos RRU variando-se a proporção de inóculo:substrato e o teor de sólidos totais voláteis da mistura, a partir do Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano - BMP, em escala de bancada;
- Avaliar o desempenho da biodigestão dos RRU em reator anaeróbio vertical em escala piloto, tendo como foco a análise quali-quantitativa do biogás e do efluente gerados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PANORAMA NACIONAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

O crescimento populacional, atrelado à intensa urbanização e desenvolvimento tecnológico, têm promovido mudanças no estilo de vida e nos modos de produção e consumo da população, resultando em um aumento na geração de resíduos sólidos, tanto em quantidade quanto em diversidade (GOUVEIA, 2012). A Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS (BRASIL, 2010), estabelecida na Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, por sua vez, conceitua resíduos sólidos no inciso XVI do Art. 3º 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 técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL,2010).

Os resíduos sólidos são classificados na NBR 10.004 (ABNT, 2004) em função da sua origem, características dos seus constituintes e dos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Esta classificação divide-se conforme a sua periculosidade: Resíduos Classe I (Resíduos Perigosos) e Resíduos Classe II (Resíduos Não Perigosos). Este, por sua vez, é subdividido em outras duas subclasses: Resíduos Classe II-A (Resíduos Não perigosos - Não inertes) e Classe II-B (Resíduos Não perigosos - Inertes).

Desde a Conferência Rio-92, foram incorporadas à gestão sustentável de resíduos sólidos prioridades representativas, direcionando a atuação da sociedade, dos governos e da indústria. Dentre estas prioridades, pode-se citar a redução de resíduos nas fontes geradoras e a redução da disposição final no solo, a maximização do reaproveitamento, da coleta seletiva e da reciclagem, a compostagem e a recuperação de energia (JACOBI; BESEN, 2011).

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE (2015), o Brasil gera, anualmente, cerca de 79,9

milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos - RSU, atingindo o equivalente a 218.874 t dia⁻¹, um crescimento de 1,7% em relação ao ano de 2014.

Segundo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA (2012), das 183.481,50 toneladas de RSU coletados por dia no Brasil, 51,40% da composição média gravimétrica corresponde à matéria orgânica. Para Silva (2009), os resíduos sólidos orgânicos - RSO compõem a parte putrescível e passível de fermentação dos RSU, dos resíduos sólidos agrícolas, de certos tipos de resíduos industriais e dos resíduos derivados de Estações de Tratamento de Água - ETA e de Estações de Tratamento de Esgoto - ETE.

Os resíduos orgânicos, quando estão em ambientes naturais equilibrados, são naturalmente degradados e reciclam nutrientes nos ciclos biogeoquímicos. Se estão em grande volume e são dispostos inadequadamente, representam riscos ambientais pela geração de lixiviado, emissão de gases na atmosfera e favorecem a proliferação de vetores de doenças. Neste sentido, o emprego de métodos adequados de gestão e tratamento destes resíduos é fundamental para a correta estabilização da matéria orgânica existente (MATA-ALVAREZ, 2003).

3.2 TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

A possibilidade de reciclagem dos resíduos orgânicos e conversão em produtos de maior valor agregado, seja como fertilizante orgânico ou na forma de energia renovável, ocorre devido às características biodegradáveis e riqueza em nutrientes existentes nestes (YONG et al., 2015; WOON; LO, 2016).

Dentre os tratamentos que diminuem a carga poluidora dos resíduos, tem-se o uso de compostagem, incineradores, biodigestores, entre outros (ALVES et al., 2012).

Um dos métodos mais antigos para reciclagem de nutrientes é a compostagem de resíduos orgânicos. Trata-se de um processo biológico aeróbio de conversão da matéria orgânica em condicionador de solo e pode ser aplicado tanto na agricultura, quanto na recuperação de áreas degradadas (KEENER, 2000).

Atualmente, uma das principais maneiras de gerenciar e tratar a fração orgânica dos RSU é através da aplicação em processos de conversão energética.

Existem duas formas de conversão energética mais utilizadas, a termoquímica e a bioquímica, ambas definidas como fontes de energia renovável (WOON; LO, 2016).

A rota termoquímica consiste principalmente na incineração destes resíduos. Especialmente nos países desenvolvidos, esta tecnologia é bastante utilizada, proporcionando um tratamento térmico capaz de reduzir o volume dos resíduos antes do seu aterramento. Ainda que o vapor gerado na combustão possa ser empregado para geração de energia elétrica, trata-se de uma tecnologia de alto custo pela necessidade de tratamento dos gases de combustão (KOMEMOTO et al., 2009; WOON; LO, 2016).

Já pela rota bioquímica, têm-se a digestão anaeróbia - DA que consiste na ação microbiológica e enzimática para converter a matéria orgânica complexa em biogás, uma mescla de gases rica em metano e altamente combustível, e produzir um efluente rico em nitrogênio, fósforo e outros minerais que pode ser utilizado para melhorar a fertilidade e textura dos solos (FORESTI et al., 1999). Como vantagens da utilização da rota bioquímica para conversão energética, têm-se: capacidade de estabilização das características físico-químicas e biológicas dos resíduos; menor emissão de poluentes atmosféricos; produção de biofertilizantes associado à geração de biogás (BATISTA, 2014).

3.3 TRATAMENTO ANAERÓBIO

A digestão anaeróbia é considerada uma opção importante para o tratamento de diferentes tipos de resíduos, especialmente aqueles com elevadas concentrações de matéria orgânica (SILVA, 2009). Segundo Reichert (2005), a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos é o processo de tratamento que ocorre na ausência de oxigênio, onde os microrganismos degradam o material orgânico, gerando o biogás, uma mistura de gases composta principalmente por metano - CH_4 e dióxido de carbono - CO_2 .

O tratamento anaeróbio pode ser definido como o processo bioquímico que acontece na ausência de oxigênio molecular livre, onde os grupos de microrganismos envolvidos no processo atuam na conversão de carboidratos, proteínas e lipídios em metano, compostos inorgânicos e outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (FORESTI et al., 1999).

De acordo com Shahriari et al. (2012) esta tecnologia tem sido amplamente utilizada para o tratamento de resíduos sólidos urbanos, incluindo culturas agrícolas, dejetos de animais, lodos de Estações de Tratamento de Esgoto - ETE e resíduos sólidos orgânicos. Trata-se de uma tecnologia alternativa sustentável, na qual há a geração de um efluente biofertilizante que pode ser aplicado para valorização dos solos, além de atender parte das disposições legais impostas pela PNRS, mitigando os diversos prejuízos da disposição dos resíduos em lixões, recuperando a energia potencial contida neles e gerando metano (AMARAL et al., 2004).

3.3.1 Fases da Biodigestão Anaeróbia

A degradação biológica de compostos orgânicos complexos ocorre em múltiplos estágios bioquímicos consecutivos, cada qual realizado por grupos de microrganismos específicos. Nestas reações em cadeia, são continuamente gerados diversos produtos intermediários que, imediatamente, são processados (RAJESHWARI et al., 2000). A biodigestão anaeróbia pode ser sintetizada em quatro etapas principais e, dependendo da composição química do resíduo a ser tratado, pode haver a inclusão de uma quinta fase (Figura 1).

Etapa 1 – Hidrólise: Na primeira fase do processo de degradação anaeróbia, como os microrganismos não conseguem assimilar a matéria orgânica particulada, ocorre a hidrólise destes materiais particulados complexos (polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) que podem transpor as paredes celulares das bactérias fermentativas. A conversão dos materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida mediante ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (CHERNICHARO, 2016). Caso a alta complexidade do material orgânico resulte em uma baixa velocidade de hidrólise, esta etapa pode se tornar limitante de todo o processo de digestão (REIS, 2012).

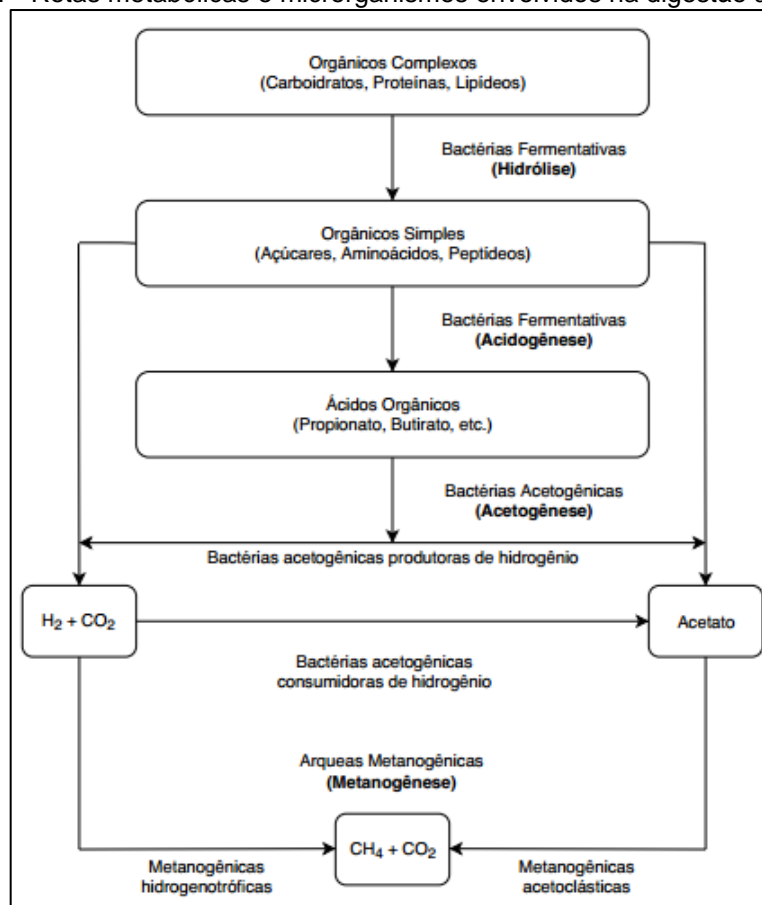
Etapa 2 – Acidogênese: No interior das células das bactérias fermentativas, os produtos solúveis, oriundos da etapa de hidrólise, são metabolizados em compostos mais simples e, em seguida, estes são excretados por um grupo variado de bactérias. Dentre os compostos produzidos, pode-se incluir ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido butírico, ácido propiônico, acetato, ácido acético), álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de

novas células bacterianas. Desta forma, a etapa acidogênica será limitante do processo apenas se o material a ser degradado não for de fácil hidrólise (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Etapa 3 – Acetogênese: Os produtos gerados na etapa acidogênica são oxidados pelas bactérias acetogênicas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Pelo menos metade do material biodegradável é convertido em propionato e butirato e, posteriormente, são decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; REIS, 2012).

Etapa 4 – Metanogênese: A etapa final do processo global de digestão anaeróbia é realizada por dois grupos de microrganismos metanogênicos: acetoclásticos e hidrogenotróficos. O primeiro grupo usa o acetato como fonte de carbono e energia, gerando gás carbônico e metano. O segundo grupo utiliza o hidrogênio como fonte de energia e o gás carbônico como fonte de carbono e acceptor final de elétrons, de tal modo que o hidrogênio e parte do gás carbônico são metabolizados para produção de metano (CHERNICHARO, 2016).

Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: Chernicharo (2016).

O processo de digestão anaeróbia também pode incluir a fase sulfetogênica, dependendo da presença de sulfato na composição química do substrato e das condições de operação do reator. Nesta etapa, as bactérias redutoras de sulfatos, sulfitos e outros compostos sulfurados em sulfetos, utilizando para suas ações ampla variedade de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis - AGV, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos. Assim, as bactérias competem com as bactérias fermentativas (hidrolíticas), acetogênicas e metanogênicas pelos substratos disponíveis (CHERNICHARO, 2016).

3.3.2 Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos

Os resíduos orgânicos complexos podem ser divididos em compostos mais facilmente biodegradáveis, como os carboidratos, lipídeos e proteínas, e compostos pouco biodegradáveis, como fibras, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Outra divisão que pode ser feita da matéria orgânica biodegradável refere-se a categorias dos substratos. Os carboidratos simples, como a glicose, sacarose ou lactose, aminoácidos ou AGV, não precisam da fase de hidrólise para serem biodegradados. Por sua vez, os carboidratos complexos, tais como celulose, proteínas, e ácidos graxos de cadeia longa, necessitam passar pela etapa de hidrólise para que possam ser transformados em compostos mais biodegradáveis antes da conversão a CH₄ (LESTEUR, 2010).

Simões (2017) esclarece que é possível prever a quantidade de biogás e metano produzidos em função das concentrações de carboidratos, lipídios e proteínas do substrato. A Tabela 1 apresenta os volumes médios de biogás produzidos para cada tipo de composto.

Tabela 1 - Estimativa de potencial e composição do biogás de substratos puros.

Substrato	Potencial de Biogás (NmL gSTV _{adic.} ⁻¹)	Composição aproximada	
		CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
Carboidratos	750	50	50
Lipídios	1390	72	28
Proteínas	800	60	40

Fonte: Adaptado de VDI 4630 (2006) apud Simões (2017).

A partir do exposto, é possível verificar que os lipídios apresentam maior potencial energético, pois produzem biogás com maiores concentrações de metano. Porém, a biometanização de apenas um destes substratos isoladamente pode levar a baixas eficiências de conversão em metano (SIMÕES, 2017).

Chernicharo (2016) afirma que a velocidade de degradação ocorre na seguinte ordem: carboidratos > proteínas > lipídios. O mesmo autor cita que a estabilidade da degradação na digestão anaeróbia depende do equilíbrio na ecologia de grupos de bactérias e arqueias. A qualidade nutricional é um dos fatores que regula esse balanço, também estando vinculado à velocidade de degradação dos constituintes do substrato. Desta forma, não é possível garantir que a conversão em metano será eficiente apenas utilizando substratos constituídos por gorduras puras (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011; KHANAL, 2008).

3.3.3 Parâmetros Interferentes

Wohlgemut (2009) afirma que, para se ter uma população bacteriana saudável e um reator estável, deve-se garantir que as reações estejam em equilíbrio, uma vez que, em condições estáveis, grande parte do material hidrolisado pode ser convertido em substratos metanogênicos, aumentando o teor de metano no biogás.

Por se tratar de um processo biológico, a biodigestão depende mais de mecanismos reguladores intrínsecos do que de controladores externos. Esses mecanismos derivam das interações entre os diversos grupos de bactérias que participam do processo, com funções específicas e distintas (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Assim sendo, uma vez que a digestão anaeróbia está extremamente vinculada ao equilíbrio dinâmico entre os microrganismos, o meio deve possuir condições ideais para que as reações de conversão da matéria orgânica ocorram adequadamente. Estas condições influenciam diretamente na operação e nos resultados obtidos neste tratamento. Em meio aos fatores operacionais existentes, os que podem intervir mais significativamente são: temperatura, pH, alcalinidade, ácidos graxos voláteis, teor de sólidos, taxa de carga orgânica, características da biomassa, nutrientes e relação carbono/nitrogênio - C/N (DONOSO-BRAVO et al., 2011; CHERNICHARO, 2016).

3.3.3.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais significativos no processo de digestão anaeróbia, pois pode restringir as atividades enzimáticas e coenzimáticas e influenciar na produção de metano e na qualidade do digestato (APPELS et al., 2011).

Chernicharo (2016) afirma que a temperatura no interior das células dos microrganismos é determinada pela temperatura ambiente externa. Para o mesmo autor, em grande parte dos processos biológicos, três faixas de temperaturas podem ser relacionadas ao crescimento microbiano: Faixa Psicrófila (4-15 °C), Faixa Mesófila (20-40 °C) e Faixa Termófila (45-70 °C ou mais). Segundo Carneiro (2005), em cada uma destas faixas existe um intervalo ótimo de temperatura, onde a velocidade de crescimento dos microrganismos é máxima. Estes intervalos ótimos são definidos experimentalmente para cada tipo de substrato.

As arqueias metanogênicas se desenvolvem principalmente em temperaturas mesofílicas e termofílicas e são bastante sensíveis às oscilações de temperatura. Embora as temperaturas mesofílicas apresentem maior variedade microbiana e melhor estabilidade, também apresentam menores teores de metano, devido grande demanda por nutrientes pelos diversos microrganismos operantes. Por sua vez, o processo termofílico apresenta maiores taxas de conversão dos sólidos em biogás, no entanto, o sistema é mais suscetível a instabilidades, podendo inibir a produção do biogás (MAO et al., 2015).

A temperatura afeta os processos biológicos de duas formas: i) influenciando as transferências de massa; e ii) influenciando as velocidades de reações enzimáticas. Deste modo, este parâmetro pode influenciar diretamente na etapa de hidrólise pois, se houver decréscimo na atividade enzimática, a velocidade global da reação do processo de degradação anaeróbia poderá ser restringida, considerando que a hidrólise é a etapa inicial e responsável por disponibilizar o substrato para as demais etapas (CHERNICHARO, 2016).

3.3.3.2 pH, Alcalinidade e Ácidos Graxos Voláteis

De acordo com Chernicharo (2016), o pH pode influenciar no processo anaeróbio de duas maneiras: diretamente, uma vez que suas variações são capazes de afetar a atividade das enzimas e modificar suas estruturas proteicas e indiretamente, de modo a aumentar a toxicidade do meio devido à alteração de solubilidade de substâncias provocadas pelas variações do pH.

Rempel (2014) afirma que as bactérias anaeróbias, sobretudo as metanogênicas, são sensíveis às condições ácidas do reator e podem ser inibidas. O pH ótimo para o processo de digestão anaeróbia varia entre 5,5 e 8,5. Para o crescimento ótimo das bactérias formadoras de metano, pode-se considerar a faixa de pH entre 6,6 e 7,4, ainda que a estabilidade na formação de metano compreenda uma faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. Contudo, a produção de metano pode reduzir significativamente com a operação constante do reator anaeróbio com o pH abaixo de 6,5 ou acima de 8,0 (REICHERT, 2005; CHERNICHARO, 2016).

Os AGVs e a alcalinidade também são importantes parâmetros de monitoramento e estabilidade em reatores anaeróbios. A acidez, indicativo da concentração de ácidos no sistema, refere-se à capacidade do processo fermentativo anaeróbio em resistir ao aumento do pH com a adição de uma base. Por sua vez, a alcalinidade total, indicativo da concentração de álcalis participantes na fermentação, mede a capacidade do sistema em suportar o decréscimo do pH quando adicionado ácido, ou seja, capacidade média de tamponamento (AMANI et al., 2010; GUERI, 2017).

A alcalinidade deve ser suficiente para manter o pH na faixa entre 6,6 e 7,6. Valores menores podem indicar uma elevada concentração de ácidos graxos voláteis e conseqüente inibição da metanogênese. Por sua vez, valores acima de 8,0 favorecem a formação de amônia, tóxica aos microrganismos se em concentrações acima de 150 mg de $\text{NH}_3 \text{ L}^{-1}$ (METCALF; EDDY, 2016; CHERNICHARO, 2016). Mata-Alvarez (2003) e Metcalf e Eddy (2016) afirmam que, para o processo funcionar adequadamente, a alcalinidade deve estar na faixa de 1.000 - 5.000 mg L^{-1} e a concentração de ácidos voláteis não deve ultrapassar 2.000 mg L^{-1} . Além da alcalinidade total, os valores da relação entre alcalinidade intermediária - AI (equivalente à alcalinidade bicarbonato) e parcial - AP (equivalente à alcalinidade dos ácidos orgânicos) também contribuem com o monitoramento do

sistema. Chernicharo (2016) afirma que valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam ocorrência de distúrbios no processo de DA.

Gueri (2017) afirma que a relação ácidos graxos voláteis e alcalinidade (AGV/AT) apresenta informações sobre a estabilidade do processo, visto que indica, indiretamente o acúmulo de ácidos no sistema e se os produtos intermediários do processo estão sendo convertidos em metano. Segundo Leite et al. (2004), a relação AGV/AT deve ser inferior ou igual a 0,5 para que o sistema apresente boa capacidade de tamponamento. Neste sentido, a relação AGV/AT é considerada um relevante parâmetro de monitoramento de biodigestores anaeróbios, pois caso haja excessiva produção de ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia, em virtude da intensa taxa de hidrólise e acidogênese, o pH pode decair se a alcalinidade do sistema for insuficiente, levando a inibição parcial ou total dos microrganismos metanogênicos (SÁNCHEZ et al., 2005; AMANI et al., 2010).

3.3.3.3 Teor de Sólidos

Para Poulsen (2003), o teor de sólidos, com base na matéria seca, do material para abastecimento dos biodigestores deve estar na faixa de 3 a 25% para otimização do processo de biodigestão anaeróbia, sendo os processos classificados como processos via úmida (< 5% ST), via semi-seca (10 – 20% ST) e via seca (> 20% ST). A diferença entre os teores de sólidos influencia, especialmente, as taxas transferência de massa dos metabólitos produzidos nas fases acidogênicas e consumidos pelas metanogênicas e, conseqüentemente, prejudica os rendimentos de produção de metano (FERREIRA, 2015).

Porém, para o tratamento de resíduos orgânicos, o teor de sólidos deve ficar entre 3 e 12%, de forma a garantir a mistura do material e não haver problemas de entupimento no biodigestor. O mesmo autor ressalta que, após determinação do teor de sólidos do material de abastecimento, o mesmo deve ser mantido para evitar instabilidade no processo de degradação e, caso seja necessário, a alteração deve acontecer gradualmente, por determinado período, para adaptar as bactérias à nova condição.

A classificação dos teores de sólidos se dá em sólidos totais - ST e sólidos totais voláteis - STV. Enquanto os sólidos totais referem-se a matéria sólida após a

retirada da umidade, os sólidos totais voláteis correspondem à parcela de material orgânico presente na amostra (BERTOZZO, 2013).

Dependendo dos teores de ST contidos na massa do reator, pode-se descrever o sistema como sendo de alto, médio ou baixo teor de sólidos. Os sistemas com alto teor de sólidos apresentam ST na faixa de 22 a 40%, os sistemas com baixo teor de sólidos têm menos de 15% de ST e o sistema é configurado como médio teor de sólidos quando o ST estiver entre 15 e 20% (BARCELOS, 2009).

Também é possível verificar a eficiência do processo anaeróbio a partir dos teores de STV, uma vez que se não houver redução dos STV do afluente para o efluente, pode ser um indício de que existe acúmulo final de produtos orgânicos que não estão sendo convertidos em biogás (WOHLGEMUT, 2009).

O tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta concentração de sólidos, cerca de 20% de ST, é realizado em reatores anaeróbios em batelada. Estes reatores podem bioestabilizar diferentes tipos de resíduos, preferencialmente de maneira conjugada, seja com o objetivo de aumentar a densidade bacteriana ou ajustar a relação C/N. Para o tratamento de resíduos orgânicos com concentração de sólidos totais variando de 4 a 8%, indica-se a utilização de reatores anaeróbios contínuos, na maioria das vezes com câmaras sequenciais (LEITE et al., 2009).

Em geral, os reatores via úmida são desenvolvidos com agitadores mecânicos que asseguram o regime hidráulico de mistura completa. Nesse sistema também são obtidas maiores taxas de conversão de matéria orgânica em metano em relação ao processo via seca, visto que há maior passagem dos ácidos orgânicos, gerados na fermentação, para a fase metanogênica. Porém, a alta taxa de transferência de material entre fases pode acarretar na acidificação do reator, em função do acúmulo destes ácidos orgânicos. Desta forma, baixas cargas orgânicas volumétricas - COV são aplicadas nesse tipo de reator, com valores que variam entre 1 e 4 kgSTV m⁻³ d⁻¹ (NAGAO et al., 2012; FERREIRA, 2015).

Diferentemente dos reatores operados sob via úmida, os reatores via seca toleram COV mais altas, com valores entre 7 e 15 kgSTV m⁻³ d⁻¹. Contudo, baixa porcentagem de umidade dificulta a transferência de metabólitos orgânicos entre as fases, resultando em menor acúmulo de ácidos orgânicos no reator e menores taxas de conversão de sólidos totais voláteis em metano (BOLZONELLA et al., 2003; NAGAO et al., 2012; FERREIRA, 2015).

3.3.3.4 Taxa de Carga Orgânica - TCO

Uma das desvantagens da digestão anaeróbia é sua sensibilidade às variações na biomassa, podendo resultar em sobrecarga orgânica no digestor. Esta sobrecarga pode ser entendida como o excesso na quantidade de matéria orgânica biodegradável para a população ativa de microrganismos capaz de digeri-la (MONTERO et al., 2010).

A carga orgânica é definida pela quantidade de STV inserida no reator, ou seja, a taxa de carga orgânica é o quociente entre a massa diária de STV na matéria-prima e o volume do conteúdo do digestor, determinada pela unidade [$\text{kgSTV m}^{-3} \text{d}^{-1}$] (LINDORFER et al., 2008). Reichert (2005) afirma que o aumento da carga orgânica pode promover o crescimento da produção de biogás, porém, caso não seja respeitado o limite máximo de $6,4 \text{ kgSTV m}^{-3} \text{d}^{-1}$, esta produção pode ser reduzida devido ao acúmulo de substâncias inibitórias, como ácidos graxos, no interior do digestor (REICHERT, 2005).

Outra maneira de inibir a atividade microbiana nas fases de fermentação é permitir variações repentinas no tipo de substrato a ser inserido ao reator. Deste modo, torna-se essencial que o dimensionamento do reator seja adequado aos parâmetros de entrada, como o tipo de substrato e a carga orgânica diária de alimentação (MAO et al., 2015; GUERI, 2017).

3.3.3.5 Características da Biomassa

De Souza (1984) afirma que os metais Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio, podem estar presentes nos resíduos ou serem adicionados aos digestores para a correção do pH. Neste contexto, a Tabela 2 indica o efeito destes metais no processo de DA, considerando que a combinação destes cátions pode provocar efeitos antagônicos ou sinérgicos no sistema.

Tabela 2 - Efeitos do Na, K, Ca e Mg na DA.

Cátion	Concentrações (mg L^{-1})		
	Estimulante	Moderadamente Inibitória	Fortemente Inibitória
Sódio	100-200	3.500-5.500	8.000
Potássio	200-400	2.500-4.500	12.000
Cálcio	100-200	2.500-4.500	8.000
Magnésio	75-150	1.000-1.500	3.000

Fonte: De Souza (1984).

A proporção de matéria facilmente biodegradável, como carboidratos, proteínas e lipídios, e o desenvolvimento dos microrganismos no processo anaeróbio, também afetam quali-quantitativamente a produção do biogás (MACIEL; JUCÁ, 2011). Os resíduos alimentares se enquadram na categoria de resíduos rapidamente biodegradáveis. De acordo com Angelidaki et al. (2009) os materiais com teores de STV acima de 80% apresentam ótimos perfis de biodegradabilidade e podem ser empregados em sistemas anaeróbios.

3.3.3.6 Nutrientes e Relação C/N

Os microrganismos envolvidos nos processos biológicos de tratamento necessitam dos nutrientes presentes no substrato para sua metabolização (REIS, 2012). Tanto a taxa de crescimento, quanto o metabolismo desses microrganismos estão relacionados aos macronutrientes essenciais (C, N, H) e às concentrações e disponibilidade de micronutrientes no meio, sejam metais essenciais (Na, K, Mg, Ca, Al) ou elementos vestigiais (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, etc.) (ZHANG; JAHNG, 2012).

Ramos (2008) descreve que embora seja variável a quantidade requerida de cada nutriente, caso a concentração mínima não seja atingida, pode limitar o crescimento dos microrganismos. Por sua vez, se a concentração extrapolar determinado valor, ela pode se tornar tóxica e inibir a atividade e o crescimento bacteriano. De acordo com Hartmann e Ahring (2005), geralmente a fração orgânica dos resíduos sólidos contém todos os macros e micronutrientes necessários para que o crescimento dos microrganismos não seja limitado.

Carbono, nitrogênio e fósforo são os principais elementos para o desenvolvimento das bactérias anaeróbias nos processos biológicos. A relação entre suas quantidades e a matéria orgânica presente tem influência na eficiência das reações de oxidação do substrato orgânico, para obtenção de energia, além de contribuir para a formação celular (SGANZERLA, 1983; FORESTI et al., 1999).

A relação C/N exerce um papel fundamental na digestão anaeróbia e, para que o processo ocorra de maneira satisfatória, Lucas Junior (2010) assegura que a relação C/N do material de abastecimento deve estar próximo de 16:1. Se a razão C/N dos resíduos é alta, verifica-se um *déficit* de nitrogênio, fundamental à síntese celular, se esta razão é baixa, pode contribuir para elevada formação de amônia na degradação do substrato, promovendo efeito tóxico ao sistema. Assim, pode-se

afirmar que o equilíbrio de nutrientes também é um importante fator no desempenho da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos (HARTMANN; AHRING, 2005; REMPEL, 2014).

3.3.4 Vantagens e Desvantagens do Processo

Entre os tratamentos biológicos, a utilização dos processos anaeróbios possui diversas vantagens, tais como: aumento da vida útil dos aterros sanitários pela não utilização deste como destino final de resíduos passíveis de reaproveitamento; redução da emissão de gases que intensificam o efeito estufa e geração de créditos de carbono; geração de produtos valorizáveis, como o biofertilizante e o biogás, que possui potencial energético a partir do uso do metano produzido; baixo ou nenhum gasto de energia; aplicação de elevadas cargas orgânicas; menor área para implantação (BARCELOS, 2009; COLATTO; LANGER, 2011).

Apesar das inúmeras vantagens, os processos anaeróbios empregados no tratamento de resíduos sólidos ainda não constituem uma prática muito difundida, principalmente pela sensibilidade do processo a mudanças das condições ambientais. Pode-se citar também como desvantagem a necessidade de homogeneização dos resíduos para garantir a eficiência do sistema e o custo extra relativo a escolha adequada do material utilizado na construção do biodigestor, pois há formação de gás corrosivo, o gás sulfídrico (TECPAR, 2002; METCALF; EDDY, 2016; COLATTO; LANGER, 2011).

3.4 BIODIGESTORES ANAERÓBIOS

Biodigestores são equipamentos capazes de, por meio da DA, converter resíduos orgânicos em biogás e biofertilizante. A simplicidade conceitual do equipamento oculta a complexidade dos processos físicos e químicos que ocorrem em seu interior (SHUBEITA, 2016).

3.4.1 Modelos de Biodigestores

Existem vários modelos de biodigestores, sendo cada um adaptado a uma realidade e uma necessidade de biogás (DEGANUTTI et al., 2008). Dentre os modelos de biodigestores existentes, pode-se citar os modelos mais rústicos, como Indiano e Chinês, modelos adaptados, como é o caso do Canadense e modelos industriais, como o modelo de Batelada (SHUBEITA, 2016).

Os modelos rústicos são os mais utilizados em propriedades rurais. O biodigestor Indiano é composto por uma câmara de fermentação cilíndrica dividida por uma parede central. Esta divisão permite que a biomassa percorra dois estágios diferentes no processo de fermentação e circule por toda câmara. Sua cúpula se desloca verticalmente, à medida que aumenta o volume de biogás produzido, para manter a pressão constante. Trata-se de um biodigestor de fácil construção, com abastecimento contínuo e tempo de retenção variável entre 30 e 50 dias (GASPAR, 2003; SILVA; OLIVEIRA, 2014).

O modelo Chinês fica parcialmente enterrado no solo, portanto ocupa pouco espaço e sua construção em solos superficiais não é indicada, e possui abastecimento e tempo de retenção semelhantes ao modelo indiano. Em relação ao seu funcionamento, o aumento da pressão interna, decorrente do acúmulo de biogás, resulta no deslocamento do efluente da câmara de fermentação para a caixa de saída, e em sentido contrário quando ocorre descompressão. Por ser construído com cúpula fixa, não é um modelo para acúmulo de gás (GASPAR, 2003; SILVA; OLIVEIRA, 2014).

De acordo com Shubeita (2016), no modelo Canadense uma lagoa de dejetos é coberta por uma lona que infla à medida em que o biogás é produzido. Este tipo de biodigestor possui grande área de exposição solar e apresenta largura maior que profundidade, permitindo boa produção de gás. Pode-se, portanto, enquadrar este biodigestor em um modelo adaptado, uma vez que é aproveitado o processo de DA que ocorre na lagoa para produção e armazenamento de biogás.

Os biodigestores verticais são desenvolvidos com controle de temperatura e agitação e seguem o mesmo princípio dos modelos Indiano e Chinês. Uma carga de biomassa é colocada dentro do fermentador pela válvula de entrada e a reposição de carga faz com que o material tratado seja direcionado para a saída do sistema. O

gás produzido é canalizado para fora do reator por encanamento (SHUBEITA, 2016). Este é o modelo de biodigestor utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

3.4.2 Partida e Operação de Biodigestores

Comumente, a etapa mais crítica para o sucesso do processo anaeróbio é a partida ou repartida do reator após manutenções, uma vez que é responsável pelo início de toda atividade microbiana (GUERI, 2017).

Como a degradação da matéria orgânica na DA é realizada por uma gama de microrganismos anaeróbios, é desejável a inoculação dos reatores com uma biomassa anaeróbia já adaptada ao substrato e com alta atividade metanogênica. Deste modo, a partida dos reatores anaeróbios é otimizada e a estabilidade ambiental e a produtividade de biogás no digestor são asseguradas (FERREIRA, 2015).

O uso de inóculos como forma de reduzir o tempo de bioestabilização dos resíduos sólidos orgânicos tem apresentado resultados satisfatórios. No entanto, a origem do inóculo deve ser compatível com o tipo de substrato a tratar, destacando-se as seguintes opções: lodo mesofílico derivado das ETEs; lodo de sistemas de tratamento de efluentes industriais; rúmen bovino; esterco bovino, suíno e aviário; e outros inóculos com variedade e abundância de microrganismos anaeróbios capazes de acelerar o processo de biodegradação da matéria orgânica e aumentar a produção de biogás (GRIFFIN et al., 1998; FORSTER-CARNEIRO et al., 2008; XAVIER; LUCAS JUNIOR, 2010; SILVA, 2014).

Diversos autores afirmam que o lodo anaeróbio mesofílico apresenta parâmetros físico-químicos, como pH, alcalinidade e umidade, capazes de garantir o bom desempenho do reator, além de possuir em sua composição elevada quantidade de arqueias metanogênicas, que otimizam a velocidade de formação do metano (GRIFFIN et al., 1998; FORSTER-CARNEIRO et al., 2008; RAPOSO et al., 2012).

3.4.3 Tipo de Alimentação

A maneira como os biodigestores são abastecidos, ou seja, a frequência das cargas e descargas do substrato, na maioria das vezes, define a disponibilidade do material orgânico aos microrganismos, impactando na geração do biogás. De forma geral, a alimentação é classificada em contínua, semi-contínua e descontínua ou em batelada (SILVA; OLIVEIRA, 2014).

Bertozzo (2013) explica que, no sistema de fluxo contínuo, os biodigestores são desenvolvidos para que a alimentação seja diária, com uma saída para o material processado, com volume de descarga equivalente ao de carga. O abastecimento e a retirada do material orgânico são realizados sem interrupções, de forma contínua. Neste tipo de alimentação, a produção de gás é uniforme e o espaço do biodigestor é utilizado de maneira eficiente (PATERSON, 2010).

Diferentemente do abastecimento contínuo, na alimentação semi-contínua é adicionada ao biodigestor uma carga de substrato não fermentado, pelo menos uma vez a cada dia de trabalho. Assim, a alimentação é executada em quantidades constantes e em intervalos regulares de tempo (PATERSON, 2010).

No sistema batelada, a matéria orgânica é depositada uma única vez no biodigestor e seu esvaziamento acontece ao final do processo de decomposição anaeróbia, com o término da produção de biogás. Neste tipo de alimentação, armazena-se a máxima capacidade de carga no reator, substituída apenas depois da digestão completa do resíduo orgânico, ou seja, após a estabilização do substrato (BERTOZZO, 2013).

3.4.4 Número de Fases e Estágios do Processo

Dentre as características do sistema anaeróbio, pode-se citar o número de estágios do processo: estágio único ou múltiplos estágios. Nos reatores com estágio único, todas etapas da metanização ocorrem simultaneamente em um único reator (AHRING; ANGELIDAKI, 1997; SALOMONI et al., 2011). Embora esta tecnologia tenha como vantagens os baixos custos de implantação e operação dos reatores, a competição interespecies, principalmente por substrato entre bactérias anaeróbias redutoras de sulfato e arqueias metanogênicas, pode reduzir a produção de metano em função do acúmulo de ácidos orgânicos no reator (FERREIRA, 2015).

Os processos com múltiplos estágios são, usualmente, projetados com dois reatores. As etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese são otimizadas no primeiro estágio, onde manter o pH entre 5,5 e 6,5 é essencial para controle operacional da fase de fermentação (ou acidificação). No segundo estágio, por sua vez, objetiva-se favorecer a etapa da metanogênese, pois como os substratos gerados no primeiro estágio, geralmente na forma de acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, estão disponíveis para assimilação pelas arqueias metanogênicas, a conversão da matéria orgânica em metano é potencializada. Essa configuração de sistema resulta em maiores custos operacionais, área de implantação e complexidade técnica (YU et al., 2012; ZUO et al., 2013).

3.5 BIOGÁS

Ferreira (2015) e Gueri (2017) afirmam que o processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica que ocorre no biodigestor gera o biogás, fundamentalmente composto por determinados gases, como metano (50-80%), dióxido de carbono (25-45%) e, em menores proporções, nitrogênio ($\leq 2\%$), hidrogênio ($\leq 1\%$), oxigênio ($\leq 2\%$) e gás sulfídrico ($\leq 1\%$).

Deste modo, o biogás representa uma opção de energia renovável para o país, visto que a sua utilização não traz somente benefícios econômicos em consequência da diminuição das despesas com combustíveis, como também traz ganhos ambientais com a troca de combustível não renovável por renovável, além de contribuir com a melhoria do balanço energético dos sistemas de esgotamento sanitário (CENBIO, 2001; BRANCO, 2013).

3.5.1 Potencial de Geração de Eletricidade do Biogás

O emprego do biogás na geração de energia elétrica promove redução no potencial de poluição do meio ambiente, uma vez que é composto por relevante concentração de CH_4 , entre 55 e 75%, com cerca de 25 vezes mais capacidade de emissão de gases de efeito de estufa - GEE em relação ao CO_2 (FERREIRA, 2015). Existem, ainda, traços de outros gases, como nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e gás sulfídrico, conferindo ao gás um odor específico. Segundo Branco (2013), a

variabilidade de composição do biogás decorre em função do material adicionado ao biodigestor.

O poder calorífico do metano, em conformidade com a sua porcentagem na composição do biogás, pode variar de 5.000 a 7.000 kcal m⁻³, podendo chegar a 12.000 kcal m⁻³ se eliminado todo o gás carbônico da mistura (DEGANUTTI et al., 2008). Em processos onde a atuação dos microrganismos é bem-sucedida, o biogás obtido apresenta misturas variando de 60 a 65% do volume total consistindo em metano, 35 a 40% em gás carbônico e, em menores quantidades, outros gases (COLATTO; LANGER, 2011).

No Protocolo de Quioto, criado em 1997 e instituído em 2005, os países industrializados se comprometeram a reduzir as suas respectivas emissões de GEE na atmosfera. Aos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, este compromisso foi substituído pela implantação de projetos voltados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL. Assim, a utilização de biodigestores é incentivada como um MDL, não só por sua capacidade de diminuir a emissão de metano para a atmosfera, mas também por permitir aos países desenvolvidos ou em desenvolvimento a comercialização dos créditos de carbono adquiridos com estes projetos sustentáveis (BRANCO, 2013).

Como o potencial de geração de energia é baseado na produção diária de biogás, em termos teóricos, 1m³ de biogás é capaz de gerar 1,3 kWh, reforçando a possibilidade de investimento em sistemas anaeróbios para produção de energia. A Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, que regulariza a compra de energia produzida a partir de biodigestores, garante que se houver produção energética remanescente, o produtor pode vender esse excedente para uma concessionária de energia (COLATTO; LANGER, 2011).

3.5.2 Potencial de Geração de Biogás dos Resíduos Sólidos Orgânicos

O método mais comumente adotado para estimar a geração de biogás em um sistema anaeróbio é baseando-se no teor de STV do substrato de alimentação do biodigestor, uma vez que os STV representam a parte dos ST passível de biodegradação e conversão em biogás (GUERI, 2017).

Silva, Morais e Rocha (2016) explicam que, considerando a carência de normas técnicas brasileiras - NBRs referentes a uma metodologia para a

determinação da produção do biogás, alguns métodos de caracterizações e monitoramentos dos principais fatores envolvidos no processo de degradação dos resíduos orgânicos foram avaliados e testados, visando o aproveitamento energético do biogás. Como resultado, uma proposta de procedimento operacional para o teste do Potencial Bioquímico do Metano.

Esta estimativa pode ser desenvolvida a partir de estudos experimentais, realizados em reatores em escala de bancada, como é o caso do ensaio de Potencial Bioquímico do Metano, do inglês *Biochemical Methane Potential* - BMP, que objetiva, simultaneamente, biodegradar o substrato e mensurar a produção específica de metano (GUERI, 2017).

3.5.2.1 BMP - *Biochemical Methane Potential*

O teste BMP monitora o volume do biogás gerado, através de medições constantes de pressões, em uma fração de resíduos sólidos orgânicos, avaliando a capacidade de biodegradação destes resíduos através da produção total de CH₄. O método requer uma pequena quantidade de amostra relativa ao inóculo anaeróbio para assegurar a degradação, que é limitada apenas pela biodisponibilidade de carbono no material orgânico, usualmente chamado de substrato (SILVA; MORAIS; ROCHA, 2016; KRAUSE et al., 2018).

Para um desempenho ideal, a mistura inóculo:substrato deve ser mantida a uma temperatura estável, normalmente entre 30 e 50°C, e homogeneizada continuamente, de forma a reduzir as limitações de transferência de massa. O substrato é, portanto, degradado através de um processo bioquímico, com compostos gasosos, como metano e dióxido de carbono, como os principais produtos finais (STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014).

Nos ensaios BMP, a quantidade do gás produzido é frequentemente determinada empregando métodos baseados em parâmetros manométricos ou princípios volumétricos (RAPOSO et al., 2012). Strömberg, Nistor e Liu (2014) explicam que os resultados do BMP são apresentados como o volume de metano por grama de material orgânico, geralmente em Demanda Química de Oxigênio - DQO ou STV. Os mesmos autores complementam que, como o inóculo bacteriano apresenta em sua composição material biodegradável, o gás proveniente dele deve

ser considerado. Portanto, testar uma amostra contendo apenas inóculo em paralelo com a amostra investigada é recomendado.

De forma geral, o teste BMP foi desenvolvido como um método para determinar o potencial de biodegradabilidade de substratos, verificar a possibilidade de inibição da digestão anaeróbia para diferentes condições, estimar melhores taxas entre substrato e inóculo e ainda verificar o tempo de detenção necessário para se completar a digestão anaeróbia de um substrato complexo (SIMÕES, 2017).

3.6 TRABALHOS RELACIONADOS

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos para determinação e verificação das melhores condições de operação e monitoramento de reatores anaeróbios para tratamento de resíduos sólidos orgânicos, principalmente no que se refere ao aproveitamento energético do biogás.

Alves (2008) avaliou as influências dos metais Zn, Mn e Fe, da idade dos resíduos de aterros jovens (1 e 7 anos) e da umidade (20, 40, 60 e 80%) sobre a geração de biogás, em biorreatores, através do ensaio BMP. Os resultados mais relevantes indicam que, nas concentrações estudadas (3 e 7 mg L⁻¹), o metal Zn não mostrou influência significativa sobre a geração de biogás, diferentemente dos metais Mn e Fe que, nas maiores concentrações utilizadas, respectivamente 7 e 20 mg L⁻¹, apresentou influência expressiva. Em relação as amostras de resíduos com diferentes idades, a amostra de aproximadamente 7 anos apresentou baixo potencial de geração de biogás. Por fim, o estudo das condições extremas de umidade mostrou que valores de baixa umidade (20%) dificultaram a degradação dos resíduos, enquanto que valores elevados (80%) favoreceram a degradação. Ao final do ensaio, o potencial de geração de biogás obtido a partir dos resíduos do aterro da Muribeca – PE foi de 120,52 Nm³ tonSTV⁻¹.

Leite et al. (2009) estudou o tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. O sistema experimental constituía-se de dois reatores, alimentado com um substrato composto de resíduos sólidos vegetais e lodo de esgotos sanitários, sendo um dos reatores alimentado com substrato contendo 20% de sólidos totais e o outro com apenas 5% de sólidos totais. Verificou-se que o tempo de retenção de sólidos requerido para 80% de redução de DQO foi de 90 dias com uma taxa de produção de gás metano de 0,25

$\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{DQO}$ aplicada, quando utilizado substrato contendo 5% de sólidos totais. Com relação ao substrato contendo 20% de sólidos totais, o tempo de retenção de sólidos requerido para estabilizar 80% da DQO foi de 270 dias, com taxa de produção de gás metano de $0,10 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{DQO}$ aplicada.

Reis (2012) avaliou a tratabilidade de resíduos sólidos orgânicos provenientes da cozinha de um restaurante universitário, em biodigestor anaeróbio com volume de 500 L, a partir da eficiência do processo de remoção de matéria orgânica e produção de biogás (metano e dióxido de carbono). O sistema apresentou eficiência média de remoção entre 70% e 80% para DQO e STV, respectivamente, e a taxa de produção de gás máxima foi de $0,9 \text{ m}^3$ por semana, com média de 66% de metano em sua composição.

Schulz (2015), utilizando reator anaeróbio com volume de 50 L, operado em batelada com mistura intermitente, determinou as condições operacionais adequadas para a obtenção do melhor rendimento na produção de biogás, utilizando como substrato a fração orgânica rejeitada pela operação da central de triagem do aterro sanitário do município de São Leopoldo - RS. Nas 5 bateladas estudadas, aplicou diferentes taxas de carga orgânica e de volumes de inóculo e obteve como principal resultado o potencial de degradação e produção de biogás dos resíduos orgânicos utilizados (mínimo de $6,71$ e máximo de $22,45 \text{ m}^3 \text{ tonRSU}^{-1}$). Os teores de metano ficaram entre 70% e 80 e houveram dificuldades para manter o pH e a temperatura estáveis e dentro da faixa ótima de processo, reduzindo a produção de biogás.

Victorino et al. (2016) analisou o desempenho de um reator de 10 m^3 no tratamento de resíduos alimentares do restaurante da Universidade de Brasília. Analisou a TCO, pH, temperatura, taxa de remoção de sólidos, produção de biogás e sua composição. O reator operou durante quatro meses com taxa orgânica média de $23,9 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{dia}^{-1}$. Apresentou uma taxa de produção média de biogás de $13,8 \text{ m}^3 \text{ kgSTV}^{-1}\text{dia}^{-1}$, taxa de remoção de sólidos totais de 96% e taxa de remoção de sólidos totais voláteis de 18,7%. O biogás apresentou maior concentração de CO_2 e frações de outros gases, sem apresentar concentrações consideráveis de metano.

Malinowsky (2016) realizou o tratamento anaeróbio dos resíduos orgânicos do restaurante universitário da UFSC utilizando a co-digestão com resíduos de jardinagem, alimentação semi-contínua, temperatura mesofílica (35°C) e cargas orgânicas de $1,0$, $2,0$ e $4,0 \text{ KgSTV m}^{-3}\text{dia}^{-1}$. Dentre os principais resultados verificou

a máxima eficiência de conversão de sólidos em biogás (6,4%), concentração de 64% de metano no biogás e remoção de DQO superior a 60% para a carga de 2,0 KgSTV m⁻³dia⁻¹. Ocorreu a acidificação do meio (pH = 4) quando a carga aplicada subiu para 4,0 KgSTV m⁻³dia⁻¹ assim como o aumento da concentração de CO₂ (máximo de 74%) no biogás. Quando operado com a carga orgânica aplicada de 2,0 KgSTV m⁻³dia⁻¹ o sistema se mostrou eficiente para o tratamento de resíduos sólidos orgânicos, atingindo valores superiores a 90% de remoção de sólidos e produção média de biogás de 9,8 L d⁻¹.

Gueri (2017) realizou ensaios BMP em reatores de 250 mL e em um protótipo de biodigestor anaeróbio de 408 L para verificar a biodegradabilidade dos resíduos alimentares. As variáveis de controle utilizadas foram sólidos, pH, AGV, alcalinidade, relação AGV/AT e carga orgânica. Obteve reduções de DQO de 81,63% para o ensaio BMP e 82,34% para o experimento semi-contínuo e, em relação aos STV, para o ensaio BMP e o experimento em escala piloto, as reduções atingiram, respectivamente, 23,58% e 90,22%. A produção volumétrica de biogás média no reator foi de 0,540 L Lr⁻¹d⁻¹ (litro por litro de reator dia) e alcançou a produção específica de metano de 0,311 Nm³CH₄ kgSTVr⁻¹ para o ensaio BMP e 0,444 Nm³CH₄ kgSTVr⁻¹ no experimento semi-contínuo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nas dependências do Laboratório de Hidráulica e Saneamento (Centro de Tecnologia e Urbanismo - CTU) da Universidade Estadual de Londrina - UEL, localizada na cidade de Londrina - PR.

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

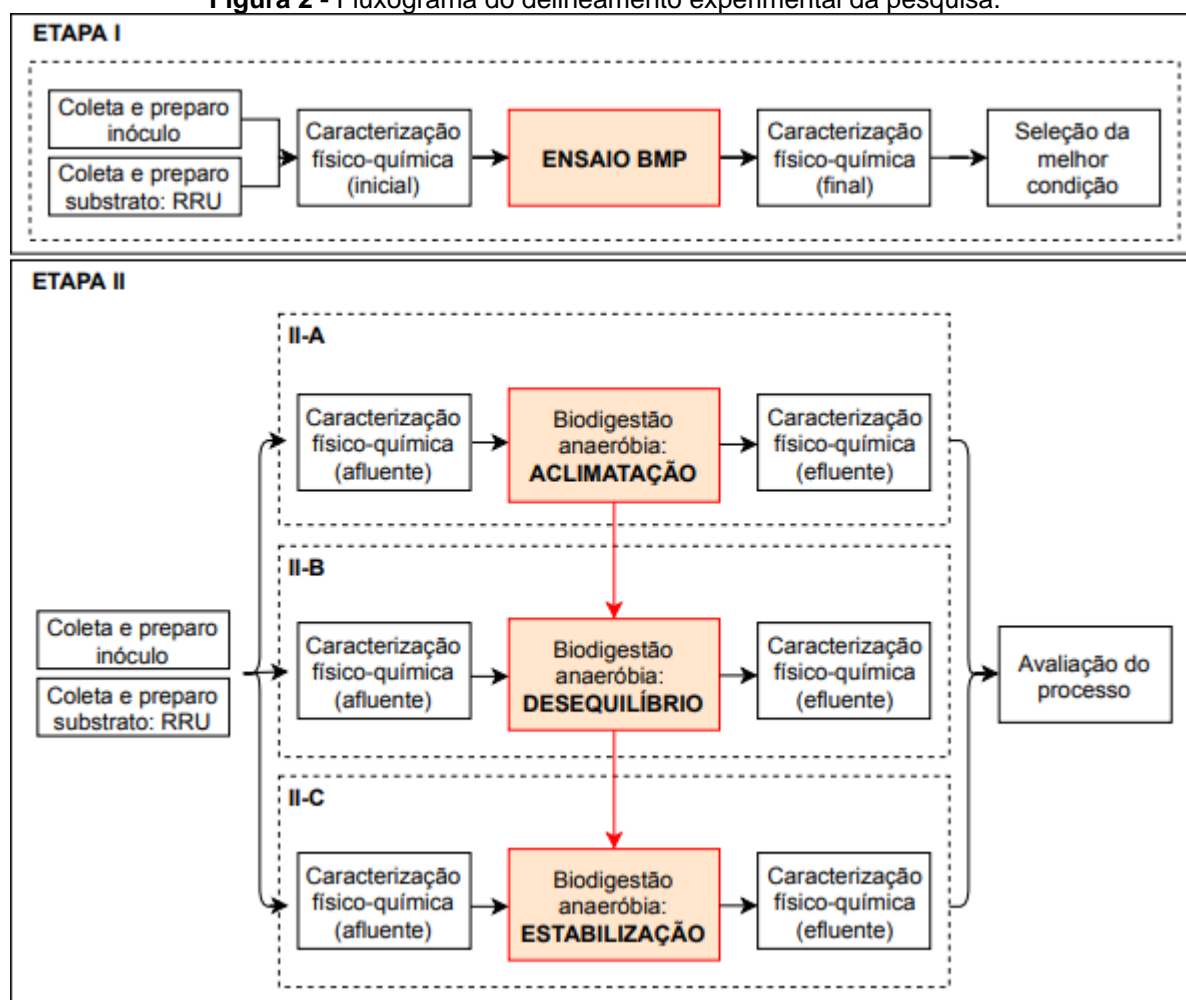
Conforme representado no fluxograma de delineamento experimental ilustrado na Figura 2, este estudo foi dividido em duas etapas:

- Etapa I: Avaliação da produção específica de metano de resíduos alimentares do restaurante universitário - RRU variando-se a proporção de inóculo:substrato - I:S e o teor de sólidos totais voláteis da mistura - STV, a partir do Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano - BMP, em escala de bancada, objetivando selecionar a melhor condição experimental;
- Etapa II: Avaliação da aplicação da biodigestão anaeróbia, em reator vertical em escala piloto, para o tratamento de RRU, tendo como foco a análise qualitativa do biogás e do efluente gerados.

Em função dos resultados obtidos, a apresentação dos dados da Etapa II foi subdividida em:

- Fase II-A: Refere-se à aclimatação do reator anaeróbio, ou seja, período em que houve adaptação do inóculo e aumento progressivo da carga orgânica volumétrica - COV do substrato;
- Fase II-B: Intervalo em que houve desequilíbrio no processo anaeróbio;
- Fase II-C: Período de estabilização, ou seja, fase em que a COV manteve-se inalterada para avaliação do comportamento e do desempenho da biodigestão anaeróbia no reator.

Figura 2 - Fluxograma do delineamento experimental da pesquisa.



Fonte: a autora (2019).

4.2 INÓCULO E RESÍDUO UTILIZADOS

De acordo com relatórios internos do restaurante universitário - RU da UEL no ano de 2017, o RU serviu por dia, em média, 4.000 refeições entre jantar e almoço, gerando aproximadamente 470 kg d^{-1} de resíduos alimentares. O resíduo é composto, basicamente, de sobras limpas (alimento de preparo que não foi distribuído, como é o caso das cascas de legumes) e sobras sujas (alimento oferecido no balcão de distribuição e que não pode ser reutilizado e os restos de alimentos deixados nas bandejas dos consumidores). Desta forma, o substrato utilizado trata-se dos resíduos alimentares provenientes do pós-consumo das refeições servidas no RU do campus da UEL, retirados das bandejas por meio de jateamento de água em bombonas de 200 L.

Por sua vez, o inóculo utilizado refere-se ao lodo de esgoto coletado de um dos Reatores Anaeróbio de Leito Fluidificado - RALF da Estação de Tratamento de Esgoto - ETE Sul da Sanepar de Londrina - PR.

4.3 PARÂMETROS DE CONTROLE E DE DESEMPENHO

A caracterização físico-química dos inóculos, substratos e misturas foram realizadas antes e após os experimentos para ambas as fases. Os parâmetros físico-químicos de controle operacional (temperatura, pH, alcalinidade, AGV, relação AGV/AT), de desempenho (DQO, série de sólidos, produção de biogás, além de proteínas, lipídios totais, carboidratos e sódio) e a frequência de monitoramento utilizados são apresentados na Tabela 3.

De forma geral, todas as análises foram realizadas de acordo com procedimentos estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Tabela 3 - Parâmetro físico-químico, método, referência e frequência de monitoramento.

Parâmetro	Método	Referência *	Frequência
pH	Potenciométrico	4500 H*	3x/semana
Temperatura	Termômetro digital	-	Diária
AGV	Titulométrico	5560 C (adaptado)*	3x/semana
Alcalinidade	Titulométrico	2320 B*	3x/semana
DQO	Método do refluxo fechado	5220 C*	Semanal
ST	Gravimétrico	2540 B*	Semanal
STV	Gravimétrico	2540 E*	Semanal
Gases (CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S)	Sensores catalíticos infravermelhos e detectores eletroquímicos	-	Em função da produção
Proteínas	Kjeldhal * 6,25	FAO (2002)	1x para caracterização
Lipídeos	Extração direta em Soxhlet	Instituto Adolfo Lutz (2008)	1x para caracterização
Carboidratos	Diferença entre 100 e a soma das percentagens de proteínas, lipídeos, lignina, água e cinzas	FAO (2002)	1x para caracterização
Sódio	Digestão seguida de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente	FAO (2002)	1x para caracterização

* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Fonte: a autora (2019).

Em função das características peculiares das amostras utilizadas neste estudo, especialmente em relação ao tamanho dos particulados e desuniformidade

de distribuição, constatou-se inicialmente, discrepância nos resultados entre as triplicatas nas análises de DQO. Após testes preliminares considerando métodos de preparação/uniformização das amostras em questão, foi estabelecido como procedimento padrão a submissão ao banho ultrassônico por 15 minutos em temperatura ambiente e frequência de 55 kHz após a diluição das mesmas.

4.4 ETAPA I - ENSAIO DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO - BMP

O ensaio para avaliação do potencial bioquímico da produção de metano dos RRU foi desenvolvido a partir de adaptações do teste *Biochemical Methane Potential* originalmente proposto por Owen et al (1979).

4.4.1 Coleta e Preparo do Inóculo e do Substrato

O inóculo utilizado foi coletado a partir da descarga de fundo do Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado - RALF da ETE de Londrina, armazenado em galões de 5 L e mantido em repouso por 24 h em ambiente anaeróbio para consumo da matéria orgânica remanescente presente no lodo e posterior desgaseificação, conforme sugere Angelidaki et al. (2009).

Para o substrato, coletou-se 10 L contendo os resíduos alimentares e a água de jateamento - RRU, quantidade suficiente para montagem de todos os reatores do ensaio de BMP, provenientes do seguinte cardápio: arroz, feijão, peixe, frango, pirão, beterraba e acelga. No laboratório, o substrato foi triturado em liquidificador doméstico com intuito de promover a uniformização do tamanho dos resíduos particulados. Em seguida, este foi armazenado em galões plásticos de 5 L e conservado a -18°C até sua utilização.

A Figura 3 apresenta os resíduos utilizados para os processos de DA deste estudo.

Figura 3 - Lodo de esgoto de ETE (esquerda) e resíduo alimentar de restaurante universitário triturado (direita).



Fonte: a autora (2019).

4.4.2 Aparato Experimental

Para o experimento, foram utilizados frascos de borossilicato com capacidade volumétrica total de 250 mL e útil de 120 mL, com tampas de nylon tecnil adaptadas com duas saídas (Figura 4).

Figura 4 - Reator de 250 mL para ensaio BMP.



Fonte: a autora (2019).

Em uma das saídas foi acoplado um manômetro com leitura máxima de 3 kgf cm^{-2} (escala de 0,05 kgf cm^{-2}), para medir a produção volumétrica de biogás e em outra saída foi adaptada uma válvula agulha, usada para a expurga e coleta do biogás gerado durante o processo de digestão anaeróbia para análise quali-

quantitativa dos gases. Todas as peças metálicas utilizadas foram de latão ou aço inoxidável.

4.4.3 Descrição Geral do Experimento

Com o objetivo de selecionar a melhor condição experimental, foram avaliados quatro tipos de tratamentos, em triplicata, além das condições de controle (composto apenas por inóculo), variando-se: a) proporção de inóculo:substrato - I:S, em relação aos sólidos totais voláteis - STV, em 1:1 e 2:1; b) percentual de STV na mistura.

Para a variação do teor de STV, tentou-se atingir os valores de 2,5% e 5%, no entanto, a mistura do I:S não alcançou estes valores. Desta forma, considerou-se o valor final de STV obtido com as misturas nas proporções de I:S previamente definidas ($STV_{mist. A}$ e $STV_{mist. C}$) e a metade deste valor ($STV_{mist. B}$ e $STV_{mist. D}$), por meio de diluição com água desclorada, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de proporção de inóculo:substrato, em relação aos sólidos totais voláteis e condições avaliadas no ensaio BMP.

Tratamento	Condição	
	I:S	% STV
A	1:1	$STV_{mist. A}$
B	1:1	$STV_{mist. B} = STV_{mist. A} / 2$
C	2:1	$STV_{mist. C}$
D	2:1	$STV_{mist. D} = STV_{mist. C} / 2$

Fonte: a autora (2019).

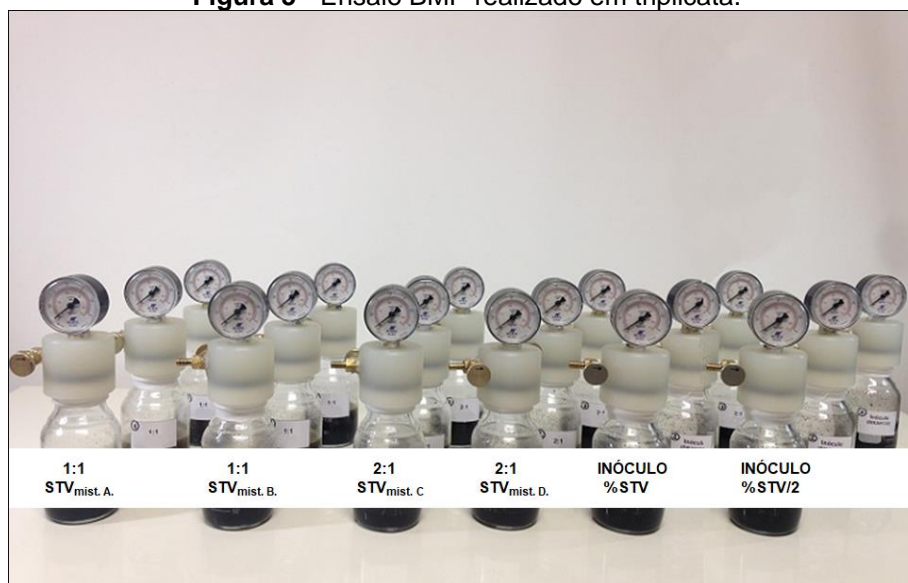
Foram preparados volumes excedentes das misturas para atender ao volume experimental (120 mL) e viabilizar a caracterização físico-química inicial das mesmas. No início do experimento, procedeu-se a homogeneização da mistura e medida de pH para cada condição. Em função dos baixos valores de pH das misturas, adicionou-se uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3), resultando em concentração final de 2.000 mg L⁻¹ para todas as misturas. O alcalinizante e a concentração utilizada foi definida em função de testes preliminares realizados com Na_2CO_3 (concentrações de 6.000 e 3.000 mg L⁻¹), $CaCO_3$ (concentrações de 5.000 e 2.500 mg L⁻¹) e tampão fosfato de Sorensen (concentração de 5% v⁻¹).

Em seguida, as tampas e válvulas foram hermeticamente fechadas nos frascos e os reatores foram incubados em estufa sob temperatura mesofílica ($36 \pm$

1°C) por período limitado à exaustão da produção de biogás. Considerou-se neste trabalho que a exaustão ocorreu quando a produção diária de biogás fosse inferior a 1% da produção total volumétrica no período para cada condição (KOCH; LIPPERT; DREWES, 2017). Todos os reatores foram diariamente agitados manualmente de modo a favorecer o contato dos microrganismos do inóculo com o substrato (ANGELIDAKI et al., 2009).

Os reatores utilizados para o ensaio BMP são apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Ensaio BMP realizado em triplicata.



Fonte: a autora (2019).

4.4.4 Coleta e Análise dos Dados

Para o cálculo de volume de biogás gerado, monitorou-se diariamente a pressão interna dos reatores BMP. Esta foi convertida em volume de biogás gerado e volume de biogás acumulado ajustado às Condições Normais de Temperatura e Pressão - CNTP utilizando-se a Equação 1 e a Equação 2.

As Equações 1, 2, 3 e 4 apresentam as fórmulas utilizadas para os cálculos do potencial de geração de biogás (HARRIES et al., 2001; ALVES, 2008).

Equação 1 - Volume de Biogás gerado entre T e (T+1) (mL).

$$\text{Vol. entre T e (T + 1)} = \left(\frac{\text{PF} \cdot \text{VH} \cdot 22,41}{83,14 \cdot \text{TF}} \right) \cdot 1000$$

Na qual:

Vol.: Volume de biogás gerado entre T e (T+1) (mL);

T: Tempo (dias);

PF: Pressão do Frasco (mbar);

VH: Volume *Headspace* (L);

TF: Temperatura do Frasco (K).

Equação 2 - Volume de Biogás Acumulado ajustado às CNTP (NmL).

$$Vol_{acum.CNTP} = Vol_{acum.} \cdot \left(\frac{273}{TF} \right) \cdot \left(\frac{Patm - 42}{760} \right)$$

Na qual:

Vol. acum.: Volume de biogás acumulado no período (mL);

Vol. acum. CNTP: Volume de biogás acumulado no período ajustado às CNTP (mL);

TF: Temperatura do frasco (K);

Patm: Pressão atmosférica (mbar), obtida da Estação Agrometeorológica de Londrina e cedida pelo Instituto Agrônomo do Paraná - IAPAR.

A taxa média de geração de biogás foi calculada a partir da Equação 3.

Equação 3 - Taxa média de Geração de Biogás (NmL dia⁻¹).

$$\text{Taxa média de geração de biogás} = \left(\frac{\text{Vol. acumulado CNTP}}{d} \right)$$

Na qual:

Vol. acumulado CNTP: Volume de biogás acumulado CNTP (NmL);

d: Número de dias corridos (dias).

Além do volume de biogás gerado, determinou-se a composição do biogás em relação ao teor de metano (CH₄), gás carbônico (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S), utilizando-se o analisador de gases portátil da marca Dräger, modelo X-am 7.000, através do acoplamento de uma mangueira na saída específica para coleta de gases do frasco de BMP. A frequência de amostragem de biogás para análise de sua composição dependeu do acúmulo do biogás gerado. Assim, após testes preliminares, foi estabelecido que a expurga para verificação dos teores de gases pelo Dräger seria feita quando o manômetro indicasse pressão entre 0,75 e 1,10 kgf cm⁻², com vazão de 0,05 kgf cm⁻²s⁻¹.

A determinação da produção específica de metano foi calculada utilizando-se a Equação 4.

Equação 4 - Produção específica de metano (BMP) (mL gSTV⁻¹).

$$BMP = \left(\frac{Nv_{CH_4} - Nv_{CH_4 \text{ branco}}}{mSTV_{\text{resíduo adic.}}} \right)$$

Na qual:

BMP: Rendimento de metano (mL gSTV⁻¹);

Nv_{CH_4} : Volume acumulado de metano (CNTP) (mL);

$Nv_{CH_4 \text{ branco}}$: Volume acumulado de metano do inóculo (CNTP) (mL);

$mSTV_{\text{resíduo adic.}}$: massa de STV do resíduo adicionado (gSTV).

4.4.5 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o Software R (R CORE TEAM, 2016). Os dados obtidos foram avaliados pela análise de variância - ANOVA, seguida pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Os pressupostos do modelo, normalidade de resíduos, homogeneidade de variância e independência dos erros, foram avaliados pelos testes Shapiro-Wilk (1965), Breusch-Pagan (1979) e Durbin-Watson (1950), respectivamente.

4.5 ETAPA II – BIODIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATOR EM ESCALA PILOTO

4.5.1 Coleta e Preparo do Inóculo e do Substrato

Ao definir a data de partida do reator, foi estabelecido um cronograma para que as coletas de lodo de esgoto e de resíduos alimentares fossem realizadas 24 h e 36 h antes do *startup*, respectivamente, tempo necessário para preparo do inóculo e substrato.

Para inocula o reator, também foi utilizado lodo de esgoto proveniente do RALF da ETE Sul da Sanepar de Londrina. Nesta ocasião, coletou-se 150 L de inóculo e, em bombonas de 80 L, foi mantido por 24 h em ambiente anaeróbio para degaseificação.

Uma nova coleta de 200 L de substrato foi realizada para a Etapa II. O cardápio escolhido para o período de monitoramento do reator consistiu em: arroz, feijão, lasanha, polenta, bife, banana à milanesa, tomate, acelga e laranja. O material foi triturado em liquidificador doméstico, armazenado em galões de 5 L e congelado a -18°C , de modo a preservar suas características. Um dia antes da alimentação, o resíduo congelado era retirado do *freezer* e mantido em temperatura ambiente, com o intuito de descongelar gradualmente.

4.5.2 Aparato Experimental

O protótipo de biodigestor anaeróbio utilizado no estudo foi projetado e montado pela empresa ER-BR Energias Renováveis, situada em Londrina-PR.

O reator piloto possuía volumes total de 500 L e útil de 400L, sendo constituído por três placas de fibra de vidro com isolamento térmico interno, altura de 103 cm e diâmetro de 80 cm. Cada placa continha três saídas laterais, em diferentes alturas, para as seguintes funções: alocar a resistência e o sensor de temperatura para aquecimento controlado; e permitir a coleta da amostra de dentro do reator. Para controle da temperatura e da velocidade de agitação, contava com um painel eletrônico ajustável. O reator possuía em seu interior seis pás agitadoras em formato axial e chicanas laterais para facilitar a homogeneização da mistura. Além das saídas laterais para coleta de amostra, abaixo do reator existia um registro para descarte de fundo, considerando que o biodigestor era apoiado em uma estrutura metálica suporte. A alimentação do reator era feita pela parte superior do mesmo, através de uma tubulação afogada no líquido a fim promover um selo hídrico. Após a alimentação, esta tubulação era vedada com um êmbolo para esta finalidade.

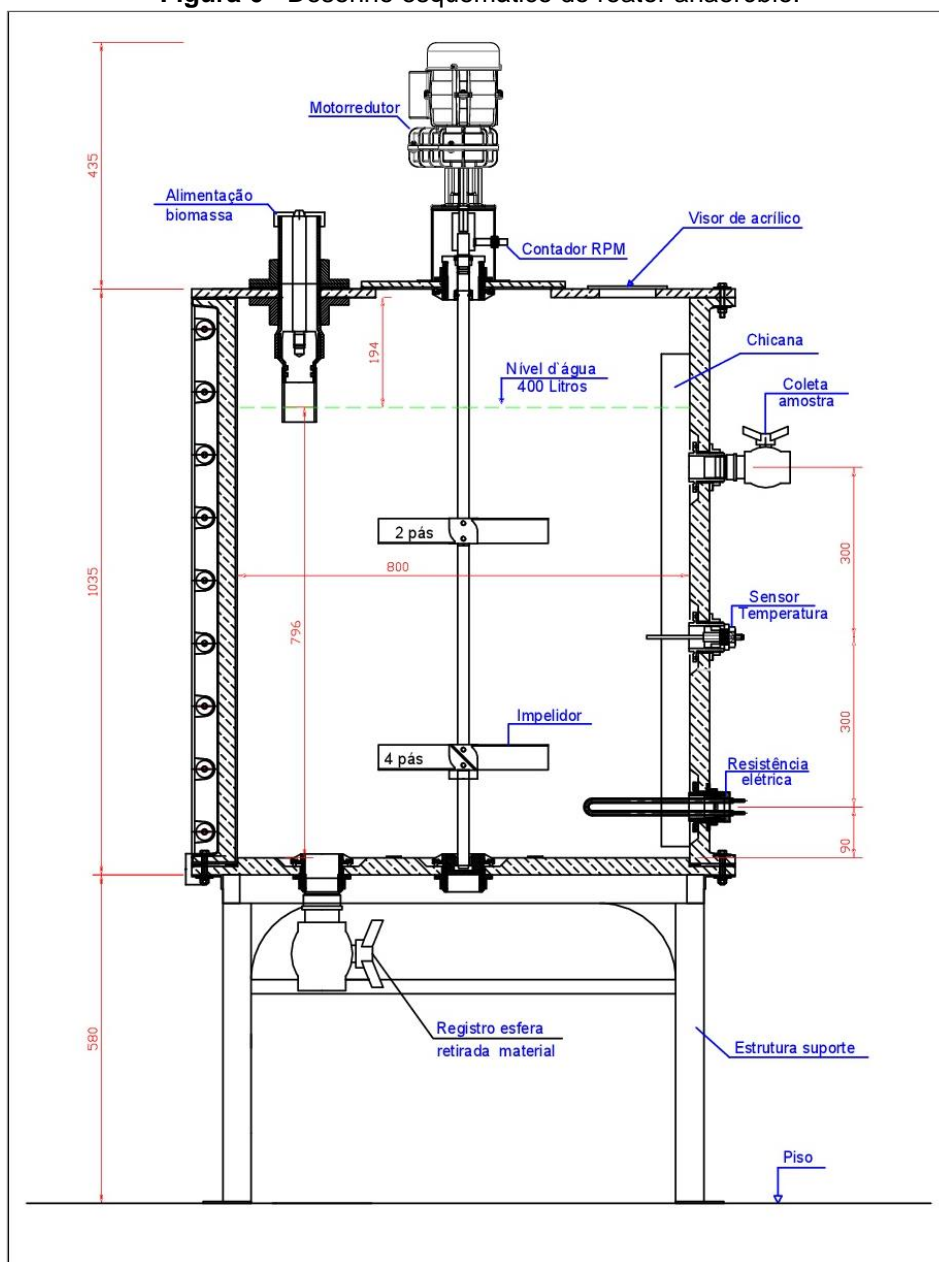
A Tabela 5 detalha algumas características do processo anaeróbio deste estudo e a Figura 6 apresenta o desenho técnico do reator.

Tabela 5 - Características do processo anaeróbio adotadas para o experimento.

Volume total	500 L
Volume útil	400 L
Processo	Semi-contínuo
TDH	40 d
Temperatura	36°C
Agitação	30 rpm por 30 min. a cada 2h30

Fonte: a autora (2019).

Figura 6 - Desenho esquemático do reator anaeróbio.



Fonte: a autora (2019).

A medição da vazão do biogás gerado foi realizada por meio de um medidor de vazão fabricado pela LAO Indústria® modelo G1, com vazão horária mínima e máxima variando entre 0,016 e 1,6 m³ h⁻¹, respectivamente. Para análise do metano, utilizou-se o analisador Guardian CH₄ 0-100% fabricado pela Edinburghe, para acondicionamento do biogás gerado, um balão volumétrico de PVC, fabricado pela empresa BGS Equipamentos, com capacidade de 1 m³. O sistema para análise do biogás produzido na DA considerou o seguinte percurso do gás: geração no interior do reator, passagem pelo medidor de vazão, passagem pelo analisador de metano e

acondicionamento no balão volumétrico. Quando o balão se apresentava totalmente inflado, era realizada a expurga do biogás.

Para maior credibilidade dos resultados obtidos pelo analisador automático de metano, as análises qualitativas do biogás também foram realizadas com o uso do analisador portátil Dräger, com frequência de três a cinco vezes por semana, para confirmação dos teores de CH₄ e complementação dos resultados com os valores de CO₂ e H₂S.

A Figura 7 ilustra o reator anaeróbio, em escala piloto, utilizado para DA dos resíduos alimentares. Na imagem é possível verificar o balão de armazenamento do biogás (1), o reator de 500 L (2), o analisador de metano (3), o medidor de vazão (4) e o painel de controle (5).

Figura 7 - Reator anaeróbio, em escala piloto, utilizado para DA de resíduos alimentares.



Fonte: a autora (2019).

4.5.3 Descrição Geral do Experimento

Para a *startup* do sistema, foi preenchido 30% do volume útil do reator com inóculo e mantido na temperatura de 25°C, a qual este se encontrava no momento da coleta. Após 4 dias, a primeira alimentação foi efetuada e a temperatura foi aumentada gradualmente, até atingir as condições mesofílicas definidas para condução do experimento, ou seja, 36°C. Este procedimento de aclimatação dos organismos na temperatura definida teve duração de 6 dias, onde realizou-se o aumento de 2°C por dia.

A alimentação do reator ocorria três vezes na semana (segundas, quartas e sextas-feiras) e, antes de cada alimentação, o mesmo volume que seria adicionado, era retirado. Este processo acontecia enquanto o reator estava homogeneizando a amostra, pois o objetivo era coletar uma amostra representativa do interior do reator, uma vez que este conteúdo também era caracterizado como efluente.

O propósito da etapa de estabilização é adaptar o inóculo ao seu novo meio e, a fim de evitar um impacto aos microrganismos, aumentar a COV do substrato de maneira gradual. Assim, programou-se a estabilização com uma COV inicial de 0,01 KgSTV m⁻³d⁻¹ e, de maneira progressiva, o incremento de 0,05 KgSTV m⁻³d⁻¹ para cada alimentação, até atingir os valores de 1,26 KgSTV m⁻³d⁻¹ para COV, correspondente a 5% para STV na mistura adicionada.

No entanto, o sistema entrou em desequilíbrio no 31º dia de operação, sendo necessário uma mudança no aumento de COV previamente estabelecido. Neste momento, optou-se por suspender a próxima alimentação e manter a última carga aplicada, de 0,63 KgSTV m⁻³d⁻¹, até o reator indicar estabilidade nos resultados dos parâmetros de controle operacional. Após duas alimentações, verificou-se que o reator ainda apresentava valores de AGV/AT fora da faixa ideal reportada por Leite et al. (2004), com valores acima de 0,5. Assim sendo, suspendeu-se a alimentação até o reator apresentar melhoria nestes resultados e manteve-se a adição de tampão visando promover alcalinidade ao sistema.

No período em que a alimentação foi suspensa, identificou-se a presença de uma camada espessa de gordura na parte superior da mistura existente dentro do biodigestor. Como medida corretiva, objetivando a quebra desta camada de gordura, realizou-se a recirculação da mistura do reator. Para isso, no 47º dia de operação, o mesmo foi esgotado até o primeiro registro e este efluente foi devolvido ao

biodigestor. Este procedimento foi realizado novamente no 51º dia. Nesta ocasião, a recirculação foi feita até o segundo registro. Ainda que identificado redução na camada de gordura, verificou-se que esta medida refletiu negativamente nos percentuais de metano do biogás produzido, portanto, determinou-se que o processo seguiria sem mais interferências.

A alimentação do reator foi retomada no 57º dia de operação, porém, reduziu-se a COV para 0,34 KgSTV m³d⁻¹, metade do que havia sido aplicado na última alimentação, e o abastecimento foi realizado apenas uma vez naquela semana.

Com a retomada da alimentação, verificou-se que não houve melhoria perceptível e optou-se por reduzir novamente a COV aplicada no reator (0,14 KgSTV m³d⁻¹) até que os resultados dos parâmetros de controle operacional apresentassem valores estáveis. Com este baixo valor de COV, a alimentação voltou a ser realizada três vezes na semana. A COV de 0,14 KgSTV m³d⁻¹ foi sustentada por sete alimentações.

No 80º dia de operação do reator, a COV afluyente foi aumentada para 0,24 KgSTV m³d⁻¹ e mantida até o 130º dia de operação, último dia de monitoramento do sistema anaeróbio apresentado neste trabalho.

4.5.4 Coleta e Análise dos Dados

Durante toda a Etapa II, foram feitas medições do volume do biogás que, mediante passagem deste no interior do medidor de vazão, registrava através do totalizador do tipo ciclométrico, em metros cúbicos acumulados, o volume de gás gerado. Este valor era anotado a cada 24 h para acompanhamento da produção total.

Em relação a análise qualitativa, o teor de metano do biogás foi analisado pelo analisador Guardian e os dados foram armazenados pelo *datalogger* acoplado a este equipamento, para posterior compilação de dados. Paralelamente ao analisador, os teores de CH₄, CO₂ e H₂S foram medidos para comparação de resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA I

5.1.1 Caracterização Físico-química dos Resíduos Utilizados

Os resíduos utilizados para desenvolvimento da Etapa I, inóculo e substrato, foram previamente submetidos à caracterização físico-química, conforme apresenta Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do inóculo e substrato utilizados no ensaio BMP.

Parâmetro	Unidade	Inóculo	Substrato
pH	-	6,79	4,37
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	43.598	144.060
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	55.750	92.700
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	29.200	87.050
STV/ST	%	52,4	93,9
Carboidratos	g L ⁻¹	-	9,4
Lipídios	g L ⁻¹	-	11,1
Proteínas	g L ⁻¹	-	45,4
Sódio	g L ⁻¹	-	11,02

Fonte: a autora (2019).

O valor de pH do substrato (4,37) está de acordo com análises de diversos autores, que retratam valores de pH semelhantes para resíduos alimentares, entre 4,10 e 5,98 (REIS, 2012; REMPEL, 2014; MALINOWSKY, 2016; GUERI, 2017). A partir destes valores é possível verificar que o pH original dos resíduos alimentares é ácido, não favorecendo a atividade das arqueias metanogênicas. Desta forma, destaca-se a importância da utilização de um inóculo que possa elevar o pH e fornecer alcalinidade ao sistema e de um agente alcalinizante, se necessário.

Para garantir a aclimação do inóculo na partida de reatores anaeróbios, Silva (2014) indica que o pH do inóculo esteja próximo a 7, corroborando com o pH deste estudo. Além disso, o pH 6,79 obtido contribuiu com a neutralização do pH ácido do resíduo alimentar, porém, mesmo após a mistura, o pH resultante apresentou baixos valores.

O resíduo alimentar utilizado para o ensaio apresentou valor de DQO de 144 gO₂ L⁻¹, valor este próximo ao obtido por Gueri (2017) e Santos (2017), de 129,76 gO₂ L⁻¹ e 163,8 gO₂ L⁻¹, respectivamente. Quanto a DQO do inóculo, o valor

de $44 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$ reforça o exposto por Malinowsky (2016) e Santos (2017), com valores na faixa de 34 a $46 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Em relação à biodegradabilidade, Güelfo et al. (2011) afirma que um resíduo pode ser classificado como de fácil biodegradabilidade se a relação STV/ST for acima de 0,7. Para este estudo, o resíduo bruto apresentou uma relação de 0,94, indicando boas expectativas de biodegradação.

Os valores de carboidratos ($9,4 \text{ g L}^{-1}$), lipídios ($11,1 \text{ g L}^{-1}$) e proteínas ($45,4 \text{ g L}^{-1}$) encontrados para o resíduo alimentar utilizado, diferem dos valores obtidos por Browne e Murphy (2013) de 59 g L^{-1} , 19 g L^{-1} e $18,1 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente, para o mesmo tipo de resíduo. A diferença no percentual de macronutrientes existente nas amostras está relacionada com a composição de cada um dos substratos utilizados.

Além de macronutrientes essenciais (C, N, H), a taxa de crescimento e o metabolismo das diferentes espécies de microrganismos envolvidas na rota metanogênica estão condicionadas às concentrações e disponibilidade de micronutrientes no meio, tanto dos metais essenciais (Na, K, Mg, Ca, Al) quanto de elementos traço (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, etc.) (ZHANG; JAHNG, 2012). Kugelman e McCarty (1964) relatam que para o sódio, em concentrações de $3,5$ a $5,5 \text{ gNa}^+ \text{ L}^{-1}$, é observada certa instabilidade do sistema e acima de $8,0 \text{ gNa}^+ \text{ L}^{-1}$ as comunidades metanogênicas são fortemente afetadas pelo acúmulo de sais. O substrato utilizado para o ensaio BMP apresentou $11,02 \text{ gNa}^+ \text{ L}^{-1}$, valor este superior ao citado como limite pela literatura.

5.1.2 Parâmetros de Controle Operacional

Segundo Chernicharo (2016), é possível obter estabilidade da formação de metano em uma faixa de pH que varia entre 6,0 e 8,0. Contudo, após a montagem dos reatores com as diferentes condições a serem avaliadas no ensaio BMP, os valores iniciais de pH ficaram próximos ao limite mínimo admissível e, com base na literatura, durante o processo de biodigestão anaeróbia há a diminuição do pH (FERREIRA, 2015; MALINOWSKY, 2016; GUERI, 2017). Desta forma, foi necessário adicionar solução tampão composta por Na_2CO_3 , de forma que a mistura I:S apresentasse concentração de 2.000 mg L^{-1} deste composto. Os valores médios

de pH inicial, pH inicial após adição da solução tampão e pH ao final dos ensaios são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valor médio do parâmetro pH no início e no final da Etapa I.

Condição	pH inicial	pH inicial + tampão	pH final
	Valor médio		
Inóculo %STV	6,79	9,01	7,40
Inóculo %STV/2	6,96	9,53	7,47
1:1 STV _{mist. A.}	6,04	8,66	7,81
1:1 STV _{mist. B.}	6,29	9,60	7,22
2:1 STV _{mist. C.}	6,36	8,55	7,42
2:1 STV _{mist. D.}	6,64	9,46	7,17

Fonte: a autora (2019).

Diferentemente do que é considerado adequado para o bom desempenho da DA, o pH inicial após a adição de tampão ficou acima da faixa ideal para todas as condições estudadas. Valores de pH superiores a 8 podem causar inibições e estresses no sistema, principalmente no que diz respeito à produção de metano (BIDONE; POVINELLI, 1999). Desta forma, pode-se indicar que estes altos valores de pH no início do processo de DA inibiram a ação das bactérias metanogênicas no início do experimento.

Verifica-se que em todos os reatores o pH decresceu em comparação ao início do experimento, todavia os valores se mantiveram na faixa de 7. Conforme explica Barcelos (2009), tal fato indica que embora tenha ocorrido a degradação, com provável formação de ácidos, o tampão mostrou-se eficiente para manter o pH próximo da neutralidade, ideal aos organismos metanogênicos.

Gadelha (2005) utilizou o mesmo tampão em sua pesquisa (0,06 kg kgST⁻¹), porém seus valores de pH ficaram entre 4 e 5, abaixo dos ideais para os organismos que atuam na fase metanogênica da DA. Pode-se explicar esta diferença pelo método de tamponamento, enquanto que na presente pesquisa o tampão utilizado foi diluído em água para adição em cada meio de reação, Gadelha (2005) utilizou o tampão em pó.

Na Tabela 8 são apresentados os valores relativos à alcalinidade total das condições estudadas, no início e após o término do ensaio BMP. A alcalinidade total presente em sistemas anaeróbios é devida a soma das parcelas da alcalinidade parcial e a parcela relativa aos ácidos orgânicos voláteis (REIS, 2012).

Tabela 8 - Valor médio do parâmetro alcalinidade no início e no final da Etapa I.

Condição	Alcalinidade inicial	Alcalinidade final
	Valor médio (mg L ⁻¹)	
Inóculo %STV	2.303	3.826
Inóculo %STV/2	1.152	2.572
1:1 STV _{mist. A.}	2.008	3.815
1:1 STV _{mist. B.}	1.655	2.544
2:1 STV _{mist. C.}	2.258	4.301
2:1 STV _{mist. D.}	1.868	2.623

Fonte: a autora (2019).

A partir do exposto, é possível identificar que as condições em que a porcentagem de STV aproximava-se de 5% (1:1 STV_{mist. A.} e 2:1 STV_{mist. C.}), resultaram em maiores valores de alcalinidade, seja no início ou no final do processo de DA, independentemente de a amostra ser composta apenas por inóculo ou pela mistura I:S. Por sua vez, as condições com STV próximos a 2,5% (1:1 STV_{mist. B.} e 2:1 STV_{mist. D.}) resultaram em menores valores, uma vez que referem-se a diluições, com menores concentrações de inóculo e substrato em sua composição. Estes resultados são condizentes com a faixa ótima de 1.000 a 5.000 mg L⁻¹ recomendada por Metcalf e Eddy (2016).

Com base nos resultados apresentados, foi identificado aumento da alcalinidade após o tratamento anaeróbio. Este aumento pode ser consequência do processo de amonificação, proporcionando estabilidade no sistema e manutenção do pH (SILVA; LEITE, 2015). Além disso, este aumento pode estar relacionado a presença do gás carbônico no meio, mediante sua dissolução na mistura proveniente da diferença de pressão parcial (Lei de Henry) ou como resultado da decomposição anaeróbia da matéria orgânica.

5.1.3 Parâmetros de Desempenho

Com o intuito de obter dados referentes a eficiência de remoção da carga orgânica, foram verificadas as reduções dos sólidos e da DQO de cada uma das condições, visto que estes parâmetros indicam indiretamente a quantidade de material orgânico capaz de ser biodegradado pelos microrganismos.

Na Tabela 9 são apresentados o valor médio dos parâmetros sólidos totais e sólidos totais voláteis.

Tabela 9 - Valor médio dos parâmetros ST e STV no início e no final da Etapa I.

Condição	ST		STV		Remoção (%)
	Inicial	Final	Inicial	Final	
	Valor médio (mg L ⁻¹)		Valor médio (mg L ⁻¹)		
Inóculo %STV	55.750	38.610	29.200	16.702	42,8
Inóculo %STV/2	27.875	22.263	14.600	9.253	36,6
1:1 STV _{mist. A.}	35.168	21.667	26.590	11.655	56,2
1:1 STV _{mist. B.}	16.703	9.730	12.775	4.153	67,5
2:1 STV _{mist. C.}	48.402	36.610	29.587	16.105	45,6
2:1 STV _{mist. D.}	20.250	17.387	12.647	7.785	38,4

Fonte: a autora (2019).

Com relação aos ST e STV, o sistema apresentou redução das concentrações do início ao final do ensaio BMP. A condição que demonstrou melhor eficiência de remoção para STV, foi a 1:1 STV_{mist. B.}, atingindo o valor de 67,5%.

Silva (2009) relata que o comportamento dos ST não expressa de maneira satisfatória os mecanismos envolvidos na digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, uma vez que existe em sua composição materiais de natureza extremamente complexa. Esta afirmação pode ser confirmada a partir dos teores de STV e STF das amostras apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Porcentagem média inicial e final dos parâmetros STV e STF na Etapa I.

Condição	% STV		% STF	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Inóculo %STV	52,4	43,3	47,6	56,7
Inóculo %STV/2	52,4	41,6	47,6	58,4
1:1 STV _{mist. A.}	75,6	53,8	24,4	46,2
1:1 STV _{mist. B.}	76,5	42,7	23,5	57,3
2:1 STV _{mist. C.}	61,1	44,0	38,9	56,0
2:1 STV _{mist. D.}	62,5	44,8	37,5	55,2

Fonte: a autora (2019).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados referentes ao comportamento verificado em todas as condições, referente a porcentagem de STF que aumentou do início ao final do processo. Metcalf e Eddy (2016) explicam que durante a digestão anaeróbia, na etapa de hidrólise, há a diminuição dos valores de ST e STV e aumento dos STF. O aumento do teor de STF em relação aos ST após a DA também é decorrente do consumo de STV, que são de mais fácil biodegradação. Portanto, deve-se levar em consideração o teor de STV de um substrato quando se avalia a eficiência do processo de DA, visto que estes estão relacionados à quantidade de matéria orgânica.

Os valores médios e as porcentagens de remoção de DQO, antes e depois da biodigestão anaeróbia nos reatores de bancada, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valor médio e eficiência de remoção do parâmetro DQO no início e no final da Etapa I.

Condição	DQO Inicial	DQO final	Remoção
	Valor médio (mgO ₂ L ⁻¹)		(%)
Inóculo %STV	43.598	31.768	27,1
Inóculo %STV/2	21.799	20.965	3,8
1:1 STV _{mist. A.}	42.965	27.448	36,1
1:1 STV _{mist. B.}	28.054	10.377	63,0
2:1 STV _{mist. C.}	53.278	34.498	35,2
2:1 STV _{mist. D.}	29.672	18.614	37,3

Fonte: a autora (2019).

A concentração de DQO inicial apresentou variações entre 42.965 e 53.278 mgO₂ L⁻¹ para os tratamentos A e C e variações entre 28.054 e 29.672 mgO₂ L⁻¹ para os tratamentos B e D. Para a DQO final, os valores médios variaram entre 27.448 e 34.498 mgO₂ L⁻¹ para as condições STV_{mist. A.} e STV_{mist. C.} e entre 10.377 e 18.614 mgO₂ L⁻¹ para as amostras das condições STV_{mist. B.} e STV_{mist. D.} A eficiência de remoção máxima atingida foi de 63% para a proporção 1:1 STV_{mist. B.}

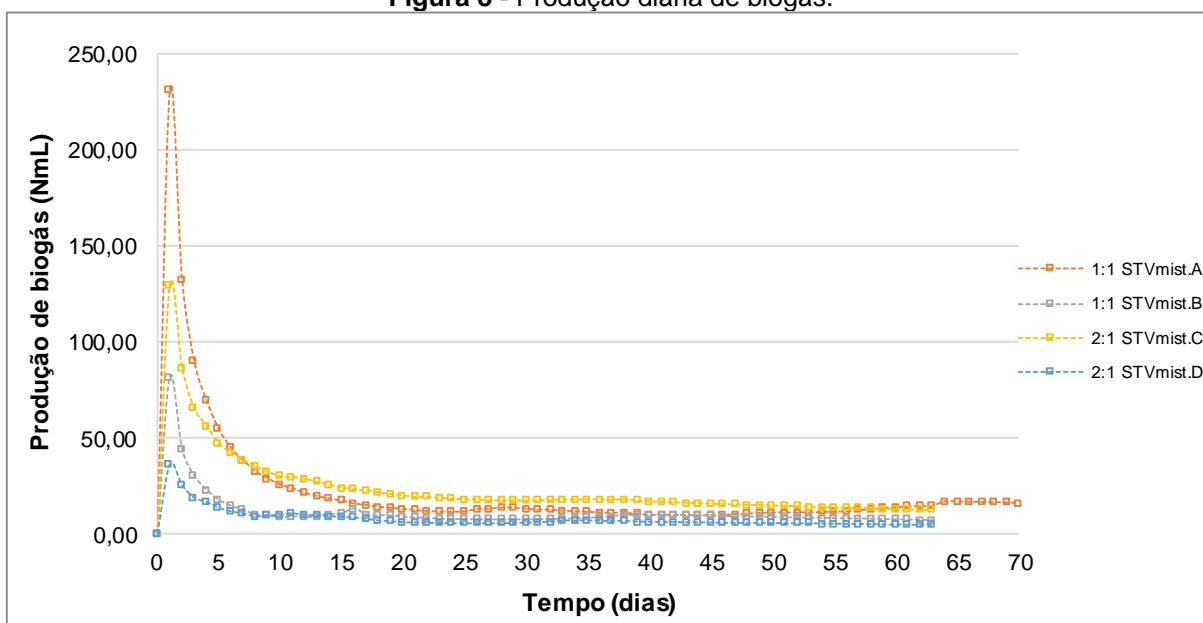
Os valores máximos obtidos neste estudo para remoção de DQO e STV estão próximos aos valores alcançados por Ratanatamskul et al. (2015) que, avaliando a biodigestão anaeróbia de resíduos alimentares em protótipo de reator, obteve redução de 73,71% na DQO e 68,93% em STV com TRH de 27 dias.

5.1.4 Geração de Biogás

A avaliação do potencial bioquímico de produção do metano dos resíduos alimentares foi verificada a partir da Figura 8, referente a taxa de geração de biogás e Figura 9, também relativa à produção de biogás, porém, de maneira aproximada, buscando otimizar a visualização do comportamento de cada uma das condições nos primeiros 10 dias do ensaio BMP.

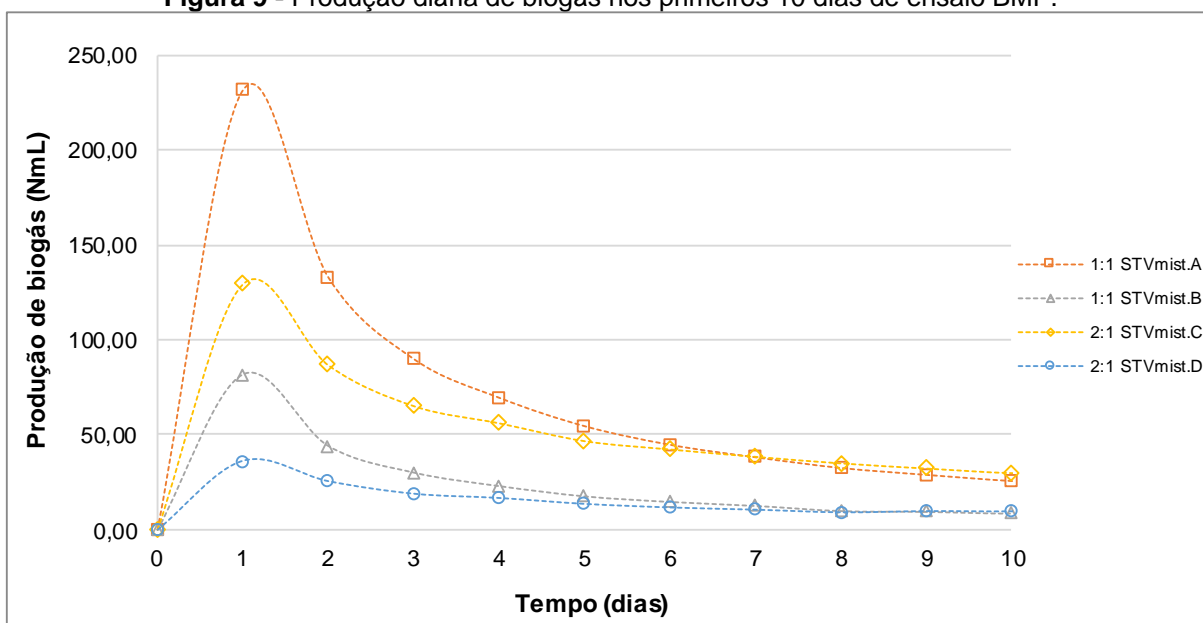
A maior taxa de geração de biogás foi atribuída a condição 1:1 STV_{mist. A.}, no 1º dia de ensaio, com valor igual a 231,44 NmL d⁻¹, valor este superior ao encontrado por Crovador (2014) de 49,45 NmL d⁻¹ e inferior ao obtido por Schirmer et al. (2014) de, aproximadamente, 350 NmL d⁻¹.

Figura 8 - Produção diária de biogás.



Fonte: a autora (2019).

Figura 9 - Produção diária de biogás nos primeiros 10 dias de ensaio BMP.



Fonte: a autora (2019).

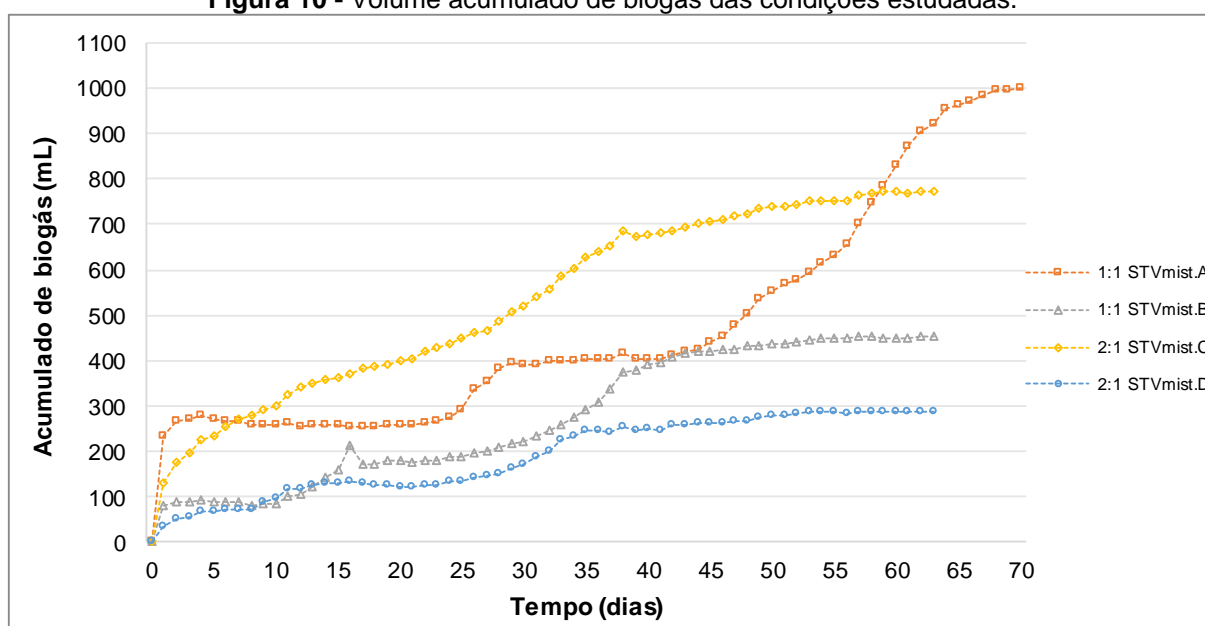
Analisando a Figura 8 e a Figura 9 é possível afirmar que a produção máxima de biogás foi atingida nos primeiros dias de monitoramento para todas as condições estudadas. O pico de geração de biogás logo nos primeiros dias de incubação das amostras é explicado pela maior quantidade de matéria orgânica disponível. A medida em que essa disponibilidade se reduz, o ritmo de conversão e remoção da carga orgânica também diminui, conforme observado na curva ao longo dos 70 dias de monitoramento dos reatores anaeróbios.

O maior valor de produção de biogás no primeiro dia também pode ser explicado pela presença de substâncias facilmente biodegradáveis no substrato, visto que após estas serem convertidas, o processo seguiu em um ritmo mais lento, indicando a presença de materiais de difícil degradação por parte dos microrganismos.

Firmo (2013), realizando dois ensaios BMP, atingiu a taxa máxima de geração de biogás para o substrato resíduo alimentar no 1º dia de monitoramento em seu primeiro ensaio BMP e no 2º dia do seu segundo ensaio BMP, o que está de acordo com os resultados deste trabalho. Nos ensaios BMP de Alves (2008) e Crovador (2014), a maior produção de biogás também foi obtida nos primeiros cinco dias de operação.

Na Figura 10 está ilustrada a geração acumulada de biogás durante os 70 dias de ensaio, para os quatro tratamentos avaliados, após subtração da geração acumulada de biogás dos inóculos.

Figura 10 - Volume acumulado de biogás das condições estudadas.



Fonte: a autora (2019).

Embora a condição 1:1 STV_{mist.A} tenha apresentado maior geração acumulada de biogás ao final do ensaio, com valor de 999,18 NmL, a condição 2:1 STV_{mist.C} manteve-se com tendência crescente pelos 65 dias de operação, 771,19 NmL, sendo ultrapassada pela primeira apenas no dia 59, quando esta teve um *boom* de crescimento. Ao final do período de ensaio, o percentual de STV

remanescente na mistura 1:1 STV_{mist. A.} (53,79%) pode explicar o *boom* ocorrido nos últimos dias de operação, indicando a presença de substâncias ainda passíveis de biodegradação. Os valores acumulados de biogás deste estudo foram maiores do que os obtidos por Alves (2008) de 225,9 NmL e menores do que valores encontrados por Schirmer et al. (2014) de 1816 NmL.

As curvas de produção de biogás em um ensaio BMP podem apresentar diversas formas pois, segundo Labatut, Angenent e Scott (2011), tanto os mecanismos de biodigestão de cada substrato, quanto a formação de substâncias inibidoras, atuam na cinética de degradação desse resíduo, resultando em diferentes curvas para o processo. Mesmo assim, o comportamento das curvas de geração de biogás obtidas por Schirmer et al. (2014) e Crovador (2014), ambos estudando a biodegradabilidade de resíduos orgânicos através do ensaio BMP, foram semelhantes ao apresentado neste estudo, cuja estabilidade foi atingida com aproximadamente 50 dias, com exceção à condição 1:1 STV_{mist. A.}

Na Tabela 12 são apresentados os teores máximos obtidos de CH₄ e a produção acumulada de CH₄ ao final do ensaio BMP, para cada uma das condições estudadas.

Tabela 12 - Teor máximo obtido e produção acumulada de CH₄ durante o ensaio BMP.

Condição	[CH ₄] máx. (%)	Produção específica de CH ₄ (mLCH ₄ gSTV ⁻¹)
Inóculo %STV	38,0	14,2
Inóculo %STV/2	24,0	11,7
1:1 STV _{mist. A.}	71,3	146,8*
1:1 STV _{mist. B.}	63,0	132,5*
2:1 STV _{mist. C.}	68,3	121,7*
2:1 STV _{mist. D.}	57,0	94,7*

* Valores obtidos após a subtração da produção acumulada de CH₄ do inóculo.

Fonte: a autora (2019).

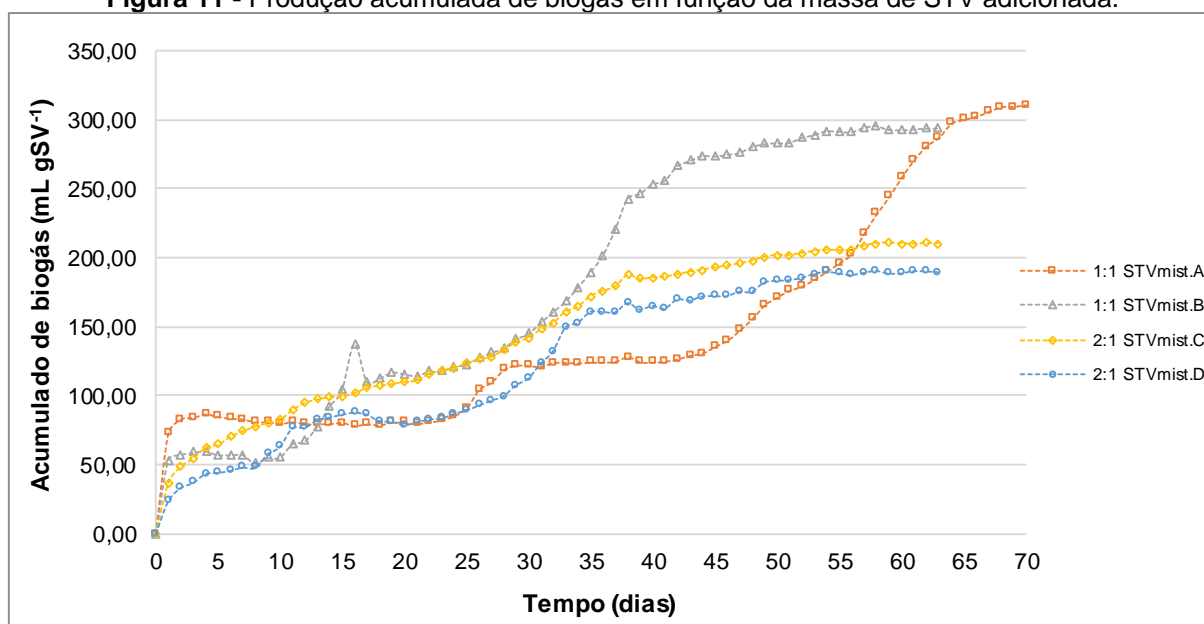
A condição que maior apresentou percentual de metano no decorrer do ensaio BMP foi 1:1 STV_{mist. A.}, com valor de 71,3%, seguido de 2:1 STV_{mist. C.} (68,3%), 1:1 STV_{mist. B.} (63%) e 2:1 STV_{mist. D.} (57%). De acordo com dados de Jucá et. al (2005), Alves (2008) e Gueri (2017), os teores de metano provenientes da digestão anaeróbia de resíduos alimentares variam entre 50 a 80%, portanto, todas as condições avaliadas apresentam valores contidos na faixa desejável.

A produção acumulada observada por Cho, Park e Chang (1995) e Hansen et al. (2004), em ensaio BMP com restos alimentares, foi semelhante, com valores

de 72 mLCH₄ gSTV⁻¹ e 495 mLCH₄ gSTV⁻¹, respectivamente. No entanto, para este estudo, a produção acumulada de CH₄ variou entre 94,65 e 146,83 mLCH₄ gSTV⁻¹, valores inferiores às referências citadas.

A Figura 11 e a Figura 12 apresentam, respectivamente, o comportamento da produção acumulada de biogás e de metano, de cada uma das condições estudadas, em relação à quantidade de sólidos totais voláteis das misturas.

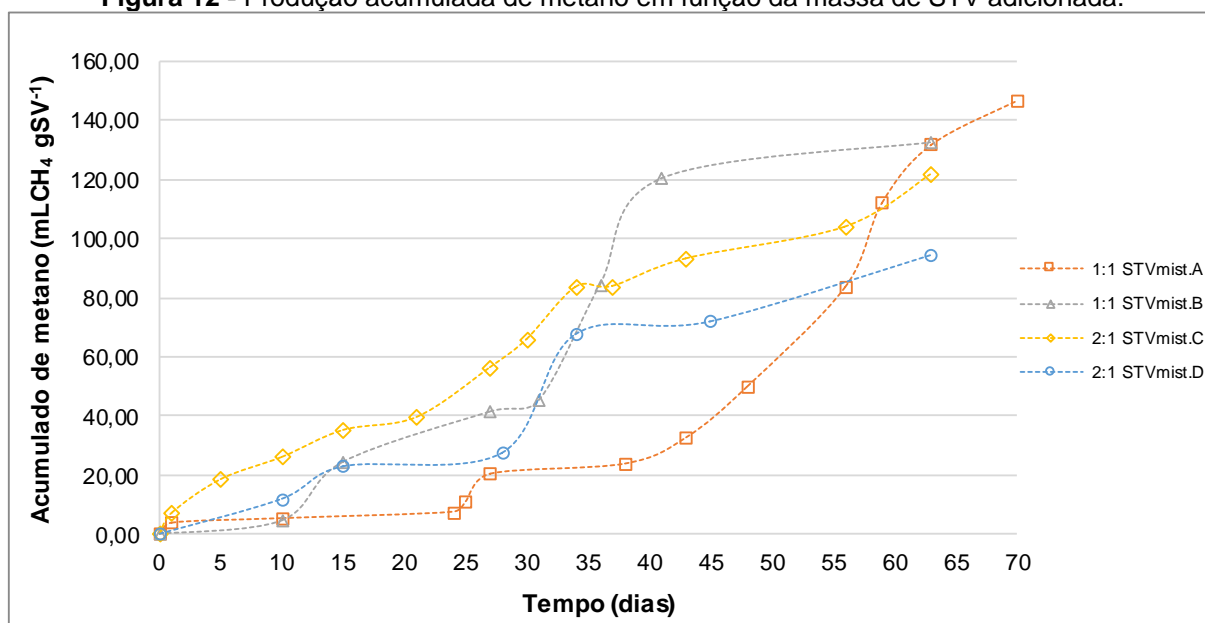
Figura 11 - Produção acumulada de biogás em função da massa de STV adicionada.



Fonte: a autora (2019).

Uma vez que a digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos é um processo complexo realizado por um grupo de bactérias anaeróbias que convertem sólidos totais voláteis a biogás, torna-se importante a avaliação das produções de biogás e de metano em relação aos STV adicionados no sistema (MALINOWSKY, 2016). Para tanto, observou-se na Figura 11 que, assim como para a produção acumulada de biogás apresentado na Figura 10, quando esta produção é relacionada à massa de STV adicionada, mantém-se a melhor condição de 1:1 STV_{mist. A}, com valor final de 311,14 mL gSTV⁻¹. No entanto, para as demais misturas, houve variação na ordem de maiores produções.

Por sua vez, comparando a Tabela 12 com a Figura 12, verificou-se que não houveram alterações da produção acumulada de metano com a relação entre esta produção e a massa de STV adicionada.

Figura 12 - Produção acumulada de metano em função da massa de STV adicionada.

Fonte: a autora (2019).

É possível verificar na Figura 10, Figura 11 e Figura 12 que todas as condições avaliadas apresentaram a formação de patamares durante o período experimental. Este comportamento pode ser explicado pela maior produção de ácidos propiônico e butírico durante a DA com as diferentes relações I:S, afetando os microrganismos metanogênicos e, conseqüentemente, diminuindo a produção do biogás gerado e prejudicando sua composição. Além disso, os patamares podem ser explicados pela dificuldade de hidrolisar determinados compostos do substrato adicionado ao sistema (ELBESHBISHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012; HAIDER et al., 2015; HAGOS et al., 2017; CONG et al., 2018; ZOU et al., 2018).

5.1.5 Análise Estatística

As quatro condições estudadas foram submetidas a análises estatísticas para verificação da condição ideal em relação a produção acumulada de biogás e metano.

Os pressupostos da análise de variância (ANOVA) foram satisfeitos, uma vez que o modelo proposto apresentou normalidade (Shapiro-Wilk, p-valor > 0,05), homogeneidade de variância (Breusch-Pagan, p-valor > 0,05) dos resíduos e os erros apresentaram independência (Durbin-Watson, p-valor > 0,05). Ou seja, a

ANOVA mostrou que há diferença entre pelo menos dois tratamentos na produção acumulada de biogás, ao nível de significância de 5%.

A Tabela 13 apresenta os valores médios da produção de biogás e do metano acumulados, desvio padrão e resultados do teste de Tukey.

Tabela 13 - Produção de biogás e metano acumulados, nas condições estudadas.

Condição	Biogás acumulado (NmL)	Condição	Metano acumulado (NmL)
1:1 STV _{mist. A.}	999,18 ± 55,87 ^a	1:1 STV _{mist. A.}	146,83 ± 11,86 ^a
2:1 STV _{mist. C.}	920,27 ± 32,97 ^a	1:1 STV _{mist. B.}	132,66 ± 6,26 ^{ab}
1:1 STV _{mist. B.}	516,92 ± 11,12 ^b	2:1 STV _{mist. C.}	121,63 ± 4,52 ^b
2:1 STV _{mist. D.}	362,37 ± 29,86 ^c	2:1 STV _{mist. D.}	94,65 ± 20,79 ^c

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p-valor ≤ 0,05), de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: a autora (2019).

A partir do exposto, ficam confirmadas que as melhores condições para a produção de biogás são 1:1 STV_{mist. A.} e 2:1 STV_{mist. C.}, sendo estas estatisticamente iguais entre si (p-valor ≤ 0,05) e diferentes das demais. Observa-se também que, em relação ao metano acumulado, as condições 1:1 STV_{mist. A.} e 1:1 STV_{mist. B.} não apresentaram diferença significativa entre si.

Desta forma, como a condição 1:1 STV_{mist. A.} foi considerada a melhor tanto para a produção de biogás, quanto para a produção de metano, optou-se por adaptá-la à realidade da escala piloto. Uma vez que o objetivo da digestão anaeróbia deste estudo é o tratamento dos resíduos alimentares e não do inóculo, definiu-se que o percentual de inóculo a ser aplicado no reator de 500 L seria de 30% do volume útil do mesmo (abaixo dos 50% estabelecidos na condição 1:1). Assim, estabeleceu-se que o estudo seria baseado em função do teor de sólidos totais voláteis.

5.2 ETAPA II

5.2.1 Caracterização Físico-química dos Resíduos Utilizados

Para desenvolvimento da Etapa II, o inóculo e substrato coletados foram submetidos à caracterização físico-química, como mostra a Tabela 14.

Os parâmetros pH e DQO, tanto do inóculo, quanto do substrato utilizados para a partida do reator, apresentaram valores semelhantes aos resultados obtidos

na Etapa I e dentro dos limites encontrados na literatura (REIS, 2012; REMPEL, 2014; MALINOWSLY, 2016; GUERI, 2017;). O pH do resíduo alimentar apresentou valor significativamente ácido (4,12) com DQO de 133.747 mgO₂ L⁻¹ e o inóculo apresentou pH próximo à neutralidade (6,63) com DQO de 35.454 mgO₂ L⁻¹.

Tabela 14 - Caracterização físico-química do inóculo e substrato utilizados no ensaio reator piloto.

Parâmetro	Unidade	Inóculo	Substrato
pH	-	6,63	4,12
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	35.454	133.747
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	38.400	89.300
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	23.000	83.100
STV/ST	%	59,9	93,1
Carboidratos	g L ⁻¹	-	38,6
Lipídios	g L ⁻¹	-	15,5
Proteínas	g L ⁻¹	-	27,9
Sódio	g L ⁻¹	-	11,14

Fonte: a autora (2019).

Em relação ao teor de sólidos totais voláteis dos resíduos alimentares, parâmetro relativo à fração orgânica destes, obteve-se o percentual de 93,1%, valor similar ao encontrado por Zhang, Lee e Jahng (2011) de 94%. Este valor indica a presença de materiais passíveis de conversão em biogás. Para o inóculo, a relação STV/ST de 59,9% é indicativo da presença de matéria orgânica capaz de ser digerida, uma vez que Decottignies et al. (2005) explica que o resíduo só pode ser considerado mineralizado quando apresentar teores de sólidos totais voláteis entre 10 e 17,4%.

As caracterizações físico-químicas dos macronutrientes do resíduo alimentar indicam valores de 38,6 g L⁻¹ para carboidratos, 15,5 g L⁻¹ para lipídios e 27,9 g L⁻¹ para proteínas. Estes resultados estão próximos aos reportados por Edwiges et al. (2018) para o mesmo tipo de resíduo, com valores 40,8 g L⁻¹, 19,5 g L⁻¹ e 22,3 g L⁻¹ para carboidratos, lipídios e proteínas, respectivamente. No entanto, quando comparado ao valor encontrado por Zhang, Lee e Jahng (2011), de 111,7 g L⁻¹ para carboidratos nos resíduos alimentares, percebe-se que os valores diferem entre si. Tal fato está relacionado a variedade na composição do material orgânico estudado.

Avaliar as concentrações de micronutrientes em sistemas anaeróbios têm especial importância no processo de metanização de resíduos alimentares, dadas as grandes quantidades de sais, temperos e condimentos utilizadas no processamento e preparo de alimentos. Analisando o valor de 11,14 gNa⁺ L⁻¹ obtido para o resíduo

alimentar utilizado na Etapa II, tem-se que embora superior ao valor de $8,0 \text{ gNa}^+ \text{ L}^{-1}$ considerado prejudicial às comunidades metanogênicas (KUGELMAN; MCCARTY, 1964), o substrato em questão é diluído quando preparado para alimentação, reduzindo esta concentração ao afluyente adicionado no sistema.

5.2.2 Parâmetros de Controle Operacional

Como estratégia de partida do reator anaeróbio, as cargas orgânicas volumétricas - COV foram aplicadas de maneira progressiva, visando assegurar a plenitude metabólica dos microrganismos envolvidos no processo de degradação da matéria orgânica.

Estudos apontam que, geralmente, reatores anaeróbios operam com COV entre 1 e $4 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ (NAGAO et al., 2012; FERREIRA, 2015). Foi adotada uma COV inicial de $0,01 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ e gradualmente, a cada alimentação, $0,05 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ de COV era incrementado na mistura afluyente, visando atingir a COV de $1,26 \text{ kgSTV m}^{-3}\text{d}^{-1}$.

Contudo, a programação de aumento da taxa de COV adotada não foi adequada para o sistema, uma vez que a sobrecarga de material orgânico adicionado promoveu desequilíbrio tanto nos parâmetros de controle operacional, quanto nos de desempenho. Neste sentido, algumas medidas precisaram ser tomadas, tais como: suspensão da alimentação em dias determinados, redução da COV do substrato afluyente, recirculação do sobrenadante do reator e adição de solução tampão.

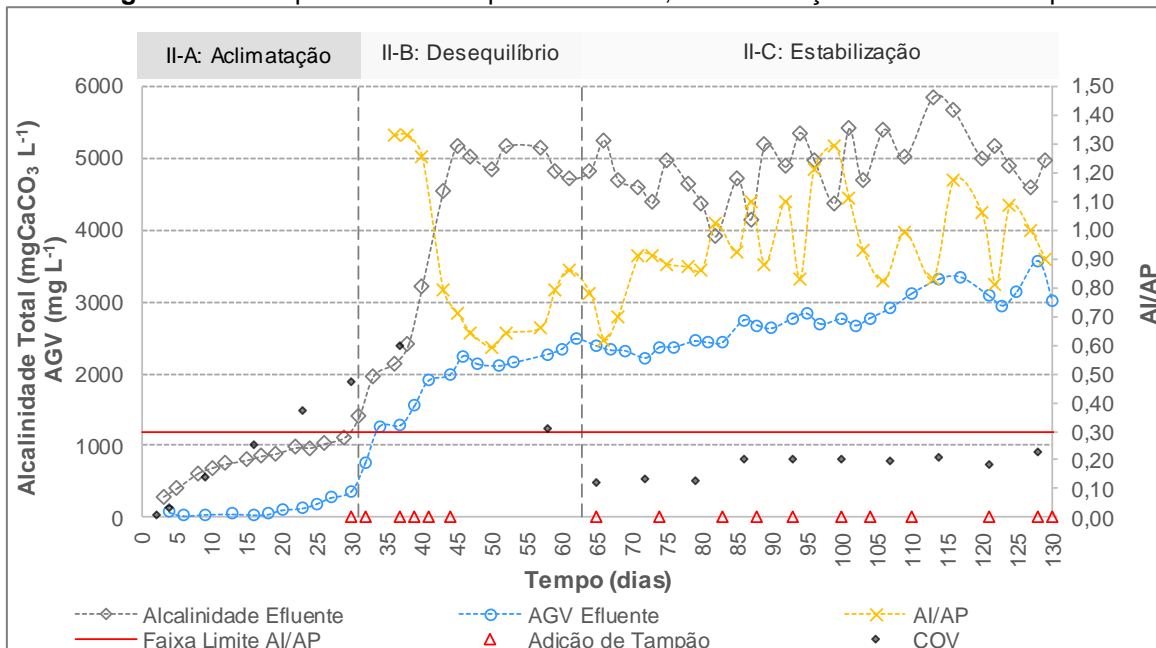
A alcalinidade total - AT, ácidos graxos voláteis - AGV e relação AI/AP (alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial) são apresentados na Figura 13. Os valores da relação AI/AP são apresentados a partir do 35º dia de operação, uma vez que estas análises iniciaram-se neste período.

É possível observar que os valores de AT variaram entre 296 e $5.842 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras efluentes, valores pertinentes aos encontrados por Reis (2012) com variações de 485 a $6.972 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Verifica-se na Figura 13 que o tamponamento realizado a partir da Fase II-B promove o aumento da alcalinidade parcial, diminuindo os valores da relação AI/AP. Esta redução é explicada não só pela solução de carbonato de sódio adicionada,

mas também pela interrupção da alimentação e, conseqüentemente, não consumo da alcalinidade.

Figura 13 - Comportamento dos parâmetros AT, AGV e relação AI/AP no reator piloto.



Fonte: a autora (2019).

O perfil comportamental do reator anaeróbio nas Fases II-B e II-C evidencia o aumento da relação AGV/AT em períodos em que a alimentação foi realizada, sem tamponamento do sistema. Este fato pode estar relacionado ao consumo da alcalinidade parcial.

Importante ressaltar que, em baixas concentrações, os AGV não causam efeitos significativos nos microrganismos, porém, quando em altas concentrações, podem inibir o processo. Trevisan (2010) relata que os AGV em sua forma dissociada podem atravessar a parede celular dos microrganismos e causar uma redução do pH no interior da célula, fazendo com que ela use a energia que seria empregada na reprodução microbiana para estabilizar suas condições fisiológicas.

É possível ainda constatar na Figura 13 que o comportamento do AGV manteve-se sempre crescente, com valor mínimo de 30 mg L⁻¹ e máximo de 3.335 mg L⁻¹. Quando ocorre o rompimento na relação simbiótica entre acidogênicos e metanogênicos, há o acúmulo de AGV no sistema e, conseqüentemente, ocorre a inibição das metanogênicas, desestabilização do processo e a redução na produção de biogás.

Com o intuito de diminuir os valores deste parâmetro e reestabelecer o equilíbrio no sistema, optou-se por reduzir a COV de alimentação. No entanto, não observou-se melhora representativa, ainda que com carga reduzida. Este comportamento pode indicar que não só o reator estava em desequilíbrio, mas também que precisava de uma intervenção mais eficaz, como a adição de mais inóculo para promover aumento nas comunidades microbianas, em especial os microrganismos metanogênicos.

No mesmo período em que foi identificado altos valores de AGV (Fase II-B), também notou-se a alteração do aspecto do efluente (Figura 14), com a formação de uma camada espessa de gordura na parte superior da mistura do reator. Paterson (2010) descreve possíveis causas para a presença desta camada, como deficiência de nutrientes, substâncias inibidoras ou sobrecarga no processo. Para correção deste distúrbio, foram realizadas duas recirculações do sobrenadante, nos 47º e 51º dias de operação.

Figura 14 - Efluente do reator com a camada de gordura formada durante o processo anaeróbio, em dias diferentes.



Fonte: a autora (2019).

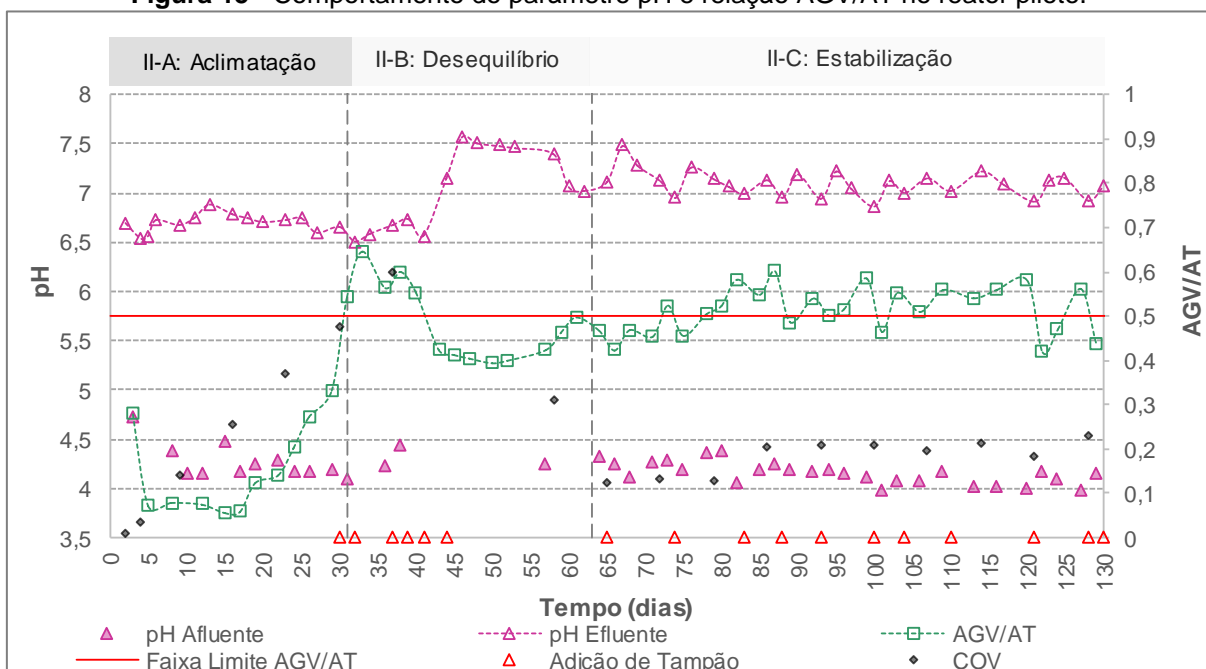
A recirculação do material produz dois efeitos positivos: i) a diluição e, conseqüentemente, redução de substâncias inibidoras durante a recirculação; ii) reintrodução no reator de bactérias que já haviam se tornado inativas por falta de alimento, reabilitando-as para o processo de degradação (PATERSON, 2010). Como a recirculação não foi eficiente para solucionar o problema e, além disso, afetou na produção diária de biogás e percentual de metano, foi decidido que não mais seriam realizadas.

Visando manter o pH próximo a neutralidade e reduzir a relação AI/AP, adicionou-se carbonato de sódio no sistema (Tabela 15). Ainda assim, não foi possível manter os valores da relação AI/AP (Figura 13) abaixo da faixa limite. Embora o Na_2CO_3 seja uma solução tampão eficiente, também é fonte de carbono para os organismos autotróficos. Desta forma, o consumo de carbonato também pode ter sido utilizado como substrato pelos microrganismos.

Dentre os inúmeros desafios do processo anaeróbico para tratamento de resíduos orgânicos, destaca-se a estabilidade do sistema. A interação das variáveis alcalinidade, pH e AGV expressam o equilíbrio dinâmico de um sistema de digestão anaeróbia como indicativo de que a fermentação ácida não possui predominância sobre a fermentação metanogênica (GOMES et al., 2009). Chernicharo (2016) afirma que a relação AGV/AT no processo de digestão anaeróbia está relacionada com a capacidade da alcalinidade do sistema neutralizar os ácidos gerados no processo e evitar mudanças bruscas de pH caso houver acúmulo de ácidos voláteis.

A Figura 15 apresenta o comportamento do reator piloto em função do pH e da relação AGV/AT durante os 130 dias de monitoramento do sistema anaeróbico. A relação AGV/AT esteve entre 0,07 e 0,6 ao longo do período experimental.

Figura 15 - Comportamento do parâmetro pH e relação AGV/AT no reator piloto.



Fonte: a autora (2019).

De acordo com Leite et al. (2004) a relação entre a acidez total e a alcalinidade não deve ser superior a 0,5. Quando os valores da relação AGV/AT apresentam-se próximos a 0,5, pode-se afirmar que o estado de equilíbrio do sistema foi atingido e que o biogás produzido apresenta cerca de 60% (em volume) de metano (LEITE et al., 2009; CHERNICHARO, 2016). No entanto, quando a concentração de ácidos prevalece sobre a concentração da alcalinidade, deve-se promover a suplementação da alcalinidade bicarbonato perdida na reação com os AGV (CHERNICHARO, 2016).

Assim, é possível constatar que enquanto não estava sendo adicionada grande quantidade de COV (Fase II-A), a alcalinidade do inóculo estava sendo suficiente para a manutenção no pH dentro da faixa ótima reportada pela literatura de 6,6 a 7,4 (CHERNICHARO, 2016). O pH foi medido três vezes na semana, dias estes de alimentação do reator. Durante a Fase II-A, o pH do efluente do sistema anaeróbico variou entre 6,5 e 6,9, valores próximos à neutralidade.

A medida que a COV foi acrescida e que os parâmetros de controle operacional estavam apresentando valores fora da faixa ideal, identificou-se a necessidade de adicionar tampão. A partir do 30º dia de operação (Fase II-B), estabeleceu-se que a solução de carbonato de sódio seria adicionada quando o pH apresentasse valores menores ou iguais a 7,0, conforme Tabela 15. Porém, ao verificar o comportamento do sistema como um todo, nota-se que a manutenção do pH na faixa ótima não é garantia de um sistema em equilíbrio.

Tabela 15 - Dia de operação, pH efluente e quantidade de Na₂CO₃ adicionada no reator anaeróbico.

Dia de operação	pH Efluente	Quantidade de Na ₂ CO ₃ (g L ⁻¹)
29	6,65	0,4
31	6,50	0,8
36	6,67	0,8
38	6,73	1,2
40	6,56	1,4
43	7,15	0,8
64	7,11	1,0
73	6,95	1,0
82	6,99	1,0
87	6,95	1,2
92	6,94	1,0
99	6,86	1,2
103	7,00	1,0
109	7,02	1,0
120	6,91	1,0
127	6,92	1,0
129	7,07	1,0

Fonte: a autora (2019).

O acelerado crescimento da relação AGV/AT do reator auxiliou na identificação do desequilíbrio do sistema, uma vez que esta relação dobrou em um intervalo de 10 dias, entre o 25º e 35º dia de operação (Figura 15). Desta forma, a adição da solução tampão no reator na Fase II-B possibilitou além do aumento da alcalinidade, conseqüente redução dos valores relativos a relação AGV/AT, mantendo estes abaixo da faixa limite. Com a retomada da alimentação do reator na Fase II-C, o aumento da relação AGV/AT foi controlado com a adição constante de tampão, promovendo valores em torno do limite máximo admissível para este parâmetro.

5.2.3 Parâmetros de Desempenho

Um dos principais objetivos da DA é a conversão da matéria orgânica, representada pelos STV, em metano, através das reações bioquímicas do processo. A diluição do resíduo alimentar tem como vantagens: a solubilização dos nutrientes, facilitando a assimilação pelos microrganismos e a redução dos riscos de choque de carga orgânica ou de compostos tóxicos ao processo (MATA-ALVAREZ et al., 2000; ZHANG et al., 2014; FERREIRA, 2015).

Neste contexto, buscou-se atingir o teor de sólidos do sistema em 5%, para tanto, ao mesmo momento em que a COV era incrementada a cada alimentação, conseqüentemente a concentração de STV do substrato afluente era aumentada progressivamente. Verifica-se na

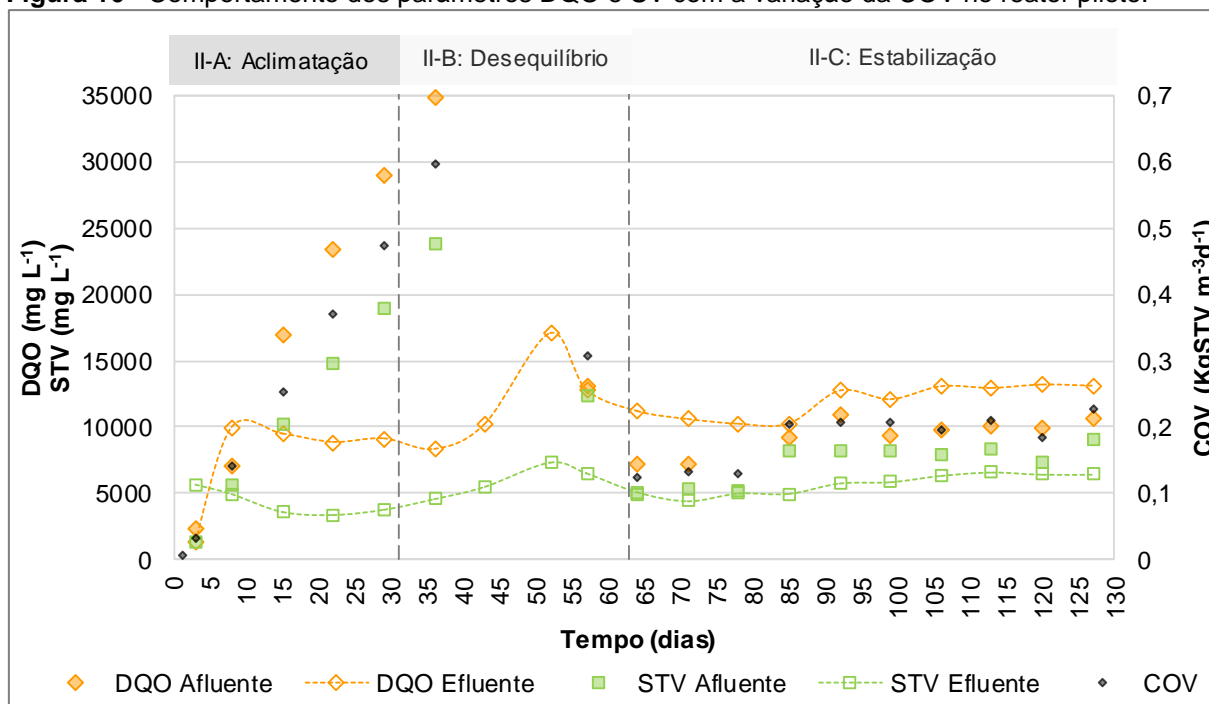
Figura 16 que durante a Fase II-A e início da Fase II-B a COV variou entre 0,008 e 0,596 kgSTV m⁻³d⁻¹. Contudo, após reportado desequilíbrio no sistema, a COV foi reduzida para as fases subsequentes, com valores de 0,309 kgSTV m⁻³d⁻¹ para a Fase II-B e valores entre 0,124 e 0,227 kgSTV m⁻³d⁻¹ para a Fase II-C.

Nota-se na

Figura 16 que no 1º dia de operação do reator anaeróbico os valores de STV efluente apresentaram valores superiores aos valores afluente, uma vez que estão diretamente ligados aos valores do inóculo utilizado para a partida. Os valores de

STV afluente apresentaram valores variando entre 1.285 e 23.840 mg L⁻¹, enquanto que os valores de STV efluente resultaram entre 3.367 e 7.350 mg L⁻¹.

Figura 16 - Comportamento dos parâmetros DQO e SV com a variação da COV no reator piloto.



Fonte: a autora (2019).

Como na Fase II-A a COV era acrescida progressivamente, havia grande disponibilidade de microrganismos para conversão da matéria orgânica adicionada. No entanto, uma vez que a adição de substrato e aumento da COV seguiu um ritmo acelerado, a demanda de alimento aumentou e, provavelmente, não havia comunidade microbiana suficiente para tal conversão, causando a acidificação do meio. Nesta ocasião, optou-se por cessar a alimentação (Fase II-B) para reestabelecer o equilíbrio do sistema.

Por sua vez, na Fase II-C a alimentação foi retomada com cargas orgânicas inferiores às aplicadas anteriormente. Considerando que a Fase II-C refere-se a estabilização do meio, mensurar a eficiência do processo através da remoção de STV torna-se inadequada. Ainda assim, avaliando os últimos 40 dias de operação do reator - TDH considerado, verifica-se que o parâmetro STV obteve remoção de 20,9%.

Os valores encontrados neste estudo estão abaixo dos encontrados por Malinowsky (2016) que, durante 200 dias de operação de reator anaeróbio para tratamento de resíduos sólidos orgânicos, obteve eficiência global de remoção de sólidos totais voláteis de 74,2%. A baixa remoção de sólidos no processo de DA está relacionada com a adaptação dos microrganismos, multiplicação da biomassa ativa e instabilidade entre as fases hidrolítica, acidogênica e metanogênica.

A concentração de material orgânico presente no afluente e efluente também pode ser quantificada pela DQO. De acordo com a

Figura 16, a DQO do afluente variou entre 2.309 e 29.066 mgO₂ L⁻¹ na Fase II-A e entre 9.250 e 10.634 mgO₂ L⁻¹ na Fase II-C. Já a DQO do efluente apresentou variação entre 12.182 e 9.115 mgO₂ L⁻¹ na Fase II-A, 8.317 e 17.061 mgO₂ L⁻¹ na Fase II-B e 11.181 e 13.085 mgO₂ L⁻¹ na Fase II-C. Diferentemente do encontrado para STV, o parâmetro DQO não apresentou eficiência de remoção, com valores efluentes maiores do que os afluentes.

5.2.4 Geração de Biogás

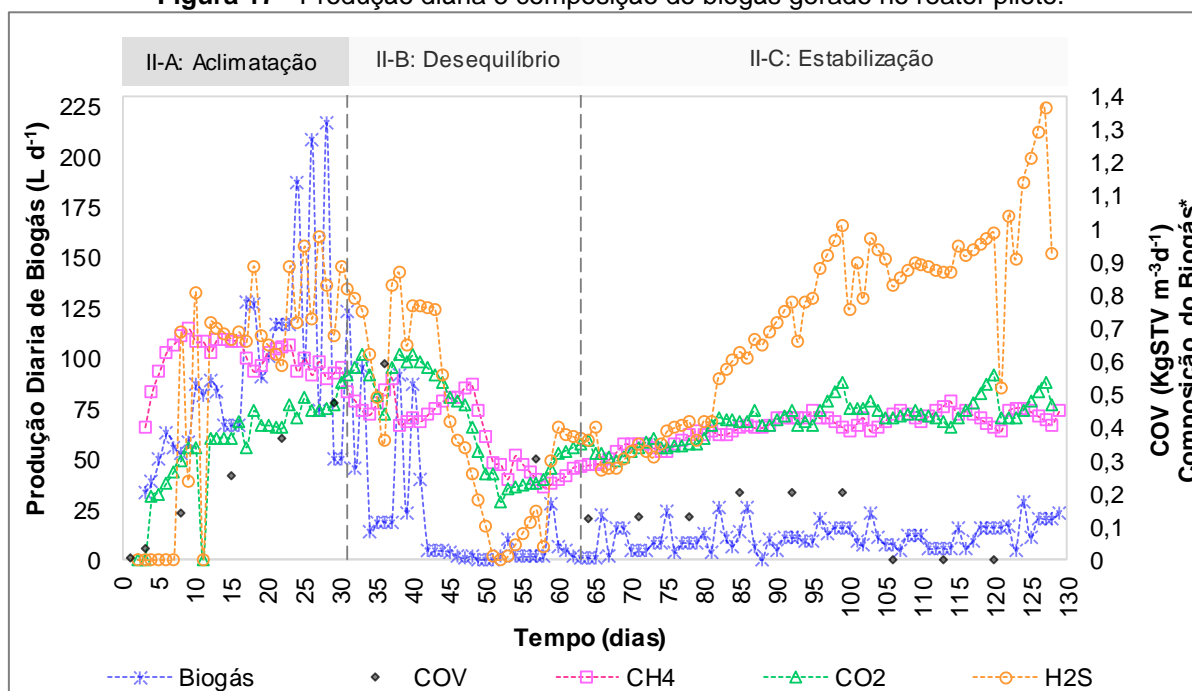
A eficiência do processo de digestão anaeróbia também foi avaliada em função da produção de biogás, em termos qualitativos e quantitativos. Na Figura 17 pode-se observar a produção diária de biogás no período experimental, resultante do consumo da matéria orgânica residual do inóculo e da matéria orgânica presente no substrato afluente.

Durante a Fase II-A são observadas as maiores produções diárias. Esta alta produção no início do processo está relacionada com a diluição do substrato. Por estar bastante diluído, o material orgânico disponível foi facilmente e rapidamente degradado. A maior produção diária de biogás foi de 217 L d⁻¹ no 27º dia. Nesta mesma fase, a média diária de produção de biogás atingiu o valor 91,8 L d⁻¹.

Entretanto, o rápido aumento da COV pode ter provocado o desequilíbrio do reator, uma vez que a quantidade de microrganismos disponíveis pode não ter sido suficiente para conversão da matéria orgânica presente no afluente em metano. Verifica-se também na Figura 17 o aumento gradual da COV aplicada ao sistema, acompanhada pela produção diária de biogás, em especial na fase de aclimação.

No mesmo período em que percebeu-se alteração nos parâmetros de controle operacional, também houve redução acentuada na produção diária de biogás e percentual de metano (Fase II-B). A média de produção diária de biogás nesta fase foi de 15,6 L d⁻¹, com a maior produção no valor de 96 L d⁻¹ no 32º dia de operação, logo quando identificado o desequilíbrio no sistema. A partir da Fase II-C, a produção diária de biogás manteve-se baixa, com uma média de 12,3 L d⁻¹ e valores que variaram entre 1,33 a 29 L d⁻¹, com o maior valor observado neste período no 123º dia.

Figura 17 - Produção diária e composição do biogás gerado no reator piloto.



* Valores de CH₄ e CO₂ divididos por 100; Valores de H₂S multiplicados por 10.

Fonte: a autora (2019).

O biogás gerado no processo de biodigestão foi caracterizado para verificação do percentual dos gases componentes do mesmo. A Tabela 16 apresenta a faixa de valor observado para metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico. Em média, o biogás proveniente do biodigestor apresentou concentrações de CH₄, CO₂ e H₂S, respectivamente, de 59,1%, 40,0% e 670 ppm na Fase II-A, 38,1%, 42,5% e 420 ppm na Fase II-B e 40,6%, 42,2% e 720 ppm na Fase II-C.

Gueri (2017), tratando resíduos alimentares em reator anaeróbio, obteve biogás com concentrações de CH₄, CO₂ e H₂S em média, aos valores de 58,86%, 40,73% e 835,25 ppm, respectivamente. Yong et al. (2015) encontraram faixas estáveis de concentração de metano variando entre 50 a 70% durante o período de

operação da digestão anaeróbia de resíduos alimentares com palha, diferentemente dos teores de metano encontrados nesta pesquisa, que obteve variação instável na faixa de 19,5 a 70%.

Tabela 16 - Resultados analíticos da composição do biogás.

Gás	Unidade	Concentração		
		Fase II-A	Fase II-B	Fase II-C
Metano (CH ₄)	%	40,2 - 70,0	22,0 - 55,0	29,0 - 48,0
Gás Carbônico (CO ₂)	%	19,5 - 49,0	17,5 - 62,0	30,0 - 56,0
Gás Sulfídrico (H ₂ S)	ppm	240 - 980	10 - 790	280 - 1.190

Fonte: a autora (2019).

Mesmo com a adoção de medidas corretivas, o reator não mais respondeu positivamente em relação à produção de biogás e percentual de metano, mantendo valores abaixo da média descrita na literatura para tratamento anaeróbio de resíduos alimentares.

Nota-se que mesmo com a manutenção da COV na Fase II-C, os valores de H₂S seguiram uma tendência crescente. Neste estudo, os valores de gás sulfídrico no reator variaram entre 10 e 1.190 ppm. Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011) explicam que, para prolongar a vida útil dos componentes dos sistemas de cogeração de energia, faz-se necessário a dessulfurização do biogás, quando o mesmo apresentar concentrações de H₂S maiores do que 200 ppm.

6 CONCLUSÕES

De acordo com as condições do estudo e os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Ao avaliar a produção específica de metano de RRU, a partir do Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano - BMP, em escala de bancada, variando-se a proporção de inóculo:substrato e o teor de sólidos totais voláteis da mistura, observou-se que a condição 1:1 STV_{mist.B} demonstrou melhor eficiência de remoção para STV e DQO, com percentuais de 67,5% e 63%, respectivamente. Porém, a condição que apresentou maior taxa de geração de biogás e maior percentual de metano foi a 1:1 STV_{mist.A}, com valor de 231,44 NmL d⁻¹ e 71,3%.
- Em relação a avaliação do desempenho da biodigestão de RRU em reator anaeróbio em escala piloto, com aumento progressivo da COV, obteve-se como resultado a eficiência média de remoção de 20,8% para STV. Para o parâmetro DQO não foi obtido eficiência no sistema. A maior produção diária de biogás ocorreu na Fase II-A no 27º dia, com valor de 217 L d⁻¹. O biogás gerado no período experimental de 130 dias apresentou concentrações médias de 45,9% para metano, 41,6% para dióxido de carbono e 603 ppm para gás sulfídrico.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realização do Ensaio BMP com valores de pH iniciais dentro da faixa reportada como ideal para estabilidade da formação de metano, variando entre 6,0 e 8,0;
- Realização da aclimação do reator anaeróbio em escala piloto em um intervalo de tempo maior, promovendo o aumento da COV no sistema a partir da estabilização dos parâmetros de controle operacional a fim de evitar desequilíbrio no processo;
- Investigação aprofundada dos ácidos voláteis gerados no processo, visando identificar a rota termoquímica seguida durante a digestão anaeróbia;
- Investigação microbiológica da comunidade de microrganismos envolvida no processo de DA de resíduos alimentares;
- Realização da DA de resíduos alimentares utilizando diferentes inóculos, como dejetos suíno, cama aviária e rúmen bovino;
- Avaliação da ecotoxicidade do efluente de reator anaeróbio para os organismos aquáticos padronizados *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia* e *Artemia salina*;
- Análise cromatográfica do biogás gerado no processo anaeróbio;
- Avaliar a produção de um composto estabilizado a partir da biomassa gerada na DA em leiras de compostagem.

BIBLIOGRAFIA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 92 p. 2015.

AHRING, B., ANGELIDAKI, I. Monitoring and controlling the biogas process. In: **Proceedings of the Eighth International Conference on Anaerobic Digestion**, vol. 1, pp. 40-50. 1997.

ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos**. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife, 2008

ALVES, E. E. N.; SOUZA, C. F.; INOUE, K. R. A. Produção de Biogás e Biofertilizante a Partir da Biodigestão da Torta de Mamona com Adição Dejetos de Animais. **Engenharia na Agricultura**. v.21, p. 493-500, 2012.

AMARAL, C. M.C.; AMARAL, L. A.; LUCAS JUNIOR, J.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRA, D. S.; MACHADO, M. R. F. Digestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.34, n.6, p.1897-1902, 2004.

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

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J.L.; GUWY, A.J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J.B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v.59. n.5, p. 927-934, 2009.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association; 2012, 1360 pp. ISBN 978-087553-013-0

APPELS, L.; ASSCHEB, A. V.; WILLEMSB, K.; DEGRÈVEA, J.; IMPEA, J. V.; DEWIL, R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4124–4130, 2011.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas estratégicas de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 151-161, 2005.

BARCELOS, B.R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2009.

BATISTA, R. R. **Rotas de aproveitamento tecnológico de resíduo orgânico agrícola: casca de coco, casca de cacau e casca de café – destinadas à geração de energia**. 2014. 108 p. Dissertação (Mestrado em Energia), Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2014.

BERTOZZO, F. **Co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinos e dois tipos de glicerina bruta**. 2013. 92 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Botucatu, 2013.

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Paulo: EESC/Universidade de São Paulo. 120p. 1999.

BOLZONELLA, D., INNOCENTI, L., PAVAN, P., TRAVERSO, P., CECCHI, F. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. **Bioresource Technology**. 86, 123–129. 2003.

BRANCO, P. M. P. **Biodigestão anaeróbia de águas residuárias humanas: composição do biogás e qualidade do efluente**. 2013. 80 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Estadual Paulista (Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias) – UNESP. Jaboticabal, 2013.

BRASIL. Lei Federal nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 03 de agosto de 2010, p. 3.

BREUSCH, T. S; PAGAN, A. R. 1979. A Simple Test for Heteroscedasticity and Random Coefficient Variation, **Econometrica**, Vol. 47, No. 5, pp. 1287-1294.

BROWNE, J. D.; MURPHY, J. D. Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. **Appl. Energy**, v. 104, p. 170-177, 2013.

CARNEIRO, T.F. **Digestión anaerobia termofílica seca de residuos sólidos urbanos: estudio de las variables del proceso en el arranque y estabilización del bio-reactor**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Sanitária). Universidade de Cádiz – UCA. Espanha, 2005.

CENBIO. Nota Técnica VII – **Geração de energia a partir do biogás gerado por resíduos urbanos e industriais**. Florianópolis, SC, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. v. 5. 2 ed. ampl. e atual. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016. 379 p.

CHO, J. K.; PARK, S. C.; CHANG, H. N. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of korean food wastes. **Bioresource Technology**, v.52, n.03, p.245-253, 1995.

COLATTO, L.; LANGER, M. Biodigestor – resíduo sólido pecuário para produção de energia. **Unoesc & Ciência – ACET**, Joaçaba, v. 2, n. 2, p. 119-128, jul./dez. 2011.

CONG, W.; MOSET, V.; FENG, L.; MOLLER, H. B.; ERIKSEN, J. Anaerobic co-digestion of grass and forbs – Influence of cattle manure or grass based inoculum. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 119, p.90-96, dez. 2018.

CROVADOR, M.I.C. **Potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 2014. 119 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO. Irati, 2014.

DECOTTIGNIES, V.; GALTIER, L.; LEFEBVRE, X; VILLERIO, T. Comparison of analytical methods to determine the stability of municipal solid waste and related wastes. In: **Proceedings Sardinia, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium**, 2005.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M.C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R.; SANTOS, C.; **Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada**. Bauru-SP, 2008.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011. 550 p.

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

DONOSO-BRAVO, A.; MAILIER, J.; MARTIN, C.; RODRÍGUEZ, J.; ACEVES-LARA, C.A.; WOUWER, A.V. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. **Water Research**, v.45, p. 5347-5364, 2011.

DURBIN, J.; WATSON G. S. Testing for serial correlation in least squares regression I. **Biometrika**, London, v.37, n.3/4, p.409-428, 1950.

EDWIGES, T.; FRARE, L.; MAYER, B.; LINS, L.; TRIOLO, J. M.; FLOTATS, X.; de MENDONÇA COSTA, M. S. S. Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**, v. 71, p. 618-625, 2018.

ELBESHISHY, 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**, [s.l.], v. 110, p.18-25, abr. 2012.

FERREIRA, B. O. **Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás**. 2015. 117 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2015.

FIRMO, A. L. B. **Estudo numérico e experimental da geração de biogás a partir da biodegradação de resíduos sólidos urbanos.** 2013. 286 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife, 2013.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A, C.; ZAIAT, M & CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In Campos, J. R. (org). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: **PROSAB**, p29-52. 1999.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6994-7002, 2008.

GADELHA, E. P. **Avaliação de Inóculos metanogênicos na aceleração do processo de degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos.** 2005. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2005.

GASPAR, R. M. B. L. **Utilização de biodigestores em pequenas e médias propriedades rurais com ênfase na agregação de valor: um estudo de caso na região de Toledo-PR.** 2003. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Santa Catarina, 2003.

GOMES, L.P.; LANGE, L.C.; AMORIM,A.; MIRANDA,L.A.S.; FERREIRA, C.F.A.; MORAVIA, W.G.; GOMES, L.A. Aplicação de Tratamento Biológicos Anaeróbio para Lixiviado de Resíduo Sólido Urbanos. In: Estudos de caracterização e Tratabilidade de Lixiviado de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. **PROSAB 5**, São Leopoldo, **ABES**, 360 p. 2009.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Revista ciência & saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1503-1510, 2012.

GRIFFIN, M.E., MCMAHON, K.D., MACKIE, R.I., RASKIN, L. Methanogenic population-dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid-waste and biosolids. **Biotechnol. Bioeng.** 57 (3), p. 342-355. 1998.

GÜELFO, F.L.A.; ÁLVAREZ, C.; SALES, D.; GARCÍA, L.I. Determination of critical and optimum conditions for biomethanization of OFMSW in a semi-continuous stirred tank reactor. **Journal Chemical Engineering**, v.171, p. 418– 424, 2011.

GUERI, M. V. D. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares em reatores batelada e semi-contínuo.** 2017. 82 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE. Cascavel, 2017.

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**, [s.l.], v. 76, p.1485-1496, set. 2017.

HAIDER, M. R.; ZESHAN; YOUSAF, S.; MALIK, R. N.; VISVANATHAN, C. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 190, p.451-457, ago. 2015.

HANSEN, T. L.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J. L. C.; MOSBÆK H.; CHRISTENSEN, T. H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v.24, n.04, p.393-400, 2004.

HARRIES C.R.; CROSS C.J.; SMITH R. Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. In: **Proceedings Sardinia, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium**. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. v. 1, p. 579-588, 2001.

HARTMANN, H.; AHRING, B. K. **Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure**. Water Research. V. 39, p. 1543–1552. 2005.

IPEA - INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. (2012). **Plano nacional de resíduos sólidos: diagnóstico dos resíduos urbanos, agrosilvopastoris e a questão dos catadores** (Comunicado IPEA, Vol. 145). Brasília: IPEA. Relatório de Pesquisa.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos avançados**. v. 25, n. 71, p.135-158, 2011.

JORDÃO, E.; PESSÔA, C. A. 2005. Tratamento de Esgotos Domésticos. 4ª ed., Rio de Janeiro, **ABES**. 906 p., 2005.

JUCÁ, J.F.T.; MACIEL, F.J.; MARIANO. M.O.H.; BRITO, A.R. **Relatório Técnico do Estudo de Aproveitamento Energético do Biogás no Aterro da Muribeca**. Universidade Federal de Pernambuco - Grupo de Resíduos Sólidos, Recife – PE, 2005.

KEENER, H. M.; ELWELL, D. L., MONNIN, M. J. Procedures and equations for sizing of structures and windrows for composting animal mortalities. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 6, p. 681-692, 2000.

KHANAL, S. K. et al. Bioenergy and Biofuel Production from Wastes/Residues of Emerging Biofuel Industries. **Water Environment Research**, v. 80, n. 10, p. 1625–1647, 2008.

KOMEMOTO, K.; LIM, Y.G.; NAGAO, N.; ONOUE, Y.; NIWA, C.; TODA, T. Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. **Waste Management**, v.29, p.2950–2955, 2009.

KOCH, K.; LIPPERT, T.; DREWES, J. E. The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. **Bioresource technology**, v. 243, p. 457-463, 2017.

- KRAUSE, M. J.; CHICKERING, G. W.; TOWNSEND, T. G; PULLAMMANAPPALLIL, P. Effects of temperature and particle size on the biochemical methane potential of municipal solid waste components. **Waste Management**, v. 71, p. 25-30, 2018.
- KUGELMAN, I.J., MCCARTY, P.L. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. **J. Water Pollut. Control Fed.** 37, 97–116. 1964.
- LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. **Bioresource Technology**, 102(3), p. 2255-2264. 2011.
- LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbico de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental**. V. 9, n. 4, p. 280-284. 2004.
- LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUZA, J. T.; PRASAD, S.; SILVA, S.A. Tratamento anaeróbico de resíduo sólido orgânico com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.2, p. 190-196, Campina Grande/PB, 2009.
- LESTEUR, M. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. **Process Biochemistry**. v. 45, p. 431-440, 2010.
- LINDORFER, H.; CORCOBA, A.; VASILIEVA, V. BRAUN, R.; KIRCHMAYR, R. Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure – A full scale case study. **Bioresource Technology**, v.99, p. 1148–1156, 2008.
- LUCAS JUNIOR, J. de. **Estudo comparativo de biodigestores modelo indiano e chinês**. 2010. 114 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura, Faculdade de Ciências Agronômicas). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Botucatu, 2010.
- MALINOWSKY, C. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). 2016. 121 p. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2016.
- MACIEL, F. J.; JUCÁ, J. F. T. Evaluation of landfill gas production and emissions in a MSW large-scale experimental cell in Brazil. **Waste Management**, v.31, n.05, p.966–977, 2011.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.
- MATA-ALVAREZ, J. 2003. Biomethanization of organic fraction of municipal solid waste. **IWA Publishing**. London, UK. p. 356, 2003.
- MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**. 74, 3-16. 2000.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª edição. Porto Alegre, RS: McGraw-Hill Educação, 1980 p., 2016.

MONTERO, B.; MORALES, J.L.G.; SALES, D.; SOLERA, R. Evolution of butyric acid and the methanogenic microbial population in a thermophilic dry anaerobic reactor. **Waste Management**, v.30, p.1790–1797, 2010.

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. 210-8, Aug 2012.

OWEN, W. F., STUCKEY D. C., HEALV JR., J. B., YOUNG, L. Y., MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring Biochemical Methane Potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, n. 13, p. 485-492, 1979.

PATERSON, M. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. FNR - FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. **Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha**, 5 ed., Gülzow, 2010.

POULSEN, T. G. Anaerobic Digestion. **Solid Waste Management**. 2003. Ch. 5. Aalborg University, Aalborg, Denmark. p. 93-115. 2003.

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/>>.

RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; KUSUM LATA; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 4, p. 135-156, 2000.

RAMOS, R. A. **Avaliação da influência da operação de descarte de lodo no desempenho dos reatores UASB em estações de tratamento de esgotos no Distrito Federal**. 2008. 135 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2008.

RAPOSO, A.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: Na overview relating to methane yields and experimental procedures. In: **Renewable and sustainable energy reviews**. v.16, p.861-877, 2012.

RATANATAMSKUL, C.; WATTANAYOMMANAPORN, O.; YAMAMOTO, K. An on-site prototype two-stage anaerobic digester for co-digester of food waste and sewage sludge for biogas production from high-rise building. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 143-148, 2015.

REICHERT, G. A. **Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 23, Campo Grande/MT. Anais. Campo Grande: ABES, 2005.

REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. 2012. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Caruaru, 2012.

REMPEL, N. **Biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos consorciado com glicerina**. 2014. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2014.

RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1633-1645, 2011.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary up flow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 96, n. 3, p. 335-344, 2005.

SANTOS, A. T. L.; HENRIQUE, N. S.; SHHILINDWEIN, J. A.; FERREIRA, E.; STACHIW, R. Aproveitamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos para produção de composto orgânico. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia**, v. 3, n. 1, p. 15-28, 2014.

SANTOS, T. N. **Biodigestão anaeróbia de palma forrageira, vinhaça e resíduos alimentares para produção de biogás**. 2017. 107 p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares - Fontes Renováveis de Energia). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife, 2017.

SALOMONI, C.; CAPUTO, A.; BONOLI, M.; FRANCIOSO, O.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; PALENZONA, D. Enhanced methane production in a two-phase anaerobic digestion plant, after CO₂ capture and addition to organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 6443-8, 2011.

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.02, p.373-384, April - June, 2014.

SCHULZ, F. **Biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 2015. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2015.

SGANZERLA, E. **Biodigestor: uma solução**. Porto Alegre: Agropecuária, 86 p. 1983.

SHAHRIARI, H.; WARITH, M.; HAMODA, M.; KENNEDY, K. J. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. **Waste Management**, v.32, p.41–52, 2012.

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

SHUBEITA, F. M. **Análise e Modelagem de Sistema de Digestão Anaeróbia Monitorado para Previsão e Busca de Eficiência de Operação**. 2016. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência da Computação). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC. Porto Alegre, 2016.

SILVA, M.C.P. **Avaliação de lodo anaeróbio e dejetos bovinos como potencial inóculos para partida de digestores anaeróbios de resíduos alimentares**. 2014. 115 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2014.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SILVA, R. B.; LEITE, V. D. Tratamento conjugado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico por processo anaeróbio seguido de aeróbio. **Revista DAE**, maio/agosto, 2015.

SILVA, G. A.; MORAIS JR, J. A.; ROCHA, E. R.. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 11-16, 2016.

SILVA, E. S.; OLIVEIRA, G. S. BIODIGESTOR: UMA PROPOSTA DE APROVEITAMENTO DO LIXO ORGÂNICO NO MUNICÍPIO DE SANTARÉM.. **Revista Científica Semana Acadêmica**. Fortaleza, ano MMXIV, Nº. 000055. 2014.

SIMÕES, A. L. G. **Estudo da aclimação de lodos anaeróbios como estratégia de inoculação para partida de biometanizadores alimentados com fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. 2017. 288 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 2017.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Manage.**34(11):1939- 48. 2014.

TECPAR - INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ. 2002. **Manual de Biosistemas Integrados na Suinocultura**. Curitiba, Paraná. p 140, 2002.

TREVISAN, V. **Proposta de metodologia para determinação da atividade hidrogênica específica**. 2012. 173f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010.

VICTORINO, A.; VIANNA, J. N. S.; ZANETTI, C. B. B.; VILARINHO, M. T. L. 2016. Biotecnologia e Sustentabilidade: Potencial de digestão anaeróbia na redução de resíduos, na produção de energia e de biofertilizantes Fronteiras: **Journal of Social, Technological and Environmental Science**. v.5, n.1, p. 68-87, 2016.

WOHLGEMUT, O. **Co-digestion of hog manure with glycerin to boost biogas and methane production**. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de Manitoba. Winnipeg, 2009.

WOON, K. S.; LO, I. M. C. A proposed framework of food waste collection and recycling for renewable biogas fuel production in Honk Kong. **Waste Management**, v. 47, p. 3-10, 2016.

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

YONG, Z.; DONG, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. **Renewable Energy**, v. 78, p. 527-530, 2015.

YU, L.; ZHAO, Q.; MA, J.; FREAR, C.; CHEN, S. Experimental and modeling study of a two-stage pilot scale high solid anaerobic digester system. *Bioresour Technol*, v. 124, p. 8-17, 2012.

ZHANG L., JAHNG D. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. **Waste Management**. n° 32, 1509–1515. 2012.

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.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 38; 383–392. 2014.

ZOU, H.; CHEN, Y.; SHI, J.; ZHAO, T.; YU, Q.; Yu, S.; SHI, D.; CHAI, H.; GU, L.; HE, Q.; AI, H. Mesophilic anaerobic co-digestion of residual sludge with different lignocellulosic wastes in the batch digester. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 268, p.371-381, nov. 2018.