

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL**

Rebeca Beltrão Valença

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM DIFERENTES CENÁRIOS DE
BIODEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

RECIFE
2017

REBECA BELTRÃO VALENÇA

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM DIFERENTES CENÁRIOS DE
BIODEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito necessário para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Alessandra Lee Barbosa Firmo

RECIFE
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- V152a Valença, Rebeca Beltrão.
Avaliação da geração de biometano em diferentes cenários de biodegradação de resíduos alimentares/ Rebeca Beltrão Valença - 2017.
142folhas, Il., Tab e Sigl.
- Orientador: Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá.
Coorientadora: Prof^a. Dra. Alessandra Lee Barbosa Firmo.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Civil. 2. Escoamento bifásico de água e óleo. 3. Reservatórios naturalmente fraturados. 4. Modelo de fraturas com dimensão reduzida (LDFM).
6. MPFA-O. I. Jucá, José Fernando Thomé. (Orientador). II. Firmo, Alessandra Lee Barbosa. (Coordenadora). III. Título.
- UFPE
- 624 CDD (22. ed.) BCTG/2017-352

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM DIFERENTES CENÁRIOS DE
BIODEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

Defendido por
Rebeca Beltrão Valença

Considera a candidata APROVADA

Recife, 29 de setembro de 2017

Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá – Orientador
Prof.^a. Dr.^a. Alessandra Lee Barbosa Firmo - Coorientadora

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá - UFPE
(Orientador)

Dr. Ricardo Luís Radis Steinmetz - EMBRAPA
(Examinador externo)

Prof.^a Dr.^a Maria de Los Angeles Perez Fernandes Palha – UFPE
(Examinadora externa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que estiveram presentes diretamente ou indiretamente nessa caminhada pelo mestrado. Caminhada que não seria possível sem a presença de vocês. Cada um do seu jeitinho, contribuindo com muitas discussões ou apenas (não é apenas) com um sorriso ou olhar carinhoso.

À Deus, por me guiar em todos os caminhos seguidos, pela oportunidade de encontrar pessoas maravilhosas nessa caminhada e por me mostrar a luz quando eu estive perdida. Em todos os momentos difíceis e felizes, ele que esteve do meu lado renovando as minhas esperanças e me fazendo seguir em frente.

Aos meus pais por serem meu alicerce, minha segurança, meus amores, meu apoio e meu porto seguro sempre. Agradeço por tudo na minha vida, desde pequeninha até esse momento da minha vida. Vocês são a minha inspiração.

Ao meu amor Eduardo Sato por me mostrar sempre que é preciso escalar a montanha para conhecer o que há do outro lado dela. “E quando estiver cansada? Desestimulada? Preste atenção! Você já conseguiu chegar ao pico. Agora, a gravidade ajuda. É só continuar firme e forte”. Para esse meu companheiro de aventuras, agradeço pelo companheirismo, respeito, apoio, estímulo e amor depositados em cada momento compartilhado.

Aos meus irmãos que me aperreiam todos os dias e brigam comigo sempre, mas que me amam do fundo do coração. Também amo vocês, seus lindos! Obrigada por me estimularem sempre.

À toda a minha família, incluindo Leia, que viveu comigo esses anos de muito aprendizado, aperreio, lutas e conquistas. Vocês são essenciais para mim! Amo demais cada um!

Aos meus amigos do colégio e faculdade que estiveram presentes mesmo com a distância e com a correria da vida. Não é preciso estar junto para estar perto. E vocês são a prova disso! Erika, Dudu Holanda, Bruna, Felipe, Camila, Bebel, Buriel, Gurgel, Jheyza, Luisa, Tinho, Dudu Amor, Pamis, Nanys, Ju, Carol, Vitória e Tâmara. Não há memórias onde vocês não aparecem. Tanto nos dias tristes e felizes, foi com vocês que ri e chorei. Amo vocês.

Ao meu orientador, Fernando Jucá, pela oportunidade, confiança e incentivo desde o primeiro dia que cheguei no Grupo de Resíduos Sólidos e durante todo o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por ter me colocado no mundo dos resíduos e me mostrado toda a sua importância.

À minha co-orientadora, Alessandra Lee, que foi uma super presente na discussão das metodologias e dos resultados desse trabalho. Me acolheu com muito carinho e me passando segurança nos momentos que me vi perdida. Muito obrigada por cada palavra de carinho, direcionamento e ensinamentos transmitidos a mim!

À equipe do laboratório GRS, em nome de Liliana, Walter, Carol, Leandro, Talita, Ericka, Sávio, Daniela, Laís, Derovil, Raliny, Rodrigo, André Sales, Daniel, Guilherme, Sofia, Andressa, Bruna, Alice, Riadny e Edil por todo o apoio que me deram durante a pesquisa e disciplinas realizadas no mestrado, companheirismo e amizade firmada.

À minha amiga Liliana, que, apesar de já ter recebido agradecimento anteriormente, merece estar em destaque aqui. Você foi e é minha parceira na pesquisa desenvolvida! Cada ensaio, aperreio, falhas, acertos, dúvidas, acertos... Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos para discordarmos, concordarmos e crescermos juntas durante esses dois anos.

Aos professores da Pós-Graduação que sempre foram muito gentis comigo para tirar dúvidas e me guiar no mundo da engenharia civil. Vocês fizeram com que eu conseguisse ultrapassar obstáculos incríveis, me mostrando que sempre é possível e recomendado aprender mais e mais. Obrigada pelo carinho com a bióloga aqui.

Aos amigos encontrados nas disciplinas cursadas por cada apoio, estímulo e companheirismo em todos os projetos, ensaios, provas e cálculos! Só encontrei anjos no meu caminho. Obrigada por tudo.

À equipe do Laboratório de Solos e Instrumentação e a todos do Departamento de Engenharia Civil principalmente a Antônio Brito, pela amizade, gentileza e por ter me salvado em tantos momentos de desespero! Não há problema que Brito não resolva! Agradeço a todos pela força de sempre.

À Odebrech Ambiental, em nome de Nina Fernandes e Gilson Merli, por tornarem viável a coleta do lodo de esgoto utilizado na pesquisa sempre que solicitado.

À Empresa Bioenergia Cetrel, em nome de André Sales e André Diego de Lucena, por tornarem viável a coleta do lodo industrial utilizado na pesquisa sempre que solicitado.

Ao Restaurante Universitário da UFPE por contribuir para a pesquisa cedendo os resíduos alimentares e a todos os funcionários envolvidos, sempre muito prestativos e gentis para esse feito.

À UFPE, ao FINEP e ao CNPq pela pós-graduação ofertada, aprovação do projeto, que forneceu subsídio para o desenvolvimento desta pesquisa. Também agradeço à FACEPE pela bolsa concedida, a qual forneceu subsídio para o desenvolvimento desta pesquisa.

“Nunca esqueça dos 4 P’s essenciais na vida:
Persistência, Paciência e Pensamento Positivo.
Não pode faltar nenhum”.

(Enrico Bernard, 2015)

RESUMO

O Brasil possui um grande desafio na disposição e tratamento dos resíduos produzidos, dos quais 51,4% são orgânicos. O atual cenário é preocupante, com a má destinação dos resíduos produzindo gases de efeito estufa, passivos ambientais e a necessidade de diversificar a matriz energética. A digestão anaeróbia é uma alternativa para direcionar a solução dos dois problemas abordados, de modo que possibilite o tratamento dos resíduos e a geração metano, gás passível de aproveitamento energético. A pesquisa teve a finalidade de estudar a digestão anaeróbia de resíduos alimentares com lodo anaeróbio (industrial e de esgoto), dando ênfase no controle do pH utilizando o bicarbonato de sódio em diferentes concentrações. A pesquisa utilizou 78 reatores de pequena escala e dois reatores piloto de 75 L cada. Entre os dois inóculos estudados nessa pesquisa, o lodo industrial (LI) se mostrou mais eficiente no aporte tanto de pH quanto de alcalinidade ao sistema, quando comparado ao lodo de esgoto (LE). Quando utilizado LI, foram obtidos valores potencial de geração de metano mais de 22 vezes superiores aos valores quando utilizado LE. A utilização de alcalinizante se mostrou essencial para manter o pH dentro da faixa ideal no processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares e lodo. Nos reatores de pequena escala, foi observado que o melhor cenário de digestão com o inóculo LI foi com 11% em massa de bicarbonato, obtendo um teor volumétrico máximo de 77,86% de metano no biogás. O melhor cenário utilizando LE foi com 28% em massa de bicarbonato no ensaio obtendo um teor volumétrico de 37,37% de metano, valor bastante baixo para fins energéticos. Elevadas quantidades de bicarbonato de sódio adicionadas ao sistema podem ser inibitórias em ambos os cenários, com prejuízo variando de 60% e 90% no potencial de geração de metano. Pequenas quantidades de bicarbonato de sódio também foram prejudiciais, com redução de 98% a 100% em ambos os cenários. O excesso foi menos prejudicial ao potencial de geração de biogás e metano do que a carência desse alcalinizante. Foram desenvolvidos dois reatores piloto (RLI e RLE) com controle de temperatura a 37°C, agitação a 20 rpm e leitura de pH. O RLE que continha o inóculo LE apresentou um teor volumétrico máximo de 15% de CH₄, produção diária máxima de CH₄ de 0,003m³ e um volume diário de biogás de 0,044m³. Já o RLI que continha o inóculo LI apresentou um teor volumétrico máximo de CH₄ de 86% no dia 63 do experimento, produção diária máxima de CH₄ de 0,068m³ e volume diário de biogás de 0,102m³. O reator RLE não se mostrou eficiente para aproveitamento energético, diferente de RLI, demonstrando resultados satisfatórios. Pode-se concluir que no processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares, é mais eficiente a utilização de um inóculo industrial, controle de pH utilizando um agente tamponante como o bicarbonato de sódio, controle de temperatura e agitação. Esse cenário permite a diminuição de emissão de gases poluentes, redução de matéria direcionada aos aterros sanitários e o aproveitamento energético através de energia limpa.

Palavras-chave: Resíduo alimentar. Biogás. Metano. pH. Alcalinidade. Energia.

ABSTRACT

Brazil has a great challenge in the disposal and treatment of the waste produced, of which 51,4% is organic. The current scenario is worrisome, with the misallocation of waste producing greenhouse gases, environmental liabilities and the need to diversify the energy matrix. The anaerobic digestion is an alternative to direct the solution of the two problems addressed, so that it allows the treatment of waste and the generation of methane, gas that can be used for energy. The research had the purpose of studying the anaerobic digestion of food residues with anaerobic (industrial and sewage) sludge, emphasizing the controlling of the pH using sodium bicarbonate in different quantities. The research used 78 small scale reactors and two pilot reactors of 75 L each. Among the two inoculants studied in this research, industrial sludge (IS) proved to be more efficient in the contribution of both pH and alkalinity to the system when compared to sewage sludge (SS). When IS was used, the potential values obtained of methane generation were more than 22 times higher than the values obtained when SS was used. The use of alkaline was shown to be essential to maintain the pH within the ideal range in the process of anaerobic digestion of food waste and sludge. In the small scale reactors, it was observed that the best scenario of digestion with the IS inoculum was with 11% in mass of bicarbonate, obtaining a maximum volumetric content of 77,86% of methane in the biogas. The best scenario using SS was with 28% in mass of bicarbonate in the test obtaining a volumetric content of 37,37% of methane, very low value for energy purposes. High quantities of sodium bicarbonate added to the system can be inhibitory in both scenarios, with losses varying from 60% and 90% in the methane generation potential. Low quantities of sodium bicarbonate were also harmful, with losses of 98% to 100% in both scenarios. The excess was less harmful to the potential of biogas and methane generation than the lack of alkaline agent. Two pilot reactors (RIS and RSS) were developed with controlled temperature at 37°, agitation at 20rpm and pH reading. The RSS that contained the SS inoculum presented a maximum volumetric content of 15% of CH₄, a CH₄ maximum daily production of 0,03m³ and a biogas daily volume of 0,044m³. While the RIS that contained the IS inoculum presented maximum CH₄ volumetric content of 86% on day 63 of the experiment, a CH₄ maximum daily production of 0,068m³ and a biogas daily volume of 0,102m³. The RSS reactor was not efficient for energy use, other than RIS, that showed satisfactory results. It can be concluded that in the anaerobic digestion process of food waste, it is more efficient the use of an industrial inoculum, pH control using a buffering agent such as sodium bicarbonate, temperature control and agitation. This scenario causes a decrease in the emission of polluting gases, reduction of matter directed to landfills and energy use through clean energy.

Keywords: Food waste. Biogas. Methane. pH. Alkalinity. Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Desperdício de resíduos alimentares na América Latina por segmento.	23
Figura 2. Emissões anuais de GEE por resíduos no Brasil (CO ₂ equivalente-tonelada).	24
Figura 3. Matriz energética brasileira com detalhamento na geração através da biomassa.	25
Figura 4. Sequência metabólica da biodegradação anaeróbia.	30
Figura 5. Composição da do gás nas diferentes fases da biodegradação anaeróbia.	31
Figura 6. Equilíbrio entre H ₂ S e HS ⁻ em função do pH no meio.	34
Figura 7. Características do lixiviado da digestão anaeróbia quanto a DQO, AGVs, pH, ferro e zinco nas diferentes fases.	35
Figura 8. Instrumentos para ensaios de avaliação do potencial de geração de metano dos resíduos. (a) reator BPM inox, (b) reator BMP borossilicato, (c) AMPTS II.	49
Figura 9. Quarteamento dos resíduos orgânicos coletados na primeira coleta.	54
Figura 10. Quarteamento dos resíduos orgânicos coletados na segunda coleta.	54
Figura 11. Triagem da amostra conforme metodologia sugerida pela NBR 10.007 (2004). ...	55
Figura 12. Secagem do resíduo orgânico coletado.	55
Figura 13. Resíduos triturados e armazenados para recarga em digestores piloto.	56
Figura 14. Reator UASB de lodo anaeróbio da empresa Bioenergia Cetrel (LI).	57
Figura 15. Coleta realizada em reator UASB da empresa Bioenergia Cetrel para realização de ensaios.	57
Figura 16. Calcinação do resíduo alimentar e dos lodos anaeróbios em mufla.	62
Figura 17. Equipamento AMPTS II utilizado para monitoramento de geração de metano. A unidade (a) corresponde aos frascos imersos em banho termostatizado. A unidade (b) corresponde aos frascos contendo NaOH 3 mol/L. A unidade (c) corresponde à unidade de leitura do volume de metano.	63
Figura 18. Reatores de pequena escala com diferentes cenários de biodegradação.	66
Figura 19. Recirculação de nitrogênio gasoso para geração de ambiente anaeróbio.	67
Figura 20. BMPs em mesa agitadora a 37°C e agitação de 60 rpm.	67
Figura 21. Monitoramento por aferição de pressão em manômetros.	73
Figura 22. Reatores piloto de escala intermediária utilizados na pesquisa: (a) imagem real; (b) croqui de projeto.	76
Figura 23. Tampa com câmara de alimentação, válvulas para injeção e purga de gás e manômetro tipo Bourdon em aço inox.	77
Figura 24. Fundo de biodigestor com válvula de coleta de amostras.	78

Figura 25. Alimentação dos reatores piloto com resíduo alimentar, água e bicarbonato de sódio.	80
Figura 26. Resultados do potencial hidrogeniônico (pH) no início e fim do experimento em cada cenário testado.	87
Figura 27. Resultados da alcalinidade teórica no início da digestão em cada cenário testado.	90
Figura 28. Relação teórica inicial AGV/AT dos reatores BMP.	92
Figura 29. Resultado do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) com os dois inóculos estudados nesse trabalho.	100
Figura 30. Resultados do potencial de geração (do resíduo) de biogás em cada cenário testado com o LI (RLI) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).	103
Figura 31. Potencial de geração (do resíduo) de metano em cada cenário testado com o LI (RLI) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).	105
Figura 32. Potencial de geração (do resíduo) de biogás em cada cenário testado com o LE (RLE) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).	106
Figura 33. Potencial de geração (do resíduo) de metano em cada cenário testado com LE e com o resíduo sem adição de inóculo (R).	107
Figura 34. Porcentagem máxima de metano, em volume, presente em cada cenário testado para os dois lodos analisados (LI e LE).	110
Figura 35. Potencial de geração de biogás e metano em cada cenário testado para os dois lodos analisados (LI e LE) nos reatores de pequena escala.	114
Figura 36. Regime de alimentação dos reatores piloto de escala intermediária durante seu preenchimento.	115
Figura 37. Carga orgânica diária dos reatores piloto de escala intermediária.	116
Figura 38. Potencial hidrogeniônico dos reatores piloto durante o experimento.	119
Figura 39. Comportamento da produção acumulada de metano (linhas sólidas) e sua relação com o valor do pH (linhas com marcadores).	120
Figura 40. Volume de biogás diário dos reatores piloto durante o experimento.	121
Figura 41. Porcentagem de metano presente no biogás gerado em cada reator piloto.	123
Figura 42. Volume diário de metano dos reatores RLI e RLE durante o experimento.	124
Figura 43. Produção acumulada de metano durante o experimento nos reatores piloto.	125
Figura 44. Rendimento (m^3CH_4/ton resíduo _{adicionada}) dos reatores piloto.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Plano experimental.	53
Tabela 2. Resumo das análises realizadas e as metodologias utilizadas.	58
Tabela 3. Resumo de preenchimento dos reatores para teste de AME.....	64
Tabela 4. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP1.....	68
Tabela 5. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP2.....	69
Tabela 6. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP3.....	70
Tabela 7. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP4.....	71
Tabela 8. Representatividade da quantidade de bicarbonato de sódio adicionada aos reatores de pequena escala em relação à massa de resíduo e ao volume útil dos reatores dos ensaios BMP1, BMP2, BMP3 e BMP4.	72
Tabela 9. Preenchimento inicial dos reatores piloto.....	79
Tabela 10. Cálculo para determinar alcalinidade ótima com base nos melhores resultados do teste em pequena escala anterior.	81
Tabela 11. Cálculo de determinação da quantidade necessária de NaHCO_3 com a finalidade de obter mesma alcalinidade ótima dos BMPs no reator piloto.	81
Tabela 12. Quantidade total de NaHCO_3 necessária no volume total do reator piloto.	82
Tabela 13. Alimentação dos digestores diariamente.	82
Tabela 14. Proporções de cada componente de alimentação final dos reatores piloto.....	82
Tabela 15. Fases de monitoramento dos reatores piloto de escala intermediária.....	83
Tabela 16. Resumo de siglas dos cenários testados.....	85
Tabela 17. Umidade e sólidos totais, em massa, encontrados em diferentes literaturas e no atual trabalho para o resíduo alimentar e lodo anaeróbio.	95
Tabela 18. Sólidos voláteis, em massa, encontrados em diferentes literaturas e no trabalho atual para o resíduo alimentar e lodo anaeróbio.	96
Tabela 19. Resultado da caracterização elementar do resíduo e dos lodos anaeróbios utilizados na pesquisa.	97
Tabela 20. Resumo comparativo entre diferentes resultados e tratamentos em testes de AME.	102

LISTA DE SIGLAS

AGVs – Ácidos graxos voláteis/ Ácidos orgânicos de cadeia curta

AI- Alcalinidade intermediária

AME – Atividade metanogênica específica

AT- Alcalinidade total

BMP– Potencial bioquímico de metano/ Biochemical Potential of Methane

C/N- Relação entre carbono de nitrogênio

CH₄- Metano

CNTP - Condições normais de temperatura e pressão

DQO - Demanda química de oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

GEE – Gases de efeito estufa

GRS – Grupo de Resíduos Sólidos

gseca- gramas secas

L₀- Potencial de geração em NmL/gseca

LE – Lodo anaeróbio de esgoto da Estação de Tratamento Dancing Days

LE-0 – Reator controle do lodo esgoto de sem adição de bicarbonato de sódio

LE-1,5% - Reator controle do lodo de esgoto com adição de 1,5% de bicarbonato de sódio

LE-11% - Reator controle do lodo de esgoto com adição de 11% de bicarbonato de sódio

LE-111% - Reator controle do lodo de esgoto com adição de 111% de bicarbonato de sódio

LE-28% - Reator controle do lodo de esgoto com adição de 28% de bicarbonato de sódio

LE-4,5% - Reator controle do lodo de esgoto com adição de 4,5% de bicarbonato de sódio

LI – Lodo anaeróbio industrial da empresa Bioenergia Cetrel

LI-0 – Reator controle do lodo industrial sem adição de bicarbonato de sódio

LI-1,5% - Reator controle do lodo industrial com adição de 1,5% de bicarbonato de sódio

LI-11% - Reator controle do lodo industrial com adição de 11% de bicarbonato de sódio

LI-111% - Reator controle do lodo industrial com adição de 111% de bicarbonato de sódio

LI-28% - Reator controle do lodo industrial com adição de 28% de bicarbonato de sódio

LI-4,5% - Reator controle do lodo industrial com adição de 4,5% de bicarbonato de sódio

NaHCO_3 – Bicarbonato de sódio

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – Parte por milhão

R-0 – Reator controle do resíduo sem adição de bicarbonato de sódio

R-111% - Reator controle do resíduo com adição de 111% de bicarbonato de sódio

RLE - Reator com inóculo sendo o lodo de esgoto

RLE-0 – Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto sem adição de bicarbonato de sódio

RLE-1,5% - Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto com adição de 1,5% de bicarbonato de sódio

RLE-11% - Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto com adição de 11% de bicarbonato de sódio

RLE-111% - Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto com adição de 111% de bicarbonato de sódio

RLE-28% - Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto com adição de 28% de bicarbonato de sódio

RLE-4,5% - Reator da digestão do resíduo com lodo de esgoto com adição de 4,5% de bicarbonato de sódio

RLI – Reator com inóculo sendo o lodo industrial

RLI-0 – Reator da digestão do resíduo com lodo industrial sem adição de bicarbonato de sódio

RLI-1,5% - Reator da digestão do resíduo com lodo industrial com adição de 1,5% de bicarbonato de sódio

RLI-11% - Reator da digestão do resíduo com lodo industrial com adição de 11% de bicarbonato de sódio

RLI-111% - Reator da digestão do resíduo com lodo industrial com adição de 111% de bicarbonato de sódio

RLI-28% - Reator da digestão do resíduo com lodo industrial com adição de 28% de bicarbonato de sódio

RLI-4,5% - Reator da digestão do resíduo com lodo industrial com adição de 4,5% de bicarbonato de sódio

rpm – Rotações por minuto

RSO – Resíduos sólidos orgânicos

RSU - Resíduos sólidos urbanos

SF- Sólidos fixos

ST- Sólidos totais

SV- Sólidos voláteis

UASB - Upflow anaerobic sludge blanket

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	Objetivo geral	20
1.2.2	Objetivos específicos	20
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	PANORAMA DA GERAÇÃO, DISPOSIÇÃO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS ALIMENTARES	22
2.2	RESÍDUOS ALIMENTARES COMO FONTE DE ENERGIA.....	26
2.3	FASES DA BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA	29
2.4	CONDIÇÕES IDEAIS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	34
2.4.1	Potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade e AGVs	35
2.4.2	Agitação	39
2.4.3	Temperatura	40
2.4.4	Cenário de anaerobiose	41
2.4.5	Umidade e sólidos totais	42
2.4.6	Sólidos Voláteis	43
2.4.7	Demanda química de oxigênio (DQO)	44
2.4.8	Composição elementar e relação Carbono Nitrogênio	45
2.4.9	Superfície de contato do substrato	46
2.4.10	Qualidade do inóculo	47
2.5	DIGESTORES ANAERÓBIOS	49
3	METODOLOGIA	53
3.1.	COLETA E ARMAZENAMENTO	53
3.1.1	Resíduo alimentar	53
3.1.2	Lodos anaeróbios	56
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E LODOS ANAERÓBIOS	58
3.2.1	pH	59
3.2.2	Alcalinidade total e ácidos graxos voláteis (AGVs)	59
3.2.3	Teor de umidade e sólidos totais	60
3.2.4	Sólidos voláteis e fixos	61

3.2.5	Análise de demanda química de oxigênio (DQO)	62
3.2.6	Análise elementar	62
3.2.7	Teste de atividade metanogênica específica (AME)	62
3.3	ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS E METANO EM REATORES DE PEQUENA ESCALA	65
3.3.1	Ensaio BMP1 e BMP2 – lodo industrial (LI)	68
3.3.2	Ensaio BMP3 e BMP4– lodo de esgoto (LE)	70
3.3.3	Monitoramento do ensaio do potencial de geração	73
3.3.4	Finalização do experimento e tratamento dos dados	74
3.4	ENSAIO EM REATORES PILOTO DE ESCALA INTERMEDIÁRIA	75
3.4.1	Descrição e instrumentação	75
3.4.2	Controle e monitoramento	83
3.4.2.1	Agitação e temperatura.....	83
3.4.2.2	Qualidade e volume de gases.....	84
3.4.2.3	pH	84
3.4.3	Finalização do experimento e tratamento dos dados	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E LODOS ANAERÓBIOS	86
4.1.1	pH	86
4.1.2	Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGVs)	89
4.1.3	Teor de umidade e sólidos totais	93
4.1.4	Sólidos voláteis e fixos	95
4.1.5	Análise de demanda química de oxigênio (DQO)	97
4.1.6	Análise elementar	97
4.1.7	Teste de atividade metanogênica específica (AME)	99
4.2	ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS E METANO EM REATORES DE PEQUENA ESCALA	102
4.2.1	Ensaio BMP1 e BMP2 – lodo industrial (LI)	102
4.2.2	Ensaio BMP3 e BMP4 – lodo floculento (LE)	105
4.2.3	Comparativo entre ensaios	108
4.2.3.1	Porcentagem de metano nas amostras de gás	108
4.2.3.2	Potencial de geração de biogás	111
4.2.3.3	Potencial de geração de metano	112
4.3	ENSAIOS EM REATORES PILOTO	115

4.3.1	Controle e monitoramento	115
4.3.1.1	Alimentação.....	115
4.3.1.2	Agitação e temperatura.....	116
4.3.1.3	pH.....	117
4.3.1.4	Geração de biogás e metano.....	121
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
5.1	CONCLUSÕES.....	128
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130
	<u>REFERÊNCIAS</u>	131

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A disposição e tratamento dos resíduos sólidos é um importante desafio para o Brasil devido ao crescimento exponencial da geração de resíduos (ABRELPE, 2015; REIS, 2012). De 2000 a 2015, a geração passou de 55 milhões de toneladas produzidas no ano, para 79,9 milhões de toneladas (ABRELPE, 2004; ABRELPE, 2015). Desse montante, mais de metade dos resíduos são orgânicos biodegradáveis, os quais incluem os resíduos alimentares (IPEA, 2012).

Outra problemática brasileira e mundial é o aumento do consumo de energia, o qual também é um desafio devido crescimento populacional (EIA, 2016). A produção de energia advinda da biomassa ocupa o terceiro lugar na matriz energética brasileira, tendo os resíduos sólidos urbanos participando com apenas 1% do grupo na geração de biogás (ANEEL, 2017). (ANEEL, 2017).

Há grande potencial de crescimento para esse tipo de energia, não somente pela geração de energia, mas também pela redução de gases de efeito estufa na atmosfera (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000). Das formas de produção de energia através da biomassa, a formação de biogás rico em metano através da digestão anaeróbia é considerada uma das mais adequadas para o meio ambiente (ANEEL, 2008).

Essa tecnologia traz vantagens como a redução significativa na emissão de gases poluentes, pouca formação de lodos, geração de crédito de carbono, conformidade com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, redução de custos com o desvio desta biomassa dos aterros sanitários e a utilização desse gás como gerador de energia acontece pela sua queima e transformação em CO₂ e água, o tornando 21 vezes menos poluente (MCCARTY,1964a; MCCARTY,1981; ELK, 2007; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; ANEEL, 2008).

O biogás advindo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos participa da matriz energética brasileira com apenas 0,0715% e com apenas 1% do grupo da matriz de biomassa (ANEEL, 2017). Esse gás é formado predominantemente de metano e dióxido de carbono através da decomposição, em meio anaeróbio, das bactérias metanogênicas (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os resíduos orgânicos alimentares são uma fração bastante energética dos resíduos sólidos urbanos, dos quais são esperados altos valores de metano (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011). O consumo, setor que

inclui os restaurantes, é responsável por 27,5% do desperdício de alimentos, um dos maiores setores de desperdício na América Latina (FAO, 2014).

Os resíduos desperdiçados no consumo contribuem com mais de um bilhão de emissões de dióxido de carbono na atmosfera por ano (FAO, 2013). Esse cenário direciona à valorização desses resíduos para impedir que sejam dispostos inadequadamente, ou que sejam depositados em aterros sanitários desnecessariamente, gerando custos e grande passivos ambientais (IPEA, 2012). Quanto mais estímulos para a reciclagem e separação dos resíduos orgânicos, a fim de impedir seu destino em um aterro sanitário, mais estímulos são esperados para o tratamento biológico (DE BAERE; MATTHEEUWS, 2012).

Para otimização do valor dos resíduos orgânicos, é sugerida a digestão anaeróbia para geração de metano, gás com alto poder calorífico, através da ação bacteriana presente no resíduo (MCCARTY, 1981; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). É possível gerar energia elétrica ou térmica através da queima do metano, podendo ainda estocá-lo para uso de acordo com demanda (BELO HORIZONTE 2015; BRASIL, 2015).

A utilização de resíduos alimentares com inóculos (lodos de esgoto, esterco, vinhaça, entre outros) na digestão anaeróbia se mostra bastante eficiente no aumento da produção de metano, visto que agrega microrganismos e umidade ao sistema (BIDONE; POVINELLI, 1999; PROSAB, 2003; LISBOA; LANSING, 2013). O inóculo age na digestão como aporte de umidade e microrganismos, além de aumentar a capacidade tampão do sistema e minimizar alterações de pH (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000; PROSAB, 2003; LISBOA; LANSING, 2013).

Para geração eficiente de biogás rico em metano, é necessário que sejam analisados os substratos e os inóculos que serão utilizados (KHALID et al., 2011). Alguns parâmetros de controle são essenciais para eficiência da digestão anaeróbia, tais como: quantidade de microrganismos, o valor e estabilidade do pH, temperatura, o tamanho dos grãos da matéria biodegradável, a quantidade de nutrientes presentes, entre outras (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KHALID et al., 2011).

Diante do tema abordado, a atual pesquisa aborda o tratamento de resíduos alimentares orgânicos, através da digestão anaeróbia, para que a problemática do tratamento dos resíduos sólidos occasiona menores impactos ao meio ambiente e possibilite ainda o usufruto econômico. A ênfase do controle das variáveis será no valor do pH e na sua estabilidade durante o processo de biodegradação, visto que é um desafio não gerar a acidificação do sistema para substratos com altas cargas orgânicas, como são os resíduos alimentares.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a produção de biogás, com ênfase na presença de metano, a partir de resíduos orgânicos advindos do restaurante universitário da Universidade Federal de Pernambuco visando o aproveitamento energético.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e analisar o resíduo alimentar e os lodos anaeróbios (industrial e de Estação de Tratamento de Esgoto) através de análises físico químicas;
- Analisar o melhor cenário de digestão de resíduos alimentares com lodo anaeróbio (industrial e de Estação de Tratamento de Esgoto), em pequena escala, através do potencial de geração de biogás e metano;
- Testar, em pequena escala, a necessidade e eficiência do tamponamento do sistema através da utilização de bicarbonato de sódio em diferentes concentrações;
- Avaliar o desempenho da geração de metano nos reatores piloto de escala intermediária durante a fase de partida, de acordo com o melhores resultados obtidos em pequena escala, com análise da influência do cessar da agitação e alteração da temperatura no desempenho da geração de metano.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho realizado está organizado em seis capítulos:

O Capítulo 1 compreende as considerações iniciais que justificaram e definiram os objetivos da dissertação;

O Capítulo 2 refere-se ao levantamento bibliográfico que aborda a geração, destinação e tratamento dos resíduos sólidos urbanos, direcionando para a necessidade do tratamento biológico, com ênfase na digestão anaeróbia. O capítulo também detalha os principais fatores que interferem na geração de metano, os quais podem otimizar ou prejudicar esse processo;

O Capítulo 3 aborda as metodologias utilizadas desde a coleta até o tratamento dos dados obtidos nos experimentos com reatores anaeróbios de pequena escala (BMPs) e reatores piloto de escala intermediária;

O Capítulo 4 apresenta e discute os dados obtidos durante a pesquisa na caracterização prévia e nos experimentos com reatores de pequena escala (BMPs) e reatores piloto.

O Capítulo 5 expõe de modo sucinto as principais conclusões obtidas das discussões dos resultados;

O capítulo 6 contempla as sugestões de propostas para futuras pesquisas a serem desenvolvidas nesta temática, as quais podem complementar os estudos até aqui realizados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PANORAMA DA GERAÇÃO, DISPOSIÇÃO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS ALIMENTARES

A problemática da disposição e tratamento dos resíduos sólidos cria maior importância a cada dia, quando é verificado o crescimento exponencial da geração de resíduos no Brasil (ABRELPE, 2015; REIS, 2012). No ano 2000, foram aproximadamente 55 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos produzidas no ano, quantidade que vem crescendo a cada ano e precisa de destinação correta (ABRELPE, 2004; ABRELPE, 2015). Em 2015, o Brasil gerou em torno de 79,9 milhões de toneladas no ano, dos quais 7,3 milhões de toneladas não possuem sistema de coleta (ABRELPE, 2015).

Do montante gerado no país, os resíduos que possuem coleta são direcionados em 58,7% para aterros sanitários (ABRELPE, 2015). Porém, ainda há 30 milhões de toneladas de resíduos sendo direcionadas para lixões, aterros controlados ou outros locais impróprios (ABRELPE, 2015).

Analisando os períodos de 2014 a 2015, houve um aumento de aproximadamente 0,8% no índice de geração *per capita* de resíduos sólidos urbanos. Porém, como a população aumentou entre os anos analisados, a geração total cresceu 1,7%, sendo possível notar a geração exacerbada de resíduos (ABRELPE, 2015). Apesar dessa evidente problemática no país, é possível notar que a evolução na gestão dos resíduos está sendo bastante lenta e que há políticas públicas já existentes para direcionamento de uma melhora no panorama dos resíduos, mas que não estão sendo cumpridas com eficiência (ABRELPE, 2015).

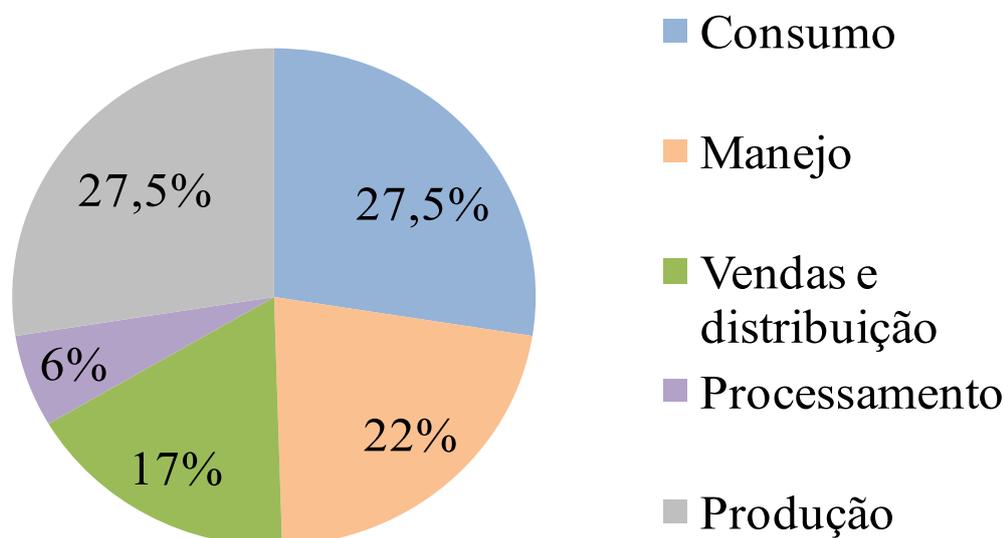
Através de uma composição gravimétrica de todos os resíduos gerados no Brasil, observa-se que 51,4% dos resíduos sendo orgânicos biodegradáveis, os quais incluem os resíduos alimentares (IPEA, 2012).

No mundo, é estimado um desperdício de um terço de todos os resíduos alimentares, gerando 3,3 bilhões de toneladas de emissões de dióxido de carbono em um ano (FAO, 2013). A América Latina e Caribe são responsáveis por 6% desse valor total de desperdício (FAO, 2014). Há um desperdício de 15% do total de alimentos dessas regiões durante o ano (FAO, 2014).

Os restaurantes geram bastantes resíduos orgânicos advindos tanto de restos do preparo de alimentos quanto de sobras das refeições. Esses locais são mais fáceis de gerir para valorização dos resíduos, já que não há muita mistura com os diversos outros tipos de

resíduos. O consumo é responsável por 28% do desperdício de alimentos, um dos maiores setores de desperdício na América Latina (FAO, 2014) (Figura 1).

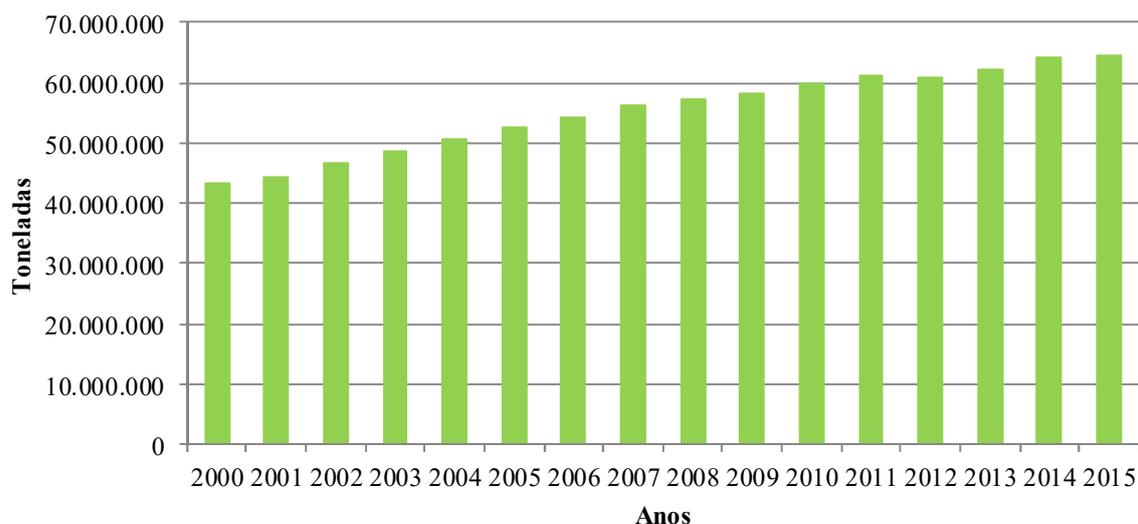
Figura 1. Desperdício de resíduos alimentares na América Latina por segmento.



Fonte: Adaptado de FAO (2014).

Em nível mundial, o desperdício de resíduos alimentares é maior na fase de produção, porém, na fase de consumo ocorre a maior contribuição de gases para o efeito estufa (GEE) (FAO, 2013). Esses resíduos desperdiçados no consumo contribuem com mais de um bilhão de emissões de dióxido de carbono na atmosfera por ano (FAO, 2013). Na América Latina, essa emissão de dióxido de carbono chega a ser de 540 kg de gases *per capita* por ano (FAO, 2013). No Brasil, a emissão de gases de efeito estufa advindos dos resíduos aumenta a cada ano, contribuindo em mais de 60.000.000 toneladas equivalentes de CO₂ na matriz de geração de gases de efeito estufa (GEE) no ano de 2015 (SEEG, 2017) (Figura 2). Essas emissões através dos resíduos ocupam, em média, 3% da emissão total do Brasil (SEEG, 2017).

Figura 2. Emissões anuais de GEE por resíduos no Brasil (CO₂ equivalente-tonelada).



Fonte: Adaptado de SEEG (2017).

No estado de Pernambuco, a emissão de GEE através de resíduos ocupa, em média, 10% da emissão total do estado (SEEG, 2017). A geração é acima de 2.000.000 toneladas de CO₂ equivalente anuais desde o ano de 2008 (SEEG, 2017). De acordo com o SEEG (2017), no ano de 2015, a emissão foi de 2.155.293 toneladas de CO₂ equivalente no estado de Pernambuco.

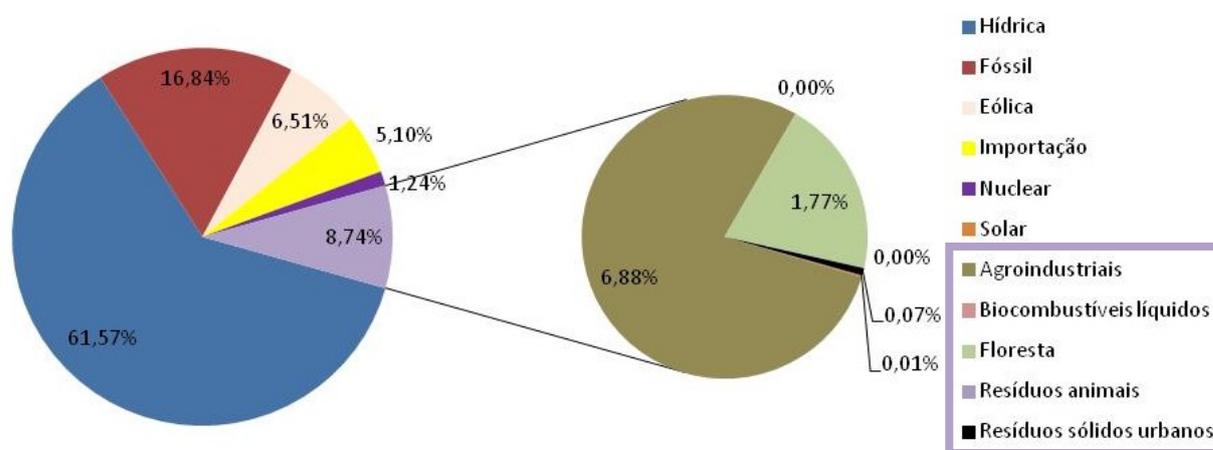
Esse cenário nos faz pensar na valorização desses resíduos para impedir que sejam dispostos inadequadamente, ou que sejam depositados em aterros sanitários desnecessariamente, gerando custos e grande passivos ambientais (IPEA, 2012).

No entanto, a valorização dos resíduos através da coleta seletiva ainda é pouco praticada. A coleta seletiva é uma medida importante a ser implementada no país, pois é um instrumento de valorização dos resíduos (IPEA, 2012). Quando não há separação eficiente na coleta, medidas de valorização também não são eficientes (IPEA, 2012). A ABRELPE (2015) mostra que 69,3% dos municípios do Brasil já possuem alguma iniciativa de coleta seletiva, demonstrando um crescimento no setor em comparação com o ano de 2014. Porém, essa atuação da coleta não abrange a totalidade do município e há diferenças significativas na porcentagem de municípios desse grupo nas diferentes regiões do país (IPEA, 2012; ABRELPE, 2015).

Outra problemática brasileira e mundial é o aumento do consumo de energia, o qual precisa ser abastecido cada vez mais devido ao aumento populacional (EIA, 2016). Mundialmente, a energia proveniente de combustíveis fósseis ainda é a mais utilizada (EIA, 2016). Porém, devido a sua escassez, seu preço se tornará cada vez mais alto e as energias

renováveis se tornarão cada vez mais presentes (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; EIA, 2016). De acordo com a ANEEL (2017), no Brasil, a energia mais utilizada é de fontes hídricas (61,57%), com o segundo lugar sendo dos combustíveis fósseis (16,84%) (Figura 3). A energia advinda da biomassa (8,73%) ocupa o terceiro lugar devido à grande representatividade dos agroindustriais, 79% deste grupo (Figura 3).

Figura 3. Matriz energética brasileira com detalhamento na geração através da biomassa.



Fonte: Adaptado de ANEEL (2017).

Para geração de energia através da biomassa, são possíveis diferentes sistemas de conversão: fermentação, combustão direta, pirólise, gaseificação, digestão anaeróbia, entre outros (ANEEL, 2008). O biogás advindo de digestão anaeróbia de resíduos urbanos participa da matriz energética brasileira com apenas 0,0715% e com apenas 1% do grupo da matriz de biomassa (ANEEL, 2017) (Figura 3). Esse gás é formado predominantemente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) através da decomposição microbiana (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Desde o ano de 2007, a emissão de metano através dos resíduos é a segunda colocada no *ranking* de emissões, ficando atrás somente da agropecuária (SEEG, 2017). No ano de 2015, a geração de CH_4 foi de 2.929.618 toneladas no Brasil (SEEG, 2017). No estado de Pernambuco, a emissão desse gás segue o mesmo padrão da nacional, gerando no ano de 2015, 96.449 toneladas de metano (SEEG, 2017).

Diferentes substratos podem ser utilizados para gerar energia através da biodegradação anaeróbia (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). É importante que antes de realizar um projeto de geração de energia seja verificado o substrato a ser digerido, visto que suas características influenciam na quantidade e qualidade

do gás obtido (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Quanto maior a presença de substratos orgânicos biodegradáveis, maior a geração de gás (ELK, 2007). Os resíduos sólidos urbanos biodegradáveis, advindos das casas e restaurantes, tem capacidade de gerar de 0,3 a 1,0 m³ de biogás por quilo de matéria seca (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

2.2 RESÍDUOS ALIMENTARES COMO FONTE DE ENERGIA

Os resíduos alimentares são considerados como facilmente biodegradáveis e estão alocados na classe II de classificação de resíduos (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; BIDONE; POVINELLI, 1999). Geralmente, esse resíduo possui 82% de material biodegradável, com bastante umidade (~70%) e com baixo teor de lignina, substância de difícil degradação (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; ZAMANZADEH et al., 2016; SILVEIRA, 2016). Entre diferentes resíduos sólidos estudados por Firmo (2013) (papel/papelão, resíduo de jardim, madeira, têxteis, borracha/couro e plásticos), o resíduo alimentar foi o que mostrou maior potencial para geração de biogás.

Sobre o potencial de geração de metano, Firmo (2013) verificou que dentre todos os resíduos estudados, os resíduos alimentares possuíram o segundo maior potencial, chegando a 204,68 NmL/gSeca.

A Política Nacional do Meio Ambiente (PNRS) estabelece que somente deve haver disposição de rejeitos em aterros sanitários, ou seja, não deve ocorrer esse destino final para resíduos orgânicos (BRASIL, 2010). Para esses, deve haver disposição em sistemas de aproveitamento por compostagem ou digestão anaeróbia (BRASIL, 2010). Nas condições da disposição dos resíduos no Brasil, aterros sanitários ou locais impróprios, é difícil conseguir um aproveitamento energético advindo de aterros sanitários pelos diferentes fatores que prejudicam a formação de metano e não são facilmente controlados em células de aterros (ex.: temperatura, umidade, tipo de resíduo) (BIDONE; POVINELLI, 1999). Quanto mais estímulos para a reciclagem e separação dos resíduos orgânicos, a fim de impedir seu destino em um aterro sanitário, mais estímulos são esperados para o tratamento biológico (DE BAERE; MATTHEEUWS, 2012).

Para otimização do valor dos resíduos orgânicos, é sugerida a digestão anaeróbia para gerar energia através da ação microbiana atuante no próprio resíduo (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A digestão anaeróbia é a ação dos microrganismos no processo da decomposição de matéria orgânica (CHERNICHARO, 1997). É uma tecnologia considerada

mais eficiente para tratamento de resíduos urbanos orgânicos, através de análises holísticas de ciclo de vida, quando comparada à compostagem, vermicompostagem e incineração (EDELMAAN; JOSS; ENGELI, 1999 apud MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

Através de digestores anaeróbios é possível tratar resíduos, gerando energia em pequenas escalas de planta (DE BAERE; MATTHEEUWS, 2012). A utilização dessa tecnologia é sugerida para estabilizar resíduos orgânicos a partir de sua conversão em biogás (MCCARTY,1981). Quando há mais de 45% de metano na composição do biogás, ele é considerado inflamável (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Porém, para que o biogás possua altas concentrações de metano, é necessário que a amostra gasosa tenha poucas concentrações de gases pobres em capacidade energética e que podem prejudicar o desempenho eficiente da tecnologia, como: dióxido de carbono, H₂S, NH₃, entre outros gases (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Na maioria dos casos, uma amostra de biogás possui de 50 a 75% de metano; 25 a 45% de CO₂; de 2 a 7% de vapor de água; de 20 a 20.000 ppm de H₂S e menos de 2% de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio gasosos (FNR, 2010).

O gás metano possui poder calorífico de 9,97 kWh/m³ e 8600 kcal/Nm³, sendo atrativo para o aproveitamento energético (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FNR, 2010; ANTONIACOMI; SILVA, 2011). É possível gerar energia elétrica ou térmica através da queima desse gás, podendo ainda estocá-lo para uso de acordo com demanda (BELO HORIZONTE 2015; BRASIL, 2015). A elétrica normalmente supre as necessidades de geração da própria usina e seu excedente é colocado na rede para comercialização (BRASIL, 2015). Já a térmica, considerada mais simples, é utilizada para aquecer o próprio biodigestor ou aquecer ambientes em geral (BELO HORIZONTE, 2015; BRASIL, 2015). No século 18, foi descoberto que o metano poderia ser gerado pela biodegradação desses resíduos. Porém, somente na metade do século 19, que foi entendida a importância dos microrganismos nesse processo (MCCARTY,1981).

Há grande potencial de crescimento para a energia advinda da digestão anaeróbia de resíduos alimentares, não somente pela geração de energia, mas também pela redução de gases de efeito estufa na atmosfera (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

A formação de biogás através da digestão anaeróbia é considerada uma das mais adequadas para o meio ambiente (ANEEL, 2008). Essa técnica traz vantagens como a não liberação de CH₄ na atmosfera por degradação natural, já que a utilização desse gás como gerador de energia acontece pela sua queima e o transforma em CO₂ e água, o tornando 21 vezes menos poluente (MCCARTY,1964a; MCCARTY,1981; ELK, 2007; DEUBLEIN;

STEINHAUSER, 2008). Possui a vantagem da baixa produção de lamas, uma alta estabilização dos resíduos digeridos (até 90% de estabilização) e a conversão do metano em energia elétrica através de motores específicos ou a queima para produção de energia térmica (MCCARTY,1964a; FORESTI, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Também, há baixo custo energético, visto que não há necessidade de injeção forçada de oxigênio, como nos tratamentos aeróbios (FORESTI, 1994).

Além das vantagens para o ambiente e qualidade do ar, há o ganho financeiro quando são realizados projetos com digestão anaeróbia, visto que há redução de gastos com o direcionamento de biomassa para aterros sanitários, já que o volume de sólidos diminui com a transformação em gases (ANEEL, 2008).

É essencial que haja um conhecimento do resíduo que se deseja tratar com a digestão, visto que diferentes resíduos possuem diferentes rendimentos de metano. Para resíduos orgânicos putrescíveis, com alto teor de lipídeos e carboidratos, é esperado que haja uma maior geração de energia (alto teor de metano) do que para resíduos com altos teores de lignina (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011). Desse modo, para cada tipo de resíduo deve ser considerado o custo benefício do processo e os intervenientes na planta (DE BAERE; MATTHEEUWS, 2012).

A utilização de resíduos alimentares juntamente com inóculos (lodos de esgoto, esterco, entre outros) na digestão anaeróbia se mostra bastante eficiente no aumento da produção de metano (PROSAB, 2003; LISBOA; LANSING, 2013). O inóculo age na digestão como aporte de umidade e microrganismos, além de aumentar a capacidade tampão do sistema e minimizar alterações de pH (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000; PROSAB, 2003; LISBOA; LANSING, 2013). Lucena (2016) verificou que a adição de lodo anaeróbio ao resíduo orgânico deu o aporte inicial de pH suficiente para enquadrar os reatores na faixa ideal de neutralidade, porém não manteve até o fim do experimento. Alves (2008) detectou que a utilização de 50 mL de lodo anaeróbio foi mais eficiente para geração de biogás do que a utilização de 25 mL.

A utilização de lodos anaeróbios no processo de biodegradação juntamente com os resíduos sólidos traz benefícios para a produção de metano, agregando umidade ao sistema, equilibrando relação C/N do resíduo, aumentando o valor do pH e aumentando a quantidade de microrganismos metanogênicos no meio da digestão (BIDONE; POVINELLI, 1999; PROSAB, 2003; ALVES, 2008; LUCENA, 2016).

A proporção ideal ainda não é definida na literatura com exatidão, mas desde 5% de participação do lodo, já garante melhora no sistema de geração de metano (BIDONE;

POVINELLI, 1999). Lucena (2016) verificou duas proporções, 1:11 e 1:6, de resíduo e lodo, e verificou que o cenário que possuía menos inóculo ocasionou redução de mais de 20% na produção de biogás. Já Silveira (2016) detectou que quanto maior a participação do lodo na digestão anaeróbia, menor é a queda de pH no processo, otimizando a geração de metano. A autora considerou a proporção 9:1 (lodo: resíduo) como mais adequada para a digestão desse substrato e inóculo.

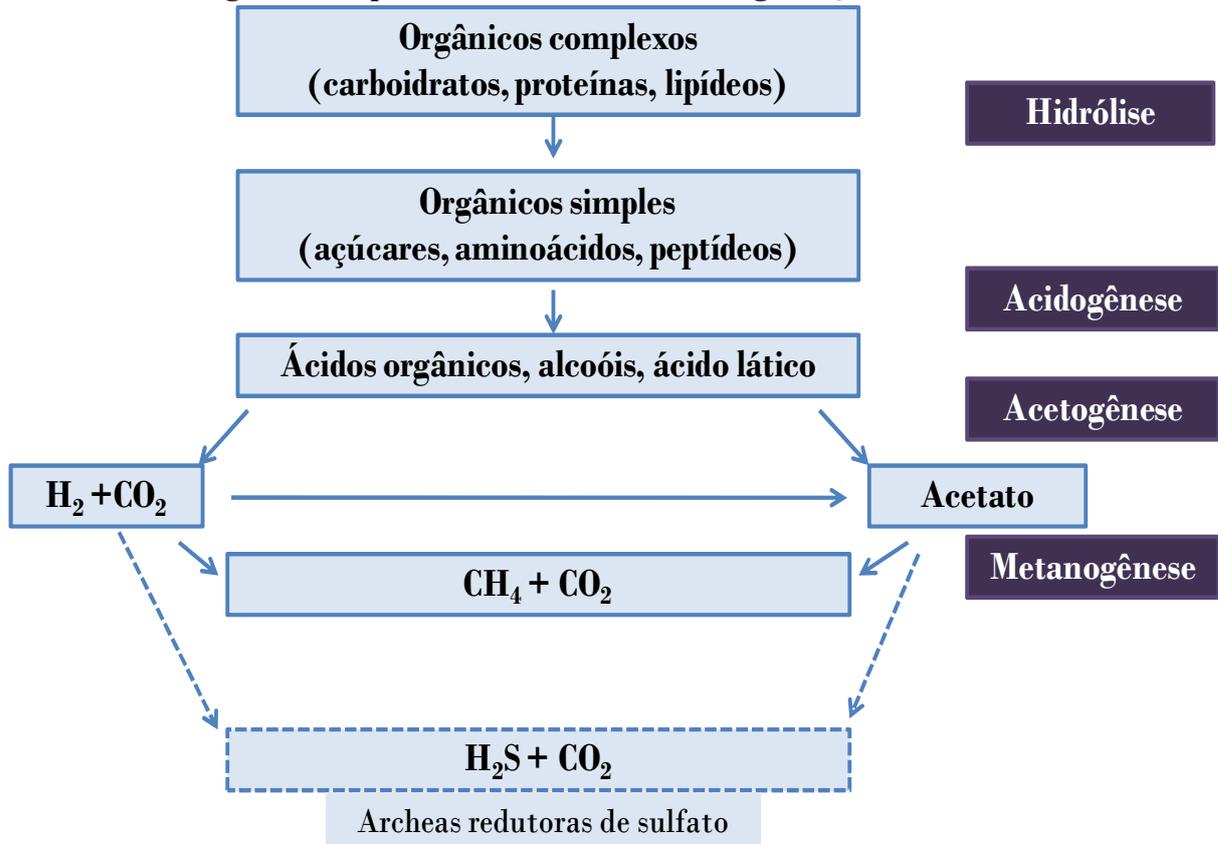
Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) encontraram o valor de 30% de inóculo no volume útil como melhor resultado na digestão anaeróbia com resíduos orgânicos. De Amorim (2012) também testou reatores de um litro com diferentes composições de lodo e resíduo. Testou concentrações de lodo de esgoto a 40, 30 e 20%, com 40% de água destilada e o restante de alimentos advindos de um restaurante. O melhor resultado, que gerou aproximadamente 1,5 L de biogás em 4 dias, foi com 30% de lodo.

A digestão de lodo anaeróbio com resíduos ocasiona uma grande remoção de sólidos voláteis, produzindo biogás e resíduo parcialmente estabilizado que pode ser utilizado na agricultura (LEITE et al., 2009). A utilização apenas do inóculo para digestão anaeróbia não é mais eficiente que a digestão com os resíduos orgânicos, já que o aporte de sólidos voláteis ao sistema, através do resíduo, ocasiona em uma maior produção de biogás (GÓMEZ et al., 2016).

2.3 FASES DA BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

Na biodegradação anaeróbia, o produto final é o biogás, o qual possui como gases predominantes o metano e dióxido de carbono (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A formação de metano no processo de biodegradação é dividida em quatro fases que ocorrem em sequência por diferentes microrganismos: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese (MCCARTY, 1964a; HARPER; POHLAND, 1986; CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008) (Figura 4). Após essas quatro fases, há a fase de maturação, quando o material biodegradável já foi consumido, e ocorre a diminuição da produção de metano (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

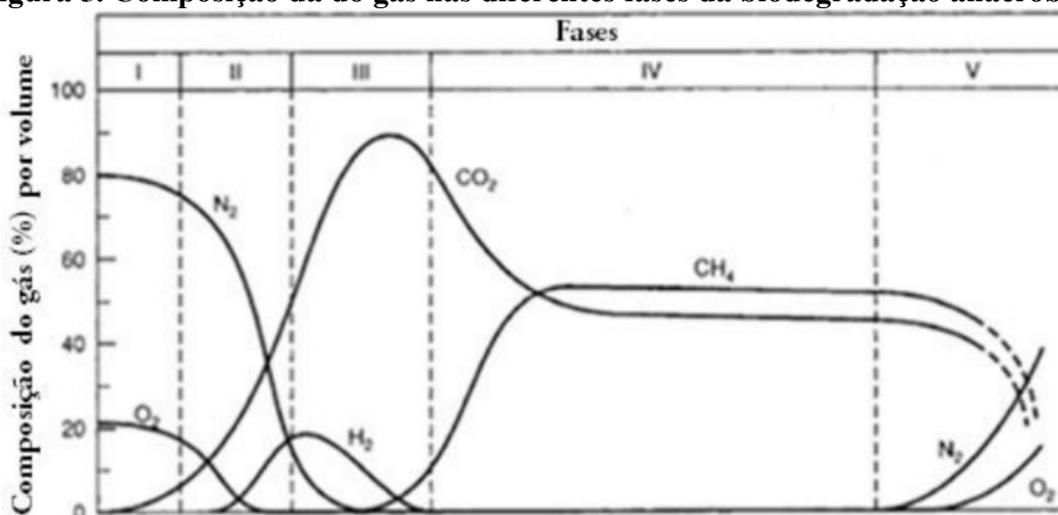
Figura 4. Sequência metabólica da biodegradação anaeróbia.



Fonte: Adaptado de McCarty (1964a), Harper; Pohland (1986), Chernicharo (1997) e Salminen; Rintala (2002).

Usualmente, o processo de digestão anaeróbia pode ser separado em duas fases, a qual a primeira é responsável pela degradação de compostos orgânicos complexos para orgânicos simples por microrganismos facultativos e a segunda pela formação de metano pelas anaeróbias estritas (MCCARTY, 1964a; CHERNICHARO, 1997). Todas as fases devem ocorrer de forma conjunta, pois dependem dos produtos da fase anterior para que haja formação desse gás (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) resumiram na Figura 5 a característica da atmosfera gasosa durante as diferentes fases da digestão anaeróbia.

Figura 5. Composição da do gás nas diferentes fases da biodegradação anaeróbia.



*Fase I: Hidrólise; Fase II: Acidogênese; Fase III: Acetogênese; Fase IV: Metanogênese; Fase V: Estabilização.
Fonte: Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993).

A hidrólise é a primeira das fases, na qual são metabolizados os orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e gorduras através da ação de exoenzimas (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Os carboidratos são metabolizados mais rapidamente que as proteínas e lipídeos, sendo a degradação desse último grupo uma etapa limitante do processo (FORESTI, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Quando ocorre em conformidade com as necessidades dos microrganismos, esse processo metabólico origina aminoácidos, açúcares solúveis, ácidos graxos de cadeia longa e glicerina (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Em anaerobiose, essa fase não é inibida, mas ocorre de forma lenta (CHERNICHARO, 1997). É comum que nessa fase haja uma acidificação do sistema pela conversão dos carboidratos e proteínas em cadeias mais simples e em hidrogênio. Algumas bactérias participantes dessa fase da digestão são dos gêneros *Bacteroides*, *Lactobacillus*, *Propionibacterium*, *Sphingomonas*, *Sporobacterium*, *Megasphaera* e *Bifidobacterium* (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A acidogênese é a fase que transforma esses monômeros liberados na fase anterior em orgânicos simples de cadeias mais curtas como ácidos graxos voláteis (AGVs,) alcoóis, ácido lático e compostos minerais (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A maioria dos microrganismos participantes dessa fase são anaeróbias estritas, sendo 1% responsáveis pela metabolização via oxidativa (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Essa pequena quantidade de bactérias facultativas é importante para anular a possível presença de oxigênio no meio, a qual

seria tóxica para as fases posteriores (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Algumas bactérias participantes dessa fase da digestão são dos gêneros *Clostridium*, *Paenibacillus* e *Ruminococcus* (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A fase de acetogênese possui bactérias que degradam os produtos da acidogênese e geram acetato, CO₂ e H₂ (MCCARTY, 1964a; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Essa fase é considerada intermediária na biodegradação, a qual produz os substratos para a geração de metano (CHERNICHARO, 1997). São reações endergônicas, que necessitam absorver energia do sistema para ocorrer, fator considerado desfavorável termodinamicamente (FORESTI, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os microrganismos acetogênicos são produtores obrigatórios de H₂ (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, o pH do meio tende a diminuir, ocasionando uma barreira para as metanogênicas (pH ideal entre 6,5 e 7,5) formando ácidos que não são degradados pelas bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Quando a pressão parcial de hidrogênio consegue ser mantida baixa, é formado predominante hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, degradáveis pelas metanogênicas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, a fase acetogênica se torna uma fase determinante para a produção de metano (FORESTI, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A velocidade de reprodução das acetogênicas é bem superior que a das metanogênicas, havendo uma tendência a sobrecarga de ácidos no meio quando há altas cargas orgânicas a serem digeridas (FORESTI, 1994). Algumas bactérias participantes dessa fase da digestão são dos gêneros *Desulfovibrio*, *Aminobacterium* e *Acidaminococcus* (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Também há a possibilidade de o CO₂ ser reduzido a acetato, ocasionando a fase chamada de homoacetogênese (SALMINEN; RINTALA, 2002).

A fase de metanogênese ocorre pelas archeas metanogênicas estritamente anaeróbias, transformando os produtos da fase anterior em metano e CO₂ (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Essa transformação remove o carbono orgânico do meio digerido (CHERNICHARO, 1997). Existem espécies de metanogênicas que degradam apenas um tipo de substrato, enquanto outras são mais generalistas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

O grupo das metanogênicas hidrogenotróficas produz metano através somente de H₂ e do CO₂ ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Para esse grupo, não há fator limitante quanto ao substrato consumido, já que é comum a grande disponibilidade de CO₂ e H₂ em reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 1997). Já o grupo das metanogênicas acetoclásticas ou acetotróficas é responsável pela metabolização do

ácido acético ou metanol ($\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Algumas archeas participantes dessa fase da digestão são dos gêneros *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanosarcina* (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Quando há uma perturbação no sistema, as archeas são de difícil recuperação, podendo levar dias ou meses para retornar ao funcionamento ideal (MCCARTY, 1964b; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A fase metanogênica é caracterizada por elevação do pH do meio, diminuição de AGVs, diminuição de DQO e valores de metano em torno de 50% (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Quando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos é misturada em digestão com lodo de esgoto, a porcentagem chega a 60% de metano e são produzidos 0,28 m³ de biogás pela quantidade de sólidos voláteis degradadas (TCHOB ANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

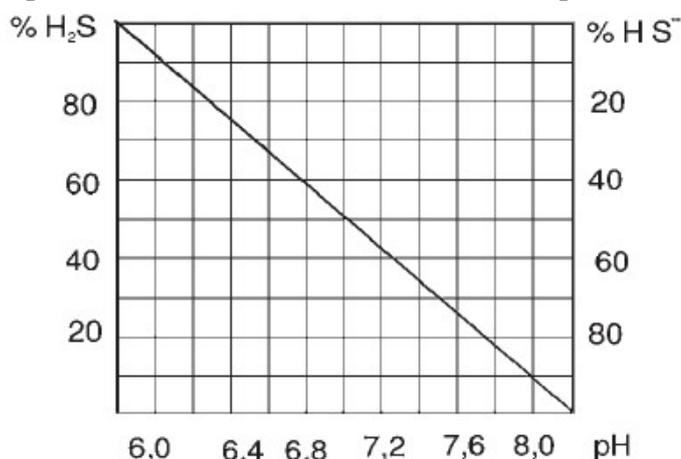
Quando as acetogênicas estão em simbiose com outros microrganismos (ex.: microrganismos que reduzem o sulfeto de hidrogênio), e não com as metanogênicas, há perturbação do sistema e não há formação de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

O enxofre é um nutriente necessário para o crescimento das bactérias e archeas (CHERNICHARO, 1997). Porém, seu excesso causa interferência na rota de produção devido a substratos ricos em compostos de enxofre, ocasionando a fase de sulfetogênese, a qual ocorre através das sulforredutoras, anaeróbias estritas (CHERNICHARO, 1997). Essas bactérias utilizam os compostos intermediários produzidos na acetogênese e necessitam de pouca energia para se desenvolver, competindo assim com as metanogênicas e diminuindo a produção do gás metano (CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Quanto mais baixo o pH, mais propícia é a atuação da fase de sulfetogênese, pois as metanogênicas são ainda mais inibidas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Com a diminuição do pH, há a formação da forma não dissociada dos sulfetos (H_2S), considerada tóxica aos microrganismos (Figura 6) (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, a manutenção de altos valores de pH é uma estratégia para que haja uma maior formação de sulfetos em sua forma dissociada (HS^-), menos tóxica (CHERNICHARO, 1997).

Em concentrações elevadas, o enxofre pode ocasionar danos sérios aos seres humanos, como por exemplo, quando está acima de 375 ppm, pode provocar morte por intoxicação (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Para o aproveitamento do biogás, a formação de H_2S é prejudicial por ocasionar danos nas tubulações e nos equipamentos, sendo necessária a dessulfuração antes do seu aproveitamento (BELO HORIZONTE, 2015). Porém, a presença

dos sulfetos também pode ser benéfica quando há metais pesados na amostra, para que favoreça a precipitação dos mesmos e não sejam tóxicos ao meio (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Em pequenas concentrações, como 0,15 ppm, o H_2S já possui um cheiro de ovo podre que pode incomodar áreas próximas ao reator (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Figura 6. Equilíbrio entre H_2S e HS^- em função do pH no meio.



Fonte: Deublein; Steinhauser (2008).

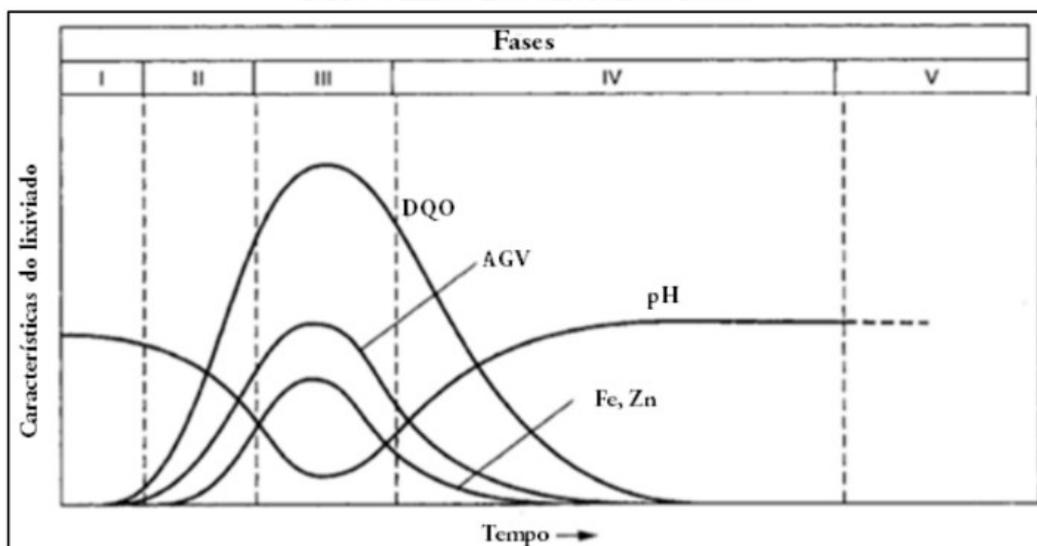
2.4 CONDIÇÕES IDEAIS PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Para geração satisfatória de metano, é necessário que sejam analisados os substratos e os inóculos que serão utilizados (KHALID et al., 2011). Alguns parâmetros são essenciais de controle para eficiência da digestão anaeróbia, tais como: taxa microbiana, o pH, temperatura, o tamanho dos grãos da matéria biodegradável, a quantidade de nutrientes presentes, entre outras (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KHALID et al., 2011). A desvantagem dessa tecnologia é exatamente esse controle das variáveis que influenciam na geração de metano, visto que todo o processo é resultado da atividade microbiana, a qual precisa estar dentro das faixas ideais (FORESTI, 1994). Antes da instalação e operação de uma usina de digestão, é necessário que haja testes em pilotos experimentais, em laboratório ou em plantas de pequena escala para verificar a eficiência do processo e identificar os melhores cenários (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Cada fase da digestão anaeróbia tem suas características quanto aos fatores ideais para a ação bacteriana (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) fizeram um resumo na Figura 7 das características dos AGVs, DQO,

pH e alguns nutrientes. Na Figura, é possível observar que no processo há grandes variações desses parâmetros, os quais precisam ser equilibrados para que haja eficiência da digestão.

Figura 7. Características do lixiviado da digestão anaeróbia quanto a DQO, AGVs, pH, ferro e zinco nas diferentes fases.



*Fase I: Hidrólise; Fase II: Acidogênese; Fase III: Acetogênese; Fase IV: Metanogênese; Fase V: Estabilização.
Fonte: Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993).

O sistema perfeito para atuação dos microrganismos na produção de metano é frágil. Qualquer modificação nas condições ideais do meio pode resultar em queda na produção de metano, a qual pode demorar dias para retornar a sua produção normal. Desse modo, partidas de digestores devem ser lentas (até três meses) para que não haja impedimento do crescimento da fauna metanogênica (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

As bactérias hidrolíticas e acidogênicas possuem condições de meio diferentes das acetogênicas e metanogênicas. Desse modo, o ideal seriam digestores com duas câmaras, as quais funcionassem em diferentes condições. Quando não há possibilidade de duas câmaras, as características do meio para as metanogênicas deve ser prioridade já que essas são mais frágeis a perturbações e possuem velocidade de crescimento inferior às outras bactérias (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

2.4.1 Potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade e AGVs

A metanogênese só é eficiente quando o pH, em reatores anaeróbios, é aproximadamente entre 6,5 e 7,5, já que são organismos neutrofílicos (MCCARTY, 1964b; TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999; DEUBLEIN; STEINHAUSER,

2008). No processo da digestão anaeróbia, há produção de ácidos graxos quando substratos complexos são digeridos, sendo necessário que haja um tamponamento do meio para que o pH não saia da faixa ótima (FORESTI, 1994). Não é recomendado que haja uma queda para valores mais baixos que 6,2 (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

As bactérias fermentativas possuem pH ideal em uma faixa mais ampla, sendo menos sensíveis à variações que as metanogênicas (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Desse modo, se o pH estiver ácido, as fermentativas tornam-se predominantes e ocasionam ainda mais acidez ao meio, diminuindo a formação do metano (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Em nível nacional, os resíduos orgânicos putrescíveis possuem pH ácido, com valores próximos a 5,0 (PROSAB, 2003). Entre autores que trabalharam com resíduos orgânicos, é possível verificar resíduos alimentares com pH ácido, de 3,0 a 6,5 (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; ELBESHBICHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; DE LUNA et al., 2009; BOUALLAGUI et al., 2004; ZAMANZADEH et al., 2016; LUCENA, 2016; SILVEIRA, 2016; LI; WANG; WANG, 2017).

Para lodo anaeróbio, o valor de pH encontrado na literatura é próximo à faixa neutra, entre 6,62 a 7,50 (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; CROVADOR, 2014; LUCENA, 2016; SILVEIRA, 2016).

Em reatores anaeróbios, o pH não somente precisa estar na faixa neutra, mas se manter estável devido a sensibilidade das bactérias e archeas (MCCARTY, 1964b; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, a capacidade tampão é um parâmetro que pode refletir essa estabilidade (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). A alcalinidade ideal em um biodigestor varia de 2500 a 5000 mg CaCO₃/L, a qual seria capaz de controlar a acidificação do reator causada pela formação de ácidos (MCCARTY, 1964b). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) afirmam que valores de alcalinidade de 1000 a 5000 mgCaCO₃/L são considerados ideais para a digestão anaeróbia. Quando a metanogênese ocorre com eficiência, há um consumo de ácido acético, o que ocasiona em um aumento de alcalinidade e redução de acidez (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Quando há problemas no tamponamento, a acidificação ocorre com mais facilidade devido à produção de ácidos durante a digestão (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Os ácidos graxos voláteis são produzidos após a Acidogênese, transformados na Acetogênese e consumidos pelas archeas metanogênicas, na metanogênese, para produção de metano (CHERNICHARO, 1997). Há um equilíbrio entre a produção e o consumo desses ácidos quando há o crescimento favorável das archeas (MCCARTY, 1964b;

CHERNICHARO, 1997). O controle dos ácidos graxos voláteis é de extrema importância para a eficiência da geração de metano, principalmente o acético (72%) e propiônico (13%) (MCCARTY, 1964b). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) afirmam que valores de AGVs em torno de 250 mg/L são considerados ideais para a digestão anaeróbia.

Porém, quando não há ótimas condições para esses organismos, há o acúmulo desses AGVs não consumidos, alertando que há algo de errado no sistema com a queda da alcalinidade e do pH no sistema (MCCARTY, 1964b; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999). O acúmulo de AGVs em reatores de digestão anaeróbia é um dos problemas operacionais mais recorrentes na literatura (FERREIRA, 2015).

Se o pH for menor que 6,5 (pH entre 5 e 6 é ideal para produtoras de ácidos) durante a biodegradação, há um estímulo na produção de ácidos orgânicos pela dissolução facilitada do CO₂ no meio e a liberação de íons na sua ionização. Desse modo, o pH tende a decrescer ainda mais (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Uma queda no valor do pH e o aumento na concentração de CO₂ na amostra gasosa, são indícios de acidificação do sistema (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

É comum em reatores que tratam esgotos sanitários, que o próprio sistema equilibre o valor da alcalinidade do meio para manutenção de alcalinidade ótima (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CAVALCANTI; VAN HAANDEL, 2001). Porém, é indicado que sempre seja realizado o monitoramento desse parâmetro, dos ácidos graxos voláteis e do pH (FORESTI, 1994; CAVALCANTI; VAN HAANDEL, 2001). O controle da alcalinidade é mais eficiente do que o controle do pH, já que esse primeiro parâmetro possui escala de crescimento linear e o segundo parâmetro escala de crescimento logarítmica, ou seja, pequenas variações de pH podem significar grandes alterações na alcalinidade do sistema (FORESTI, 1994).

Silveira (2016) verificou em digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo anaeróbio que, quanto maior a participação do inóculo no meio, menor a queda de pH no sistema durante o processo. Também verificou que o aporte de resíduo orgânico foi importante para o aumento da geração de biogás, até o valor de 30% de participação. Acima desse valor, houve prejuízo na formação de metano. Considerou a proporção 9:1 (lodo: resíduo) como mais adequada para a digestão desse substrato e inóculo.

Caso não ocorra o equilíbrio natural da alcalinidade do sistema, é necessária a suplementação com uma base fraca que faça essa função, como bicarbonato de sódio ou cal (MCCARTY, 1964b; CHERNICHARO, 1997; FORESTI, 1994). Lucena (2016) verificou,

em ensaios com reatores em batelada de pequena escala, que a digestão de anaeróbia de resíduo orgânico com lodo (proporções 1:11 e 1:6) não conseguiu manter o pH neutro, ocorrendo acidificação logo no início do experimento, mesmo com o pH inicial dentro da faixa ideal.

A cal é bastante utilizada para controle do pH em digestores anaeróbios devido a sua disponibilidade e baixo preço, mas, devido a sua baixa solubilidade, pode gerar precipitados e causar entupimentos no reator (MCCARTY, 1964b; CHERNICHARO, 1997).

O bicarbonato de sódio é o alcalinizante mais eficiente para tamponamento de reatores anaeróbios (MCCARTY, 1964b). É uma base fraca bastante solúvel, não tóxica, considerada produto final da metanogênese e, apesar de ser mais cara que a cal, é utilizada em menores quantidades com resultados eficientes (MCCARTY, 1964b; CHERNICHARO, 1997).

Quando a relação AGVs/alcalinidade total está entre 0,3 e 0,4, o sistema é considerado apto para digestão anaeróbia sem predisposição a acidificação (LIU et al., 2012). Poggi-Varaldo; Oleszkiewicz (1992) apud Stroot et al. (2001) também determinaram um parâmetro de análise que correlaciona a razão entre os ácidos graxos voláteis e a alcalinidade. Esses autores determinaram que o valor de 1,0 é o limite de estabilidade em uma digestão de resíduos orgânicos e lodo de esgoto, ou seja, o ideal são valores abaixo de 1,0. Nos reatores de Li; Wang; Wang (2017), os valores dessa relação que obtiveram um desempenho estável foram aproximadamente 0,63.

Quando ocorre a acidificação, para que haja um controle de retorno ao ideal, é necessário parar a suplementação de alimentação para que as bactérias possam degradar os ácidos formados e também adicionar algum alcalinizante que tampona o pH do reator em valores ótimos para produção de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Deve haver cautela para não haver aumento de pH para valores acima de 10, causando danos irreversíveis à fauna bacteriana (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

No período de partida de digestores, é indicado que seja feito um ajuste de pH para gerar um ambiente favorável à biodegradação (REIS, 2012). Em reatores com funcionamento em batelada, esse ajuste deve ser feito durante o preparo dos reatores com um material que não interfira na geração de biogás (LOZADA et al., 2005 apud REIS, 2009). Porém, é recomendado que, para resíduos ácidos, sejam realizados ajustes antes mesmo da análise de sólidos totais, já que a temperatura, juntamente com a acidez do meio, pode provocar a volatilização dos ácidos graxos voláteis (ANGELIDAKI et al., 2009).

Para determinação dos parâmetros de alcalinidade e AGVs, Cavalcanti; Van Haandel (2001) e Nunes et al. (2015) recomendam o método de Kapp pela sua simplicidade na

execução e similaridade dos resultados com outros métodos. Esse método consiste na titulação da amostra com H_2SO_4 até valores de pH de 5,0, 4,3 e 4,0 e cálculo em fórmula de alcalinidade e AGVs (CAVALCANTI; VAN HAANDEL, 2001; NUNES et al., 2015).

Muhammad; Chirag; Damien (2017) trabalharam com reatores de lodo de esgoto em diferentes faixas de pH (5.0, 5.5, 6.0, 6.5 e 7.0) e foi verificado que quanto menor o pH, menor a produção de metano, chegando a inibição de mais de 50% abaixo de 5,5 devido ao acúmulo de AGVs. Foi detectada a diminuição significativa na fauna metanogênica nos reatores com pH 5,5 e 5,0. Também foi detectado que quanto menor o pH, menor era a porcentagem de metano na amostra de gás: 41, 47, 51, 57 e 65% respectivamente aos valores de pH de 5,0, 5,5, 6,0, 6,5 e 7,0.

Segundo o trabalho realizado por Reis (2012), após o ajuste de pH com bicarbonato de sódio houve um decréscimo de AGV, equilibrando o sistema e a produção desses ácidos.

2.4.2 Agitação

A agitação em reatores anaeróbios é importante para que haja a maior interação entre o substrato, o inóculo e nutrientes. A mistura faz com que haja uma uniformidade nos materiais inoculados e proporciona um íntimo contato entre microrganismos e substrato para melhorar o processo biodegradação (ANGELIDAKI et al., 2009; AQUINO et al, 2007; SILVA, 2012; KRISHANIA, 2012; STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014, BRASIL, 2015). A agitação também facilita na prevenção do acúmulo de substratos e produtos intermediários, como os ácidos graxos (ANGELIDAKI et al., 2009). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) recomendam que os reatores de digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos possuam agitação para que não sejam formadas crostas.

Porém, cada autor utiliza uma metodologia que deve ser avaliada correspondendo com os resultados obtidos, já que não há uma conclusão definitiva sobre o tipo de agitação mais efetiva (ANGELIDAKI et al., 2009; AQUINO et al., 2007).

Um estudo realizado pela Universidade de Recursos Naturais e Biológicas Aplicadas Ciências de Viena identificou que agitação média de 3-4 h por dia a 10-20 rpm é ideal para que não haja perturbação da biomassa bacteriana devido aos choques mecânicos (KRISHANIA, 2012). Porém, outros autores já realizaram testes com diferentes cenários.

De Oliveira (2016) testou a biodegradação anaeróbia em reatores com rotações de 60, 90 e 120 rpm, constante, e verificou que quanto maior foi a agitação, menor foi a redução de

DQO no teste. O melhor resultado obtido foi no ensaio com 60rpm, com redução de 66,4% da DQO inicial.

Lindmark; Eriksson; Thorin (2014) estudaram a diferença da geração de biogás proveniente da degradação de resíduos orgânicos em diferentes cenários de agitação: de forma contínua a 25 rpm e 150 rpm; ou intermitente manualmente em reatores de um litro. O melhor resultado em geração de biogás foi na rotação contínua de 25 rpm.

Silva (2014) utilizou agitação orbital e contínua a 100 rpm nos frascos de BMP na incubadora shaker. Ele avaliou BMPs com agitação mecânica constante e com agitação manual intermitente. Observou que os teores de metano no teste com agitação mecânica foram mais elevados e com menor variação entre os valores mínimo e máximo de geração. O teste com agitação mecânica resultou em maiores produções volumétricas de metano e taxas máximas de produção de metano que os testes sem agitação, fato este que pode estar relacionado à própria agitação, que promove desprendimento dos gases da massa líquida, mas também às características do resíduo e do inóculo.

Gómez et al. (2006) fez ensaios com digestores de pequena escala com diferentes cenários de agitação: agitação alta (constante a 200 rpm), baixa agitação (constante a 80 rpm) e nenhuma agitação. No entanto, todos os reatores foram agitados a 200 rpm antes de começar o teste, para que houvesse boa homogeneização do substrato e inóculos. Verificou que a digestão anaeróbia foi mais eficiente na baixa agitação, a 80 rpm.

É importante que a agitação seja lenta para que não haja perturbação das comunidades bacterianas, inclusive a quebra da parede das células desses organismos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FNR, 2010; LINDMARK; ERIKSSON; THORIN, 2014). Misturas rápidas podem causar inibição da produção de metano (STROOT et al., 2001; GÓMEZ et al., 2006; FNR, 2010; LINDMARK; ERIKSSON; THORIN, 2014; DE OLIVEIRA, 2016).

2.4.3 Temperatura

A temperatura ideal para formação de metano e mais utilizada em reatores anaeróbios é entre 32°C a 42°C (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Já Chernicharo (1997) determina como ideal uma faixa mais restrita, de 30 a 35°C. Para as archeas mesofílicas, Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) e McCarty (1964b) afirmam que a temperatura ótima seja de 30 a 38°C. Há metanogênicas termófilas, tendo sua temperatura ideal variando de 48°C a 57°C (MCCARTY, 1964b; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Para Bidone; Povinelli (1999), a

temperatura ideal pode ser de 20°C a 40°C para as mesofílicas ou de 45 a 65°C para as termofílicas.

A faixa bastante ampla é explicada pela variedade de espécies que atuam na geração de metano durante a biodegradação (FORESTI, 1994). As metanogênicas são consideradas sensíveis a variações de temperatura, mas Chae et al. (2008) verificou que as mesmas conseguiram recuperar sua atividade após o ajuste de uma queda de 35°C para 25°C.

De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), abaixo de 30°C, cada grau a menos significa 11% de prejuízo à máxima geração de metano na digestão. Chae et al. (2008) verificaram que dentro da faixa mesofílica, a geração de metano acima de 30°C foi bastante semelhante, mas a 25°C houve uma queda de até 17% na produção. À temperatura ambiente tropical (16.8°C a 29.5°C), não somente ocorre a diminuição da produção de metano, mas também uma maior instabilidade no sistema, provocando incertezas sobre a quantidade de gás para o aproveitamento energético (SÁNCHEZ et al., 2001). Sánchez et al. (2001) verificaram um aumento de 25% na produção de gás e 45% na produção de metano quando controlada a temperatura mesofílica.

Os reatores anaeróbios atuam geralmente em temperaturas mesofílicas já que há menor necessidade de gasto de energia com aquecimento e por ser considerado um processo mais estável que o termofílico (DE BAERE; MATTHEEUWS, 2012).

É essencial que haja um controle de temperatura nos reatores para não haver variações superiores a 2°C, visto que mudanças bruscas podem afetar os microrganismos (CHERNICHARO, 1997). A variação brusca de temperatura é mais prejudicial à digestão anaeróbia do que o valor em si (FNR, 2010). Como a faixa de temperatura ideal das hidrolíticas e acidogênicas é mais ampla que a das archeas metanogênicas, quando ocorre queda de temperatura, há uma tendência de acúmulo de ácidos (FNR, 2010). A diminuição da temperatura pode ocasionar na relação de consumo e produção de AGVs, diminuição da hidrólise e até no quantitativo de bactérias e archeas (FORESTI, 1994).

Zamanzadeh et al. (2016) trabalharam com resíduos alimentares em reatores anaeróbios e verificaram que a digestão em temperaturas mesofílicas foi mais eficiente em termos de produção de metano do que a temperaturas termofílicas.

2.4.4 Cenário de anaerobiose

É essencial haver a remoção do oxigênio do meio para que não haja diminuição/inibição da ação das bactérias metanogênicas, anaeróbias estritas, e a perda de

potencial de geração de metano (MCCARTY, 1964b; KOCH; FERNÁNDEZ; DREWES, 2005; FNR, 2010). Em reatores anaeróbios, quando não é possível garantir a retirada do oxigênio, pode não haver toxicidade devido ao consumo desse gás pelas bactérias aeróbias ou anaeróbias facultativas que coexistem com as archeas metanogênicas (FNR, 2010).

2.4.5 Umidade e sólidos totais

O teor de umidade é definido como a porcentagem de peso de massa perdida após sua secagem até peso constante (WHO, 1978). É um parâmetro importante para a manutenção da atividade microbiana e para estimativas de geração de lixiviado em aterros sanitários (LANGE et al., 2002). A análise é realizada, para resíduos sólidos, através da equação de determinação em base úmida, considerando a parte que evapora após a secagem (DE LIMA et al., 2002). Já a parte remanescente, que fica na cápsula após a secagem, é considerado o valor de sólidos totais (WHO, 1978).

Para realização da análise, uma amostra úmida triturada, com pequena granulometria ou líquida é mantida em estufa até seu peso estiver constante, demonstrando estabilização (DE LIMA et al., 2002; LANGE et al., 2002). À temperatura a 105°C atinge a constância dos valores a partir do segundo dia mais rapidamente que o da temperatura a 65°C, que pode demorar mais de quatro dias (De LIMA et al., 2002; LANGE et al., 2002). Essa variação também não altera a carga orgânica presente na amostra, demonstrando maior eficiência a 105°C caso se deseje resultados mais rápidos (DE LIMA et al., 2002; EPA, 2001). Em outro estudo, amostras secas a 65°C foram consideradas ainda úmidas e a 150°C possuíram perda de carga orgânica (LANGE et al., 2002). Por esses motivos, a temperatura de 105°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) é a mais indicada para a verificação do teor de umidade de resíduos orgânicos. A exceção ocorre para caso seja desejada uma análise microbiológica, sendo recomendada a manutenção de 40 a 50°C (WHO, 1978).

A umidade é essencial na biodegradação para que haja uma distribuição uniforme entre os nutrientes, os resíduos que serão degradados e a fauna bacteriana (BIDONE; POVINELLI, 1999; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Firmo (2013) detectou que os resíduos que possuíam maior teor de umidade foram aqueles considerados como rapidamente degradáveis, os resíduos alimentares.

Em nível nacional, os resíduos orgânicos putrescíveis *in natura* possuem umidade superior a 50% (PROSAB, 2003).

Maciel (2009) verificou, em reatores de bancada, que o potencial de geração de biogás foi reduzido em 18 vezes quando a umidade dos reatores passou de 65,8% para 28,1%. Alves (2008) detectou que um meio que possui 80% de umidade obteve uma geração de biogás mais de 15 vezes superior a um meio com 20% de umidade. Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) trabalharam com resíduos advindos de restaurante e detectaram que quanto menor for o teor de sólidos totais no reator, maiores percentuais de metano no volume total do biogás.

Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) analisaram digestores de 1,1L com resíduos advindos de restaurante em diferentes proporções de sólidos totais (20%, 25% e 30%). Também testou duas proporções de lodos (20% e 30%). A melhor eficiência foi no reator que possuía 20% de sólidos totais e 30% de inóculo, produzindo 0,49LCH₄ /gSV e porcentagem de 52% de metano.

Em digestores anaeróbios não é recomendado que haja uma concentração de sólidos totais superior a 12% (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) recomendam valor de umidade entre 90 e 92%.

Entre autores que trabalharam com resíduos orgânicos, é comum verificar resíduos alimentares *in natura* com umidade superior a 70% e sólidos totais abaixo de 30% (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; ZAMANZADEH et al., 2016; SILVEIRA, 2016).

Para lodo anaeróbio, o teor de umidade comum encontrado na literatura é acima de 80%, com sólidos totais de, no máximo, 20% (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; SILVEIRA, 2016).

2.4.6 Sólidos Voláteis

Os sólidos voláteis são aqueles materiais não presentes na amostra após secagem a 550°C em mufla (EPA, 2001; WHO, 1978). Já os sólidos fixos são aqueles que ainda se mantêm após essa queima (EPA, 2001; WHO, 1978). Esses parâmetros podem ser relacionados à quantidade de matéria orgânica presente na amostra, já que a oxidação (através da queima) de substâncias não orgânicas resulta, geralmente, em sólidos (WHO, 1978). Desse modo, quando há uma grande porcentagem de sólidos voláteis, se deduz que a amostra possui bastante matéria biodegradável (LANGE et al, 2002; WHO, 1978). Resíduos novos tendem a possuir altos valores de sólidos voláteis (DE LIMA et al, 2002).

Os artigos determinam diferentes temperaturas e tempos de permanência na mufla para calcinação (LANGE et al, 2002). Porém, a amostra deve ser calcinada até a constância

do peso, mesmo que seja preciso retorno à mufla para queima até o processo estar completo (LANGE et al, 2002).

De acordo com Kelly (2002), no processo de biodegradação, quando há menos que 10% de sólidos voláteis, pode ser considerada a estabilização do processo, quando não ocorrerá mais a formação de biogás. Quando há plásticos na amostra, essa porcentagem, em massa, limite de estabilização pode ser maior, chegando a 20%. A mesma autora considera esse parâmetro como um dos marcadores de estabilização da biodegradação de resíduos.

Labatut; Angenent; Scott (2011) trabalharam com resíduos orgânicos e detectaram diferentes valores de sólidos voláteis para cada tipo de resíduo: macarrão, 407,7 g/kg; batatas, 163,5 g/kg; massa de carne, 340,6 g/kg.

Entre autores que trabalharam com resíduos orgânicos, é possível verificar resíduos alimentares com sólidos voláteis superiores a 75% em massa, com valores, em alguns casos, próximas a 90% (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; PROSAB, 2003; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; LUCENA, 2016; SILVEIRA, 2016).

Para lodo anaeróbio, o teor de sólidos voláteis encontrado na literatura é próximo a 45% (PROSAB, 2003; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013). Lucena (2016) encontrou valores superiores, 53,95% para o lodo de esgoto e 54,73% para o lodo industrial.

2.4.7 Demanda química de oxigênio (DQO)

De acordo com a NTS 004 da SABESP (1997), a realização do teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) tem a finalidade de medir o oxigênio, equivalente ao conteúdo de matéria orgânica de uma amostra líquida, que é susceptível à oxidação por um agente oxidante forte. É um parâmetro possível de ser correlacionado com remoção de matéria orgânica da amostra, nesse caso, após a biodegradação (SGORLON et al, 2011).

Reis (2012) constatou que a geração de gás é diretamente proporcional à remoção de DQO. Desse modo, se tornando importante a aferição de DQO inicial e final para correlação com geração de metano.

O valor da relação DBO_5/DQO pode ser interpretado como um indicativo do grau de bioestabilização ou não de determinado tipo de resíduo (METCALF; EDDY, 2003).

Lauffer et al. (1999) compararam os métodos titulométrico e colorimétrico para determinação de DQO. Este detectou que apesar de possuir boa correlação entre as metodologias, não é indicado compará-las em amplas faixas de medição.

Essa análise pode ser realizada através dos métodos titulométrico e colorimétrico sem diferenças significativas nos resultados. Porém, o titulométrico permite a realização do teste em amostras de elevada turbidez e cor (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

A análise de DQO evidencia o teor de materiais orgânicos e inorgânicos que podem ser oxidados pelo dicromato de potássio. Como em esgotos, geralmente, a matéria orgânica oxidada é bastante superior à inorgânica, essa análise é utilizada para detecção de matéria orgânica na amostra. Porém, para maior fidedignidade das análises, é recomendada a realização de outros parâmetros da amostra para determinação mais exata da fração orgânica, já que alguns compostos podem não ser oxidados completamente e ocasionar interpretações falhas (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

2.4.8 Composição elementar e relação Carbono Nitrogênio

A relação ideal entre carbono e nitrogênio dentro de um biodigestor anaeróbio é de 20 a 30 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Kondusamy; Kalamdhad (2014) recomendam uma concentração de 25-30 para melhores resultados na digestão anaeróbia. Bidone; Povinelli (1999) recomendam a relação ideal de 30.

Já a relação ideal entre carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre dentro de um biodigestor anaeróbio é, respectivamente, de 600:15:5:3 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Para esses autores, a relação de carbono e nitrogênio é de 40.

Em nível nacional, os resíduos orgânicos putrescíveis possuem relação C/N variando de 20 a 30 (PROSAB, 2003). Os resíduos orgânicos de origem domiciliar possuem relação C/N de 18, enquanto o lodo de esgoto tende a ter essa relação mais baixa, de seis (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Em esgotos domésticos que possuem baixo coeficiente de produção celular (0,05gSSV/gDQO), a relação C/N ideal é de 66:1. Já em esgotos de alta produção celular (0,15gSSV/gDQO), essa relação é 26:1 (CHERNICHARO, 1997).

Caso a relação C/N seja muito alta, há uma pequena quantidade de nitrogênio no meio, nutriente essencial para o desenvolvimento e crescimento das bactérias (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Já quando essa relação é baixa, há uma tendência para produção de amônia, inibidora da metanogênese quando em excesso (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Essa amônia funciona como auxiliar no tamponamento do sistema (CHERNICHARO, 1997).

Quando o pH está abaixo de 7,2, há uma tendência de formação do íon amônia (NH_4^+). Acima desse valor, a tendência é a formação de amônia livre (NH_3) gasosa (MCCARTY, 1964c; CHERNICHARO, 1997). Essa forma gasosa da amônia é mais tóxica, tendo um limite benéfico somente até 150 mg/L. A toxicidade da amônia em altas concentrações é relatada por diversos autores e relatada como um obstáculo para produção de metano através da digestão anaeróbia (ANGELIDAKI; AHRING, 1993; HANSEN; ANGELIDAKI; AHRING, 1997; LAY; LI; NOIKE, 1998; SAWAYAMA et al., 2004).

Sawayama et al. (2004) verificaram que em concentrações superiores a 6000 mgN/L de amônia, a produção de metano teve uma diminuição significativa. Isso ocorreu, de acordo com os Autores, devido à diminuição da densidade de archeas metanogênicas em concentrações acima de 3000 mgN/L.

Angelidaki; Ahring (1993) recomendam digestores com uma concentração máxima de amônia de 4000 mg/L.

Lay; Li; Noike (1998) detectaram que a geração de metano na digestão anaeróbia era prejudicada em 10% quando a concentração de amônia no meio estava entre 1670 a 3710 mg/L. De acordo com os autores, essa inibição aumenta de acordo com o aumento da concentração da amônia, chegando a ser totalmente inibitória a partir de 5880 mg/L.

2.4.9 Superfície de contato do substrato

Quanto maior a superfície de contato da matéria a ser biodegradada, mais facilmente será degradada pelas bactérias, agilizando o processo. Desse modo, é recomendada a trituração do material (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; ELK, 2007; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Principalmente quando o substrato possui matéria biodegradável abaixo de 50%, é uma atividade essencial para otimizar a biodegradação (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Inclusive, a diminuição do tamanho das partículas é utilizada como um pré-tratamento para resíduos dificilmente degradáveis, com estudos em fibras de sisal demonstrando aumento de 23% no rendimento de metano quando utilizadas partículas com diâmetros reduzidos (MSHANDETE et al., 2006).

Hills; Nakano (1984) trabalharam com resíduos orgânicos de tomate com diâmetros de 1,3, 2,4, 3,2, 12,7 e 20 milímetros e verificaram que o tamanho das partículas e a geração de metano são inversamente proporcionais. Mshandete et al. (2006) também trabalharam com diferentes tamanhos de partículas, mas com fibras de sisal, e verificaram essa relação

inversamente proporcional com a rendimento de metano. Desse modo, quanto maior o tamanho da partícula, menor a geração de metano.

2.4.10 Qualidade do inóculo

Há uma maior eficiência na utilização de inóculos que possuam biomassa de alta taxa de crescimento, visto que essa pode ocasionar alta atividade do reator (CHERNICHARO, 1997).

Os lodos podem estar com sua matéria orgânica agregada em flocos (lodo floculento) ou em grânulos (lodo granular). No lodo granular, os microrganismos se apresentam altamente agrupados (CHERNICHARO, 1997). Os lodos granulares geralmente são necessários em menor volume que os lodos floculentos para obter bons resultados na biodegradação. O ideal é que o inóculo utilizado possua o menor número de materiais grandes particulados, que podem ser filtrados antes de sua utilização (ANGELIDAKI et al., 2009). Também podem ser realizados procedimentos de aclimatação ou o enriquecimento para melhores resultados de potencial de geração de biogás (ANGELIDAKI et al., 2009; STEINMETZ et al., 2016).

A avaliação da qualidade microbiana do inóculo utilizado para biodegradação é essencial para projetar o reator e, inclusive, para estimação da geração de metano (CHERNICHARO, 1997; POETSCH; KOETZ, 1998). O teste que oferece esse parâmetro de qualidade é conhecido como AME (atividade metanogênica específica) e avalia a capacidade máxima de produção de metano através da digestão anaeróbia de um inóculo com substratos orgânicos (CHERNICHARO, 1997; AQUINO et al., 2007; ANGELIDAKI et al., 2009). Desse modo, é possível determinar quais inóculos são mais eficientes e viáveis para utilização em reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 1997).

Não existe uma padronização para realização dos testes de AME, ocasionando diferentes metodologias para sua aplicação e difícil comparação entre resultados (CHERNICHARO, 1997; AQUINO et al., 2007).

É possível fazer a quantificação de metano produzido pela biodegradação através de diferentes metodologias: determinação manométrica ou determinação volumétrica. É necessária uma purificação do gás antes da leitura de produção de metano, normalmente filtrando-o em solução de hidróxido de sódio para que a mesma reaja com o CO₂ e outros ácidos presentes na amostra (AQUINO et al., 2007). Se essa purificação não for realizada,

deve ser realizada cromatografia para detecção da porcentagem de gases produzidos (AQUINO et al., 2007).

Geralmente o valor final do teste de AME é expresso como a razão entre vazão de metano e massa de sólidos suspensos voláteis do inóculo em um determinado período de tempo. Pode ser expressa em velocidade máxima de produção de metano, em $\text{gDQOCH}_4/\text{gSSV.d}$, onde 394 mL de metano produzido equivalem a 1 g de DQO destruída (AQUINO et al., 2007).

A quantidade de biomassa que deve ser adicionada aos reatores não pode ser excessiva a ponto de as bactérias não conseguirem metabolizar completamente o substrato, como também não pode ser escassa a ponto de afetar as necessidades vitais da fauna bacteriana (AQUINO et al., 2007). O acetato é o principal substrato necessário para produção de metano, com participação de 70% (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Desse modo, o acetato de sódio ou ácido acético são bastante utilizados no teste de AME como substratos (AQUINO et al., 2007).

No entanto, também pode ser utilizada como substrato uma mistura de ácido acético, propiônico e butírico (100:100:100 g/L) a fim de também avaliar atividade dos microrganismos que convertem propionato e butirato em acetato (AQUINO et al., 2007). Aquino et al. (2007) afirma que o uso somente do acetato como substrato, pode originar dados subestimados em até 30%. Porém, Monteggia (1997) recomenda o uso somente do acetato, já que o ácido acético é o principal precursor do gás metano e a mistura de ácidos pode estar em concentrações tóxicas a algumas espécies de bactérias.

Poetsch; Koetz (1998) estudaram a atividade metanogênica de lodo de reator UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*) de indústria de conservas vegetais da região de Pelotas, RS. Testou diferentes concentrações de biomassa no reator (1,97 g, 4,29 g e 5,13 g SSV/L). O melhor resultado para concentração de biomassa foi o de 1,97 gSSV/L. O lodo analisado obteve atividade metanogênica específica (AME) de 10,29 à 24,23 $\text{mLCH}_4/\text{gSSV.h}$, sendo o maior valor referente a concentração considerada ideal (1,97 gSSV/L).

Monteggia (1997) realizou o teste de AME com lodo de alta atividade, cultivado em efluente a base de cerveja acidificada e lodo de baixa atividade, cultivado em efluente a base de soro de leite. Detectou que a faixa ótima de alimentação do reator foi com a concentração de substrato de 2 gSSV/L a 5 gSSV/L, recomendando a utilização do valor de 2 gSSV/L para não prolongar o tempo do teste.

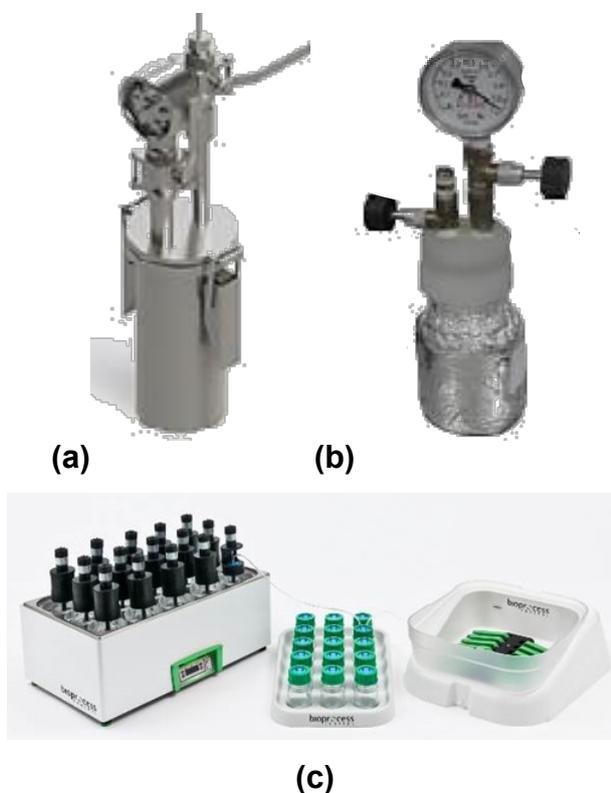
Na montagem do teste, devem ser realizados os ensaios em triplicata, no mínimo, com respectivos reatores controle, contendo somente o inóculo, nutrientes (se houver) e água

destilada (AQUINO et al., 2007). Esse controle é necessário para desconto de produção de metano pela atividade endógena (AQUINO et al., 2007).

2.5 DIGESTORES ANAERÓBIOS

Para determinação do potencial energético dos resíduos, é recomendado o ensaio com reatores em pequena escala, estilo BMP (Biochemical Potential of Methane), o qual é uma ferramenta bastante utilizada para a determinação, em pequena escala, de diferentes cenários com resíduos sólidos (ALVES, 2008). Os reatores podem ser de diferentes materiais, automatizados ou manuais (Figura 8). Diversos autores utilizam esse método para identificar os melhores cenários entre resíduos e inóculos, com diferentes proporções, condições de temperatura, adição de nutrientes, adição de reagentes químicos, entre outros (ALVES, 2008; FIRMO, 2013; CROVADOR, 2014; SCHIRMER et al., 2014; DE ANDRADE et al., 2015; LUCENA, 2016; SILVA; MORAES JR; ROCHA, 2016).

Figura 8. Instrumentos para ensaios de avaliação do potencial de geração de metano dos resíduos. (a) reator BPM inox, (b) reator BMP borossilicato, (c) AMPTS II.



Fonte: (a) Holanda (2016); (b) Firmo (2013); (c) Bioprocess Control (2014).

Ainda não há uma padronização do ensaio de potencial bioquímico de metano, por isso, a apresentação dos resultados não é uniforme, dificultando, em alguns casos, a comparação entre autores (FIRMO, 2013). Alguns autores como Silva; Moraes Jr; Rocha (2016) sugerem uma padronização na realização do ensaio para facilitar comparações entre resultados.

Reatores em batelada, são fáceis de operar e possuem baixo custo de operação (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; SILVA; MORAES JR; ROCHA, 2016). Porém, os reatores contínuos conseguem processar mais resíduos, produzem maior quantidade de biogás e maior decomposição do resíduo (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

O experimento com reatores de maior escala permite avaliar o processo de geração de biogás e metano em resíduos de maior granulometria e com formação de lixiviado e variação de *headspace* (FIRMO, 2013). Desse modo, há maior representatividade para extrapolação do experimento para escalas reais (FIRMO, 2013). Estudos em reatores piloto são recomendados por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) principalmente quando são estudados os resíduos sólidos, já que há uma grande heterogeneidade de substratos e diferentes resultados encontrados na literatura.

Uma quantidade maior de resíduo confere ao meio um ambiente de maior complexidade para a biodegradação, resultando em um período de tempo maior para geração de biogás (ALVES, 2008). O aumento da carga orgânica no sistema diminui a remoção de DQO e prejudica a eficiência da digestão anaeróbia (SÁNCHEZ et al., 2001). Stroot et al. (2001) verificou que o aumento da carga orgânica no sistema diminuiu a produção de metano.

A alimentação dos reatores pode ser de forma contínua, semicontínua ou em batelada (FNR, 2010). A alimentação contínua consiste em aporte de substrato ao reator mais de uma vez ao dia, com o volume de entrada sendo igual ao de saída (FNR, 2010). Já na alimentação em batelada há o preenchimento completo de uma vez e a retirada de todo o material do reator ao fim do processo (FNR, 2010). A semicontínua consiste de alimentação ao menos uma vez por dia, considerada uma vantajosa técnica para não haver sobrecarga orgânica (FNR, 2010).

Para digestão anaeróbia, são conhecidos principalmente dois tipos de digestores para tratamento de dejetos: o modelo chinês e o modelo indiano (DEGANUTTI et al., 2002).

O modelo chinês é constituído de uma câmara única para digestão, com movimento de efluentes para a saída de acordo com o aumento da pressão interna (DEGANUTTI et al., 2002).

O modelo indiano é caracterizado por possuir biodigestor dividido em duas câmaras, com um gasômetro tipo campânula (DEGANUTTI et al., 2002). Esse gasômetro é móvel à

medida que há geração de gás e aumento de pressão (DEGANUTTI et al., 2002). Esse modelo é considerado bastante similar ao chinês em relação à eficiência na digestão anaeróbia (DEGANUTTI et al., 2002).

O tipo de tratamento em batelada é considerado mais simples de operação (DEGANUTTI et al., 2002). Diferente dos tipos de reatores tratados anteriormente, este tipo de tratamento funciona com carga única, onde o material é digerido por determinado período e depois retirado completamente (DEGANUTTI et al., 2002; PROSAB, 2003). Normalmente é utilizado para aporte de material não constante, que ocorre de modo sazonal (DEGANUTTI et al., 2002).

Também há o modelo CSTR (*Continuously Stirrer Tank Reactor*), de mistura completa, que é bastante utilizado para empreendimentos de grande escala devido a sua estabilidade e eficiência (BRASIL, 2015). Geralmente são cilíndricos e utilizados para tratamento de meios densos e de elevada carga orgânica (BELO HORIZONTE, 2015). É uma das tecnologias de tratamento mais difundidas pelo mundo, apesar de possuir ainda custo mais elevado que as demais (BELO HORIZONTE, 2015). Pode ser aplicado para uma grande variedade de substratos, podendo operar com os diferentes tipos de alimentação (FNR, 2010).

Devido às diferentes condições de parâmetros ideais para os diferentes grupos de microrganismos que atuam na digestão anaeróbia, há a preferência para digestores com duas câmaras, as quais funcionem em diferentes condições. Porém, quando não há condições financeiras, a construção de um reator com características ideais para as archeas metanogênicas deve ser prioridade (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

No preenchimento e partida de um reator é recomendado que seja colocado de inóculo, 30% de volume útil do reator (DE AMORIM, 2012; FORSTER-CARNEIRO; PÉREZ; ROMERO, 2008). De Amorim (2012) testou reatores de um litro com diferentes composições de lodo e resíduo. Testou concentrações de lodo de esgoto a 40, 30 e 20%, com 40% de água destilada e o restante de alimentos advindos de um restaurante. O melhor resultado, que gerou aproximadamente 1,5 L de biogás em quatro dias, foi 30% de alimento e 30% de lodo.

Para a partida de um biodigestor, é recomendado que ocorra em um ritmo lento de alimentações, sem altas cargas orgânicas inseridas ao sistema, durando aproximadamente três meses, para que não haja impedimento do crescimento da fauna metanogênica nem sobrecarga orgânica (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Caso haja um aporte orgânico acelerado, pode haver a acidificação do reator (FNR, 2010).

Malinowsky (2016) utilizou biodigestor de alimentação semi-contínua, preenchido com resíduos orgânicos do restaurante universitário codigerido com resíduos de jardinagem. Submeteu o reator a diferentes cargas orgânicas (1, 2 e 4 kgSV/m³/dia) e verificou que houve acidificação quando a carga foi máxima, necessitando de pausa no preenchimento, adição de bicarbonato de sódio e lento retorno ao preenchimento. O melhor cenário de eficiência de geração de biogás (9,8 L/dia) e maior remoção de sólidos, foi com carga orgânica de 2 kgSV/m³/dia.

É recomendado que seja realizada uma aclimação dos microrganismos nos reatores anaeróbios. Essa aclimação é recomendada de 2 a 5 dias sem adição de substrato para esgotar a carga orgânica presente no inóculo (ANGELIDAKI et al., 2009).

Brasil (2015) trabalhou com dejetos de suínos em reator CSTR e determinou que a carga orgânica deve ser menor que 3 kg/m³ por dia;; a alimentação semicontínua; a temperatura mesofílica; e pH entre 6,8 e 8,0.

Ferreira (2015) recomenda que a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada seja de 1 kgSV/.m³.d no início da operação do reator anaeróbio com o objetivo da aclimação das bactérias com o substrato.

Quando ocorre o aumento de ácidos graxos no reator, há a diminuição do teor de metano, queda na produção de gás ou queda no pH são sinais de que a digestão anaeróbia não está ocorrendo com eficiência, que algo que está provocando distúrbio no reator (FNR, 2010). Para recuperação do sistema, deve ser avaliado o motivo do distúrbio para controle mais imediato possível (FNR, 2010).

Durante o período de instabilidade, é recomendado que haja redução na quantidade de alimentação do reator para que haja o consumo dos ácidos já presentes em excesso no meio (FNR, 2010). A alimentação deve retornar ao normal somente quando não houver mais geração de gás, alertando que as bactérias necessitam de substrato para degradar e produzir gás (FNR, 2010).

3 METODOLOGIA

A metodologia dessa pesquisa é composta pelos grandes grupos: Coleta e armazenamento; Caracterização do resíduo e lodos anaeróbios; Ensaio de avaliação do potencial de geração de biogás e metano em reatores de pequena escala; e Ensaio em reatores piloto de escala intermediária. O plano experimental incluiu mais de 200 análises quantificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Plano experimental.

Ensaio	Quantidade (com triplicatas)
pH	90
Alcalinidade	9
AGVs	9
Umidade	12
Série de sólidos	12
DQO	3
Análise elementar	4
Teste AME	12
Ensaio em reatores de pequena escala	78
Ensaio em reatores piloto de escala intermediária	2

3.1. COLETA E ARMAZENAMENTO

3.1.1 Resíduo alimentar

O Restaurante Universitário da UFPE está localizado na Universidade Federal de Pernambuco, na cidade de Recife, Pernambuco. O prédio fica na Avenida dos Reitores e tem capacidade limite de 550 pessoas sentadas.

O Restaurante serve em média 300 desjejuns, 3200 almoços e 1600 jantares (dados de março de 2017). Através de dados de março, agosto e novembro de 2016, verifica-se que houve uma média de 148 kg de resíduo alimentar orgânico no refeitório por dia, representando aproximadamente 6,5% da quantidade de alimentos produzida. Essa

porcentagem de rejeito se mantém aproximadamente a mesma desde o ano de 2011, período inicial de levantamento de dados, variando de 3,7% a 12,3% (Contato via email, 2017).

Foram realizadas duas coletas de resíduo alimentar no refeitório do Restaurante Universitário da UFPE. A primeira ocorreu dia 17 de junho de 2016 com o intuito da realização dos ensaios em BMP. Foram coletados 10 kg de resíduos provenientes do refeitório, contendo predominantemente feijão preto, arroz, linguiça, cascas de laranja. A segunda coleta ocorreu no dia 19 de janeiro de 2017, para a alimentação dos reatores piloto. Foram coletados 55 kg de resíduos provenientes do refeitório, contendo predominantemente feijão, arroz, linguiça e cascas de melancia.

Os resíduos foram levados para o Laboratório de Geotecnia Ambiental do Grupo de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Civil da UFPE (GRS), em seguida misturados e quarteados para a obtenção de amostras significativas conforme metodologia sugerida pela norma NBR 10.007 (ABNT, 2004) (Figuras 9 e 10).

Figura 9. Quarteamento dos resíduos orgânicos coletados na primeira coleta.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 10. Quarteamento dos resíduos orgânicos coletados na segunda coleta.



Fonte: A autora, 2017.

No restaurante, no ato de devolução das bandejas pelos usuários, há o direcionamento para a separação de talheres, copos, guardanapos e resíduos orgânicos. Porém, na coleta dos resíduos orgânicos para a pesquisa, ainda foram verificados materiais não orgânicos. Desse modo, foi necessária uma triagem manual do resíduo coletado (Figura 11). Essa preparação do resíduo foi realizada seguindo a norma NBR 10.007 (ABNT, 2004) e as metodologias de Silva; Moraes Jr; Rocha (2016) e de Angelidaki et al. (2009).

Figura 11. Triagem da amostra conforme metodologia sugerida pela NBR 10.007 (2004).



Fonte: A autora, 2017.

Uma amostra de 100 g foi separada do montante para análises de umidade, pH, ST, SV, alcalinidade e AGVs.

Para o armazenamento do resíduo para o ensaio BMP, a amostra resultante do quarteamento foi colocada em bandejas de inox em estufa a 105°C para secagem do material, até obtenção de massa constante (Figura 12). O material seco foi triturado em moinho de facas do tipo Willye, marca SPLabor, para obtenção de menor granulometria (<1,18mm) a fim de facilitar digestão devido ao aumento área de contato entre os microrganismos e o resíduo disponível. O material seco e triturado foi acondicionado em sacos plásticos vedados seguindo estudos realizados por Alves (2008).

Figura 12. Secagem do resíduo orgânico coletado.



Fonte: A autora, 2017.

Para o armazenamento do resíduo para o ensaio em reatores piloto, a amostra de resíduo coletada foi submetida a um liquidificador para que houvesse diminuição do tamanho das partículas e uma otimização do processo de digestão anaeróbia.

Para que o processo de alimentação fosse facilitado operacionalmente, o resíduo já triturado foi separado em sacos plásticos vedados, cada um contendo no total 620 g de resíduo úmido, quantidade exata para alimentação dos reatores (Figura 13). Esses sacos foram armazenados seguindo a norma NBR 10.007 (ABNT, 2004) para preservação e armazenamento de amostras sólidas contendo compostos orgânicos biodegradáveis.

Figura 13. Resíduos triturados e armazenados para recarga em digestores piloto.



Fonte: A autora, 2017.

3.1.2 Lodos anaeróbios

O lodo anaeróbio industrial (LI) utilizado na pesquisa foi coletado em junho de 2016 de um reator UASB (1000 m³), que trata efluente subproduto da produção de álcool, vinhaça, instalado na unidade de Bioenergia da Cetrel Bioenergia Ltda., localizado em Vitória de Santo Antão, Estado de Pernambuco (Figuras 14 e 15). O lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto (LE) floculento foi obtido em 21 de outubro de 2016 de reator UASB da Estação de Tratamento Dancing Days, Imbiribeira, Pernambuco. As coletas foram realizadas seguindo os parâmetros recomendados pela NBR 10.007:2004 (ABNT, 2004).

Figura 14. Reator UASB de lodo anaeróbico da empresa Bioenergia Cetrel (LI).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 15. Coleta realizada em reator UASB da empresa Bioenergia Cetrel para realização de ensaios.



Fonte: A autora, 2017.

Os lodos foram mantidos em bombonas de polietileno vedadas de cinco litros a 4°C, segundo recomendação da NBR 10.007 (ABNT, 2004) para preservação e armazenamento de amostras sólidas contendo compostos orgânicos biodegradáveis. Essa temperatura baixa para os microrganismos pode influenciar na atividade dos mesmos na metanogênese, reduzindo sua atividade. Os inóculos utilizados foram os mesmos dos ensaios BMP (industrial- LI e esgoto- LE).

Foram retiradas amostras tanto do resíduo quanto dos lodos anaeróbios para testes de potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGVs), sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos totais, teor de umidade e análise elementar.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E LODOS ANAERÓBIOS

O processo de caracterização ocorreu nos resíduos em cada coleta realizada e nos lodos LI e LE. Para os ensaios em reatores de pequena escala, foi utilizado o resíduo da primeira coleta. A segunda coleta foi realizada para a alimentação dos reatores piloto.

As amostras de resíduo orgânico e lodos anaeróbios utilizados nos experimentos, foram caracterizadas através de análises de potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGVs), teor de umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, análise elementar. Foi realizada a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) apenas no resíduo orgânico. O teste de AME foi realizado para os inóculos (lodos anaeróbios). O resumo das metodologias utilizadas para a obtenção dos dados está descrita na tabela 2.

Tabela 2. Resumo das análises realizadas e as metodologias utilizadas.

Análises	Metodologias
pH	NBR 10006 (ABNT, 2004); O extrato solubilizado foi analisado pelo sensor de pH Digimed.
Alcalinidade e AGVs	NBR 10006 (ABNT, 2004); Método Kapp, recomendado por Nunes et al. (2015) e Cavalcanti & Van Haandel (2001).
Série de sólidos (SV, ST)	APHA; AWWA & WEF (1998), De Lima et al. (2002); EPA (2001); Lange et al. (2002); e WHO (1978).
Umidade	De Lima et al. (2002); EPA (2001); Lange et al. (2002); e WHO (1978).
DQO	NBR 10006 (ABNT, 2004); método titulométrico descrito por APHA; AWWA & WEF (1998), Lauffer et al. (1999) e Aquino; Silva; Chernicharo (2006).
Análise elementar	Equipamento CE INSTRUMENTS EA 1110.
Teste AME	Equipamento AMPTSII; Florencio (1994), Field; Sierra; Lettinga (1988) e Chernicharo (1997).

3.2.1 pH

As análises de pH dos lodos foram realizadas diretamente do recipiente coletado. Já o resíduo foi solubilizado de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004) com adaptações.

A norma foi adaptada quanto ao tempo de incubação da amostra e à filtração. O tempo de incubação da norma recomenda sete dias, mas houve formação de fungos a partir do terceiro dia. Desse modo, foi utilizada a amostra com incubação de dois dias.

Também não foi seguida a recomendação de filtração da amostra, mesmo que observada a dificuldade de solubilização da amostra na quantidade de água recomendada, para não haver perda de matéria orgânica agregada.

Os lodos e o extrato solubilizado foram submetidos ao teste de pH através do sensor de pH Digimed. O equipamento foi previamente calibrado com soluções em pH 4,0 e 7,0 e o sensor foi considerado apto para análises.

As análises foram realizadas em triplicata para resultados mais fidedignos em amostras heterogêneas.

3.2.2 Alcalinidade total e ácidos graxos voláteis (AGVs)

Para a realização da análise de alcalinidade foram utilizados os lodos anaeróbios coletados. Já o resíduo foi solubilizado de acordo com a NBR 10006 (2004) com adaptações.

A análise de alcalinidade foi baseada no método Kapp, recomendado por Nunes et al. (2015) e Cavalcanti; Van Haandel (2001), através da titulação da amostra com uma solução padronizada de H₂SO₄ 0,04N, até valores de pH determinados.

Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 50 mL de amostra e uma barra magnética. Um agitador magnético foi colocado para que mantivesse a agitação suave da amostra durante a análise. O pH inicial da amostra foi aferido para determinar o volume zero inicial das medições. Com o pH superior a 5,00, adicionou-se a solução padronizada de ácido sulfúrico até pH 5,00 e anotou-se o volume gasto de solução. Colocou-se mais solução até atingir pH de 4,3 e, posteriormente, pH 4,0. Por esse método, a alcalinidade de ácidos voláteis é considerada como 60% dos ácidos graxos voláteis.

Os cálculos realizados seguiram as equações 1, 2, 3 e 4.

$$AT \text{ (mg CaCO}_3\text{/L)} = V_{ac(4,3)} * N * 50000 / V_{am} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\text{AGV (mg CH}_3\text{COOH/L)} = (131340 \cdot \text{N} \cdot \text{V}_{\text{ac}(4,0-5,0)} / \text{V}_{\text{am}}) - 0,0616\text{AT} - 10,9 \quad (\text{Eq.2})$$

$$\text{AAV (mg CaCO}_3\text{/L)} = 0,6 \cdot \text{AGV} \cdot 50 / 60 = 0,5\text{AGV} \quad (\text{Eq.3})$$

$$\text{AB (mg CaCO}_3\text{/L)} = \text{AT} - \text{AAV} \quad (\text{Eq.4})$$

Para esses cálculos, foram consideradas as seguintes siglas:

AT: Alcalinidade total

$\text{V}_{\text{ac}(4,3)}$: volume gasto de solução padronizada de H_2SO_4 para titular a amostra para o pH de 4,3.

$\text{V}_{\text{ac}(4,0-5,0)}$: volume gasto de solução padronizada de H_2SO_4 para titular a amostra para entre os pH de 4,0 e 5,0.

N: normalidade do ácido em meq/L

V_{am} : volume da amostra utilizada, 50mL.

AGV: ácidos graxos voláteis

AB: alcalinidade de bicarbonato

AAV: alcalinidade de ácidos voláteis.

As análises foram realizadas em triplicata para resultados mais fidedignos em amostras heterogêneas.

Para o cálculo dos cenários utilizados nos ensaios de reatores de pequena escala (resíduo + lodos anaeróbios + bicarbonato adicionado), foi realizado o cálculo da alcalinidade teórica em cada cenário, considerando a alcalinidade obtida isoladamente de cada constituinte e a quantidade adicionada ao meio.

Como a alcalinidade é expressa em miligramas de CaCO_3 e foram adicionadas diferentes quantidades de NaHCO_3 , tomou-se por base que 50 gramas de CaCO_3 são similares ao equivalente grama de 84 gramas de NaHCO_3 . Desse modo, foi possível contabilizar a alcalinidade teórica de cada cenário testado.

3.2.3 Teor de umidade e sólidos totais

A metodologia para verificar o teor de umidade e os sólidos totais foi baseada nas discussões de De Lima et al. (2002); EPA (2001); Lange et al. (2002); e WHO (1978).

Uma amostra úmida foi triturada, com pequena granulometria e mantida em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ até atingir peso constante, demonstrando estabilização. A porcentagem de massa perdida após a secagem foi o valor do teor de umidade conforme equação 5.

$$\% \text{ de umidade} = (\text{massa úmida} - \text{massa seca}) * 100 / \text{massa úmida} \quad (\text{Eq.5})$$

Já a parte remanescente após a secagem foi considerada como sólidos totais.

As análises foram realizadas em triplicata para resultados mais fidedignos em amostras heterogêneas.

3.2.4 Sólidos voláteis e fixos

Os sólidos voláteis são aqueles materiais não presentes na amostra após calcinação a 550°C em mufla (EPA, 2001; WHO, 1978). Já os sólidos fixos são aqueles que ainda se mantêm após essa queima (EPA, 2001; WHO, 1978).

Essa análise foi realizada pelo método descrito por APHA; AWWA; WEF (1998), EPA (2001) e WHO (1978).

Para a análise nos lodos, foram colocadas três gramas lodo seco (vindo do teste de umidade) em cadinhos de porcelana previamente tarados e colocados para calcinação em forno mufla EDG 3000 a 550°C por um período de duas horas (EPA, 2001; WHO, 1978) (Figura 16). Já para o resíduo, foram colocadas quatro gramas do resíduo seco (EPA, 2001; WHO, 1978).

Após a retirada dos cadinhos do forno e seu resfriamento em dessecador, os mesmos foram pesados em balança analítica (WHO, 1978). Esse cálculo foi realizado seguindo a equação 6.

$$\% \text{ de sólidos voláteis} = (\text{massa inicial}_{\text{seco}} - \text{massa final}_{\text{calcinado}}) * 100 / \text{massa inicial}_{\text{seco}} \quad (\text{Eq.6})$$

Já os sólidos fixos foram obtidos pela subtração do valor total (100%) pelo encontrado de sólidos voláteis (WHO, 1978).

As análises foram realizadas em triplicata para resultados mais fidedignos em amostras heterogêneas.

Figura 16. Calcinação do resíduo alimentar e dos lodos anaeróbios em mufla.



Fonte: A autora, 2017.

3.2.5 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)

Essa análise foi realizada pelo método titulométrico descrito por APHA; AWWA; WEF (1998), Lauffer et al. (1999) e Aquino; Silva; Chernicharo (2006). A amostra de resíduo orgânico foi solubilizada através da norma NBR 10.006 (2004) que descreve o procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, com adaptações.

As análises foram realizadas em triplicata para resultados mais fidedignos em amostras heterogêneas.

3.2.6 Análise elementar

A análise elementar do resíduo orgânico e dos lodos estudados foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelo equipamento CE INSTRUMENTS EA 1110. Essa análise determina as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre existentes na amostra seca através da combustão.

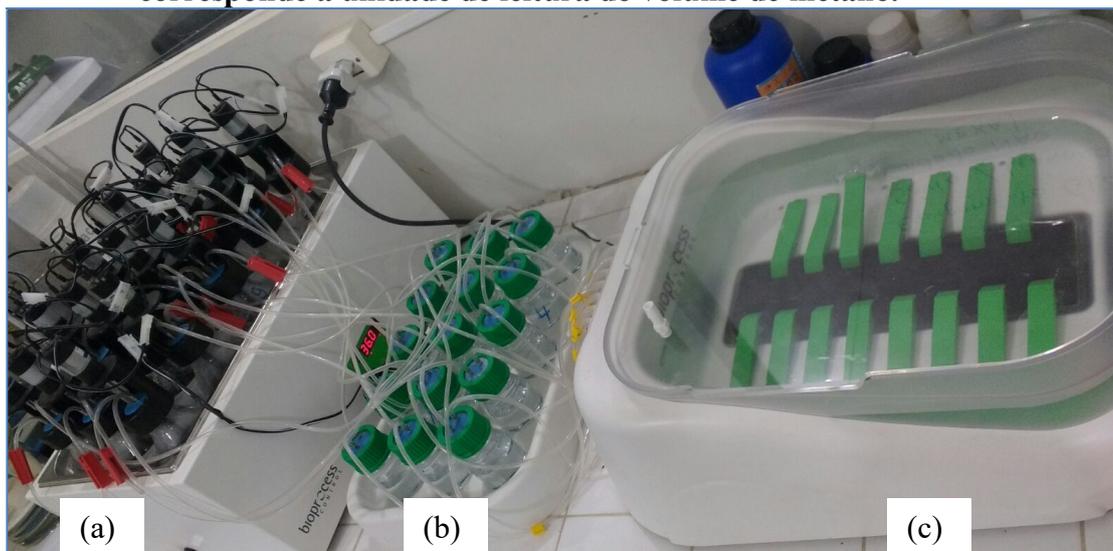
3.2.7 Teste de atividade metanogênica específica (AME)

O teste de AME foi realizado utilizando o equipamento AMPTS II (Figura 17), através da quantificação automática da geração de metano de cada recipiente.

Os 12 frascos são incubados em banho maria (a) com temperatura regulável. Os mesmos possuem mangueira ligada para seus respectivos frascos contendo o NaOH 3 mol/L

para reação com gás carbônico (b). Outra mangueira liga esses frascos à unidade de leitura (c), onde há paletas respectivas a cada reator sensíveis ao gás produzido. As leituras foram realizadas a cada 15 minutos pelo equipamento.

Figura 17. Equipamento AMPTS II utilizado para monitoramento de geração de metano. A unidade (a) corresponde aos frascos imersos em banho termostatzado. A unidade (b) corresponde aos frascos contendo NaOH 3 mol/L. A unidade (c) corresponde à unidade de leitura do volume de metano.



Fonte: A autora, 2017.

A metodologia de preenchimento foi baseada em Florencio (1994), Field; Sierra; Lettinga (1988) e Chernicharo (1997). A solução de nutrientes foi baseada na metodologia de Chernicharo (1997).

Foi adicionada em cada reator 100 mL (20% do volume útil) da solução de nutrientes, a qual correspondeu a uma mistura de um litro de solução de macronutrientes e um mL de solução de micronutrientes.

A solução de macronutrientes foi composta de 500mg de NH_4Cl , 1500 mg de K_2HPO_4 , 1500 mg de KH_2PO_4 e 50 mg de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Todos foram dissolvidos em água deionizada em um balão volumétrico de 1 litro.

A solução de micronutrientes foi preparada com 2000 mg de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 mg de ZnCl_2 , 30 mg de $\text{CuCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 500 mg de $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 mg de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 mg de AlCl_3 , 2000 mg de $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mL de HCl . Todos os reagentes foram dissolvidos em água destilada adicionada em um balão volumétrico de 1 litro. Dessa solução, foi retirado 1mL para adicionar na solução de macronutrientes.

A solução para reter o dióxido de carbono e outros ácidos foi o NaOH 3 mol/L adicionada de indicador Azul de Bromotimol para visualização de alteração do pH quando ou se estivesse saturada.

Antes da inoculação nos reatores, os lodos testados foram elutriados, lavados com água destilada.

A quantidade de lodo adicionada foi baseada na equação 7.

$$\text{Volume de lodo adicionado ao reator} = (\text{vol. do reator} \times \text{conc. teste}) / \text{conc. do lodo (gSSV/L)} \quad (\text{Eq.7})$$

Desse modo, o volume de lodo adicionado ao reator no atual trabalho foi de (500 mL x 2 gSSV)/ 64,89 (LI) ou 36,12 (LE).

A solução substrato de acetato de sódio, com concentração inicial 100 gDQO/L, foi colocada no reator para que houvesse concentração do meio de 2 gDQO/L. Desse modo, foram adicionados 20 mL em cada reator, com exceção dos reatores controle.

Para fazer a solução inicial de acetato de sódio dissolvido a 100 gDQO/L, foram pesados 155,4 g de acetato em um balão de um litro. Esse balão foi completado para um litro. Esse cálculo se baseou que o fator de conversão de acetato de sódio para DQO é de 1,067.

Os reatores foram montados em triplicata, sendo três do lodo com solução substrato e três respectivos sem essa solução de acetato (Tabela 3). O valor de metano produzido pelos reatores controle foi descontado da geração da digestão. Após montados, foram vedados e recirculados com gás nitrogênio para obtenção de meio anaeróbico. Os reatores foram mantidos a 30°C em banho termostatizado.

Tabela 3. Resumo de preenchimento dos reatores para teste de AME.

Lodo	Volume de lodo (mL)	Volume de nutrientes (mL)	Volume de solução substrato (mL)	Volume de água destilada (mL)
LI - digestão	15,41	100	20	364,6
LI - controle	15,41	100	-	384,6
LE - digestão	27,69	100	20	352,3
LE - controle	27,69	100	-	372,3

Calculou-se a atividade metanogênica específica a partir da inclinação da reta obtida no gráfico de produção acumulativa de metano por tempo de experimento.

O resultado foi obtido pela equação 8, onde R é a velocidade de produção de metano (tangente do ângulo de maior inclinação); Fc é o fator de conversão; V é o volume útil do reator; SSV é a concentração do lodo em gSSV/L. Esse fator de conversão é dado por $350 \cdot 273 + \text{temperatura} / 273$. O valor final de AME foi na unidade de gDQOCH4/gSSV.d.

$$\text{AME} = R \cdot 24 / F_c \cdot V \cdot \text{SSV} \quad (\text{Eq.8})$$

3.3 ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS E METANO EM REATORES DE PEQUENA ESCALA

Para o ensaio de avaliação do potencial de geração de biogás foi utilizada a metodologia em reatores de pequena escala, utilizados e recomendados por Alves (2008); Firmo (2013); Crovador (2014); Schirmer et al. (2014); De Andrade et al. (2015); Lucena (2016); Silva; Moraes Jr; Rocha (2016). Os frascos são de borossilicato de 250 mL, com tampas rosqueadas de nylon contendo duas válvulas para coleta de gás; manômetros de 1 kgf/cm² com escala de 0,02 kgf/cm²; e anéis de borracha para garantir uma melhor vedação (Figura 18).

Todos os frascos foram submetidos a testes de vedação, com o intuito de garantir que não houvesse nem entrada nem saída de gás durante o experimento. Os mesmos foram fechados e foi injetado ar pressurizado. A pressão resultante foi anotada e acompanhada sua estabilidade. Somente os reatores que mantiveram a pressão de ar injetada foram considerados aptos para o experimento.

Nos reatores selecionados foram montados os cenários que se desejava avaliar (Figura 18). Cada cenário foi realizado em triplicatas para garantir a confiabilidade dos dados gerados, necessário principalmente devido às condições heterogêneas do resíduo e inóculo utilizados. No total, foram montados 78 reatores referentes aos 26 cenários testados.

Figura 18. Reatores de pequena escala com diferentes cenários de biodegradação.



Fonte: A autora, 2017.

Foram realizados quatro rodadas de ensaios, nomeados de BMP1, BMP2, BMP3 e BMP4 em ordem de realização, devido ao espaço máximo de 28 reatores na mesa agitadora. Os ensaios BMP1 e BMP2 foram realizados com o lodo anaeróbio industrial da Empresa CETREL (LI), enquanto os ensaios BMP3 e BMP4 foram montados nas mesmas condições dos ensaios anteriores, porém com o lodo flocculento de esgoto da Estação de tratamento Dancing Days (LE).

Houve aferições de pH em cada reator já montado para possível correção dos mesmos para a faixa de 6,5 a 7,5, pH ideal para atividade das archeas metanogênicas. Quando necessária, houve correção com NaOH 30%, a qual ocorreu no máximo com três gotas da solução.

A adição do bicarbonato de sódio, quando requerida, foi realizada após o preenchimento dos reatores para garantir a manutenção das condições de pH do meio, tendo em vista que este atua como um tampão. Aferições de pH foram realizadas após a adição desse reagente, sendo verificado que não houve mudança desse parâmetro.

Foi recirculado nitrogênio gasoso, em cada reator, durante 2,5 minutos à vazão de 5 L/min para que gerasse um meio anaeróbio, ideal de archeas metanogênicas (Figura 19).

Figura 19. Recirculação de nitrogênio gasoso para geração de ambiente anaeróbico.



Fonte: A autora, 2017.

Todos os reatores foram envolvidos com papel alumínio para que a luz não interferisse nos microrganismos presentes nos mesmos. A incidência de luz não é letal, mas prejudica a formação de metano. Desse modo, quanto menos luz estiver incidindo no sistema, maior a chance da produção de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os reatores foram mantidos a temperatura de $37 \pm 2^\circ\text{C}$ em mesa agitadora, com agitação orbital constante de 60 rpm (Figura 20).

Figura 20. BMPs em mesa agitadora a 37°C e agitação de 60 rpm.



Fonte: A autora, 2017.

3.3.1 Ensaio BMP1 e BMP2 – lodo industrial (LI)

No ensaio BMP1 foram avaliados nove reatores com a adição de bicarbonato de sódio para tamponamento e outros nove sem essa adição. Toda digestão (resíduo + lodo) possui reatores de controle, os quais possuem somente o lodo testado em mesma quantidade. Em todos os reatores, foi mantido o *headspace* de aproximadamente 200 mL.

Para o teste com lodo anaeróbio, foi estipulada a quantidade de 50g. Já a quantidade de resíduo foi de 5g. Os reatores que foram adicionados de bicarbonato de sódio possuíram essa adição baseada na metodologia de Field; Sierra; Lettinga (1988) como partida, a qual recomenda a utilização de 1g de bicarbonato para cada grama de DQO do efluente/resíduo. Desse modo, foram adicionados 5,57 gramas dessa base fraca. Foi considerada a quantidade proposta de 1 grama de bicarbonato para cada grama de DQO do resíduo (100%), o qual, quando relacionado com a quantidade de resíduo adicionado, corresponde a 111%.

A massa adicionada em cada triplicata do ensaio BMP1 está descrita na Tabela 4.

Tabela 4. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP1.

	Cenários	Composição	Massa adicionada (g)	
Com bicarbonato de sódio	Controle do lodo (bicarbonato 111%) (LI-111%)	Lodo industrial + Bicarbonato (111%)	50 5,57	
	Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 111%) (RLI-111%)	Lodo industrial + Resíduo + Bicarbonato (111%)	50 5 5,57	
	Controle do resíduo (bicarbonato 111%) (R-111%)	Resíduo + Água + Bicarbonato (111%)	5 50 5,57	
	Sem bicarbonato de sódio	Controle do lodo (LI-0)	Lodo industrial	50
		Digestão do resíduo com lodo (RLI-0)	Lodo industrial + Resíduo	50 5
		Controle do resíduo (R-0)	Resíduo + água	5 50

Fonte: A autora, 2017.

Os reatores controle do resíduo com água necessitaram de correção de pH com duas gotas de NaOH 30%.

Com a intenção de testar a metodologia proposta por Field; Sierra; Lettinga (1988) sobre a quantidade de bicarbonato de sódio necessária para o tamponamento do reator, foi realizado o ensaio BMP2 com menores quantidades desse reagente.

Os outros valores menores testados foram correspondentes a 25%, 10% e 5% desse valor inicial e 28%, 11% e 4,5% quando relacionados com a quantidade de resíduo. Também foi testado um último valor (1,5% de bicarbonato) de acordo com a metodologia indicada por Metcalf (2016). Toda digestão (resíduo + lodo) possuiu reatores de controle, os quais possuem somente o lodo testado com sua devida quantidade de bicarbonato. Em todos os reatores, foi mantido o *headspace* de aproximadamente 200 mL.

Desse modo, a massa adicionada em cada triplicata está descrita na Tabela 5.

Tabela 5. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP2.

Cenários	Composição	Massa adicionada (g)
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 28%) (RLI-28%)	Lodo Industrial	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (28%)	1,38
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 11%) (RLI-11%)	Lodo Industrial	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (11%)	0,557
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 4,5%) (RLI-4,5%)	Lodo Industrial	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (4,5%)	0,227
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 1,5%) (RLI-1,5%)	Lodo Industrial	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (1,5%)	0,0797
Controle do lodo (bicarbonato 28%) (LI-28%)	Lodo Industrial	50
	+ Bicarbonato (28%)	1,38

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 5 (continuação). Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP2.

Cenários	Composição	Massa adicionada (g)
Controle do lodo (bicarbonato 11%)	Lodo Industrial	50
(LI-11%)	+ Bicarbonato (11%)	0,557
Controle do lodo (bicarbonato 4,5%)	Lodo Industrial	50
(LI-4,5%)	+ Bicarbonato (4,5%)	0,227
Controle do lodo (bicarbonato 1,5%)	Lodo Industrial	50
(LI-1,5%)	+ Bicarbonato (1,5%)	0,0797

Fonte: A autora, 2017.

Nenhum dos reatores do ensaio BMP2 necessitou de correção de pH por já estarem dentro da faixa ideal proposta pela literatura.

3.3.2 Ensaios BMP3 e BMP4– lodo de esgoto (LE)

Para ser possível uma comparação entre os lodos industrial (LI) e o de esgoto (LE), foram montados os ensaios de BMP3 e BMP4 com os mesmos cenários realizadas no item anterior (item 3.3.1) com o lodo de esgoto. As Tabelas 6 e 7 demonstram os cenários e as quantidades de cada produto adicionadas aos reatores em triplicata.

Tabela 6. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP3.

	Cenários	Composição	Massa adicionada (g)
Com bicarbonato de sódio	Controle do lodo (bicarbonato 111%)	Lodo de Esgoto	50
	(LE-111%)	+ Bicarbonato (111%)	5,57
	Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 111%)	Lodo de Esgoto	50
	(RLE-111%)	+ Resíduo	5
Sem bicarbonato de sódio	Controle do lodo (LE-0)	Lodo de Esgoto	50
	Digestão do resíduo com lodo (RLE-0)	Lodo de Esgoto	50
		+ Resíduo	5

Fonte: A autora, 2017.

Como verificado também no item anterior, os melhores resultados de produção de biogás e metano foram nos reatores com a presença do bicarbonato de sódio. Desse modo, foram realizados os testes com menores quantidades desse tamponante, seguindo as mesmas concentrações dos testes BMP2 (28%, 11%, 4,5% e 1,5% em relação à quantidade de resíduo) (Tabela 7).

Nenhum dos reatores dos ensaios BMP3 e BMP4 necessitaram de correção de pH por já estarem dentro da faixa ideal proposta pela literatura.

Tabela 7. Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP4.

Cenários	Composição	Massa adicionada (g)
Digestão do resíduo com lodo bruto (bicarbonato 28%) (RLE-28%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (28%)	1,38
Digestão do resíduo com lodo bruto (bicarbonato 11%) (RLE-11%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (11%)	0,557
Digestão do resíduo com lodo bruto (bicarbonato 4,5%) (RLE-4,5%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (4,5%)	0,227
Digestão do resíduo com lodo bruto (bicarbonato 1,5%) (RLE-1,5%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Resíduo	5
	+ Bicarbonato (1,5%)	0,0797
Controle do lodo bruto (bicarbonato 28%) (LE-28%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Bicarbonato (28%)	1,38
Controle do lodo bruto (bicarbonato 11%) (LE-11%)	Lodo de Esgoto	50
	+ Bicarbonato (11%)	0,557

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 7 (continuação). Descrição de preenchimento de reatores no ensaio BMP4.

Cenários	Composição	Massa adicionada (g)
Controle do lodo bruto (bicarbonato 4,5%) (LE-4,5%)	Lodo de Esgoto <hr/> + Bicarbonato (4,5%)	50 <hr/> 0,227
Controle do lodo bruto (bicarbonato 1,5%) (LE-1,5%)	Lodo de Esgoto <hr/> + Bicarbonato (1,5%)	50 <hr/> 0,0797

Fonte: A autora, 2017.

Caso relacionada a quantidade de bicarbonato ao volume útil dos reatores, a representatividade dos dessa base seria de acordo com a tabela 8.

Tabela 8. Representatividade da quantidade de bicarbonato de sódio adicionada aos reatores de pequena escala em relação à massa de resíduo e ao volume útil dos reatores dos ensaios BMP1, BMP2, BMP3 e BMP4.

	Porcentagem em relação à massa de resíduo	Porcentagem em relação ao volume útil do reator
Controle do lodo (bicarbonato 5,57g)	111%	10,0%
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 5,57g)	111%	9,2%
Controle do resíduo (bicarbonato 5,57g)	111%	9,2%
Controle do lodo (bicarbonato 0g)	0%	0%
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 0g)	0%	0%
Controle do resíduo (bicarbonato 0g)	0%	0%
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 1,38g)	28%	2,4%
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 0,557g)	11%	1,0%

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 8 (continuação). Representatividade da quantidade de bicarbonato de sódio adicionada aos reatores de pequena escala em relação à massa de resíduo e ao volume útil dos reatores dos ensaios BMP1, BMP2, BMP3 e BMP4.

	Porcentagem em relação á massa de resíduo	Porcentagem em relação ao volume útil do reator
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 0,227g)	4,5%	0,4%
Digestão do resíduo com lodo (bicarbonato 0,0797g)	1,5%	0,1%
Controle do lodo (bicarbonato 1,38g)	28%	2,7%
Controle do lodo (bicarbonato 0,227g)	4,5%	0,4%
Controle do lodo (bicarbonato 0,0797g)	1,5%	0,2%

Fonte: A Autora, 2017.

3.3.3 Monitoramento do ensaio do potencial de geração

O monitoramento do experimento ocorreu diariamente através da leitura da pressão em cada manômetro isolado nos reatores BMP (Figura 21).

Figura 21. Monitoramento por aferição de pressão em manômetros.



Fonte: A autora, 2017.

A caracterização do gás gerado foi realizada semanalmente, após o início do experimento, através de cromatografia gasosa, devido à pequena quantidade de gás gerado.

Um mililitro de biogás foi retirada dos reatores através de uma seringa, a qual injetou a amostra gasosa no equipamento. Foi possível determinar as porcentagens de metano e dióxido de carbono presentes na amostra de gás analisada no cromatógrafo a gás APPA GOLD, com detector de condutibilidade térmica (TCD), coluna *Porapak "N"* que utiliza o H₂ com gás de arraste a uma temperatura do forno de 60°C.

Para essa análise, foi necessário realizar uma calibração do equipamento com padrão de composição gasosa definida de 60% de CH₄ e 40% de CO₂ para o reconhecimento desses gases nas amostras dos reatores analisados. As análises cromatográficas ocorreram no Laboratório do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS) do Departamento de Engenharia Civil da UFPE.

3.3.4 Finalização do experimento e tratamento dos dados

Os experimentos foram mantidos em análise até a estabilização da geração de biogás, quando não havia variação de pressão maior que 0,02kgf/cm². Desse modo, os experimentos ocorreram de 45 a 60 dias até sua estabilização. O valor de pH foi aferido em cada reator.

Com os dados de pressão de gás coletados diariamente e semanalmente, foi realizado o cálculo do volume de biogás gerado em cada experimento. Esse cálculo se baseia em Ivanova; Richards; Smallman (2008) através do volume de *headspace* (V_{hs} em mL), conhecido desde o início em cada reator, que ocasiona um aumento de pressão (ΔP em mbar) acima da pressão atmosférica (P_{atm} em mbar), medido pelo manômetro ao longo do tempo. Como o experimento é em batelada, o *headspace* foi considerado constante devido à variação ser bastante pequena. A variável p_1 corresponde a ($P_{atm} + \Delta P$), p_2 corresponde a ($\Delta P/P_{atm}$) e v_1 e v_2 , a V_{hs} .

Tendo as leis dos gases como a equação 9, é possível demonstrar o a geração de biogás nos reatores como a equação 10.

$$p_1 * v_1 = p_2 * v_2 \quad (\text{Eq.9})$$

$$(P_{atm} + \Delta P) * V_{hs} = (\Delta P/P_{atm}) * V_{hs}. \quad (\text{Eq.10})$$

Devido à pressão de vapor de água (P_w) que pode influenciar na medição do biogás, foi seguida a metodologia seguida por Firmo (2013) para correção do volume de biogás com

gás seco conforme a CNTP. A fórmula para essa correção foi a equação 11. Em seguida, foi aplicada a equação 12. O valor de T foi 37, referente a temperatura constante no experimento.

$$P_w = 0,61121 * e^{17,502.T/(240,97+T)} \quad (\text{Eq.11})$$

$$V'g = Vg * (P_{atm}/1013) * [273,2/(273,2+T)].[1 - (P_w/P_{atm})] \quad (\text{Eq.12})$$

Os dados de volume encontrados foram corrigidos para as condições de gás seco conforme as CNTP, usando a temperatura ambiente, pressão ambiente e valores da pressão de vapor. Assim, todas as medições de volume de biogás realizada nos experimentos foram padronizadas nas condições das CNTP.

O volume de metano é a multiplicação do volume de biogás gerado no BMP (já na CNTP) pela porcentagem de metano aferida pelo cromatógrafo gasoso. Como as análises de cromatografia do gás ocorreram semanalmente, foi realizada uma projeção da porcentagem diária nos reatores.

A fim de uniformizar a interpretação da geração de biogás e metano em cada cenário analisado, foi realizada a padronização de volume acumulado de biogás e metano por grama de sólidos voláteis e por grama seca de resíduo adicionado no decorrer do experimento. Dessa forma, foi possível obter o potencial de geração (L_0) de cada reator para biogás e metano através da equação 13, onde $V_{acD_{Biogás/metano}}$ se refere ao volume de biogás/metano acumulado da digestão, $V_{acC_{Biogás/metano}}$ ao volume de biogás/metano acumulado do controle correspondente, gSeca à massa adicionada de resíduo seco e gSV à massa adicionada de sólidos voláteis do resíduo.

$$L_0 = (V_{acD_{Biogás/metano}} - V_{acC_{Biogás/metano}}) / gSeca \text{ ou } gSV \quad (\text{Eq.13})$$

3.4 ENSAIO EM REATORES PILOTO DE ESCALA INTERMEDIÁRIA

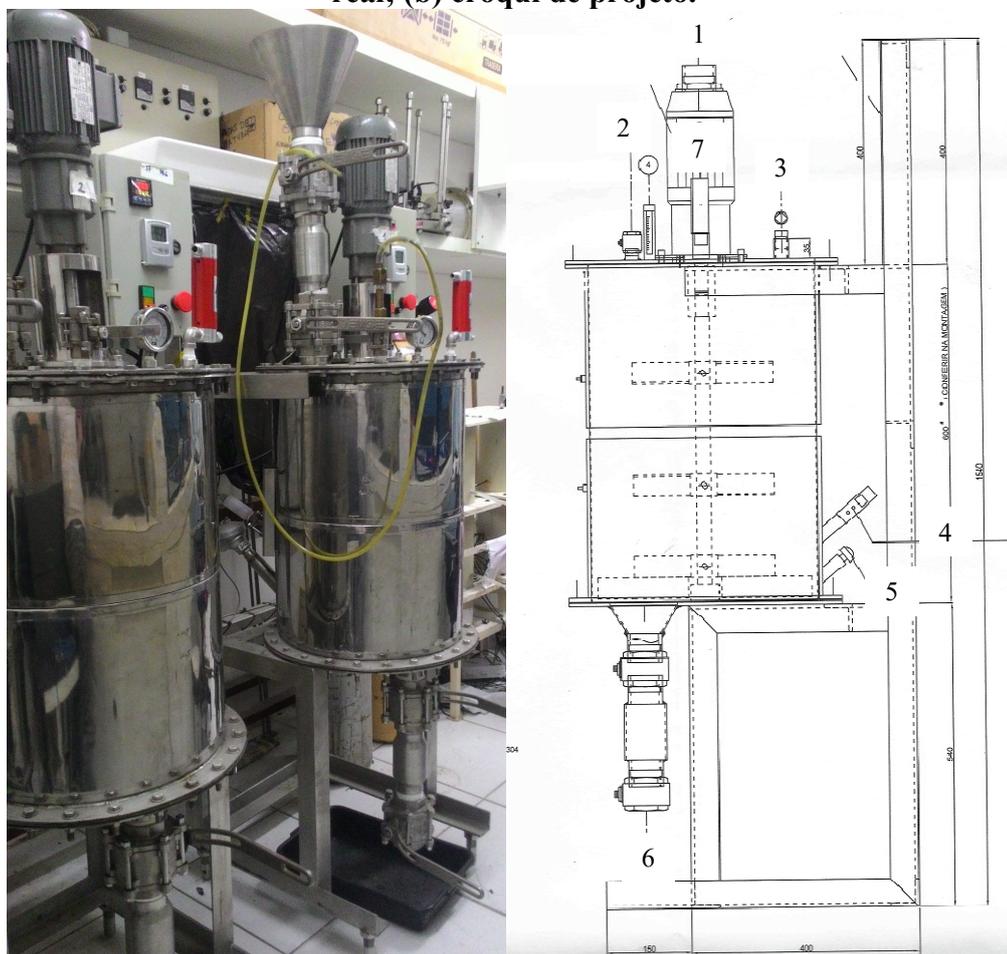
3.4.1 Descrição e instrumentação

Foram utilizados reatores piloto de escala intermediária para verificar, com maior granulometria e alimentação semicontínua, os melhores resultados obtidos nos reatores de pequena escala. O volume desses reatores é intermediário entre os de pequena escala e os reatores que trabalham em operação constante tratando a totalidade dos resíduos. Os reatores

de grande escala previstos para o tratamento de resíduos alimentares do Restaurante Universitário da UFPE são maiores que 5m^3 .

Para realização do ensaio de avaliação do potencial de geração de biogás e metano, foram utilizados dois reatores piloto de 75 litros cada (Figura 22). Ambos possuem instrumentos de medição, chaves e sistema de proteção elétrica para acionamento das resistências de aquecimento instaladas no corpo dos mesmos e foram adaptados de Firmo (2013). Foram considerados 60 litros de volume útil, mantendo um *headspace* de 20% do volume total do reator.

Figura 22. Reatores piloto de escala intermediária utilizados na pesquisa: (a) imagem real; (b) croqui de projeto.



(a)

(b)

*Em (b), 1: Câmara de alimentação tipo estanque; 2: válvula de purga de gás; 3: válvula de segurança; 4: sensor de pH; 5: sensor de temperatura; 6: Câmara de descarga tipo estanque; manômetro.

Fonte: A Autora, 2017.

Cada reator possui formato cilíndrico vertical com diâmetro de 400 mm e altura de 600 mm, totalmente em aço inox AISI 304. Na parte superior, possuem tampa plana

aparafusada em flange, manômetro tipo Bourdon em aço inox e câmara de alimentação tipo estanque possuindo uma válvula tipo esfera para injeção de gás e purga de gás produzido (Figura 23). Acoplada à tampa, há um conjunto agitador provido de motor redutor com motor monofásico, com rotação na saída de 20 rpm, com eixo e palhetas de agitação em inox AISI 304 e mancal de fundo em politetrafluoretileno.

Figura 23. Tampa com câmara de alimentação, válvulas para injeção e purga de gás e manômetro tipo Bourdon em aço inox.



Fonte: A Autora, 2017.

Na parte inferior, há um fundo plano em chapa de aço inox AISI 304 provido de câmara de descarga tipo estanque com duas válvulas tipo esfera, favorecendo coletas de amostras sem interrupção do processo (Figura 24).

Figura 24. Fundo de biodigestor com válvula de coleta de amostras.



Fonte: A Autora, 2017.

Os reatores possuem sensor de pH específico para altas pressões, sensor PT-100 para medição de temperatura e termo-higrômetro digital para umidade.

Os reatores foram submetidos a testes de vedação, com o intuito de garantir que não houvesse entrada ou saída de gás durante o experimento. Os mesmos foram vedados e foi injetado ar pressurizado. A pressão resultante foi anotada e acompanhada sua estabilidade através da leitura do manômetro. Os dois foram considerados aptos visto que não houve perda de gás.

O volume de lodo utilizado foi baseado na pesquisa de Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) e De Amorim (2012), os quais encontraram o valor de 30% do volume útil como melhor resultado na digestão com resíduos orgânicos.

Um dos reatores foi testado com o cenário de resíduo orgânico alimentar e 30% (volume útil) de lodo anaeróbio industrial (LI) proveniente de um reator UASB localizado na empresa Bioenergia Cetrel, Vitória de Santo Antão, Pernambuco, sendo este chamado de RLI. O segundo reator foi testado com o mesmo resíduo alimentar do reator anterior, porém com a adição de 30% (volume útil) de lodo floculento de esgoto (LE) de um reator UASB da Estação de Tratamento Dancing Days, sendo este chamado de (RLE).

No primeiro dia do experimento, foi adicionado aos dois reatores somente os inóculos para que houvesse melhor aclimatação dos microrganismos. Essa aclimatação é recomendada

de 2 a 5 dias sem adição de substrato para que seja consumida a carga orgânica presente no inóculo (ANGELIDAKI et al., 2009).

Como em digestores não deve haver uma concentração de sólidos totais superior a 8%, o lodo industrial (ST= 10,66%) necessitou de adição de água para manutenção desse parâmetro adequado (Tabela 9). Como o lodo de esgoto não possuía ST acima de 8% (ST= 5,47%), foi mantido o seu volume bruto de 30%.

Tabela 9. Preenchimento inicial dos reatores piloto.

Reator	Lodo anaeróbio (litros)	Água (litros)
RLI	13	5
RLE	18	0

Após adição do inóculo, foi introduzido nitrogênio gasoso 99,9%, em cada reator, durante quatro minutos à vazão de 5litros/min para que ocasionasse uma condição anaeróbia, meio ideal de archeas metanogênicas.

O valor de pH foi acompanhado durante a alimentação dos reatores e no decorrer do experimento. Os reatores foram mantidos a temperatura de $37 \pm 2^\circ\text{C}$ com agitação constante de 20 rpm.

Após esse período de aclimação dos inóculos, foi realizada a partida dos reatores (Figura 25), coma adição de 620 g de resíduo alimentar três vezes por semana com pausa de quatro dias durante cada semana para que houvesse digestão lenta e não houvesse choque de carga orgânica. A quantidade final de resíduo bruto nos reatores RLI e RLE foi, respectivamente, 26 kg e 23 kg após 98 dias de operação.

Figura 25. Alimentação dos reatores piloto com resíduo alimentar, água e bicarbonato de sódio.



Fonte: A autora, 2017.

Para tamponamento do sistema nos reatores piloto, foram utilizados para cálculo os dados de alcalinidade teórica dos reatores de pequena escala que obtiveram os melhores resultados. Como a alcalinidade dos lodos (2482,5 mg/L e 743,8 mg/L) era superior a do resíduo (128 mg/L) e no ensaio BMP foi utilizado menos lodo em volume, foi necessário relacionar a quantidade de miligramas de bicarbonato de sódio necessária para o tamponamento similar.

No reator de pequena escala:

$$\text{Lodo: } 2482,5 \text{ mg (LI) ou } 743,8 \text{ mg (LE) ---1000 mL} \quad (\text{Eq.14})$$

$$x_1 \quad \text{---50 mL (quantidade de lodo no BMP)}$$

$$\text{Resíduo: } 128 \text{ mg ---1000 mL} \quad (\text{Eq.15})$$

$$x_2 \quad \text{---17,24 mL (quantidade de resíduo, caso úmido, no BMP)}$$

O valor de alcalinidade é expresso em carbonato de cálcio. A soma de x_1 e x_2 representa a quantidade de carbonato de cálcio presente no sistema para tamponamento do sistema em 67,24 mL (volume útil total do BMP).

Nesse resultado, foi somado à quantidade de gramas de bicarbonato de sódio equivalente a carbonato de cálcio e determinada a quantidade ótima de bicarbonato em cada

sistema (Tabela 10). Tomou-se por base que 50 g de carbonato de cálcio são similares ao equivalente grama de 84 g de bicarbonato de sódio.

Tabela 10. Cálculo para determinar alcalinidade ótima com base nos melhores resultados do teste em pequena escala anterior.

Reator	$x_1 + x_2$ (mg)	Bicarbonato de sódio adicionado (mg) / equivalente em carbonato de cálcio (mg)	Soma total de carbonato de cálcio no sistema (mg) em 67,25 mL	Alcalinidade ótima (g/L de CaCO ₃)
RLI	126,38	557 / 330	456,4	6,79
RLE	39,4	1380 / 820	859,4	12,80

Já para o reator piloto de escala intermediária:

Lodo: 2482,5 mg (LI) ou 743,8 mg (LE) ---1000 mL (Eq.16)

x_3 --- 13000 mL (LI) ou 18000mL (LE)

Resíduo: 128 mg ---1000 mL (Eq.17)

x_4 --- 26000 mL (LI) ou 23000 mL (LE)

A soma de x_3 e x_4 representa a quantidade de carbonato de cálcio presente no sistema em 36,58 L (volume útil total de RLI – sem água adicionada) e em 39 L (volume útil total de RLE- sem água adicionada) (Tabela 11).

Tabela 11. Cálculo de determinação da quantidade necessária de NaHCO₃ com a finalidade de obter mesma alcalinidade ótima dos BMPs no reator piloto.

Reator	$x_3 + x_4$ (mg)	Alcalinidade obtida (g/L de CaCO ₃)	Quantidade de carbonato de cálcio necessária para tamponar sistema (g/L) / Equivalente em NaHCO ₃ (g/L)
RLI	35600,5	0,913	5,87 / 9,86
RLE	16332,4	0,446	12,33 / 20,71

Como o reator possui volumes de misturas diferentes, foi necessária a multiplicação da suplementação de alcalinidade pela quantidade de substrato adicionado (Tabela 12).

Tabela 12. Quantidade total de NaHCO₃ necessária no volume total do reator piloto.

Reator	Volume de lodo + resíduo (L)	Quantidade total necessária de NaHCO ₃ (g)
RLI	39	384,6
RLE	36,58	757,6

Para digestores de escala real não deve haver uma concentração de sólidos totais superior a 8%. Desse modo, para o resíduo (71% de umidade) e bicarbonato de sódio foi adicionada água para correção desse parâmetro adequado.

Na Tabela 13 descreve-se como foi a alimentação diária para a partida dos reatores durante 98 dias.

Tabela 13. Alimentação dos digestores diariamente.

Reator	Resíduo úmido (g)	Bicarbonato de sódio (g)	Água (mL)	Total ao fim da partida (mL)
RLI (42x)	620	9,2	137 (resíduo) + 115 (bicarbonato) = 252	881,2 x 42 = 37011
RLE (37x)	620	20,5	137 (resíduo) + 256,3 (bicarbonato) = 393,3	1033,8 x 37 = 38251

Nesse formato de partida, foram obtidas as seguintes proporções de cada componente (Tabela 14):

Tabela 14. Proporções de cada componente de alimentação final dos reatores piloto.

Reator	Lodo bruto (mL)	Resíduo (g)	NaHCO ₃ (g)	Água (mL)	Total (mL)*
RLI	13000	26040	384,6	15584	55009
	23,6%	47,3%	0,70%	28,3%	100%
RLE	18000	22940	757,6	14552	56250
	32%	40,8%	1,35%	25,87%	100%

*Considerando densidade 1g=1mL.

A partida foi baseada no melhor resultado obtido por De Amorim (2012), o qual relatou 30% de lodo, 40% de água destilada e 30% de alimentos advindos de um restaurante.

3.4.2 Controle e monitoramento

3.4.2.1 Agitação e temperatura

Os reatores piloto de escala intermediária foram mantidos sob agitação constante 20 rpm e temperatura controlada a 37°C. Porém, durante o experimento de 98 dias, aconteceram quatro momentos (dias 37, 44, 72 e 82) de cessar da agitação e diminuição da temperatura a 27°C. Essa mudança no sistema ocorreu por no máximo 24 horas seguidas em cada dia, até que o equipamento fosse ajustado e as condições de controle voltassem ao normal (agitação a 20 rpm e temperatura a 37°C).

De acordo com esses episódios, o monitoramento dos reatores aconteceu em três fases: fase I, fase II e fase III descritas na tabela 15.

Tabela 15. Fases de monitoramento dos reatores piloto de escala intermediária.

Fases	Dias	Descrição
Fase I	0 - 37	Período antes do primeiro episódio de cessar de agitação e queda de temperatura
Fase II	38 - 71	Período após primeiro episódio de cessar de agitação e queda de temperatura
Fase III	72 - 98	Período após terceiro episódio de cessar de agitação e queda de temperatura

As aferições de temperatura foram realizadas diariamente em cada reator através do sensor PT-100. Devido ao controlador de temperatura ligado à resistência, o experimento se manteve em 37°C. Quando havia falta de energia, no retorno, o controlador era ativado automaticamente e a temperatura era estabilizada.

3.4.2.2 Qualidade e volume de gases

O monitoramento do experimento ocorreu diariamente através da leitura da pressão diária aferida por cada manômetro nos reatores.

A caracterização volumétrica do gás produzido foi realizada diariamente, após o início do experimento, através do equipamento Drager Modelo X-am 7000 que foi conectado à válvula de purga de gás do reator. Os gases identificados foram CH₄ (%) e CO₂ (%) em volume.

3.4.2.3 pH

As aferições de pH foram realizadas diariamente em cada reator através do medidor de pH digital portátil modelo PH-1900 da Instrutherm, especializado para altas pressões.

3.4.3 Finalização do experimento e tratamento dos dados

Com os dados diários e semanais coletados, foram realizados os cálculos do volume de biogás gerado em cada experimento, volume de metano, taxas diárias e potencial de geração (L_0) seguindo as mesmas equações 9, 10, 11 e 12 do item 3.3.4. A diferença do cálculo para esse experimento está na variação do *headspace*, considerada fixa no ensaio em pequena escala.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão dessa pesquisa são apresentados pelos grandes grupos: Caracterização do resíduo e lodos anaeróbios; Ensaio de avaliação do potencial de geração de biogás e metano (BMPs); e Ensaio em reatores piloto. Os cenários analisados e suas respectivas siglas estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16. Resumo de siglas dos cenários testados.

Sigla	Cenário
LE-0	Lodo esgoto de sem adição de NaHCO ₃
LE-1,5%	Lodo de esgoto com adição de 1,5% de NaHCO ₃
LE-11%	Lodo de esgoto com adição de 11% de NaHCO ₃
LE-111%	Lodo de esgoto com adição de 111% de NaHCO ₃
LE-28%	Lodo de esgoto com adição de 28% de NaHCO ₃
LE-4,5%	Lodo de esgoto com adição de 4,5% de NaHCO ₃
LI-0	Lodo industrial sem adição de NaHCO ₃
LI-1,5%	Lodo industrial com adição de 1,5% de NaHCO ₃
LI-11%	Lodo industrial com adição de 11% de NaHCO ₃
LI-111%	Lodo industrial com adição de 111% de NaHCO ₃
LI-28%	Lodo industrial com adição de 28% de NaHCO ₃
LI-4,5%	Lodo industrial com adição de 4,5% de NaHCO ₃
R-0	Reator controle do resíduo sem adição de NaHCO ₃
R-111%	Resíduo com adição de 111% de NaHCO ₃
RLE-0	Resíduo com lodo de esgoto sem adição de NaHCO ₃
RLE-1,5%	Resíduo com lodo de esgoto com adição de 1,5% de NaHCO ₃
RLE-11%	Resíduo com lodo de esgoto com adição de 11% de NaHCO ₃
RLE-111%	Resíduo com lodo de esgoto com adição de 111% de NaHCO ₃
RLE-28%	Resíduo com lodo de esgoto com adição de 28% de NaHCO ₃
RLE-4,5%	Resíduo com lodo de esgoto com adição de 4,5% de NaHCO ₃
RLI-0	Resíduo com lodo industrial sem adição de bicarbonato de sódio
RLI-1,5%	Resíduo com lodo industrial com adição de 1,5% de NaHCO ₃
RLI-11%	Resíduo com lodo industrial com adição de 11% de NaHCO ₃
RLI-111%	Resíduo com lodo industrial com adição de 111% de NaHCO ₃
RLI-28%	Resíduo com lodo industrial com adição de 28% de NaHCO ₃
RLI-4,5%	Resíduo com lodo industrial com adição de 4,5% de NaHCO ₃

Fonte: A Autora, 2017.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E LODOS ANAERÓBIOS

4.1.1 pH

Isoladamente, o resíduo alimentar possuía pH ácido, com valor de 5,10. Esse valor ácido foi relatado por outros autores que trabalharam com resíduos alimentares, os quais encontraram valores inclusive mais ácidos (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; ELBESHBIHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; DE LUNA et al., 2009; BOUALLAGUI et al., 2004; ZAMANZADEH et al., 2016; LUCENA, 2016; SILVEIRA, 2016; LI; WANG; WANG, 2017). Essa acidez do substrato já dificulta o processo de digestão e geração de metano caso o resíduo fosse digerido isoladamente, visto que esse valor ácido é prejudicial às archeas metanogênicas.

Os lodos anaeróbios estudados obtiveram, isoladamente, pH aproximadamente na faixa neutra, com 7,72 (Lodo industrial- LI) e 6,67 (Lodo de esgoto- LE). É possível já considerar que o LE, quando misturado com o resíduo alimentar (pH ácido), possa ter direcionado o experimento para iniciar já na fase ácida, ocasionando menor neutralização ao meio quando comparado com o LI. Na literatura, os lodos anaeróbios também são encontrados normalmente na faixa neutra, entre 6,62 a 7,50, ajudando na elevação do pH do sistema quando misturado ao resíduo (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; CROVADOR, 2014; LUCENA, 2016; SILVEIRA, 2016).

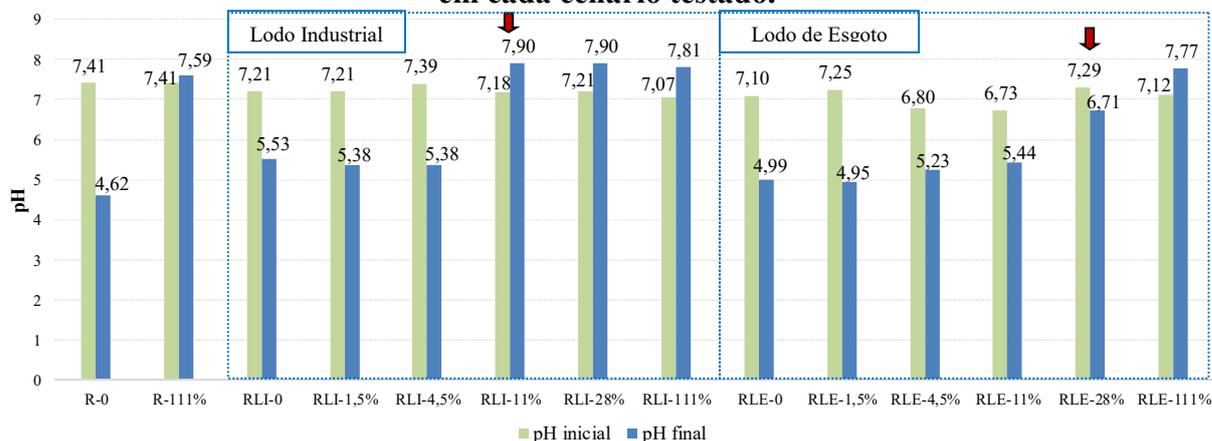
Nos reatores que possuíram a digestão de resíduo com lodo, não foi necessária correção de pH inicial com NaOH. Os reatores controle de resíduo com água necessitaram de correção de pH com duas gotas de NaOH 30%. Também é possível notar (Figura 26) que a queda de pH ao fim do experimento foi menor quando havia lodo adicionado, indicando uma possível otimização da digestão anaeróbia com a utilização do inóculo.

Nos cenários que não houve adição de bicarbonato de sódio ou que houve carência do mesmo, o pH final ficou na faixa de 5,0 (Figura 26). O menor valor de pH encontrado foi de 4,62, referente ao cenário em que não houve adição de inóculo (R-0), composto apenas de resíduo alimentar e água. No caso dos cenários com LI, aqueles que não possuíram adição de bicarbonato de sódio (RLI-0), que possuíram 0,0797 g de bicarbonato de sódio (RLI-1,5%) e 0,227 g (RLI-4,5%) tiveram seu meio acidificado ao fim do experimento. Já no caso dos cenários com LE, desde o valor nulo (RLE-0) até 0,557 g (RLE-11%) de adição de bicarbonato tiveram o meio acidificado, prejudicando a formação de metano devido à acidificação do sistema.

Foi verificado que houve sobrecarga de ácidos no meio quando não houve adição de alcalinizante ou houve carência nesse tamponamento. Foresti (1994) relata que existe tendência a essa sobrecarga quando há altas cargas orgânicas a serem digeridas, o caso dos resíduos alimentares estudados.

Foi verificado que não há necessidade de sobrecarga de bicarbonato de sódio para que não haja a queda do pH durante a digestão. No caso dos cenários com LI, aqueles que possuíram adição de bicarbonato de sódio acima de 0,557 g (RLI-11%) conseguiram manter o pH na faixa ideal para a digestão anaeróbia. Já no caso dos cenários com LE, foi necessário mais bicarbonato adicionado para que não houvesse a queda de pH, a partir da adição de 1,38 g (RLE-28%).

Figura 26. Resultados do potencial hidrogeniônico (pH) no início e fim do experimento em cada cenário testado.



*Ênfase com setas vermelhas representando os melhores resultados de potencial de metano.

Fonte: A autora, 2017.

A metanogênese só é eficiente quando o pH, em reatores anaeróbios, é aproximadamente entre 6,5 e 7,5 (MCCARTY, 1964b; TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, os reatores que acidificaram não foram relevantes na produção de metano. De acordo com o valor de pH final dos reatores estudados, os melhores resultados foram esperados para os reatores que o tamponamento foi eficiente: no caso da digestão com LI, aqueles que possuíram adição de bicarbonato de sódio igual ou acima de 0,557 g (RLI-11%); e no caso da digestão com LE, aqueles que possuíram a adição igual ou acima de 1,38 g (RLE-28%). Essa hipótese foi confirmada, mostrando a interação importante entre a manutenção do pH e a geração de metano nos reatores.

A literatura não recomenda que haja uma queda para valores mais baixos que 6,2 (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Nos reatores que o pH ficou menor que 6,5 durante a biodegradação, houve uma tendência maior na produção de ácidos orgânicos (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Desse modo, o pH tendeu a decrescer ainda mais, acidificando o sistema dos reatores que não conseguiram ser tamponados com eficiência.

Esse decréscimo do pH pode ainda ter influenciado a sulfetogênese, rota que compete com a metanogênese, pois essa condição favorece a formação da forma não dissociada dos sulfetos (H_2S), considerada tóxica às archeas (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A fase acetogênica é uma fase determinante para a produção de metano, já que são formados predominante hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, degradáveis pela metanogênese (FORESTI, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Porém, não pode haver queda muito acentuada do pH, já que a velocidade de reprodução das acetogênicas é maior que a das metanogênicas e há uma tendência à sobrecarga de ácidos no meio quando há altas cargas orgânicas a serem digeridas (FORESTI, 1994).

Os reatores que acidificaram podem ter estacionado na fase acetogênica, onde o pH tende a diminuir pela produção de ácidos, ou são desviados pela rota da sulfetogênese. Desse modo, há somente produção de metano através da degradação do H_2 e do CO_2 pelas metanogênicas hidrogenotróficas, como verificado por Van Haandel; Lettinga (1994) e Chernicharo (1997).

A fase metanogênica é caracterizada por elevação do pH do meio, diminuição de AGVs, diminuição de DQO e valores de metano em torno de 50% (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Isso não ocorreu nos reatores que estavam com pH abaixo do recomendado, demonstrando o grande efeito do pH na eficiência da fase metanogênica.

Quando não houve a adição de alcalinizante ou pouca quantidade, os dados dessa pesquisa se assemelham aos de Lucena (2016), que verificou, em ensaios BMPs, que a digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo anaeróbio não conseguiu manter o pH neutro, ocorrendo acidificação logo no início do experimento, com valores de pH finais inferiores a 4,0 nos reatores.

Esse cenário de acidificação sem adição de alcalinizante também foi encontrado por Lopes; Leite; Souza (2012), os quais utilizaram resíduos putrescíveis urbanos de pH 5,6. Os autores verificaram que a digestão do resíduo bruto (sem adição de inóculo), gerou uma

acidificação inicial com pH de aproximadamente 4,0, crescendo para faixa de 5,5 após 110 dias de experimento, mas continuando fora da faixa ideal para as metanogênicas.

De Luna et al. (2009) utilizou em reatores resíduo orgânico putrescível dos resíduos sólidos urbanos de feiras (80%) com lodo de esgoto sanitário (20%), resultando em pH de 5,6, sem nenhuma correção desse fator. Esse cenário mostra que mesmo com adição de inóculo, o pH ácido do resíduo alimentar dificulta o valor de pH estar dentro da faixa ideal recomendada na literatura.

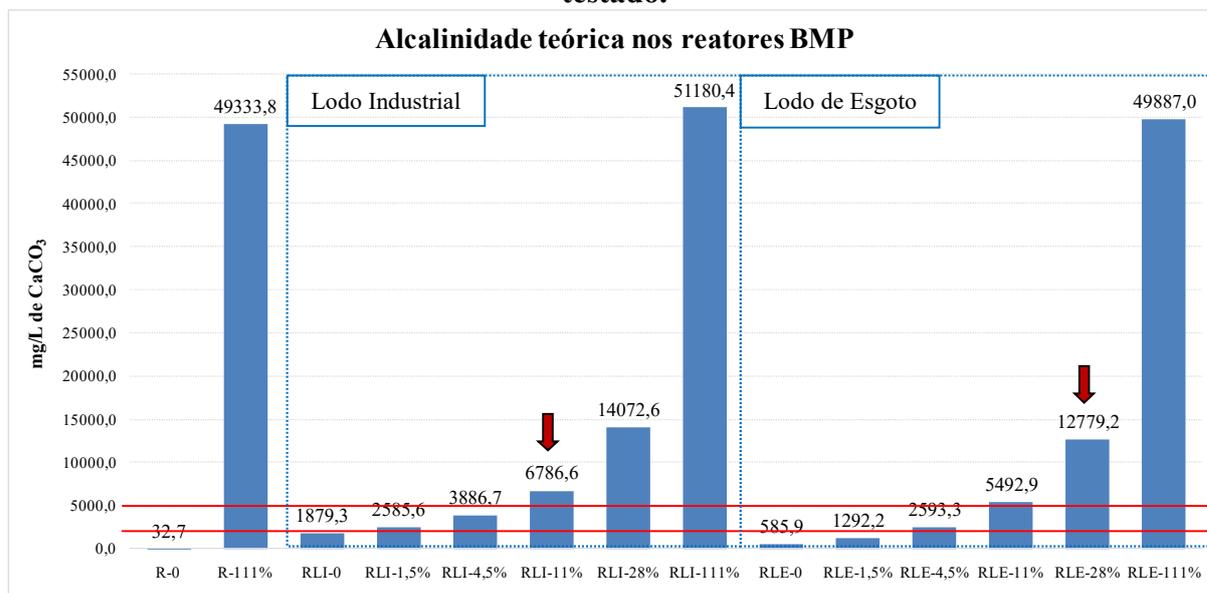
4.1.2 Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGVs)

Foram obtidos valores de alcalinidade dos inóculos e do resíduo alimentar isoladamente. Para o LI e o LE, foram obtidos, respectivamente, 2482,5 e 743,8 mg CaCO₃/L. Esses valores são superiores aos encontrados por Crovador (2014), de 621 mg CaCO₃/L, em lodo de esgoto de reator anaeróbio de leito fluidificado. Rodrigues et al. (2010) encontraram valores superiores ao da pesquisa atual, de 3700 mg CaCO₃/L para lodo de reator UASB de águas residuárias da suinocultura.

Já o resíduo alimentar, possuiu um valor bastante inferior quando comparado aos lodos, 128 mg CaCO₃/L, demonstrando que os inóculos auxiliam no aporte de alcalinidade no meio para digestão anaeróbia. A alcalinidade do resíduo é inferior à encontrada por Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008), de 270 mg CaCO₃/kg.

Nos testes BMP, cada cenário, com adição ou não de bicarbonato de sódio, possui diferentes valores de alcalinidade teórica do meio de acordo com Figura 27.

Figura 27. Resultados da alcalinidade teórica no início da digestão em cada cenário testado.



* As linhas vermelhas demonstram faixa ideal recomendada na literatura. Ênfase com setas vermelhas representando os melhores resultados de potencial de metano.

Fonte: A autora, 2017.

Nos reatores que possuíram a digestão de resíduo com lodo, foi observada uma alcalinidade de 1879,3 mgCaCO₃/L com LI e 585,9 mgCaCO₃/L com LE. Os reatores controle do resíduo com água possuíam alcalinidade de 32,7 mgCaCO₃/L, demonstrando que a utilização de ambos os lodos como inóculos confere ao meio aporte de alcalinidade ao sistema, sendo o LI mais relevante que o LE.

Sendo a faixa ideal de alcalinidade em reatores 2500 a 5000 mg CaCO₃/L recomendada por McCarty (1964b) e de 1000 a 5000 mgCaCO₃/L recomendada por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993), é possível verificar que houve BMPs testados dentro e fora dessa faixa, a qual seria capaz de controlar a acidificação do reator causada pelo acúmulo de ácidos. Porém, os melhores resultados de potencial de metano foram encontrados em valores de alcalinidade teóricos superiores a esses valores de referência tanto de Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) quanto de McCarty (1964b), demonstrados na Figura 27.

Nos reatores que possuíam a digestão com o inóculo LI, a alcalinidade de 6786,6 mg CaCO₃/L foi a que resultou em melhores resultados de potencial de geração de metano. Também é possível notar que o cenário de digestão somente do resíduo com o inóculo já ocasionou em um valor de alcalinidade dentro da faixa recomendada por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993) e fora da faixa recomendada por McCarty (1964b). No entanto, sem ótimos resultados na produção de metano.

Já quando a digestão utilizou o inóculo LE, a alcalinidade ideal foi de 12779,9 mg CaCO₃/L. Nota-se que o cenário com a inoculação do resíduo com o lodo resultou em um meio com alcalinidade mais baixa que a recomendada por McCarty (1964b) e Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993).

Os resultados desse trabalho corroboram os resultados encontrados por Lucena (2016), que verificou que a digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo não consegue manter o pH neutro, mesmo com a correção inicial para a faixa ideal usando solução de NaOH 30%, ocorrendo acidificação do sistema. Lucena (2016) afirma que essa inibição da geração de metano deve ter ocorrido pelo acúmulo de AGVs no sistema.

Quando não há ótimas condições para as metanogênicas, como a queda do pH, há o acúmulo desses AGVs não consumidos, alertando que há algo de errado no sistema com a queda da alcalinidade, do pH no sistema e do potencial de geração de metano (MCCARTY, 1964b; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999).

A utilização de bicarbonato de sódio se mostra essencial para manter o pH dentro da faixa ideal da metanogênese.

Foi possível perceber que quantidades elevadas de bicarbonato de sódio adicionadas foram prejudiciais ao sistema, visto que os resultados extremos superiores não obtiveram os melhores resultados no potencial de geração de metano. Não foi encontrada uma relação de proporcionalidade sobre a quantidade de bicarbonato e potencial de geração de metano. A metodologia adaptada de Field (1988), utilizada como base para o início dos testes (1g de bicarbonato de sódio para 1g de DQO) nos reatores com 111% (RLI-111% e RLE-111%), não foi considerada a mais aplicada para esse tipo de substrato. No entanto, foi possível perceber que o excesso de bicarbonato de sódio foi menos prejudicial do que a carência do mesmo.

Alguns autores que utilizaram o rúmen bovino como inóculo, juntamente com o lodo anaeróbio, e detectaram que não houve necessidade de aporte de alcalinizante, sendo um bom inóculo para diminuir a queda de pH (LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; FERREIRA, 2015).

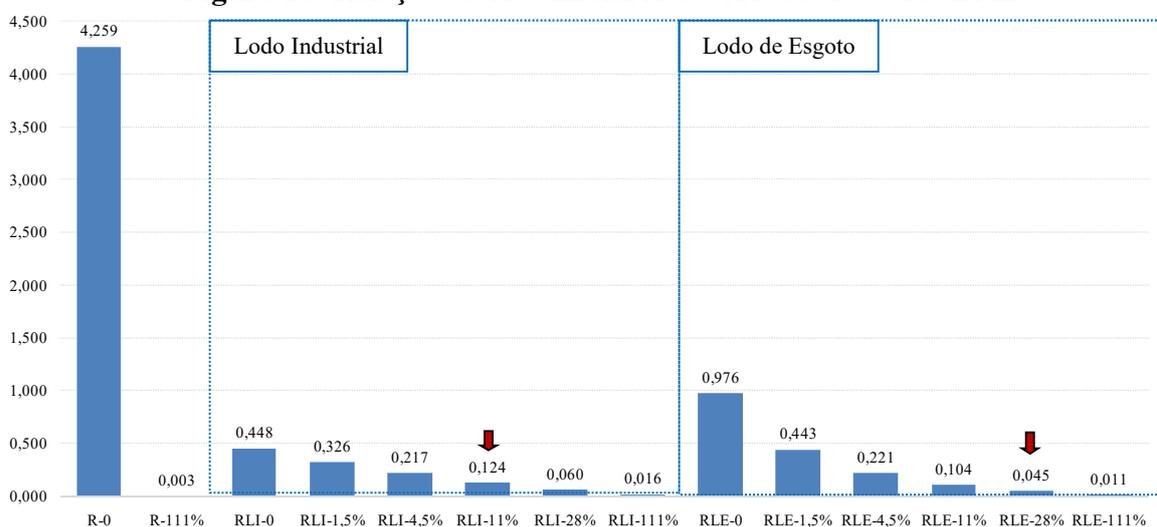
Ferreira (2015) constatou valores em torno de 59% de metano durante o experimento de 395 dias, com recarga diária e adição de lodo anaeróbio, rúmen bovino e resíduo alimentar. No entanto, esse percentual foi reduzido para 40% quando houve a queda de alcalinidade e o acúmulo de carga orgânica após 220 dias de experimento.

Quando a relação AGVs/alcalinidade está entre 0,3 e 0,4, o sistema é considerado apto para digestão anaeróbia sem predisposição a acidificação (LIU et al., 2012). Poggi-Varaldo; Oleszkiewicz (1992) apud Stroot et al. (2001) também determinaram um parâmetro de análise

que correlaciona a razão entre os ácidos graxos voláteis e a alcalinidade. Esses autores determinaram que o valor de 1,0 é o limite de estabilidade em uma digestão de resíduos orgânicos e lodo de esgoto, ou seja, o ideal são valores abaixo de 1,0. Nos reatores de Li; Wang; Wang (2017), os valores dessa relação que obtiveram um desempenho estável foram aproximadamente 0,63.

Neste experimento em BMPs, os reatores que apresentaram melhor produção de CH_4 possuíam uma relação AGV/AT de 0,124 (RLI-11%) e 0,045 (RLE-28%), conforme aponta a Figura 28. Os tratamentos com menor adição de bicarbonato de sódio obtiveram maiores resultados dessa relação, aumentando a chance de acidificação dos reatores (Figura 28).

Figura 28. Relação teórica inicial AGV/AT dos reatores BMP.



*As setas vermelhas representam os melhores resultados de potencial de metano.

Fonte: A autora, 2017.

Os reatores piloto, durante a partida, possuíam aporte de relação AGV/alcalinidade teórica abaixo de 0,5. O reator piloto com resíduos alimentares e lodo industrial (RLI) possuiu essa relação máxima de 0,30 e o reator com resíduos alimentares e lodo de esgoto (RLE), 0,47. O valor de RLE é um pouco superior ao considerado apto para digestão anaeróbia de acordo com Liu et al. (2012), que recomenda que esse valor seja entre 0,3 e 0,4 para que não haja predisposição à acidificação. Já RLI está com o valor de acordo com esse autor. Os valores utilizados nos dois reatores estão conforme recomendado por Poggi-Varaldo e Oleszkiewicz (1992) apud Stroot et al. (2001), os quais determinaram que o valor de 1,0 é o limite de estabilidade em uma digestão de resíduos orgânicos e lodo de esgoto, ou seja, o ideal são valores abaixo de 1,0. Também estão dentro dos valores ótimos encontrados por Li; Wang; Wang (2017), aproximadamente 0,63. Desse modo, há aptidão para realização da digestão anaeróbia nesses cenários, segundo a literatura.

Essa relação se refere apenas ao aporte ao sistema da alcalinidade e AGVs advindos dos lodos anaeróbios, resíduo e bicarbonato de sódio. Porém, durante a biodegradação, AGVs são produzidos pelas bactérias acidogênicas e precisam ser metabolizados pelas acetogênicas e metanogênicas (CHERNICHARO, 1997). Caso haja meio ideal somente para as acidogênicas, haverá o acúmulo desses ácidos e prejuízo ao sistema (MCCARTY, 1964b; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BIDONE; POVINELLI, 1999). Esse cenário provavelmente aconteceu nos dois reatores piloto (RLI e RLE) quando houve o cessar da agitação e a queda na temperatura em quatro momentos.

Lucena (2016) verificou, em ensaios BMPs, que a digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo (concentrações de lodo e resíduo de 10:1 e 5:1) não conseguiu manter o pH neutro durante o experimento, ocorrendo acidificação logo no início do experimento, com valores de pH inferiores a 4,0 nos reatores. A autora justifica essa queda de pH e pouca produção de metano pelo acúmulo de ácidos graxos no sistema.

Lopes; Leite; Souza (2012) também verificaram que a digestão de resíduos alimentares gerou acidificação logo no início do experimento, mostrando esse acúmulo de AGVs produzidos pelas acidogênicas.

Alguns autores utilizaram o rúmen bovino como inóculo, juntamente com o lodo anaeróbio, e detectaram que não houve necessidade de aporte de alcalinizante, sendo um possível bom inóculo para diminuir a variação de pH (LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; FERREIRA, 2015). No entanto, o rúmen bovino possui variados tipos de organismos, devendo ser bastante estudado antes de sua aplicação.

Ferreira (2015) verificou que houve queda de 19% na porcentagem de metano quando seus reatores anaeróbios tiveram queda de alcalinidade e acúmulo de AGVs. De princípio foi observado 3 a 65 m³ de biogás por dia, decaindo para somente de 1 a 40 Nm³ de biogás por dia quando houve esse acúmulo de AGVs.

4.1.3 Teor de umidade e sólidos totais

O resíduo alimentar utilizado na pesquisa possuía 71% de umidade e 29% de sólidos totais. O resíduo da segunda coleta foi bastante similar, com 70,85% de umidade e 29,15% de sólidos totais. Esses resultados corroboram os encontrados na literatura. Entre autores que trabalharam com resíduos orgânicos, são verificados resíduos alimentares com umidade superior a 70% e sólidos totais de, no mínimo, 30% (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; LOPES, 2012; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; ZAMANZADEH et al., 2016; LUCENA,

2016; SILVEIRA, 2016) (Tabela 17). Em nível nacional, os resíduos orgânicos putrescíveis possuem umidade superior a 50% (PROSAB, 2003).

O LI possuía 89,44% de umidade e 10,66% de sólidos totais. Já o LE possuía 94,73% de umidade e 5,47% de sólidos totais. Os resultados desse estudo são semelhantes aos encontrados na literatura. Para lodo anaeróbio, o teor de umidade comum encontrado é acima de 80%, com sólidos totais de, no mínimo, 20% (PROSAB, 2003; FERREIRA, 2015; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; SILVEIRA, 2016) (Tabela 17). Desse modo, nota-se que os lodos utilizados no atual trabalho possuíam bastante água, sendo bastante diluídos.

Os reatores de pequena escala preenchidos com resíduo alimentar seco (ausência de umidade) e lodo anaeróbio úmido possuíram o aporte de umidade somente advindo do lodo. Desse modo, nos reatores com cenários de digestão com LI, havia uma umidade de 81,24% no meio. Já nos reatores com cenários de digestão com LE, a umidade no meio era de 85,96%. Essa umidade é próxima à recomendada na literatura, de 88% a 92% (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; TCHOBANOGLOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

Esse controle de umidade é muito importante para a digestão anaeróbia, visto que Maciel (2009) verificou, em reatores de bancada, que o potencial de geração de biogás foi reduzido em 18 vezes quando a umidade dos reatores passou de 65,8% para 28,1%. Alves (2008) detectou que o meio que possui 80% de umidade obteve uma geração de biogás mais de 15 vezes superior ao meio com 20% de umidade. Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) trabalhou com resíduos advindos de restaurante e detectou que quanto menor o teor de sólidos totais no reator, maiores percentuais de metano no volume total do biogás.

Tabela 17. Umidade e sólidos totais, em massa, encontrados em diferentes literaturas e no atual trabalho para o resíduo alimentar e lodo anaeróbio.

Umidade % (Resíduo alimentar)	Sólidos totais % (Resíduo alimentar)	Umidade % (lodo)	Sólidos totais% (lodo)	Referências
71,00	29,00	89,44 (LI) 94,73 (LE)	10,66 (LI) 5,47 (LE)	Atual trabalho
77,10	22,90	80,00	20,00	[1]
76,40	23,60	95,80	4,20	[2]
80,83	19,17	-	-	[3]
83,40	16,60	84,50	15,50	[4]
67,60	32,40	84,15- 92,10	15,85-7,9	[5]
82,20	17,80	-	-	[6]
73,28	26,72	94,51 (esgoto) 95,78 (industrial)	5,49 (esgoto) 4,22 (industrial)	[7]
-	-	72,0 (esgoto) 89,74 (cervejaria) 89,85 (alimentos)	28,0 (esgoto) 10,26 (cervejaria) 10,15 (alimentos)	[8]
-	-	95,73	4,27	[9]
81,20	18,80	97,00	3,00	[10]

Fonte: A Autora (2017); [1] PROSAB (2003); [2] Ferreira (2015); [3] Lopes; Leite; Souza (2012); [4] Liu et al. (2012); [5] Firmo (2013); [6] Zamanzadeh et al. (2016); [7] Lucena (2016); [8] Da Rocha (2001); [9] Crovador (2014); [10] Silveira (2016).

4.1.4 Sólidos voláteis e fixos

O resíduo alimentar utilizado possuía 94,73% de sólidos voláteis (274,72 gSTV/L) e 5,27% de sólidos fixos. O resíduo da segunda coleta possuiu resultados semelhantes à primeira, 93,85% de sólidos voláteis (273,57 gSTV/L) e 6,15% de sólidos fixos. Esses resultados demonstram uma grande quantidade de matéria biodegradável na amostra. São resultados considerados altos comparados aos relatados na literatura, que variam de 70% até 95,19% (PROSAB, 2003; LOPES; LEITE; SOUZA, 2012; LIU et al., 2012; FIRMO, 2013; LUCENA, 2016; LEITE et al., 2009; TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; SILVEIRA, 2016) (Tabela 18).

O LI possuía 75,9% (64,89 gSTV/L) de sólidos voláteis e 24,1% de sólidos fixos. Já o LE possuía 56,84% (36,12 gSTV/L) de sólidos voláteis e 43,16% de sólidos fixos. A literatura relata que os lodos anaeróbios possuem sólidos voláteis inferiores ao valor de sólidos voláteis dos resíduos alimentares, relatando valores de 46,5% a 55,42% (PROSAB, 2003; FIRMO, 2013; LUCENA, 2016). Em unidade de grama por litro, a literatura relata valores de 39,67 g/L e 101,9 g/L (PROSAB, 2003; LIU et al., 2012; SCHNEIDERS et al., 2013) (Tabela 18).

Tabela 18. Sólidos voláteis, em massa, encontrados em diferentes literaturas e no trabalho atual para o resíduo alimentar e lodo anaeróbio.

Sólidos voláteis% (Resíduo alimentar)	Sólidos voláteis% (lodo)	Referências
	75,90% (LI)	
94,00	64,89 g/L (LI)	Atual trabalho
	56,84% (LE)	
	36,12 g/L (LE)	
83,60	46,5	
85,03	-	[2]
75,30	45,33- 55,42	[3]
95,19	53,95 (esgoto)	[4]
	54,73 (industrial)	
70,00	-	[5]
82,00	-	[6]
91,80	-	[7]
-	39,67 g/L	[8]
149g/L	101,9g /L	[9]

Fonte: A Autora (2017); [1] Prosab (2003); [2] Lopes; Leite; Souza (2012); [3] Firmo (2013); [4] Lucena (2016); [5] Leite et al. (2009); [6] Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993); [7] Silveira (2016); [8] Schneiders et al. (2013); [9] Liu et al. (2012).

Tanto o resíduo como os lodos utilizados possuem altos valores de sólidos voláteis, demonstrando que há grande carga biodegradável em ambos, valores distantes do percentual de estabilização sugerido por Kelly (2002), de 10%.

4.1.5 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO do resíduo alimentar bruto foi de 648,914 g/L. Essa análise foi realizada para que fosse possível a aplicação do método de Field; Sierra; Lettinga (1988) como ponto inicial do teste com bicarbonato de sódio. Porém, houve bastante dificuldade em seguir a metodologia indicada para a produção de um extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT, 2004). Os resíduos em suspensão podem ter gerado resultados superestimados de DQO quando seguida a norma NBR 10.006 (2004). A filtração não foi realizada por haver probabilidade de retirar agregados de matéria orgânica importantes na análise.

Neves; Carneiro; Berni (2015) encontraram para o resíduo alimentar uma DQO de 139,25 g/L. No entanto, não foi detalhada a metodologia utilizada para realização dessa análise. Esse resultado é bastante inferior ao encontrado na atual pesquisa.

4.1.6 Análise elementar

A caracterização elementar demonstrou que há predominância do elemento carbono tanto no resíduo quanto nos lodos anaeróbios. O resíduo alimentar da primeira coleta possuía uma relação C/N de 14,34. O da segunda coleta demonstrou uma relação mais baixa, de 10,80, provavelmente pela maior presença de carnes. LI e LE isolados possuíram uma relação, respectivamente, de 6,4 e 8,95. As porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) encontradas no resíduo alimentar e nos inóculos está especificada na Tabela 19.

Tabela 19. Resultado da caracterização elementar do resíduo e dos lodos anaeróbios utilizados na pesquisa.

Amostra	Elementos analisados				C/N
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	
Resíduo alimentar	46,18	5,83	3,22	2,11	14,34
Resíduo alimentar – 2 ^a coleta	51,10	7,35	4,73	1,08	10,80
LI	36,24	4,87	5,66	4,09	6,40
LE	23,55	2,27	2,63	3,05	8,95

Fonte: A autora, 2017.

A relação C/N para resíduos orgânicos alimentares encontrada neste estudo está um pouco abaixo da mencionada por Deublein; Steinhauer (2008), Leite et al. (2009) e Liu et al. (2012), que seriam, respectivamente, de 18:1, 16,9:1 e 17:1. Já Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) encontraram valores bastante superiores, de 37:1. Em nível nacional, os resíduos orgânicos putrescíveis possuem relação C/N variando de 20 a 30 (PROSAB, 2003).

Lucena (2016) trabalhou com resíduos orgânicos advindos do Restaurante Universitário da UFPE. O resíduo possuía 42,38% de carbono e 0,97% de nitrogênio, com relação C/N de 43,69. A autora relata grandes quantidades de arroz, ingrediente com alta relação C/N.

No atual trabalho, havia grande quantidade de carnes, as quais podem ter diminuído a relação C/N já que esse ingrediente possui altas taxas de nitrogênio. Cho; Park; Chang (1995) verificaram que dos resíduos alimentares estudados, a carne cozida possuía o maior teor de nitrogênio, 10,5%. O arroz possuía relação C/N de 25,56. A carne cozida, C/N de 5,09. O repolho, 9,73. No experimento que os autores realizaram, misturaram esses ingredientes de modo que a relação C/N ficou 16.

O LI utilizado nessa pesquisa corroborou os dados de Deublein; Steinhauer (2008), que afirmaram que lodos tendem a ter relações C/N próximas a 6. Liu et al. (2012) também encontraram no lodo anaeróbico de esgoto uma relação C/N de 6,3, assemelhando-se com o atual trabalho (Tabela 19).

Já o LE possuiu valor de relação C/N de 8,95, um pouco acima do valor (seis) mencionado por Deublein; Steinhauer (2008) e Liu et al. (2012) como comum para lodos anaeróbicos (Tabela 19).

Lucena (2016) trabalhou com lodo de esgoto que possuía 28,64% de carbono e 3,23% de nitrogênio, com relação C/N de 8,87. Já o lodo industrial, 28,70% de carbono e 3,59% de nitrogênio, com relação C/N de 7,99.

Como nos reatores anaeróbicos de pequena escala utilizados nesse trabalho possuíam 50g de lodo e 5g de resíduo, é possível inferir que a relação C/N do meio seria de 9,44 para os BMPs com inóculo sendo de LE e 6,78 para aqueles com inóculo de LI. Essa relação não é considerada ótima por Deublein; Steinhauer (2008), os quais consideram ótimos valores entre 20 e 30 dentro para um biodigestor. Kondusamy; Kalamdhad (2014) recomendam uma concentração de 25-30 para melhores resultados na digestão anaeróbia. Como mencionado por Deublein; Steinhauer (2008), esse baixo valor no meio pode ter desfavorecido a metanogênese pela formação excessiva de amônia.

Prosab (2003) utilizou reator em batelada com resíduos orgânicos de feiras e lodo de esgoto sanitário. A relação C/N dos resíduos utilizados foi de 16 e lodo de 19,8.

Caso a relação C/N seja muito alta, demonstra uma pequena quantidade de nitrogênio no meio, nutriente essencial para o desenvolvimento e crescimento das bactérias (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Já quando essa relação é baixa, como no atual trabalho, há uma tendência para produção de amônia, inibidora da metanogênese quando em excesso (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Entretanto, essa amônia pode funcionar como auxiliar no tamponamento do sistema (CHERNICHARO, 1997).

Quando o pH está abaixo de 7,2, há uma tendência de formação do íon amônio (NH_4^+) (MCCARTY, 1964c; CHERNICHARO, 1997). Acima desse valor, a tendência é a formação de amônia livre (NH_3) gasosa (MCCARTY, 1964c; CHERNICHARO, 1997). A forma gasosa da amônia é mais tóxica, tendo um limite benéfico somente até 150 mg/L. A toxicidade da amônia em altas concentrações é relatada por diversos autores como um obstáculo para produção de metano através da digestão anaeróbia (ANGELIDAKI; AHRING, 1993; HANSEN; ANGELIDAKI; AHRING, 1997; LAY; LI; NOIKE, 1998; SAWAYAMA et al., 2004).

Sawayama et al. (2004) verificaram que em concentrações superiores a 6000 mgN/L de amônia, a produção de metano teve uma diminuição significativa. Isso ocorreu, de acordo com os autores, devido à diminuição da densidade de archeas metanogênicas em concentrações acima de 3000 mgN/L. Angelidaki; Ahring (1993) recomendam digestores com uma concentração máxima de amônia de 4000mg/L.

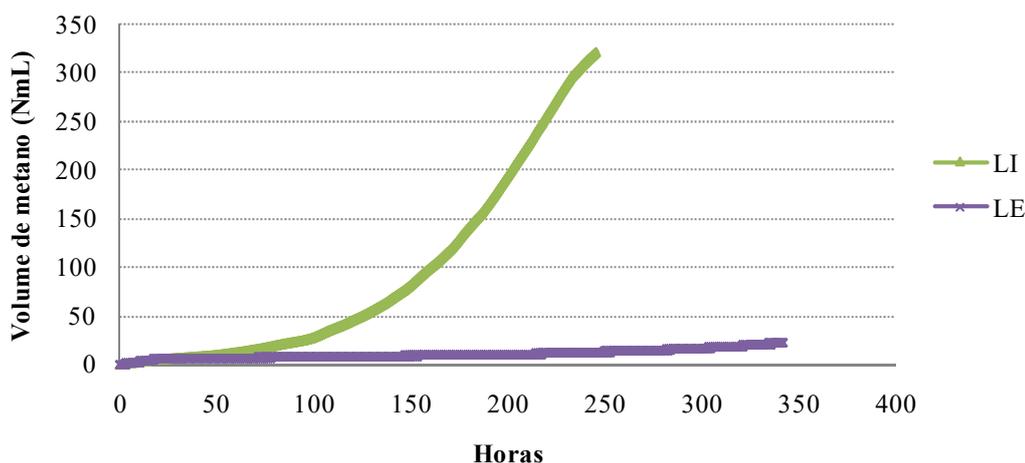
Lay; Li; Noike (1998) detectaram que a geração de metano na digestão anaeróbia era prejudicada em 10% quando a concentração de amônia no meio estava entre 1670 a 3710 mg/L. De acordo com os autores, essa inibição aumenta de acordo com o aumento da concentração da amônia, chegando a ser totalmente inibitória a partir de 5880 mg/L.

4.1.7 Teste de atividade metanogênica específica (AME)

Para o teste de AME, foram encontrados os valores 0,024 g CH_4 -DQO/g.SSV.dia para o LI e 0,001 g CH_4 -DQO/g.SSV.dia para o LE (Figura 29). Desse modo, infere-se que o LI possui mais microrganismos produtores de metano, capaz de gerar metano, quando comparado ao LE. Assim, seria o inóculo mais relevante para a digestão anaeróbia.

Esses valores encontrados são inferiores aos recomendados por Angelidaki et al. (2009), de $0,1 \text{ gCH}_4\text{-DQO/gSSV}\cdot\text{dia}$ para lodo flocculento e $0,3\text{gCH}_4\text{-DQO/gSSV}\cdot\text{dia}$ para lodo granular.

Figura 29. Resultado do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) com os dois inóculos estudados nesse trabalho.



Fonte: A autora, 2017.

O LE pode ter dado resultados menos relevantes que o LI devido a informação apresentada por Angelidaki et al. (2009), que recomendam que o inóculo utilizado na digestão anaeróbia possua o menor número de materiais grandes particulados, os quais devem ser filtrados antes da inoculação. Já que LE é flocculento e possui mais materiais particulados e LI é granular e mais homogêneo, os resultados foram diferentes e mostraram que a utilização de LI como inóculo é mais indicada para geração de metano.

Também, Angelidaki et al. (2009) afirmam que os lodos granulares, como o LI, geralmente são necessários em menor volume que os lodos flocculento (e.g. LE) para obter bons resultados na biodegradação, ou seja, possuem maior eficiência. Essa informação foi confirmada pelo teste de AME realizado, que verificou a maior eficiência do LI quando comparado com o LE.

O lodo industrial, vindo de um reator UASB de uma empresa de vinhaça, ou seja, possui efluente controlado advindo de mesma fonte. Já o lodo de esgoto é um inóculo bastante contaminado, com efluentes heterogêneos e provenientes de fontes diferentes. Desse modo, a probabilidade do lodo de esgoto estar contaminado com metais, sais e outros produtos tóxicos para as bactérias e archeas é mais alta que no lodo industrial.

Steinmetz et al. (2016) trabalharam com lodo anaeróbio de reator UASB de esterco suíno, e realizou teste de AME com o substrato sendo o acetato, obtendo o resultado de $0,05$

gCH₄-DQO/gVSS.dia. O autor recomenda a aclimação do inóculo e o enriquecimento para melhores resultados de potencial de geração de biogás. Essa aclimação deve ocorrer de 2 a 5 dias de incubação do inóculo sem o substrato para esgotar a carga orgânica presente no mesmo (ANGELIDAKI et al., 2009).

Bezerra (2007) realizou teste de AME com adição de 4 gNaHCO₃/L por garrafa. Também utilizou 2 gSTV/L como concentração do substrato, o acetato de sódio. Foram testados os lodos advindos de indústrias de farinheira, curtume, frigorífico e destilaria. Os lodos gerados nos reatores dos efluentes obtiveram os seguintes valores de AME, respectivamente: 31,86 mLCH₄/gSTV.dia (com bicarbonato de sódio); 21,41 mLCH₄/gSTV.dia (sem bicarbonato de sódio); 34,01 mLCH₄/gSTV.dia (sem bicarbonato de sódio); e 24,56 mLCH₄/gSTV.dia (sem bicarbonato de sódio).

Rojas; Netto; Zaiat (2008) avaliaram a atividade metanogênica de lodo formado em reator de esgoto de Universidade de São Paulo (USP). A taxa máxima de produção foi de $2,37 \cdot 10^{-6}$ mmolCH₄/mgSTV·hora para os reatores que possuam esse lodo anaeróbio.

Da Rocha et al. (2001) avaliaram a atividade metanogênica específica de lodo floculento de esgoto doméstico, lodo granular de cervejaria e de fábrica de alimentos de reatores UASB. Nesse trabalho, foi utilizado o acetato de sódio como substrato em concentrações de 1, 2 e 4 g DQO/L. Os lodos de esgoto doméstico, cervejaria e de fábrica de alimentos obtiveram os seguintes valores de AME, respectivamente: 0,21 g DQO-CH₄/gSSV.dia (2gDQO/L); 1,26 g DQO-CH₄/gSSV.dia (4gDQO/L); 1,20 g DQO-CH₄/gSSV.dia (4gDQO/L). Com esses resultados, foi possível verificar que os lodos industriais possuem AME maior que os lodos floculentos domésticos. O resultado desse autor corrobora os resultados obtidos na atual pesquisa, que LI obteve maior valor de AME do que LE.

Schneiders et al. (2013) realizaram teste de AME de lodo alimentício advindo de reator UASB. A proporção de lodo e substrato foi de 1:1 e a solução substrato utilizada foi da mistura dos ácidos acético, propiônico e butírico. O valor de AME foi de 0,17 gDQO-CH₄/gSSV.dia.

Diferentes inóculos e seus valores de atividade metanogênica são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Resumo comparativo entre diferentes resultados e tratamentos em testes de AME.

Tipo de inóculo	Substrato	Resultado de AME	Referência
Lodo floculento de esgoto (LE)	Acetato de sódio (2 gDQO/L)	0,001 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	Atual trabalho
Lodo granular industrial (LI)	Acetato de sódio (2 gDQO/L)	0,024 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	Atual trabalho
Lodo floculento industrial	Acetato de sódio (0,5 a 2 gDQO/L)	0,15 a 0,18 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	[1]
Lodo floculento de esgoto doméstico	Acetato de sódio (2 gDQO/L)	0,21 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	[2]
Lodo granular de cervejaria	Acetato de sódio (4 gDQO/L)	1,26 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	[2]
Lodo granular de fábrica de alimentos	Acetato de sódio (4 gDQO/L)	1,20 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	[2]
Lodo de esgoto doméstico	-	2,37 · 10 ⁶ mmolCH ₄ /mgSSV.hora	[3]
Lodo alimentício	Mistura AGVs	0,17 gCH ₄ -DQO/SV.dia	[4]
Lodo de esterco suíno	Acetato de sódio (1 gDQO/L)	0,05 gCH ₄ -DQO/g.SSV.dia	[5]

Fonte: [1] Ince; Ince; Yenigun (2001); [2] Da Rocha et al. (2001); [3] Rojas; Netto; Zaiat (2008); [4] Schneiders et al. (2013); [5] Steinmetz et al. (2016).

4.2 ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS E METANO EM REATORES DE PEQUENA ESCALA

4.2.1 Ensaios BMP1 e BMP2 – lodo industrial (LI)

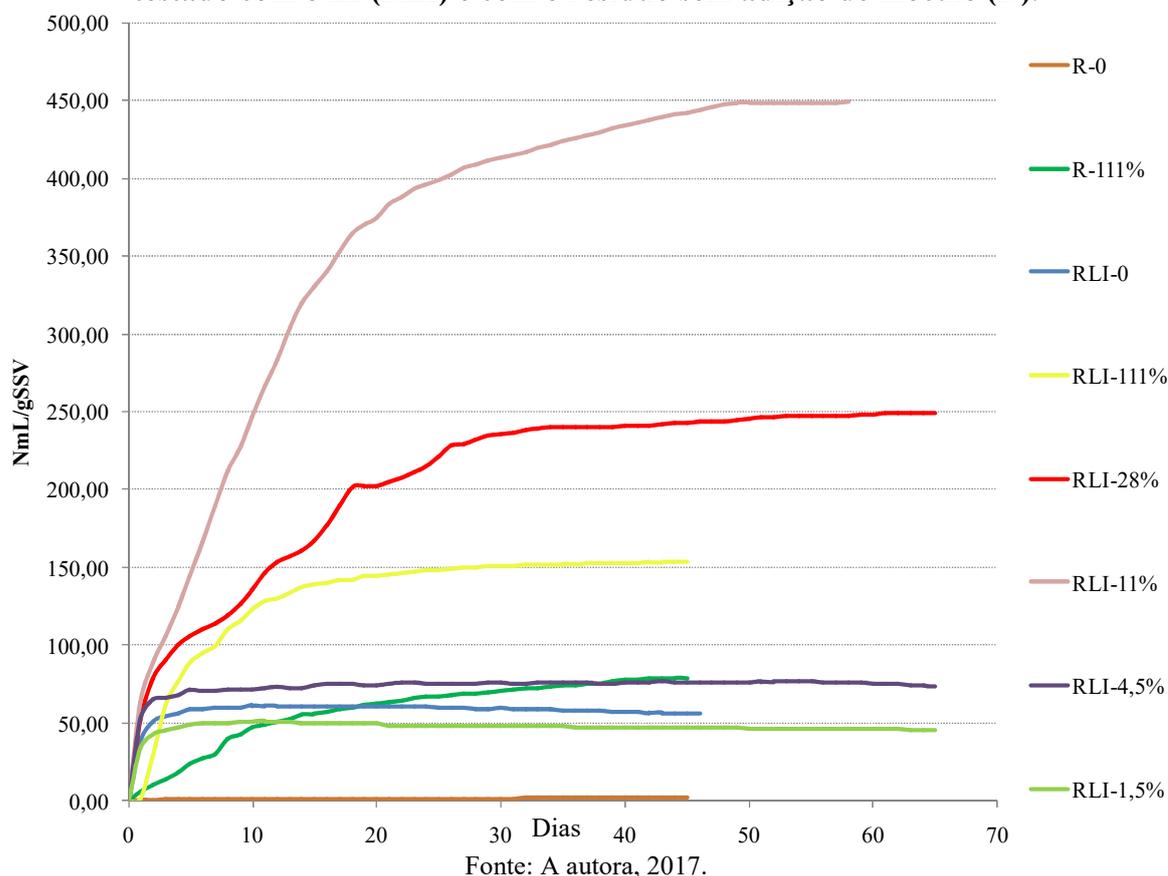
Como é possível verificar na Figura 30, para os cenários que utilizaram o LI como inóculo, o melhor potencial de geração de biogás foi obtido no cenário de digestão com adição de 0,557 g de bicarbonato de sódio (RLI-11%), exibindo resultado de 448,93 NmL/gSSV (425,59NmL/gSeca). Os melhores resultados em sequência foram os com adição de 1,38 g (RLI-28%) e 5,57 g de bicarbonato (RLI-111%), com respectivamente, 249,47 NmL/gSSV (230,50 NmL/gSeca) e 153,70 NmL/gSSV (145,71 NmL/gSeca).

Com exceção dessas três concentrações que obtiveram maior potencial, os outros cenários de digestão de resíduo alimentar e lodo obtiveram resultados bastante parecidos,

demonstrando que a quantidade de bicarbonato adicionada não gerou nenhum efeito benéfico a essa produção. O cenário de digestão com 0,227 g de bicarbonato (RLI-4,5%) obteve 76,89 NmL/gSSV (71,46 NmL/gSeca) de biogás. O cenário de digestão sem adição de bicarbonato (RLI-0) obteve 61,29 NmL/gSSV (58,10 NmL/gSeca). O cenário de digestão com 0,0797g de bicarbonato (RLI-1,5%) obteve 51,33 NmL/gSSV (47,90NmL/gSeca).

O cenário com resíduo alimentar e água sem adição de alcalinizante (R-0) obteve potencial de geração de biogás praticamente nulo (2,16 NmL/gSSV – 2,05 NmL/gSeca). Quando adicionado 5,57 g de bicarbonato de sódio (R-111%), houve um aumento de mais de 36 vezes na produção de biogás.

Figura 30. Resultados do potencial de geração (do resíduo) de biogás em cada cenário testado com o LI (RLI) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).



Como é possível notar na Figura 31, os cenários com os melhores potenciais de geração de metano atribuídos ao resíduo foram similares aos cenários que obtiveram os melhores potenciais de biogás. Isso é um resultado satisfatório, visto que o melhor cenário gera bastante biogás rico em metano.

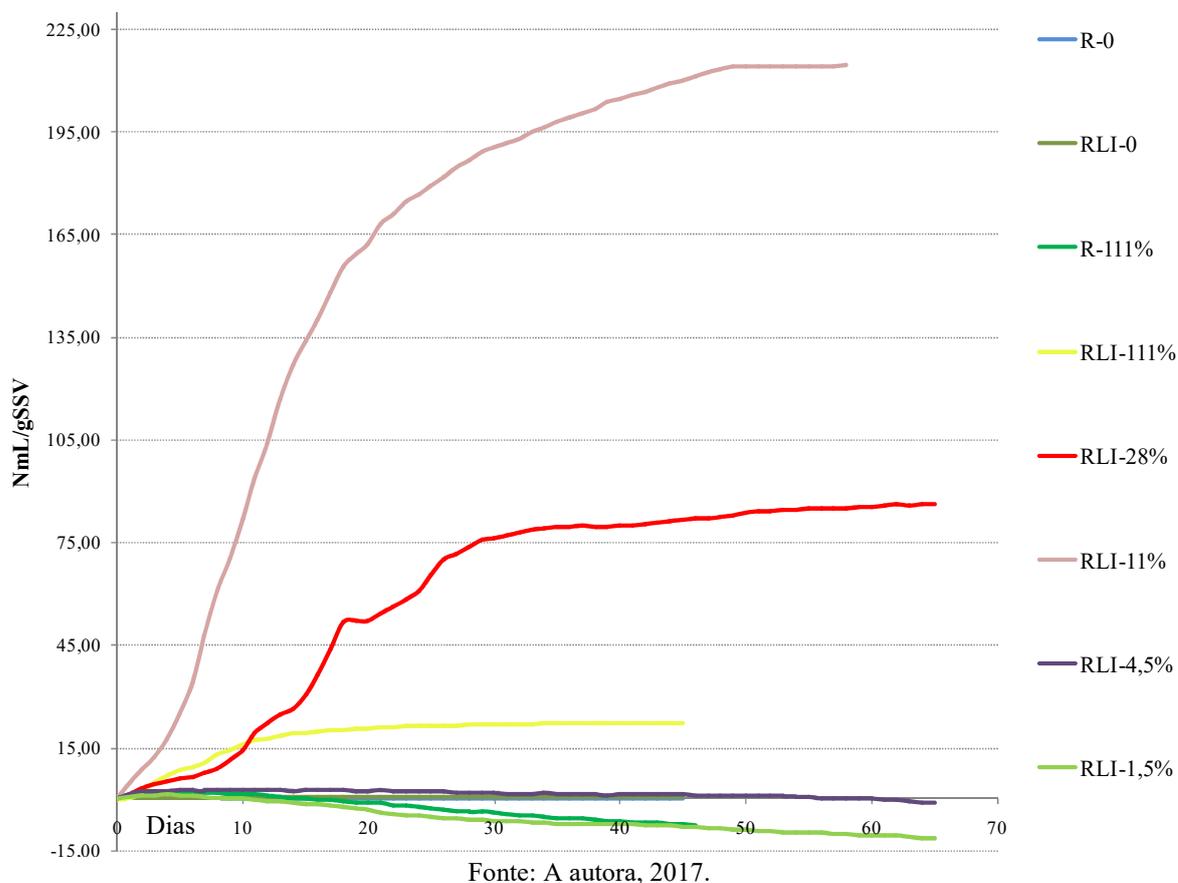
O melhor potencial de geração de metano também foi obtido no cenário de digestão com adição de 0,557 g de bicarbonato de sódio (RLI-11%), com 214,54 NmL/gSSV (203,38

NmL/gSeca). Os melhores resultados em sequência foram os com adição de 1,38 g (RLI-28%) e 5,57g de bicarbonato (RLI-111%), com respectivamente, 86,38 NmL/gSSV (79,82 NmL/gSeca) e 22,34 NmL/gSSV (21,01 NmL/gSeca). Houve uma queda no potencial de geração de metano de, respectivamente, 60% e 90% quando houve esse aumento desnecessário de alcalinidade ao sistema. Isso demonstra que quantidades desse alcalinizante em excesso são prejudiciais ao processo de digestão anaeróbia.

Com exceção dessas três concentrações que obtiveram maior potencial de metano, os outros cenários de digestão de resíduo e lodo obtiveram resultados bastante parecidos, demonstrando que a quantidade de bicarbonato adicionada não gerou nenhum efeito benéfico a essa variável. Nesses cenários, foi possível verificar o efeito da inibição da produção de metano através da reta no ponto zero ou negativa, ocorrendo quando o potencial de geração do reator controle de inóculo superou o potencial da digestão com resíduo. O cenário de digestão com 0,227 g de bicarbonato (RLI-4,5%) obteve potencial de 2,84 NmL/gSSV (2,64 NmL/gSeca). O cenário de digestão com 0,0797g de bicarbonato (RLI-1,5%) obteve 1,24 NmL/gSSV (1,15 NmL/gSeca). O cenário de digestão sem adição de bicarbonato (RLI-0) obteve 0,55 NmL/gSSV (0,53 NmL/gSeca). Esses resultados com adição de bicarbonato abaixo do ideal resultaram em queda do potencial de 98% a até 100%.

O cenário com resíduo e água sem adição de alcalinizante (R-0), obteve potencial de geração de metano nulo. Quando adicionado 5,57 g de bicarbonato de sódio (R-111%), houve um potencial de 2,04 NmL/gSSV (1,90 NmL/gSeca).

Figura 31. Potencial de geração (do resíduo) de metano em cada cenário testado com o LI (RLI) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).



4.2.2 Ensaios BMP3 e BMP4 – lodo flocculento (LE)

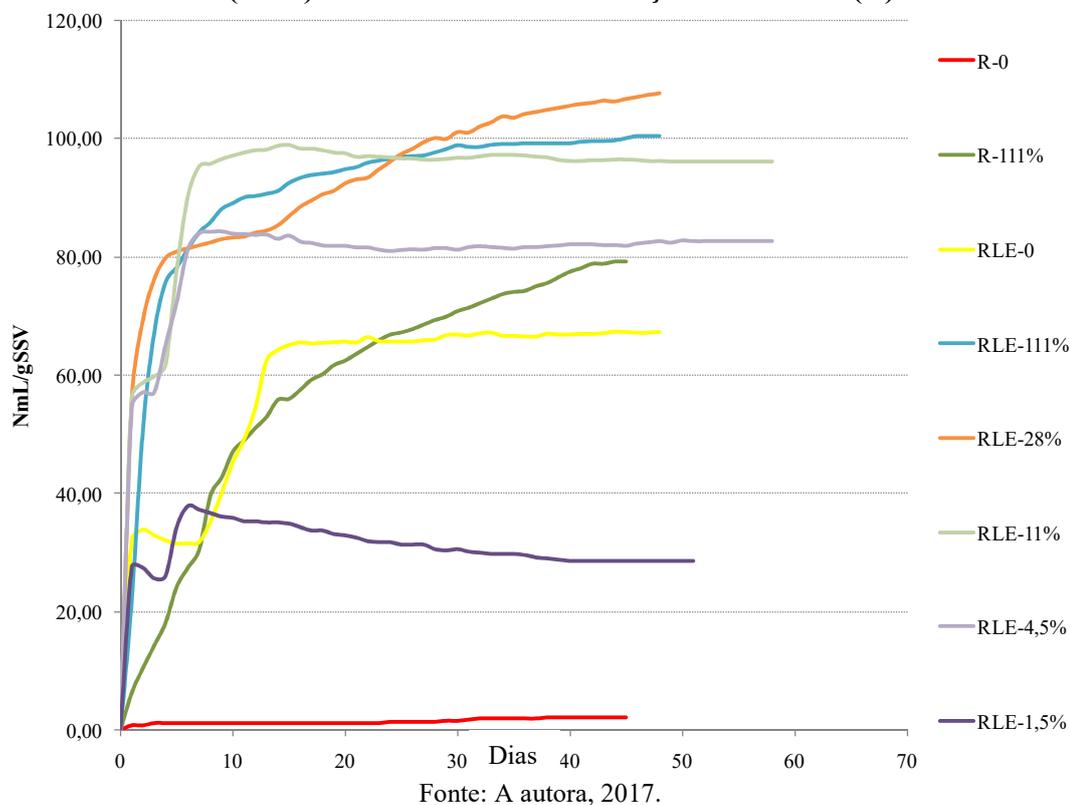
Como é possível notar na Figura 32, para os cenários de digestão que utilizaram o LE como inóculo, o melhor potencial de geração de biogás foi obtido no cenário de digestão com adição de 1,38 g de bicarbonato de sódio (RLE-28%), exibindo resultado de 107,62 NmL/gSSV (102,02 NmL/gSeca). Os melhores resultados em sequência foram os com adição de 5,57 g (RLE-111%) e 0,557 g de bicarbonato (RLE-11%), com respectivamente, 100,47 NmL/gSSV (95,18 NmL/gSeca) e 98,89 NmL/gSSV (93,75 NmL/gSeca). Não houve uma diferença significativa no potencial de geração de biogás nesses cenários.

O cenário de digestão com 0,227 g de bicarbonato (RLE-4,5%) obteve 84,19 NmL/gSSV (79,81 NmL/gSeca). O cenário de digestão sem adição de bicarbonato (RLE--0) obteve 67,41 NmL/gSSV (63,90 NmL/gSeca). O cenário de digestão com 0,0797 g de bicarbonato (RLE-1,5%) obteve 37,89 NmL/gSSV (35,92 NmL/gSeca).

O cenário com resíduo alimentar e água sem adição de alcalinizante (R-0) obteve potencial de geração de biogás praticamente nulo (2,16 NmL/gSSV – 2,05 NmL/gSeca).

Quando adicionado 5,57 g de bicarbonato de sódio (R-111%), houve um aumento de mais de 36 vezes.

Figura 32. Potencial de geração (do resíduo) de biogás em cada cenário testado com o LE (RLE) e com o resíduo sem adição de inóculo (R).



Como é possível notar na Figura 33, os cenários com os melhores potenciais de geração de metano atribuídos ao resíduo foram similares aos cenários que obtiveram os melhores potenciais de biogás. Isso é um resultado satisfatório, visto que o melhor cenário gera biogás rico em metano.

Diferente dos valores de potencial de geração de biogás, os quais não possuíram diferenças significativas entre os melhores cenários, no potencial de metano, a importância da adição de bicarbonato é bem mais perceptível.

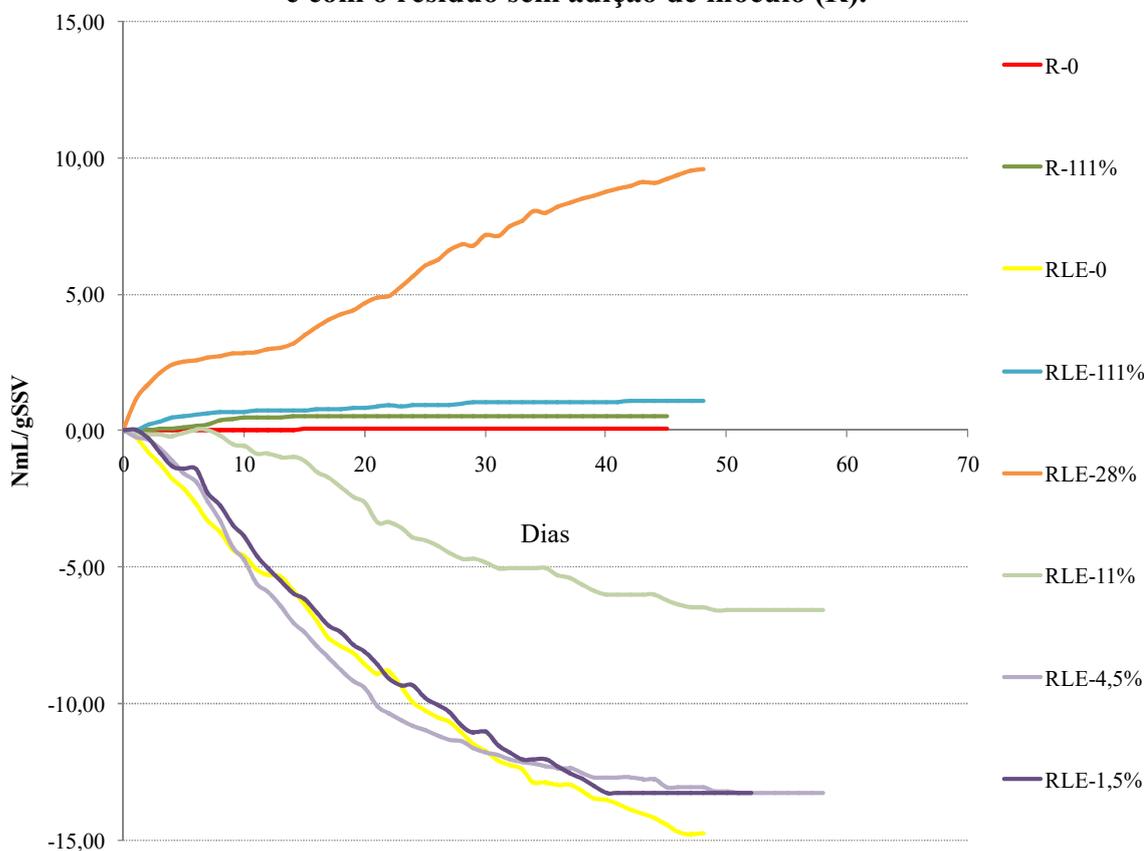
O melhor potencial de geração de metano também foi obtido no cenário de digestão com adição de 1,38 g de bicarbonato de sódio (RLE-28%), com 9,60 NmL/gSSV (9,10 NmL/gSeca). O melhor resultado em sequência foi o com adição de 5,57 g (RLE-111%), gerando um potencial de 1,11 NmL/gSSV (1,06 NmL/gSeca). Houve uma queda no potencial de geração de metano de 88,5% quando houve esse aumento desnecessário de alcalinidade ao sistema. Isso demonstra que quantidades desse alcalinizante em excesso podem ser prejudiciais ao processo de digestão anaeróbia.

Com exceção do melhor cenário (RLE-28%), todos os outros obtiveram resultados próximos ao nulo, demonstrando que a quantidade de bicarbonato adicionada não gerou nenhum efeito benéfico a essa variável. Nesses cenários, foi possível verificar o efeito da inibição da produção de metano através da reta nula ou até negativa, quando o potencial do reator controle do inóculo superou o potencial da digestão com resíduo. Essa inibição ocorreu logo nos primeiros dias de experimento, demonstrando a tendência a acidificação do sistema rapidamente, devido às características do substrato e do lodo com baixa alcalinidade.

O cenário de digestão com 0,557 g de bicarbonato (RLE-11%) obteve potencial de 0,05 NmL/gSSV (0,04 NmL/gSeca). O cenário de digestão com 0,227 g de bicarbonato (RLE-4,5%) obteve potencial nulo. O cenário de digestão com 0,0797 g de bicarbonato (RLE-1,5%) obteve 0,02 NmL/gSSV (0,02 NmL/gSeca). O cenário de digestão sem adição de bicarbonato (RLE-0) obteve zero de potencial. Esses resultados com adição de bicarbonato abaixo do ideal resultaram em queda do potencial acima de 99%.

O cenário com resíduo e água sem adição de alcalinizante (R-0), obteve potencial de geração de metano nulo. Quando adicionado 5,57 g de bicarbonato de sódio (R-111%), houve um potencial de 2,04 NmL/gSSV (1,90NmL/gSeca).

Figura 33. Potencial de geração (do resíduo) de metano em cada cenário testado com LE e com o resíduo sem adição de inóculo (R).



Fonte: A autora, 2017.

4.2.3 Comparativo entre ensaios

Foi possível observar que a digestão do resíduo alimentar sem adição de inóculo não é viável, visto que a produção de metano é aproximadamente nula. Isso se deve às características do resíduo, ácido e com baixa alcalinidade. A adição de lodo anaeróbio se mostrou eficiente para ambos os inóculos, com o lodo industrial demonstrando maior eficiência. Os lodos não somente ajudaram no controle de pH, mas também adicionaram ao sistema as archeas metanogênicas.

Comparando os melhores resultados da digestão com os dois inóculos, quando utilizado LI foram obtidos valores de potencial de geração de biogás mais de quatro vezes superiores aos valores quando utilizado LE. Essa maior eficiência do lodo industrial é corroborada nos melhores resultados de potencial de geração de metano, mais de 22 vezes superiores aos valores quando utilizado LE.

O potencial de geração de metano se mostrou negativo ou nulo no decorrer dos experimentos que não possuíram o tamponamento adequado. Porém, para os cenários com o inóculo de lodo industrial, esse potencial negativo ocorreu aproximadamente após o 10º dia de experimento, diferente do lodo de esgoto, que desde o primeiro dia, já demonstrava resultados negativos de potencial. Isso se deve às características de alcalinidade dos lodos, mais de três vezes superior no lodo industrial. Inclusive, tendo seu melhor resultado necessitando de menos adição de alcalinizante do que o de esgoto, reiterando essa condição mais favorável.

4.2.3.1 Porcentagem de metano nas amostras de gás

Os dois melhores cenários (RLI-11% e RLE-28%) que obtiveram maior potencial de geração de biogás e metano obtiveram também a maior porcentagem de metano (Figuras 34). Esse resultado é bastante satisfatório, visto que a maior quantidade de gás produzida é passível de aproveitamento energético. Caso houvesse uma grande geração de gás, mas com pouca representação de metano, haveria baixo rendimento energético e grande liberação de CO₂ na atmosfera, gás do efeito estufa.

Para o melhor cenário com o LI (0,557g de bicarbonato – RLI-11%), foi alcançada uma porcentagem máxima de 77,86% de metano na amostra de gás produzida. Esse valor supera os valores estimados por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993), Forster-Carneiro;

Pérez; Romero (2008), Liu et al. (2012), Firmo (2013) e Schirmer et al. (2014), os quais prevêem, respectivamente, 60%, 52%, 58,7%, 46,5% e 55% de metano nas amostras de gás da digestão de resíduos orgânicos com lodo de esgoto. O resultado encontrado se assemelha aos dados de Crovador (2014), que estudou a digestão de resíduos putrescíveis novos de aterro sanitário em ensaios BMP. Trabalhou com cenários de codigestão de resíduo (2g) com lodo anaeróbio (100mL) e encontrou porcentagens máximas de 71 a 89% de metano.

Já para o melhor cenário com o inóculo LE (1,38g de bicarbonato – RLE-28%), a maior porcentagem foi de 37,37% de metano. Mesmo sendo o melhor resultado obtido, é inferior ao valor de 60% previsto por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993); de 52% encontrado por Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008); de 58,7% encontrado por Liu et al. (2012); de 55% encontrado por Schirmer et al. (2014); e de 71 a 89% previsto por Crovador (2014) para digestão de resíduos orgânicos com lodo de esgoto. Já Firmo (2013) verificou que o pico máximo da codigestão de lodo de esgoto com resíduos alimentares foi de 46,5%, se aproximando mais do resultado encontrado no atual trabalho.

Para os demais cenários de digestão com o inóculo LI, o cenário que possuía 1,38g adicionadas de bicarbonato de sódio (RLI-28%) chegou a obter uma porcentagem de 68,96% de metano na amostra de gás. Todos os outros cenários variaram de 22,8% a 23,64%.

Para os demais cenários de digestão com o inóculo LE, o cenário que possuía 5,57g adicionadas de bicarbonato de sódio (RLE-111%) chegou a obter uma porcentagem de 7,35% de metano na amostra de gás. Todos os outros cenários variaram de 3,06% a 5,76%.

Esses valores baixos de geração de metano podem ser advindos da ação das metanogênicas hidrogenotróficas, as quais produzem metano através somente de H_2 e do CO_2 (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). A acidificação do reator não é um fator limitante, visto que é comum a grande disponibilidade de CO_2 e H_2 em reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 1997).

Os reatores testados somente com resíduo e água, sem adição de lodo anaeróbio, demonstraram baixa representatividade de metano na amostra de gás, já que não possuíam o aporte de microrganismos responsáveis pela produção desse gás inflamável. No entanto, R-0 produziu mais de 10% de metano, resultado que não influenciou no potencial de geração de metano, devido à bastante pequena produção de biogás.

Para análises de metano, Lucena (2016) verificou em ensaios BMPs, que a digestão de anaeróbia de resíduo alimentar com lodo de reator UASB (proporções 1:11 e 1:6), com correção de pH inicial e sem tamponamento inserido, houve produção máxima de 30% de metano na amostra de biogás. O reator de resíduo com lodo de esgoto (1:11) apresentou uma

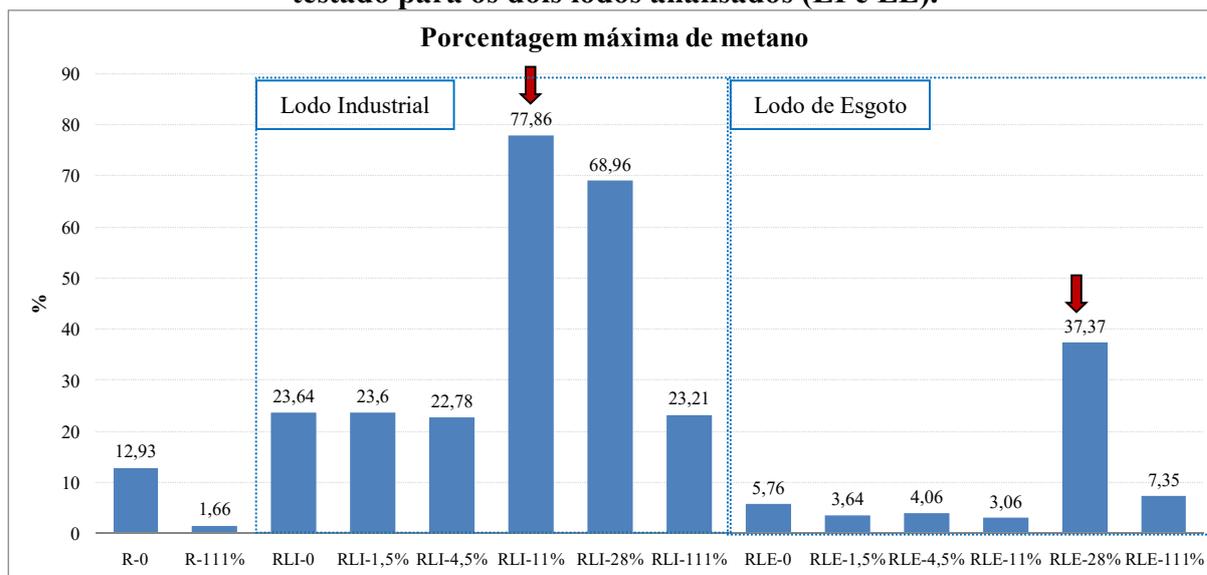
porcentagem máxima de 5,92% de metano na amostra de biogás. Já quando misturado com lodo industrial, obteve porcentagem máxima de metano de 22,29%. Quando o cenário foi da concentração 1:6, o cenário da digestão com lodo de esgoto e industrial obteve, respectivamente, porcentagem máxima de 7,31% e 14,57% de metano na amostra de biogás. Esses resultados de Lucena (2016) se assemelham aos encontrados na atual pesquisa quanto à eficiência do tipo de lodo, demonstrando a tendência dos lodos industriais possuírem maior eficiência na digestão anaeróbia com resíduos alimentares.

No entanto, esses resultados de Lucena (2016) demonstram que a falta do aporte de alcalinidade ao sistema resultou em porcentagens máximas de metano inferiores às encontradas na atual pesquisa tanto para a codigestão com o LI quanto para a codigestão com o LE.

Ferreira (2015) constatou valores em torno de 59% de metano durante o experimento de 395 dias, com recarga diária e adição de lodo anaeróbio, rúmen bovino e resíduo alimentar. No entanto, esse percentual foi reduzido para 40% quando houve a queda de alcalinidade e o acúmulo de carga orgânica.

Lopes; Leite; Souza (2012) utilizaram o rúmen bovino como inóculo, juntamente com o lodo anaeróbio, e detectaram que não houve necessidade de aporte de alcalinizante, sendo considerado um bom inóculo para diminuir a queda de pH.

Figura 34. Porcentagem máxima de metano, em volume, presente em cada cenário testado para os dois lodos analisados (LI e LE).



*As setas vermelhas indicam os melhores resultados em potencial de geração de metano.

Fonte: A autora, 2017.

4.2.3.2 Potencial de geração de biogás

Como é possível observar na Figura 35, os potenciais de biogás foram predominantemente superiores para os cenários de digestão com o inóculo LI (L_0 biogás - 425,59NmL/gSeca). Os melhores resultados obtidos com o LE (L_0 biogás - 102,02NmL/gSeca) foram semelhantes aos piores resultados utilizando o LI. Comparando todos os cenários testados, os três melhores foram com esse inóculo industrial, demonstrando que o mesmo foi mais relevante na digestão anaeróbia.

De acordo com Deublein; Steinhäuser (2008), os resíduos sólidos urbanos biodegradáveis, advindos das casas e restaurantes, tem capacidade de gerar de 0,3 a 1,0 m³ de biogás por quilo de matéria seca, ou seja, de 300 NmL/gSeca a 1000 NmL/gSeca. Esses resultados enquadram o melhor resultado obtido na pesquisa atual para o inóculo LI. Já os cenários com lodo de esgoto se encontram fora dessa faixa.

Crovador (2014) estudou a digestão de resíduos putrescíveis novos de aterro sanitário em ensaios BMPs e trabalhou com cenários de codigestão de resíduo orgânico com lodo anaeróbio. A autora encontrou 96,64 mL/gseca potencial de geração de biogás. Esse resultado foi similar aos encontrados na atual pesquisa para a codigestão com o lodo floculento. Já para o lodo industrial, a atual pesquisa conseguiu obter resultados quatro vezes superiores.

Alves (2008) encontrou valores de 101,2 NmL/gSSV de potenciais máximos de geração de biogás através da codigestão de resíduos orgânicos de aterro com lodo anaeróbio. Esse valor foi similar ao melhor resultado encontrado nesse atual trabalho quando comparado ao lodo de esgoto. Já quando comparado ao lodo industrial, a pesquisa de Alves (2008) obteve potencial quatro vezes inferior em relação à pesquisa atual.

Firmo (2013) trabalhou sem adição de alcalinizante, e verificou que o potencial de geração de biogás dos resíduos alimentares com lodo de esgoto chegaram a aproximadamente 450 NmL/gseca. Esse resultado se assemelha ao melhor resultado obtido no cenário com o inóculo sendo industrial. Quando comparado ao lodo floculento, a atual pesquisa obteve valores bastante inferiores aos encontrados por essa autora.

Os resultados dessa atual pesquisa se assemelham com os resultados obtidos por Lucena (2016), que verificou, em ensaios BMPs, que a digestão de anaeróbia de resíduo orgânico com lodo, sem adição de alcalinizante, demonstrou inibição. O reator de resíduo com lodo de esgoto obteve potencial de biogás de 48,13 NmL/gSV. Já quando misturado com lodo industrial, obteve potencial de 38,80 NmL/gSV. Esses resultados são semelhantes, na

atual pesquisa, aos cenários que não tiveram adição de alcalinizante ou houve carência na quantidade adicionada, reiterando os resultados.

4.2.3.3 Potencial de geração de metano

Como é possível verificar na Figura 35, os potenciais de geração de metano foram predominantemente superiores para os cenários com o inóculo LI (L_0 metano - 203,38 NmL/gSeca). Os melhores resultados obtidos com o LE (L_0 metano - 9,10 NmL/gSeca) foram semelhantes aos piores resultados utilizando o LI. Comparando todos os cenários testados, os três melhores foram com esse inóculo, demonstrando que o inóculo foi mais relevante na digestão anaeróbia.

Firno (2013) verificou que o potencial de geração de metano dos resíduos alimentares com lodo de esgoto, em reatores de pequena escala, chegou a 204,68 NmL/gseca, sendo pior apenas para papel/papelão. Esse valor é superior ao encontrado na atual pesquisa para o cenário com lodo floculento de esgoto. Foi semelhante ao valor encontrado para o lodo industrial. Isso pode ter acontecido devido o resíduo utilizado ter sido advindo de aterro, em condições menos ácidas que os do atual trabalho.

Hansen et al. (2004) utilizaram reatores de 2 litros, com 400mL de inóculo e 10g de resíduo orgânico alimentar. O potencial de metano da digestão foi de 495 mLCH₄/gSSV. Porém, não parece que foi subtraído o valor do potencial dos reatores controle. Esse valor, caso tenha havido subtração do potencial do reator controle, é um resultado bastante superior ao encontrado nessa atual pesquisa comparado a ambos os inóculos utilizados. Esses reatores operaram a 55°C, podendo isso justificar a maior produção de metano.

Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) analisaram digestores de 1,1L com resíduos advindos de restaurante com lodo anaeróbio, e obteve melhor eficiência em um reator que possuía 20% de sólidos totais e 30% de inóculo, produzindo 490 mLCH₄/gSSV. O experimento ocorreu a 55°C, semelhante ao de Hansen et al. (2004), e também obteve valores superiores ao da pesquisa atual. A temperatura pode estar influenciando no aumento do potencial de metano nesses dois trabalhos, quando comparados ao atual.

Os valores da pesquisa foram semelhantes ao trabalho de Lucena (2016), que verificou em ensaios BMPs, sem adição de alcalinizante, que o reator de resíduo alimentar com lodo de

esgoto obteve potencial de metano nulo. Já quando misturado com lodo industrial, obteve potencial de 0,88 NmL/gSSV. Os resultados sem utilização de alcalinizante da atual pesquisa (0,00 NmL/gSSV para LE e 0,55 NmL/gSSV para LI) foram reiterados por essa pesquisa de Lucena (2016), demonstrando a importância do controle do pH e da alcalinidade do meio.

Nos modelos de reatores em batelada, é possível notar que na digestão anaeróbia de resíduos alimentares com lodo anaeróbio há necessidade de controle do tamponamento do sistema, visto que muitos cenários obtiveram potenciais de metano próximos de zero. Quando houve aporte de alcalinidade ao sistema, melhores resultados foram encontrados.

Nos dois grupos analisados, foi observada uma relação de crescimento do potencial com o aumento do aporte da alcalinidade até o valor ideal constatado para cada inóculo utilizado. A partir desse valor, notou-se a relação inversa, que demonstrou que o excesso de aporte de alcalinidade diminuía o potencial de biogás e metano. Porém, o excesso de bicarbonato se mostrou menos prejudicial ao valor de potencial do que a carência de alcalinidade.

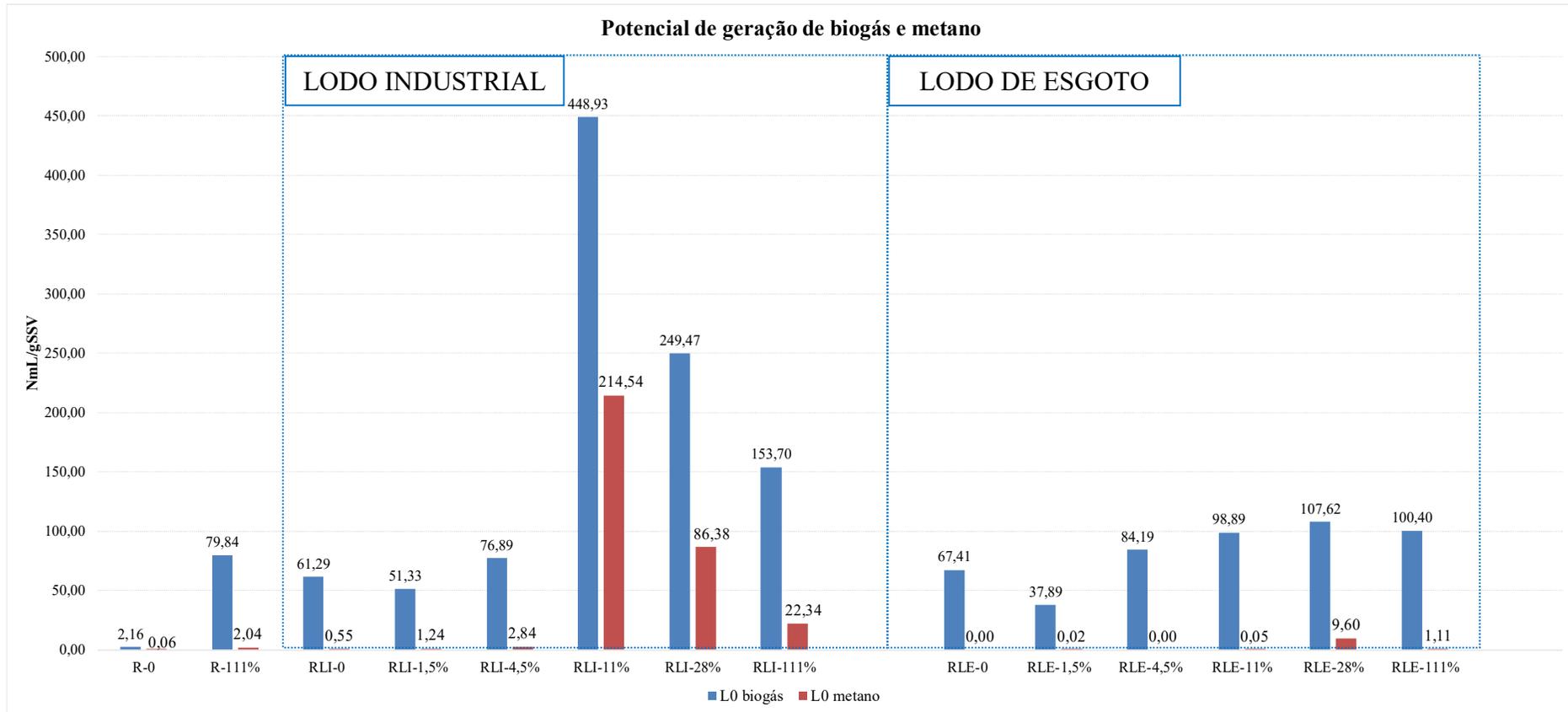
Em ambos os cenários com os diferentes inóculos, os lodos isolados demonstraram melhores resultados em porcentagem de metano na amostra de gás. Porém, o volume acumulado de metano produzido foi bem maior quando houve a codigestão com o resíduo alimentar, compensando, assim, a queda na porcentagem de metano. Desse modo, nota-se a importância da codigestão do inóculo com o resíduo, que além de gerar mais metano, dá destino para dois rejeitos produzidos na sociedade.

O LI isolado produziu, em volume de biogás, 145,61 NmL, e, em volume de metano, 73,96 NmL. Quando adicionado o resíduo e o alcalinizante, RLI-11% obteve 2306,70 NmL de biogás e 1087,04 NmL de metano. Esses resultados mostram que a adição do resíduo e o controle da alcalinidade aumentaram em 15,8 vezes a produção de biogás e em 14,7 vezes a produção de metano.

Firno (2013) encontrou valores semelhantes, que demonstraram que houve um aumento de geração de biogás de quase cinco vezes quando comparado o lodo isolado e na codigestão com resíduos alimentares. Alves (2008) também detectou volume acumulado de biogás na codigestão de lodo anaeróbio com resíduo orgânico com o dobro do valor do lodo isolado e cinco vezes maior do que o resíduo isolado.

Simulando os melhores resultados encontrados nesse estudo, é possível projetar novo experimento em reatores piloto com os melhores resultados de cada inóculo, visto que, mesmo com a predisposição da acidificação do sistema por causa do resíduo ácido, resultados satisfatórios foram obtidos para cada inóculo.

Figura 35. Potencial de geração de biogás e metano em cada cenário testado para os dois lodos analisados (LI e LE) nos reatores de pequena escala.



Fonte: A autora, 2017.

4.3 ENSAIOS EM REATORES PILOTO

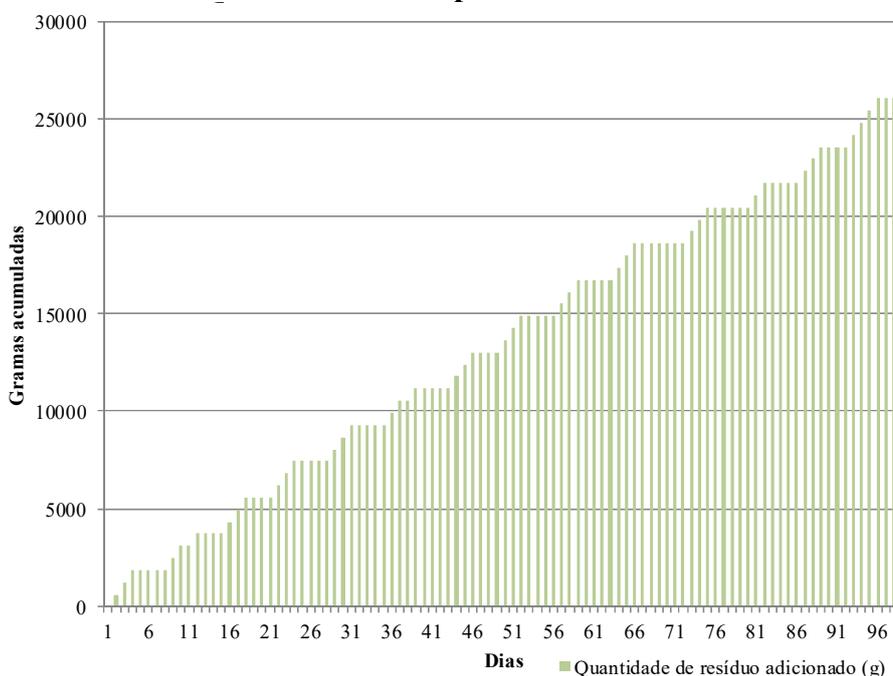
4.3.1 Controle e monitoramento

O controle da alimentação dos reatores piloto de escala intermediária favoreceu a interpretação dos dados obtidos. A alimentação ocorreu de forma padrão durante o experimento e variáveis como a agitação, temperatura e pH foram avaliadas no decorrer do ensaio.

4.3.1.1 Alimentação

A alimentação seguiu um padrão de cargas e pausas para não sobrecarregar o reator, como é possível observar na Figura 36. Pausas um pouco maiores foram estabelecidas quando houve perturbação ao estado ideal dos reatores, como cessar da agitação e queda de temperatura dos mesmos.

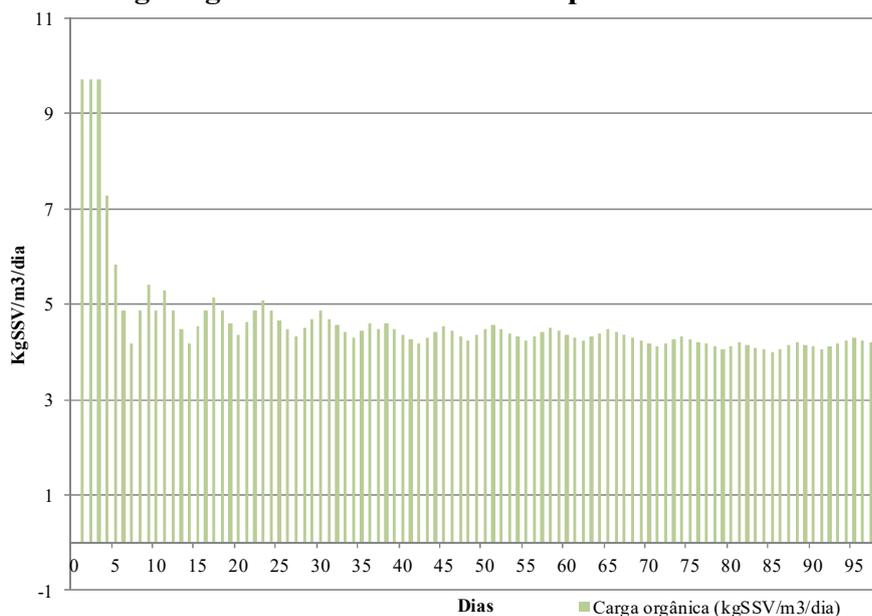
Figura 36. Regime de alimentação dos reatores piloto de escala intermediária durante partida.



Fonte: A autora, 2017.

A carga orgânica dos reatores foi mais alta nos primeiros dias de experimento pela falta de pausas nesse pequeno intervalo. Porém, foi mantida uma carga de aproximadamente $4,5 \text{ kgSSV/m}^3/\text{dia}$ durante o decorrer do experimento, como é possível observar na Figura 37.

Figura 37. Carga orgânica diária dos reatores piloto de escala intermediária.



4.3.1.2 Agitação e temperatura

Os episódios de cessar de agitação e queda de temperatura foram bastante marcantes nesse experimento, confirmando a alta sensibilidade do sistema para produção de metano. A fase 2 (entre episódios) demonstrou claramente o efeito brusco desses episódios. Segundo McCarty (1964b) e Deublein; Steinhauser (2008), qualquer modificação nas condições ideais do meio pode resultar em queda na produção de metano, a qual pode demorar dias ou meses para retornar a sua produção normal/ideal. Como recomendado por FNR (2010), para que houvesse o retorno ao funcionamento ideal dos reatores, houve a adição de mais um dia de pausa (sem alimentação) na alimentação dos reatores para que fosse facilitado o consumo dos ácidos presentes em excesso no meio. No experimento, foi verificado um período de aproximadamente 15 dias para que o sistema retornasse ao funcionamento após a perturbação.

No caso desse experimento, o cessar da agitação pode ter dificultado a transformação dos ácidos graxos e outros produtos intermediários pelas bactérias acetogênicas. A mistura faz com que haja uma uniformidade nos materiais inoculados e proporciona um íntimo contato entre microrganismos e substrato para melhorar o processo biodegradação (ANGELIDAKI et al., 2009; AQUINO et al, 2007; SILVA, 2012; KRISHANIA, 2012; STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014, BRASIL, 2015). Como houve esse cessar durante a realização do experimento, houve a predisposição ao acúmulo de AGVs, ocasionando acidificação.

Quanto à temperatura, houve uma queda de 10°C nesses quatro momentos, chegando a 27°C. Esse valor é abaixo do que a literatura recomenda para produção de metano, acima de

30°C (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; MCCARTY, 1964B; CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Chae et al. (2008) verificaram que abaixo de 30°C houve uma queda de até 17% na produção de metano. Van Haandel e Lettinga (1994) também verificaram que abaixo de 30°C, cada grau a menos significa 11% de prejuízo a taxa máxima de digestão. Desse modo, é possível inferir que houve uma tendência à redução da produção de metano devido à redução de temperatura nos reatores piloto.

Mudanças bruscas de temperatura podem causar danos aos microrganismos metanogênicos, bastante sensíveis, sendo recomendado que não haja redução maior que 2°C (CHERNICHARO, 1997; FNR, 2010). Como os reatores piloto foram afetados em 10°C, as archeas metanogênicas foram prejudicadas.

Com a queda de temperatura, há também a tendência de acúmulo de AGVs pela maior sensibilidade das archeas metanogênicas (FORESTI, 1994; FNR, 2010). Essa foi uma consequência também verificada para o cessar da agitação. Desse modo, a junção da queda da temperatura e cessar da agitação ocasionaram em complementaridade o acúmulo desses ácidos que prejudicam bastante a produção de metano.

Após esses quatro momentos de interferência nos reatores piloto, foi possível verificar uma queda no valor do pH, o aumento na concentração de CO₂ na amostra gasosa e diminuição da produção de metano após esses eventos, os quais são indícios de acidificação do sistema (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FNR, 2010). É possível verificar a importância da manutenção da agitação e temperatura ideais para a eficiência da digestão anaeróbia.

4.3.1.3 pH

O pH dos dois reatores anaeróbios estava em 7,31 para RLI e 7,51 para RLE no primeiro dia do experimento, com apenas a adição dos inóculos.

Com adição da carga orgânica e a fase de hidrólise, já era esperada uma queda no pH, porém, sem valores abaixo de 6,5 devido ao controle de alcalinidade submetido ao sistema.

Na fase 1, para RLI foi verificado que o aporte de carga orgânica (ícones verdes na Figura 38) conferia ao sistema uma queda de pH para valores aproximadamente de 6,0. No entanto, com a pausa de três ou quatro dias, o meio conseguiu reagir e retomar ao pH ideal do sistema, próximo de 6,5. Foi verificado um comportamento padronizado (Figura 38), com quedas no aporte de carga orgânica e elevações nos períodos de pausa. Esse comportamento

demonstra que o aporte de alcalinidade ao sistema, baseado no melhor resultado dos reatores BMP, funcionou satisfatoriamente no controle do pH.

Na fase 2, devido ao cessar da agitação e diminuição da temperatura, houve a predisposição do acúmulo de AGVs no sistema (vide item 4.3.1.2), sendo nítido o caos gerado no controle de pH. O valor de pH do reator decresceu constantemente até a 5,63 no dia 52, quando, a partir desse momento, houve reação do sistema no aumento do pH. Foram 15 dias de prejuízo ao sistema com esse valor inferior ao recomendado na literatura.

A reação do sistema elevou o pH para 6,87 no dia 71 de experimento, um bom valor para geração de metano, dentro da faixa ideal recomendada na literatura. No entanto, na fase 3, houve outro episódio de cessar de agitação e queda de temperatura no dia 72, ocorrendo um comportamento similar à fase 2. A queda de pH ocorreu novamente, chegando a valores abaixo de 6,5.

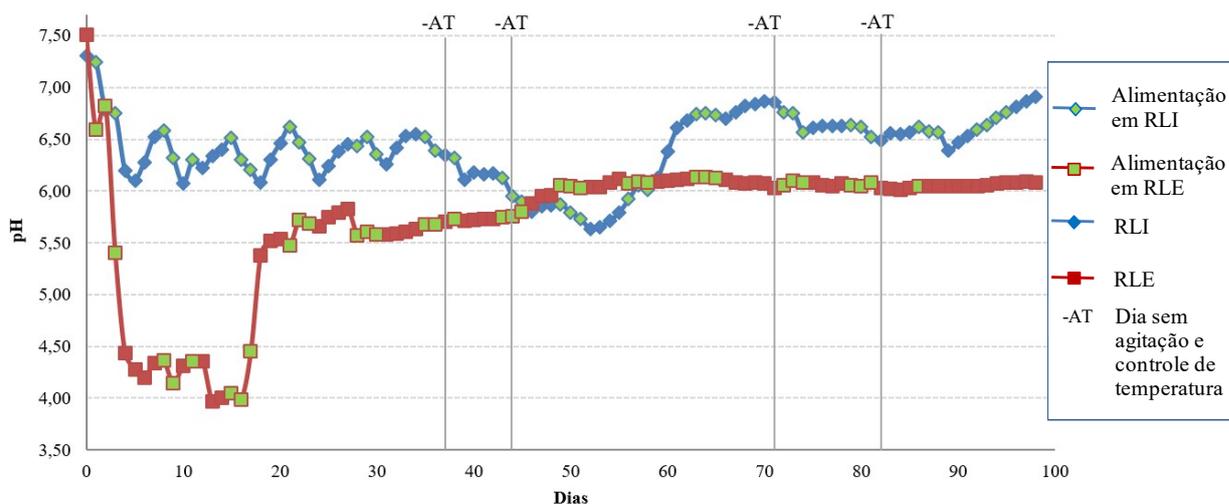
Esses cenários de comportamento do pH diante do cessar da agitação e queda de temperatura corroboram as informações contidas na literatura e discutidas no item 4.3.1.2. A agitação e controle de temperatura se mostram essenciais para manutenção do pH para não haver acidificação do reator.

Já o RLE não obteve um controle satisfatório do pH durante o experimento (Figura 38). Logo no quarto dia de experimento, houve uma queda brusca de pH para valores próximos a 4,0. Provavelmente, o ocorrido deriva da acidificação da grande massa de inóculo de baixa alcalinidade adicionada e não do aporte de carga orgânica. Esse valor de pH gerou bastante prejuízo ao sistema.

No 17º dia de experimento, foi possível perceber o aumento do pH progressivamente para valores próximos a 6,0, que se manteve até o fim do ensaio.

Quanto à influência do cessar da agitação e queda da temperatura nos quatro momentos do experimento, não houve relação significativa com a variação do pH.

Figura 38. Potencial hidrogeniônico dos reatores piloto durante o experimento.



Fonte: A autora, 2017.

A acidificação dos dois reatores prejudica a formação de metano devido à sensibilidade das metanogênicas a variações de pH e à maior resistência das fermentativas, as quais acidificam ainda mais o sistema (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Não é recomendado que o pH seja inferior a 6,5 para que também não haja estímulo na produção de ácidos orgânicos pela dissolução facilitada do CO₂ no meio e a liberação de íons na sua ionização. Desse modo, o pH tende a decrescer ainda mais (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). É importante que não somente o pH esteja dentro da faixa ideal, mas que se mantenha estável, em valores não abaixo de 6,2 (MCCARTY, 1964b; TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os dois reatores, RLI e RLE, possuíram variações de pH. Porém, as variações de RLI foram mais discretas, prejudicando, mas não irreversivelmente as metanogênicas. Já RLE, devido à brusca acidificação no início do experimento, houve danos irreversíveis aos microrganismos metanogênicos.

A utilização de resíduos alimentares é um desafio controle de pH devido às altas cargas orgânicas existentes para degradação das acetogênicas. Como essas são produtoras obrigatórias de hidrogênio e sua reprodução é mais rápida que as metanogênicas, altas cargas orgânicas tendem a produzir bastante hidrogênio e diminuir o pH do sistema (FORESTI, 1994). Com o aumento da carga orgânica durante o experimento com os reatores piloto, foi possível observar que em RLI, a queda de pH foi temporária, sendo possível retornar à faixa ideal devido ao aporte satisfatório de alcalinidade do sistema. Em RLE, houve o acúmulo de hidrogênio, ocorrendo queda brusca de pH. No entanto, não foi relacionado com o aporte

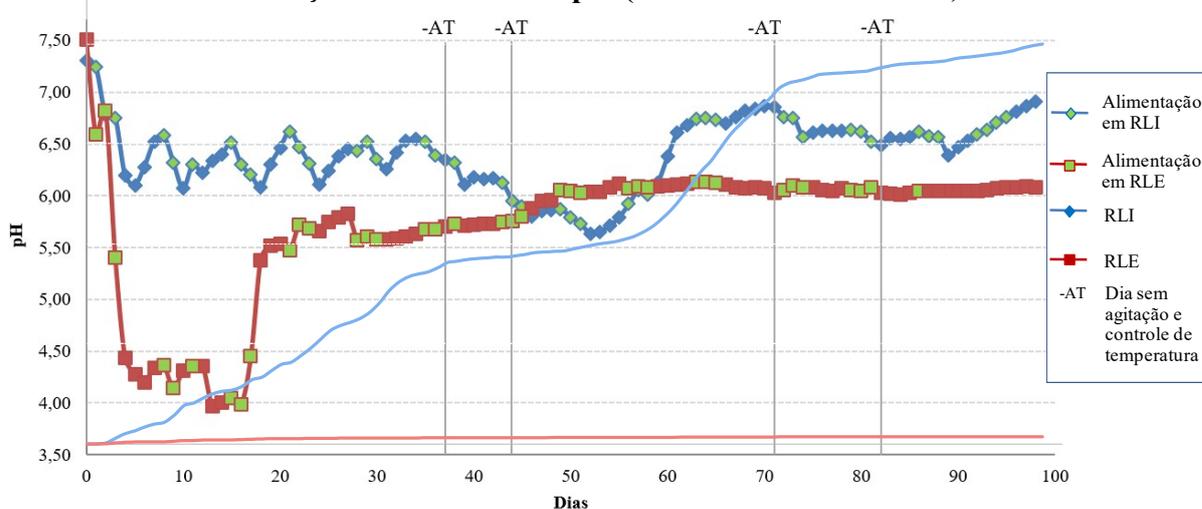
orgânico, mas sim com a acidificação da grande massa de inóculo que não conseguiu ser tamponado.

A queda na produção de metano é uma das consequências da queda do pH. No entanto essa queda na produção de metano pode não ser para valores de zero devido, provavelmente, à produção através das archeas hidrogenotróficas, as quais produzem metano através somente de H₂ e do CO₂ (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Esse caso provavelmente ocorreu no RLE, o qual chegou a valores de pH extremamente baixos. No entanto, a maior produção de metano (70%) é através das metanogênicas acetoclásticas ou acetotróficas, a qual ocorre através da metabolização do ácido acético ou metanol, que ocorre dentro da faixa ideal de pH (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

A queda no valor do pH e o aumento na concentração de CO₂ na amostra gasosa, são indícios de acidificação do sistema (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Foi possível perceber em RLI uma forte relação da queda do pH com a produção de metano, não somente na porcentagem, mas também no volume produzido (Figura 39). O período entre o dia 37 e 52, onde houve a queda de pH, também foi o período em que houve baixa geração de volume de metano do reator. Após esse intervalo, quando o pH retornou ao crescimento, a produção de metano também voltou a crescer.

Como RLE obteve produção de metano bastante baixa, a relação com o pH não ficou evidente. Porém, essa baixa produção pode ser justificada pelo prejuízo às condições biológicas das bactérias devido à queda brusca de pH logo nos primeiros dias de experimento.

Figura 39. Comportamento da produção acumulada de metano (linhas sólidas) e sua relação com o valor do pH (linhas com marcadores).



Fonte: A autora, 2017.

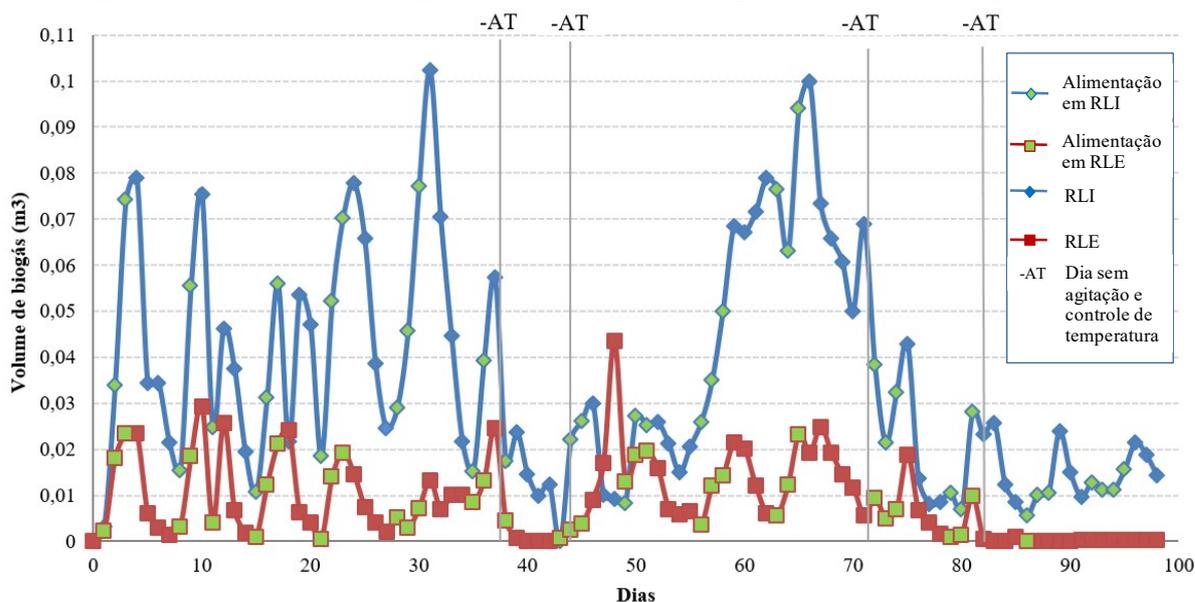
4.3.1.4 Geração de biogás e metano

Sobre a geração de biogás, o reator RLI teve resultados satisfatórios quando comparados à menor escala. Já RLE não corroborou os resultados esperados em escala BMP. Em relação ao RLI, a produção de biogás foi bastante inferior em RLE (Figura 40).

O reator RLI obteve altos picos de geração de biogás, seguidos, normalmente, dos dias que havia alimentação. Os picos de biogás ocorreram nos dias 31 e 66, com respectivamente, $0,102\text{m}^3$ e $0,100\text{m}^3$. A produção máxima diária de RLE foi de $0,044\text{m}^3$. Quando havia aporte de carga orgânica, a geração de biogás aumentava em ambos os reatores, mostrando que o aporte de carga orgânica é importante para geração de biogás. Após cada um dos quatro eventos do cessar da agitação e queda de temperatura, foi possível verificar a diminuição drástica da produção de biogás para ambos os reatores.

O RLI obteve eficiência similar aos resultados obtidos no reator operado por De Luna et al. (2009). RLE obteve resultados similares aos piores resultados desse trabalho. De Luna et al. (2009) realizaram mistura de fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos de feiras (80%) com lodo de esgoto sanitário (20%). O reator possuía 2200 litros e foi operado com carga orgânica aplicada de $9,3\text{ kgRSU/m}^3/\text{dia}$. A produção diária de biogás foi entre $0,04$ e $0,2\text{ m}^3$, com média de $0,12\text{ m}^3/\text{dia}$ de biogás durante o período de monitoramento.

Figura 40. Volume de biogás diário dos reatores piloto durante o experimento.



Fonte: A autora, 2017.

No biogás gerado apresentado na Figura 40, o importante para o aproveitamento energético é a concentração de metano presente nele (Figura 41), já que é o gás que possui alto poder calorífico.

Apesar de RLE ter apresentado geração de biogás, a porcentagem de metano presente no gás foi bastante pequena, menor do que recomendado pela literatura, acima de 50% (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). O maior valor demonstrado por RLE foi de 15% de metano na amostra de gás, coincidindo com o dia anterior à queda de pH nesse reator. Após a queda de pH, essa porcentagem decresceu até valores praticamente nulos.

Já RLI demonstrou não somente resultados satisfatórios na produção de biogás, mas também uma alta porcentagem de metano na amostra de gás. Desse modo, é um gás interessante para o aproveitamento energético, pois é produzido em quantidade com alto poder calorífico. Essa porcentagem seguiu o mesmo comportamento das variáveis pH e geração de biogás em relação às alimentações: quando houve aporte de carga orgânica, houve queda na porcentagem de metano no biogás.

Na fase 1, houve um padrão constante na porcentagem de metano, com valores de 55% após as alimentações e 65% após o período de pausa. Na fase 2, quando houve o cessar da agitação e queda de temperatura, foi observado o grande impacto nessa variável. Similar à variável pH, houve uma queda brusca chegando a valores de menos de 30% de metano na amostra de gás. Após o dia 45, o meio começou a reagir e a porcentagem começou a elevar, mostrando 12 dias de prejuízo decrescente e um período de mais de 15 dias para que o reator conseguisse se readaptar para a produção anterior em concentração de metano. No entanto, na fase 3, quando houve outro momento de cessar da agitação e queda de temperatura, outra queda brusca foi detectada, para 34%.

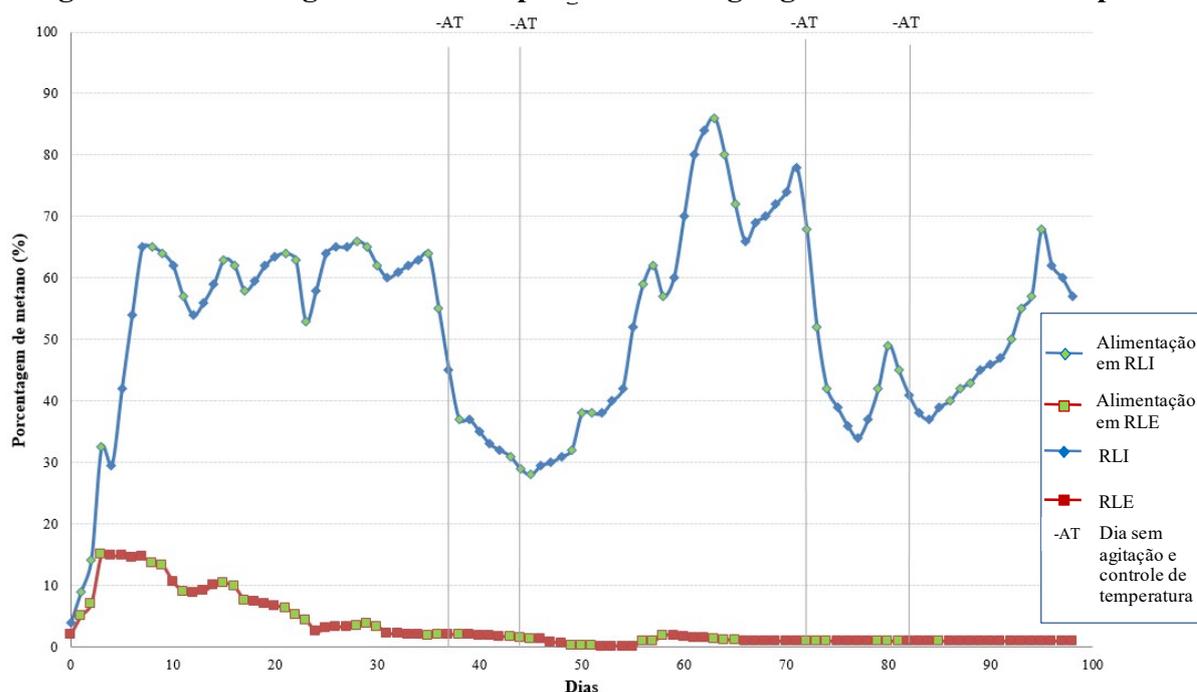
RLI obteve maior concentração de metano no dia 63, obtendo 86% de metano. Essa produção é superior à comentada por Tchobanoglous; Theisen; Vigil (1993), que supõe 60% para RSO em digestão com lodo anaeróbico. Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008), De Luna et al. (2009), Liu et al. (2012), Firmo (2013), Schirmer et al. (2014) e Lucena (2016) encontraram valores de porcentagem máxima de metano da digestão de resíduos orgânicos com lodo de esgoto, respectivamente, de 60%, 68%, 52%, 58,7%, 46,5% , 55% e 30% nas amostras de gás. O valor encontrado no atual trabalho de 55 a 86% superou os valores obtidos por esses autores. Foi um resultado semelhante à Crovador (2014), que encontrou porcentagens máximas de 71 a 89% de metano na digestão de resíduos putrescíveis novos de aterro sanitário em ensaios BMP.

Liu et al. (2012) utilizaram reatores com resíduos alimentares advindos de cantina com adição de lodo de esgoto. O mesmo utilizou 50% de resíduos alimentares, 25% de resíduos de frutas e 25% de lodo de esgoto. O biodigestor produziu biogás de até 58,7% de metano.

Ferreira (2015) constatou valores em torno de 59% de metano durante o experimento de 395 dias, com recarga diária e adição de lodo anaeróbio, rúmen bovino e resíduo alimentar. Porém, esse percentual foi reduzido para 40% quando houve a queda de alcalinidade e o acúmulo de carga orgânica. Isso reitera os dados apresentados neste trabalho, que verificou que o acúmulo de AGVs e a queda do pH influenciaram diretamente na porcentagem de metano produzida na digestão anaeróbia.

Em ambos os reatores foi possível observar que o valor de pH teve relação inversa com a porcentagem de metano na amostra de gás. Quando houve queda de pH, a porcentagem de metano caiu simultaneamente.

Figura 41. Porcentagem de metano presente no biogás gerado em cada reator piloto.



Fonte: A autora, 2017.

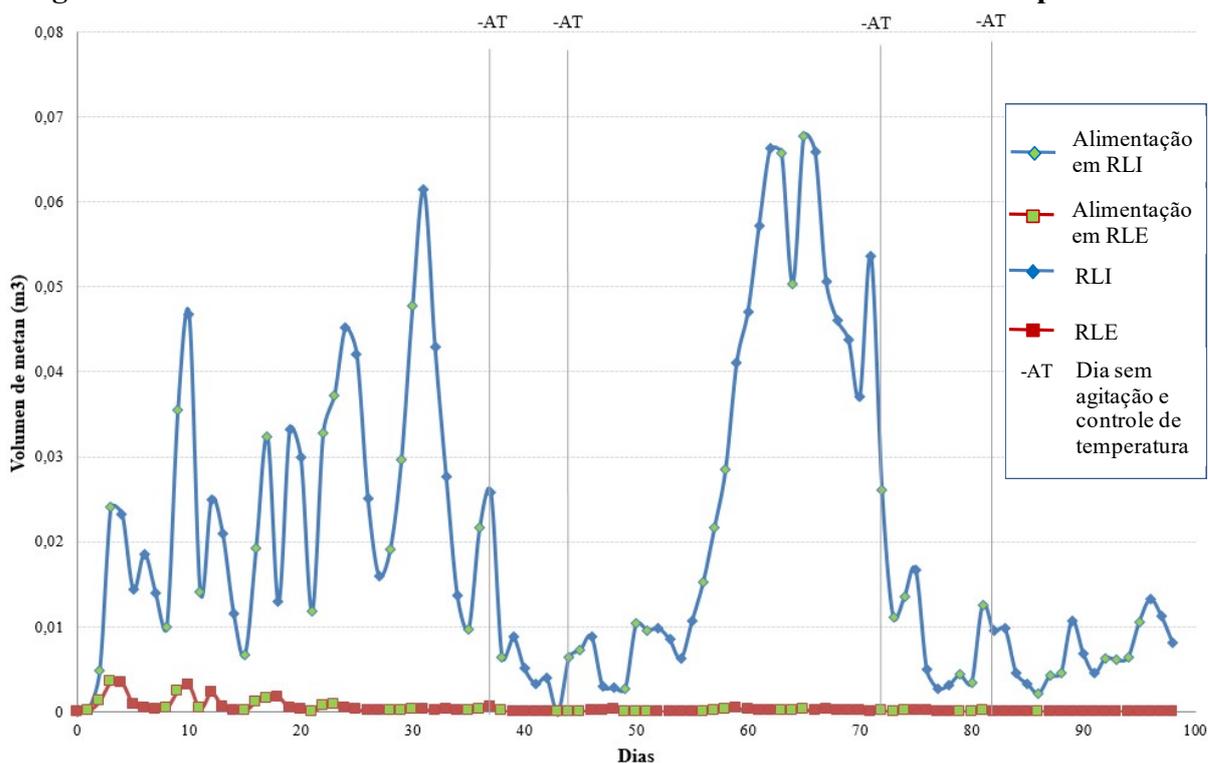
Sobre a produção diária de metano, calculada relacionando a quantidade de biogás produzida e a porcentagem de metano presente em cada dia de experimento, RLE também demonstrou um rendimento bastante baixo. Seu pico máximo foi no quarto dia de experimento, com $0,003\text{m}^3$ (Figura 42).

RLI produziu resultados satisfatórios, com produção diária padrão com picos após as alimentações e quedas nos períodos de pausa (Figura 42). Na fase 1, o volume diário variou de $0,007\text{m}^3$ no 15º dia e $0,061$ no dia 31º. Após esse dia de pico, o reator estava em queda pelos dias de pausa do reator e houve o cessar de agitação e queda de temperatura. Desse modo, na fase 2, houve queda na produção diária para valores quase nulos. Após o dia 49, o reator começou a reagir e o volume de metano diário foi crescente, chegando a $0,068$ no dia 65 do experimento.

Após esse pico, o período de pausa na alimentação diminuiu a produção de metano e não retornou ao crescimento na recarga seguinte devido ao cessar da agitação e queda de temperatura no dia 72.

O cessar da agitação e queda de temperatura demonstrou efeito negativo brusco na geração diária de metano produzida na digestão anaeróbia.

Figura 42. Volume diário de metano dos reatores RLI e RLE durante o experimento.



Fonte: A autora, 2017.

Durante os 98 dias de experimento, foi possível obter aproximadamente 2m^3 de metano em RLI. Já RLE não chegou a produzir nem $0,04\text{m}^3$ desse gás.

Reiterando a correlação do pH com a geração de metano e a produção diária de biogás, é possível observar em RLI, no gráfico de volume acumulado de metano (Figura 43), o quão foi coincidente o período de cessar da agitação e queda de temperatura com o prejuízo na

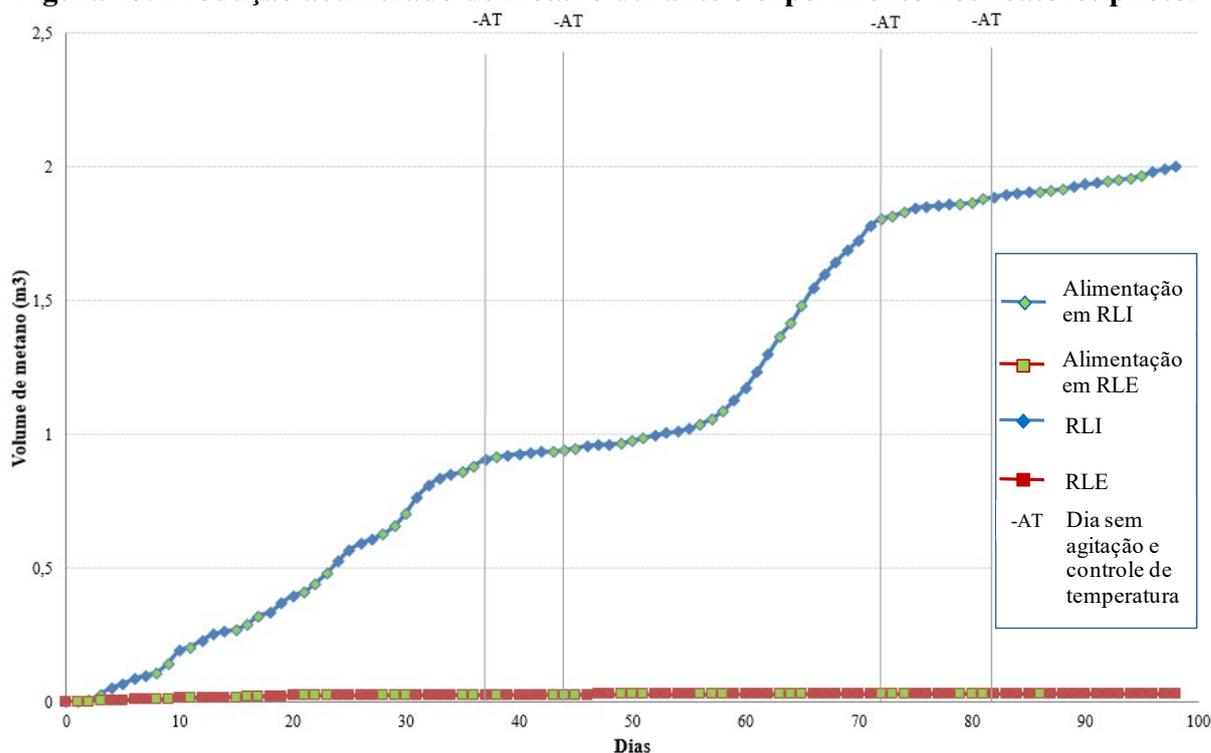
produção de metano. Em RLE, não foi possível observar essa relação devido à baixa produção de metano durante todo o experimento.

Em RLI, nos quatro momentos que ocorreram esses episódios, é possível perceber que a curva de volume de metano tende a estabilização, diferentemente dos outros momentos do experimento.

Na fase 1, houve um crescimento ascendente do volume de metano, com pequenas inclinações da curva nos períodos de pausa. Porém, com esses momentos de prejuízo ao reator, a curva fica próxima da horizontal, demonstrando a queda na produção. Após as perturbações dos dias 37 e 44, mais de dez dias foram necessários para que a curva voltasse a ser crescente. Tendeu à estabilização também após as duas perturbações nos dias 72 e 82.

A Figura 43 mostra o quão impactante foram esses episódios de perturbação ao reator, evidenciados principalmente em RLI.

Figura 43. Produção acumulada de metano durante o experimento nos reatores piloto.



Fonte: A autora, 2017.

O reator RLI obteve geração máxima de metano de 350,81 mL CH₄/gSV_{adicionado}. Já RLE, obteve geração máxima de 19,52 mL CH₄/gSV_{adicionado}. O reator RLE não foi considerado um resultado satisfatório para o aproveitamento energético. Porém, RLI obteve bons resultados, similares aos melhores resultados obtidos por diferentes autores na digestão anaeróbia de resíduos alimentares.

Li; Wang; Wang (2017) trabalharam com um reator CSTR com alimentação de resíduo alimentar a cada 15 minutos. Nos primeiros sete dias, foi adicionado NH_4HCO_3 para manutenção do pH. A alimentação foi com baixa carga orgânica no início, 1,30 gSV/L/dia, e depois aumentada gradativamente até 42,8 gSV/L/dia. No reator mesofílico, quando houve carga orgânica de 11,1 gSV/L/dia, houve um pico de produção de metano, decaindo após atingir carga orgânica de 16,2 gSV/L/dia, acompanhado de uma queda acentuada de pH. Já no reator termofílico, a tolerância ao aumento de carga orgânica foi maior, não havendo queda de pH durante o aumento da mesma. Os reatores trabalharam em condições mesofílicas (35°C) e termofílicas (55°C), verificando que a produção foi maior na termofílica, chegando a 407 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{adicionado}}$. O reator mesofílico atingiu 350 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{adicionado}}$.

Gomes (2014) utilizou como inóculo, para a digestão de resíduos orgânicos, lodo de fundo de reator anaeróbio que tratava esgoto e rúmen bovino. O resíduo orgânico biodegradável foi proveniente do refeitório da Universidade Federal de Minas Gerais. Em adição ao resíduo, também foram adicionadas folhas secas e poda de grama ao meio. A autora testou diferentes proporções de resíduos e verificou que seus melhores resultados ocorreram quando havia maiores concentrações de resíduo orgânico do restaurante, sendo 483 mL $\text{CH}_4/\text{gSTV}_{\text{adicionada}}$.

Zamanzadeh et al. (2016) trabalharam com resíduos alimentares de alta biodegradabilidade em reatores anaeróbios de 10 litros. Verificou que a digestão obteve valores de 480 e 475 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{adicionada}}$.

Ferreira (2015) constatou durante o experimento de 395 dias, com recarga diária e adição de lodo anaeróbio, rúmen bovino e resíduo alimentar, o rendimento da produção de metano variou de 233 a 601 mL CH_4/gSV .

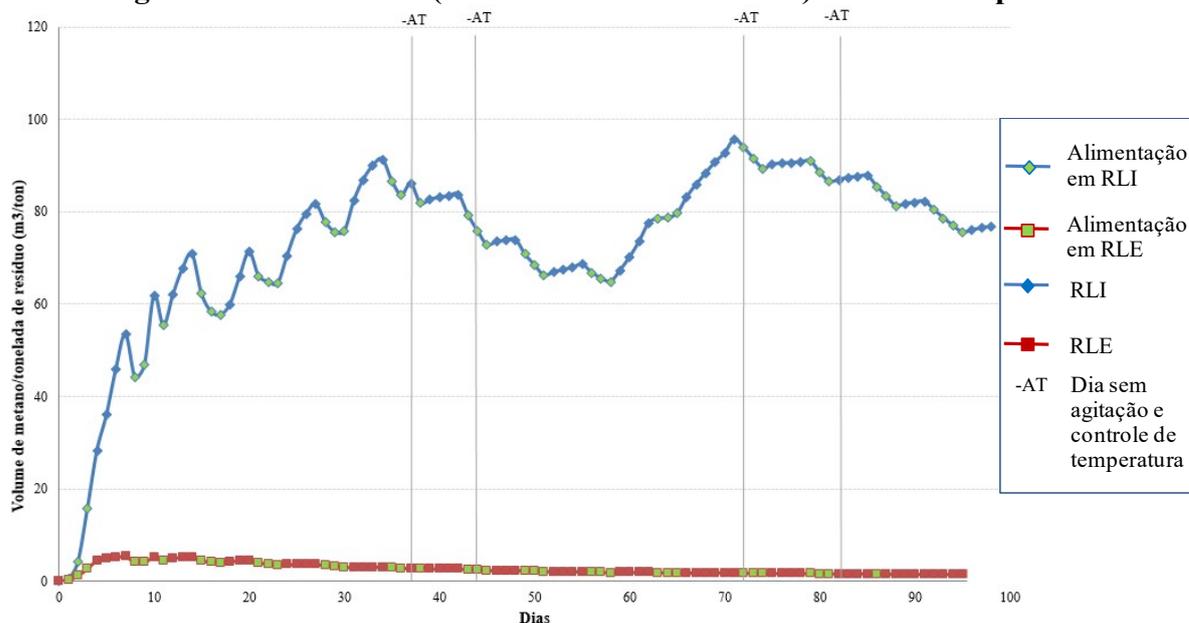
Forster-Carneiro; Pérez; Romero (2008) analisou digestores de 1,1L com resíduos advindos de restaurante em diferentes proporções de sólidos totais (20%, 25% e 30%). Também testou duas proporções de lodos (20% e 30%). A melhor eficiência foi no reator que possuía 20% de sólidos totais e 30% de inóculo, bastante similar com o preenchimento no atual trabalho, produzindo 490 mL CH_4/gSV .

A produção de metano por tonelada de resíduo alimentar em RLI foi crescente até 91,40 m^3/ton durante o decorrer do experimento, possuindo pequenas quedas logo após os dias que havia alimentação, mas retornando ao crescimento no período de pausa (Figura 44). Esse padrão foi interrompido pelo cessar da agitação e queda de temperatura no 37º dia do experimento, ocasionando uma queda de produção nos 20 dias seguintes, chegando a

64,89m³/ton. Essa redução é explicada no item 4.3.1.2 e afetou diretamente o valor de pH, variável de controle essencial para a eficiência da digestão anaeróbia.

Após esse período de perturbação, foi possível perceber que o reator voltou a mostrar um crescimento na produção de metano por tonelada de resíduo alimentar, chegando a 95,63 m³/ton. Porém, outros dois momentos de perturbação ocorreram nos dias 72 e 82, com o comportamento anterior observado novamente. Essa situação demonstrou o quão importante é a manutenção da temperatura e da agitação no processo de digestão anaeróbia.

Figura 44. Rendimento (m³CH₄/ton resíduo adicionada) dos reatores piloto.



Fonte: A autora, 2017.

Como é possível observar na Figura 44, a máxima de produção foi de 95,63 m³ por tonelada de resíduo alimentar. Desse modo, tendo que o gás metano possui poder calorífico de 9,97 kWh/m³ ou 8600 kcal/Nm³ (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FNR, 2010; ANTONIACOMI; SILVA, 2011), seriam produzidos 953,43 kWh por tonelada de resíduo alimentar. Considerando o cálculo de aproveitamento energético com um aproveitamento de 37% (FNR, 2010), seriam produzidos 352,77 kWh por tonelada de resíduo alimentar.

Sabe-se que a produção de resíduos alimentares do Restaurante Universitário da UFPE é, em média, de 150 kg por dia. Com o aproveitamento energético desses resíduos, poderiam ser produzidos 52,92 kWh por dia e 1058,4 kWh no mês (20 dias úteis). Essa energia gerada pode ser utilizada pelo próprio restaurante com a finalidade de redução dos gastos com consumo de energia elétrica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A digestão de resíduo alimentar deve ocorrer juntamente com inóculo, visto que a produção de metano é aproximadamente nula quando não há essa digestão. Isso se deve às características do resíduo que, apesar de possuir umidade e sólidos voláteis favoráveis à digestão, possui pH ácido e baixa alcalinidade.

A adição de lodo anaeróbio ao sistema mostrou otimização do processo, tendo o lodo industrial demonstrado melhores resultados. O lodo industrial (LI) se mostrou mais relevante tanto na elevação do valor do pH quanto na alcalinidade ao sistema, quando comparado ao lodo de esgoto (LE). Comparando os melhores resultados da digestão com os dois inóculos, quando utilizado LI foram obtidos valores de potencial de geração de biogás mais de quatro vezes superiores aos valores quando utilizado LE. Essa maior eficiência do lodo industrial é corroborada nos melhores resultados de potencial de geração de metano, mais de 22 vezes superiores aos valores de quando utilizado LE.

A digestão de anaeróbia de resíduo alimentar com lodo anaeróbio não consegue manter o pH neutro, mesmo com a correção inicial para a faixa ideal com NaOH, demonstrando que há predisposição à acidificação do sistema. A utilização de um alcalinizante, para o tamponamento do sistema, se mostrou essencial para manter o pH dentro da faixa ideal da metanogênese, visto que os melhores resultados obtidos nos ensaios de potencial de geração de metano estavam dentro da faixa ideal de pH recomendada na literatura ao fim do experimento (6,5 a 7,5).

Além do gasto financeiro com adição de alcalinizantes, quantidades elevadas de bicarbonato de sódio adicionadas ao sistema são inibitórias no processo de digestão anaeróbia tanto nos cenários com lodo granular industrial, quanto com lodo floculento de esgoto. Quando a digestão ocorreu com o inóculo industrial, houve uma queda no potencial de geração de metano de 60% e 90% no aumento desnecessário de alcalinidade ao sistema, com a adição de respectivamente 2,5 vezes e dez vezes a mais do que o ideal. Utilizando o lodo de esgoto como inóculo, houve uma queda no potencial de geração de metano de 88,5% quando houve esse aumento desnecessário de alcalinidade ao sistema, com a adição de quatro vezes a mais do que o ideal. No entanto, o excesso de bicarbonato de sódio se mostrou menos prejudicial ao potencial de geração de biogás e metano do que a carência desse alcalinizante.

Pequenas quantidades de bicarbonato de sódio não são eficientes para manter o pH estável da faixa ideal das archeas metanogênicas. Quando os resultados foram abaixo do ideal, a queda do potencial foi de 98 a até 100% nos cenários com ambos os inóculos.

Para o melhor cenário de digestão com o inóculo LI (0,557g de bicarbonato – RLI-11%), foi alcançada uma porcentagem máxima de 77,86% de metano na amostra de gás produzida. Esse resultado é considerado satisfatório e dentro do previsto na literatura.

Já para o melhor cenário coma digestão com inóculo da LE (1,38g de bicarbonato – RLE-28%), a maior porcentagem foi de 37,37% de metano. Esse resultado não é considerado satisfatório segundo a literatura, a qual recomenda valores acima de 50%.

Na extrapolação dos melhores resultados dos BMPs para os reatores piloto de escala intermediária (75 litros cada), o reator com inóculo industrial (RLI) mostrou bons resultados. Já o reator com inóculo de esgoto (RLE) não obteve resultados satisfatórios.

Nos reatores piloto foi corroborada a importância da manutenção do pH durante o processo de digestão anaeróbia. Todas as correlações entre a geração de biogás e metano com o valor de pH foram coincidentes: quando o pH cai abaixo da faixa ideal, a geração de biogás e metano são prejudicadas.

O aporte de carga orgânica ocasiona queda de pH para valores aproximadamente de 6,0. No entanto, com a pausa de três ou quatro dias, o meio conseguiu reagir e retomar ao pH ideal do sistema, próximo de 6,5. Há um comportamento padronizado, com quedas no aporte de carga orgânica e elevações nos períodos de pausa.

Para manter essa variável estável, além do aporte de alcalinidade com bicarbonato de sódio, a temperatura e a agitação se mostraram essenciais para esse controle. Quando houve falta de controle em menos de 24 horas seguidas, grandes prejuízos foram percebidos na eficiência dos reatores. Desde a geração de biogás até a geração de metano foram comprometidas. Desse modo, é essencial que haja o controle constante da agitação e temperatura. No entanto, RLI conseguiu retornar ao seu bom funcionamento após período de controle, demonstrando que há prejuízos, mas passíveis de recuperação. Esse fato confirma a capacidade de resiliência das bactérias e archeas importantes para a digestão anaeróbia.

A digestão anaeróbia de resíduos alimentares com lodo de esgoto não foi satisfatória para o aproveitamento energético. Esse cenário ocorreu com o lodo coletado, podendo demonstrar diferentes resultados se a coleta for realizada em diferentes épocas do ano. No entanto, a digestão desses resíduos com lodo industrial foi bastante satisfatória, sendo um bom cenário para o tratamento de resíduos a fim da valorização energética.

Com a produção de metano obtida dessa tecnologia, seria possível a redução de matéria direcionada aos aterros sanitários, a conformidade com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a redução de gases de efeito estufa, a geração de créditos de carbono e o aproveitamento energético através de energia limpa.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados e discussões realizados no trabalho atual, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar análise estatística dos dados obtidos para obter aproximação às curvas exponenciais e suas influências.
- Realizar estudo sobre a viabilidade financeira de aplicação do bicarbonato de sódio em grande escala.
- Realizar e avaliar ensaios de digestão de resíduos alimentares com lodos anaeróbios aclimatados.
- Realizar ensaios em digestores com duas fases (ácida e neutra), para que seja analisada a eficiência dessa separação na acidificação do meio.
- Realizar ensaios com outros inóculos (e.g. rúmen e esterco) a fim de verificar o efeito tampão desses inóculos com e sem adição de bicarbonato de sódio.
- Realizar ensaios com outras substâncias, sais e bases, que ajudem na manutenção do pH dentro das faixas ideais.
- Caracterizar e avaliar o biofertilizante gerado após a digestão anaeróbia a partir de sua qualidade, viabilidade e aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 6457**. Amostras de solo: Preparação de ensaio de compactação e ensaio de caracterização. Rio de Janeiro. 1986.
- ABNT. **NBR 10.007**. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
- ABNT. **NBR 10.006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
- ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2008.
- AMARAL, M. C. S; FERREIRA, C. F. A; LANGE, L. C; AQUINO, S. F. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 13, n. 1, p. 38-45, 2008.
- Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. ed. 3. Brasília. 2008.
- Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Matriz de Energia Elétrica**. Disponível em <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>> Acesso em: 28.05.2017.
- ANGELIDAKI, I; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 38. p. 560-564. 1993.
- 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**. Oxford, v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009.
- ANTONIACOMI, D. J; SILVA, A. W. Reações químicas em gases: combustíveis e eficiência energética. In: 1º Seminário de Pesquisa, Extensão e Inovação do IF, 1. Criciúma. 2011.
- AQUINO, S. F; SILVA, S. Q; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios.

Nota técnica. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, 2006, p. 295-304. 2006.

AQUINO, S. F; CHERNICHARO, C. A. L; FORESTI, E; SANTOS, M. L. F; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2004**. 2004. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2004.pdf>> Acesso em: 28.05.2017.

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015**. 2015. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>> Acesso em: 28.05.2017.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington. Estados Unidos. 20ª edição. 1998.

BELO HORIZONTE. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Guia técnico ambiental de biogás na agroindústria**. 2015.

BEZERRA, L. P. **Desenvolvimento de um sistema online, para a aquisição de parâmetros de projetos de reatores anaeróbios**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 2007.

BIDONE, F. R. A; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. EESC/USP. Projeto Reenge. São Carlos. São Paulo. 1999.

BIOPROCESS CONTROL. **Automatic Methane Potential Test System – Operation and Maintenance Manual**. Bioprocess Control, Sweden AB, 2014.

BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2010.

BRASIL. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Probiogás. **Anteprojeto de uma usina de pesquisa e capacitação em biogás**. Brasília. Ministério das Cidades. Ed 1. 2015.

CAVALCANTI, P. F. F; VAN HAANDEL, A. **Comparação entre os métodos titrimétricos Kapp e Dilallo para determinação da alcalinidade e AGV. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – Aspectos Metodológicos.** Belo Horizonte. 2001.

CHAE, K. J; JANG,A; YIM, S. K; KIM, I. S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Technology.** Essex. v. 99. p. 1–6. 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios.** Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais. 1997.

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

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

DA ROCHA, M. A. G; FLORENCIO, L; KATO, M. T; SILVA, A. M. R. B. Avaliação e comparação entre a atividade Metanogênica específica de lodos de esgotos doméstico e industriais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21. **Anais.** ABES. 2001.

DE AMORIM, V. P. P. **Comissionamento e produção de biogás a partir de vários resíduos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2012.

DE ANDRADE, R. W. N; BENTO, A. B. F; SILVA, J. M; ROCHA, E. M. R; MORAES, J. A. Avaliação do tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos e geração de biogás em células experimentais a partir do teste BMP. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 6., **Anais.** Porto Alegre. 2015.

DE BAERE, L.; MATTHEEUWS, B. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in Europe: Status, experience and prospects. **Waste Management.** Oxford. v. 3. p 517-526. 2012.

DE LIMA, A. L; JUCÁ, J. F. T; BRITO, A. R; MELO, M. C. Estudos comparativos de diferentes metodologias para determinação de umidade e sólidos voláteis aplicadas em resíduos sólidos urbanos. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6., **Anais.** Vitória. Espírito Santo. 2002.

DE LUNA, M. L. D; LEITE, V. D; LOPES, W. S; SOUSA, J. T; SALOMÃO, A. S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Revista Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v. 29. n.1, p.113-121. 2009.

DE OLIVEIRA, B. M. **Influência de fenômenos cometabólicos na biodegradação anaeróbia do antimicrobiano sulfametazina presente em água residuária de suinocultura**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos. 2016.

DEGANUTTI, R; PALHACI, M. C. J. P; ROSSI, M; TAVARES, R; SANTOS, C. Biodigestores Rurais: modelo indiano, chinês e batelada. In: Encontro de Energia do Meio Rural, **Anais**. Bauru. 2002.

DEUBLEIN, D; STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources: An introduction. WILEY VCH. Alemanha. 2008.

DIAS, P. C. **Análise de viabilidade da utilização do biogás gerado na digestão anaeróbia de levedura residual de cervejaria para geração de energia**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

EDELMANN, W; JOSS, A; ENGELI, H. Two step anaerobic digestion of organic solid wastes. **Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes**. Barcelona. vol. 2. p. 50-153. 1999. In MATA-ALVAREZ, J; MACÉ, S; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes: An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**. Essex. v. 74. p. 3-16. 2000.

ELBESHBICHY, 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**. Essex. v. 110. p. 18–25. 2012.

ELK, A. G. H. P. V. **Mecanismo de desenvolvimento limpo aplicado a resíduos sólidos: Redução de emissões na disposição final**. Rio de Janeiro. IBAM. 2007.

Energy Information Administration (EIA). **International Energy Outlook 2016**. U.S. Department of Energy. Washington. 2016.

EPA. **Total, Fixed, and Volatile Solids in Water, Solids, and Biosolids. Method 1684**. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water. Washington. 2001.

Food and Agriculture Organization (FAO). **Food wastage footprint: Impacts on natural resources**. Organization of the United Nations. Itália, Roma. 2013.

Food and Agriculture Organization (FAO). **Pérdida y Desperdicios de alimentos en América Latina y El Caribe**. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 2014.

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

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

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: Taller y Seminario Latinoamericano "Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales" 3., 1994, Montevideo. **Anais....** Uruguai, p. 97-110. 1994.

FLORENCIO, L. **The fate of methanol in anaerobic bioreactors**. Tese de Ph.D. em Wageningen Agricultural University. Wageningen. The Netherlands. 1994.

FIELD, J.; SIERRA, R.; LETTINGA, G. Ensayos anaerobios. 4º Seminario de Depuración de Aguas Residuales. Espanha. 1988.

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**. Essex. v. 99. p. 6994-7002. 2008.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR). **Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização**. Ministério da Nutrição Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha. Gülzow, Alemanha. 2010.

GOMES, J. N. C. **Potencial de produção de energia a partir da biometanização de resíduos orgânicos do Câmpus Pampulha da UFMG**. 2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014.

GÓMEZ, X; CUETOS, M. J; CARA, J; MORÁN, A; GARCÍA, A. I. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. **Renewable Energy**. v. 31. p. 2017–2024. 2006.

HANSEN, K. H; ANGELIDAKI, I; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. **Water Research**. v..32. n. 1. p.5-12. 1997.

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

HARPER, S. R; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 28. p. 585-602. 1986.

HILLS, D. J; NAKANO, K. Effects of Particle Size on Anaerobic Digestion of Tomato Solid Wastes. **Agricultural Wastes**. New York. v. 10. p. 285-295. 1984.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos: Relatório de pesquisa**. 2012.

INCE, O; INCE, B. K; YENIGUN, O. Determination of potential methane production capacity of a granular sludge from a pilot-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor using a specific methanogenic activity test. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 76. p. 573-578. 2001.

IVANOVA, L. K; RICHARDS, D. J; SMALLMAN, D.J. The long-term settlement of landfill waste. **Waste and Resource Management**. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. p. 121-133. 2008.

KHALID, A; ARSHAD, M; ANJUM, M; MAHMOOD, T; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**. Oxford. v. 31. p. 1737–1744. 2011.

KELLY, R. J. **Solid Waste Biodegradation Enhancements and the Evaluation of Analytical Methods Used to Predict Waste Stability**. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental e Engenharia) - Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. 2002.

KOCH, K; FERNÁNDEZ, Y. B; DREWES, J. E. Influence of *headspace* flushing on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Bioresource Technology**. Essex. v. 186. p. 173–178. 2005.

KONDUSAMY, D; KALAMDHAD, A. S. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2. p.1821–1830. 2014.

KRISHANIA, M; KUMAR, V; VIJAY, V. K; MALIK, A. Analysis of different techniques used for improvement of biomethanation process: A review. **Revista Fuel**. v. 106. p. 1–9. 2013.

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

LAUFFER, J; CHERNICHARO, C. A. L; KELLER, W; POS, W. H. Análise crítica das metodologias colorimétrica e titulométrica para determinação da demanda química de oxigênio em amostras de esgotos sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

LANGE, L. C; SIMÕES, G. F; FERREIRA, C. F. A; SANTANA, D. W. E. A; GARCIA, L. N. Estudo comparativo de metodologias empregadas para a análise de resíduos sólidos urbanos. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28., Cancún. **Anais**. México. 2002.

LAY, J; LI, Y; NOIKE, T. The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in highsolids digestion processes. **Water Environment Research**. v. 70. p. 1075–1082. 1998.

LEITE, V. D; LOPES, W. D; SOUSA, J. T; PRASAD, S; SILVA, S. A. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.13, n.2, p.190–196. Campina Grande, PB, UAEA/UFCG. 2009.

LI, Q; WANG, G; WANG, X. Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency. **Bioresource Technology**. Essex. v. 237. p. 231–239. 2017.

LINDMARK, J; ERIKSSON, P; THORIN, E. The effects of different mixing intensities during anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. **Waste Management**. Oxford. v. 34. p. 1391–1397. 2014.

LISBOA, M. S; LANSING, S. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. **Waste Management**. Oxford. v. 33. p. 2664–2669. 2013.

LIU, X; GAO, X; WANG, W; ZHENG, L; ZHOU, Y; SUN, Y. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction. **Renewable Energy**. v. 44. p. 463-468. 2012.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D; DE SOUZA, J. T. Avaliação do processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17. **Anais...** 2012.

LOZADA, P. T. et al. Evaluación de diferentes alcalinizantes em El tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. In: Taller Y Simposio Latino Americano sobre Digestion Anaerobia, Punta del Este: Uruguay. **Anais...** p. 571-575, 2005. In REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru. 2012.

LUCENA, T. V. **Avaliação da geração de biogás sob Diferentes condições de biodegradação de Resíduos alimentares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2016.

MACIEL, F. J. **Geração de Biogás e Energia em Aterro Experimental de Resíduos Sólidos Urbanos**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2009.

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

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

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Part one I. Chemistry and Microbiology. p. 107-112. 1964a.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Part one II. Environmental Requirements and Control. p. 123-126. 1964b.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Part one III. Toxic materials and their Control. p. 91-94. 1964c.

MCCARTY, P. L. Microbiology – Biochemistry and environmental factors. **Elsevier Biomedical Press**. Amsterdã. 1981.

METCALF, E. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 ed. AMGH Editora. Porto Alegre. 2016.

MONTEGGIA, L. O. Proposta de Metodologia para Avaliação do Parâmetro “Atividade Metanogênica Específica”. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu. **Anais....** Foz do Iguaçu, 1997.

MSHANDETE, A; BJORNSSON, L; KIVAISI, A. K; RUBINDAMAYUGI, M. S. T; MATTIASSON, B. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. **Renewable Energy**. v. 31. p. 2385–2392. 2006.

MUHAMMAD, A. L; CHIRAG, M. M; DAMIEN, J. B. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**. v. 113. p. 42-49, 2017.

NEVES, G. N; CARNEIRO, T. F; BERNI, M. Desempenho de reator anaeróbico mesofílico-seco de resíduo alimentar como perspectiva de aproveitamento energético. In: Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural,10., 2015, São Paulo. **Anais....** São Paulo. 2015.

NUNES, A. C. D; AMORIM, M. C; REIS, S. R; TORRES, P. T. T; BARBOSA, P. S; SOUZA, R. M. A. Determinação de AGV pelos métodos Kapp, Dillalo e Dillalo modificado em amostras de efluente de casas de farinha. In: Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais,4., Anais.... Rio de Janeiro: 2015.

POETSCH, P. B; KOETZ, P. R. Sistema de determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios. **Current Agricultural Science and Technology (CAST)**. v. 4. n 3. 1998.

POGGI-VARALDO, H. M; OLESZKIEWICZ, J. A. Anaerobic co-composting of municipal solid waste and waste sludge at high total solids levels. **Environmental Technology**. v. 13. p. 409–421. 1992. In STROOT, P. G; MCMAHON, K. D; MACKIE, R. I; RASKIN, L. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions: I. Digester performance. **Water Research**. v. 35. No. 7, p. 1804–1816. 2001.

Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB). **Digestão Anaeróbia de Resíduos Orgânicos e Aproveitamento de Biogás**. Coordenador: Cassini, S. T. Rio de Janeiro. 2003.

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

RODRIGUES, L. S; SILVA, I. J; ZOCCATO, M. C. O; PAPA, D. N; SPERLING, M. V; OLVEIRA, P. R. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande. v.14, n.1, p.94–100, 2010.

ROJAS, M. P. A; NETTO, A. O; ZAIAT, M. Actividad metanogénica específica en un reactor anaerobio-aerobio aplicado al tratamiento de agua residual doméstica. **Interciencia**. v. 33. Nº 4. p. 284-289. 2008.

SABESP. Norma Técnica Interna SABESP NTS 004. São Paulo. 1997.

SALMINEN, E; RINTALA, J. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. **Bioresource Technology**. Essex. v. 83. p. 13–26. 2002.

SÁNCHEZ, E; BORJA, R; WEILAND, P; TRAVIESO, L; MARTIN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry**. v. 37. p. 483–489. 2001.

SAWAYAMA, S; TADA, C; TSUKAHARA, K; YAGISHITA, T. Effect of Ammonium Addition on Methanogenic Community in a Fluidized Bed Anaerobic Digestion. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. Vol. 97. n. 1. p. 65–70. 2004.

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. 3. n. 2. p. 373 – 384. 2014.

SCHNEIDERS, D; SILVA, J. D; TILL, A; LAPA, K. R; PINHEIRO, A. Atividade metanogênica específica (AME) de lodos industriais provenientes do tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. **Revista Ambiente & Água: An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 8. n.2. p. 135-145. 2013.

Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG). **Emissões totais**. Disponível em: < <http://www.plataforma.seeg.eco.br> > Acesso em 10.07.2017.

SGORLON, J. G; RIZK, M. C; BARGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 33, n. 4, p. 421-424. DOI: 10.4025/actascitechnol.v33i4.8259. 2011.

SILVA, G. A. **Estimativa da geração de biogás no Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa através do teste BMP**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. Paraíba. 2012.

SILVA, G. A; MORAES JR, J. A; ROCHA, E. R. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. Nota Técnica. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 21. n.1. p. 11-16. DOI: 10.1590/S1413-41520201600100134484. 2016.

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

SILVEIRA, N. C. **Codigestão de lodo de esgoto e fração orgânica de resíduo de restaurante**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2016.

STEINMETZ, R. L. R; MEZZARI, M. P; SILVA, M. L. B; KUNZ, A; AMARAL, A. C; TÁPPARO, D. C; SOARES, H. M. Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of BMP assays. **Bioresource Technology**. Essex. v. 219. p. 21–28. 2016.

STROOT, P. G; MCMAHON, K. D; MACKIE, R. I; RASKIN, L. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions: I. Digester performance. **Water Research**. v. 35. No. 7, p. 1804–1816. 2001.

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

TCHOBANOGLIOUS, G; THEISEN, H; VIGIL, S. A. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. McGraw-Hill. 1993.

VAN HAANDEL, A. C; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Paraíba. 1994.

WHO - International Reference Center for Waste Disposal. **Methods of analysis of sewage sludge solid wastes and compost**. Suíça. 1978.

ZAMANZADEH, M; HAGEN, L. H; SVENSSON, K; LINJORDET, R; HORN, S. J. Anaerobic digestion of food waste e effect of recirculation and temperature on performance and microbiology. **Water Research**. v. 96. p. 246-254. 2016.