

Letícia Rech Debiasi

**AVALIAÇÃO DA ETAPA HIDROLÍTICA-ACIDOGÊNICA DA  
DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES EM  
SISTEMA DE DOIS ESTÁGIOS**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Ambiental da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do Grau  
de mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges  
de Castilhos Junior

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Debiasi, Leticia R

Avaliação da etapa hidrolítica-acidogênica da digestão anaeróbia de resíduos alimentares em sistema de dois estágios / Leticia R Debiasi ; orientador, Armando Borges de Castilhos Junior, 2019.

132 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Digestão anaeróbia. 3. Etapa acidogênica. 4. Ácidos graxos voláteis. 5. Resíduo alimentar. I. Castilhos Junior, Armando Borges de . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.



**“Avaliação da etapa hidrolítica-acidogênica da digestão anaeróbia  
de resíduos alimentares em sistema de dois estágios”**

**LETÍCIA RECH DEBIASI**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina  
como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Engenharia Ambiental

Aprovado por:

Prof.º Armando Borges de  
Castilhos Junior, Dr.  
(Orientador)

Prof.º Paulo Belli Filho, Dr.

Prof.º Rodrigo de Almeida  
Mohedano, Dr.

Prof.º Wanderli Rogério Moreira  
Leite, Dr.

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª  
Coordenadora do Curso

Prof.ª Alexandra Rodrigues Finotti  
Departamento de Engenharia  
Sanitária e Ambiental/CTC/UFSC

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL  
JUNHO/2019



## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Vitor e Rose, por todo apoio durante esses dois anos e por não medirem esforços para que eu tivesse sempre a melhor educação.

Ao Felipe, pela motivação durante esse período e por me acompanhar na operação do reator durante os finais de semana.

Ao professor Armando Borges de Castilhos Junior pela orientação, confiança e condução do projeto. Agradeço também por todas as oportunidades proporcionadas ao longo do mestrado.

Ao professor Paulo Belli Filho, sempre disposto a sanar as dúvidas e contribuir com ideias fundamentais para a pesquisa.

Agradeço a todos os professores, técnicos, servidores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela formação e suporte nesse período.

Aos técnicos do Núcleo de Manutenção da UFSC, pelas diversas vezes em que prontamente realizaram manutenções e consertos dos equipamentos da pesquisa.

A toda equipe do Restaurante Universitário, sempre solícita durante as coletas de resíduos e nas situações em que buscamos informações.

Agradeço aos colegas do Lareso, pela amizade, auxílio e pelo comprometimento nas pesquisas do laboratório. As Laresets sempre unidas e prestativas umas com as outras. A amizade, as conversas, os cafés e os happy hours tornaram esse período mais leve e divertido.

Não poderia faltar um agradecimento especial para minha amiga Carina Malinowsky, pela parceria nesse período: ensinamentos no laboratório, ideias, guarda compartilhada dos reatores, congressos, viagens de estudo, viagens de aventura e pelo espírito leve e desapegado.

A todos os bolsistas de iniciação científica e voluntários que passaram pelo Lareso nesse período: Lorena, Jonathan, Francisco, Luíza, Elisa, Fernanda, Igor e Emanuel, que encararam a longa rotina de análises laboratoriais, coletas de resíduos e operação do reator com muito esmero.

Agradeço aos professores Paulo Belli Filho, Rodrigo de Almeida Mohedano e Wanderli Rogério Moreira Leite que aceitaram o convite para avaliação do trabalho e contribuíram de forma significativa para o aprimoramento do mesmo.

Por fim, ao CNPq agradeço pela bolsa cedida durante esse período.



## RESUMO

A destinação de resíduos sólidos orgânicos para aterros sanitários demanda altos custos financeiros de gerenciamento e tratamento devido à geração de gases de efeito estufa e lixiviado. Sistemas anaeróbios apresentam-se como alternativas ambientalmente adequadas para o tratamento e recuperação energética desses resíduos devido aos importantes produtos finais (biogás e digestato). Sistemas operados em dois estágios permitem a separação das fases da digestão anaeróbia, possibilitando o controle das condições ótimas requeridas em cada etapa. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar a influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da carga orgânica volumétrica (COV) na performance da fase hidrolítica-acidogênica de um sistema de metanização de dois estágios que utiliza como substrato a mistura de resíduo alimentar (RA) e resíduo de jardinagem (RJ). O experimento foi realizado em um reator acidogênico piloto completamente agitado em temperatura mesofílica (35° C), regime de alimentação semi-contínuo (1 vez ao dia) e sem controle de pH. A realização de um ensaio em bancada determinou condições operacionais iniciais de TDH 2 dias e COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Durante a operação do reator piloto, foram avaliadas as COV: 1 e 1,5 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> para TDH 2 dias; e 2, 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> para TDH 2 e 3 dias. A maior concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) totais (12957 mg.L<sup>-1</sup>) foi obtida no menor TDH (2 dias) e maior COV (4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>) avaliados. O nitrogênio total Kjeldahl (NTK) apresentou influência direta na produção de ácido valérico em relação aos demais AGV. No TDH 2 dias, (concentração NTK máxima de 196 mg.L<sup>-1</sup>), o percentual de ácido valérico diminuiu de 38 para 27% e percentual do ácido acético aumentou de 2 para 11%, com o aumento da COV de 1 para 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. No TDH 3 dias (concentração NTK máxima de 196 mg.L<sup>-1</sup>), o percentual de ácido valérico aumentou de 50 para 60% e o percentual do ácido acético permaneceu menor que 1%. Apesar da alta concentração de NTK, a concentração máxima de nitrogênio amoniacal foi baixa (19 mg.L<sup>-1</sup>) e não apresentou toxicidade ao sistema. O rendimento de hidrólise apresentou resultado máximo (51%) no menor TDH e maior COV, concordando com a produção de AGV totais obtidos nas análises de cromatografia gasosa. O grau de acidificação foi influenciado principalmente pelo TDH, sendo o maior resultado (31%) obtido para o menor TDH e menor COV. Os ácidos valérico, butírico, propiônico e, em menor concentração, o acético foram comumente produzidos. O reator acidogênico apresentou-se como uma boa alternativa para o controle e seleção dos AGV gerados durante a primeira etapa da digestão anaeróbia de RA e RJ.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia. Etapa acidogênica. Ácidos graxos voláteis. Resíduo alimentar.



## ABSTRACT

The allocation of organic solid waste to landfills requires high management and treatment costs due to the greenhouse gases and leachate generation. Anaerobic systems are presented as environmentally adequate alternatives for the treatment and energy recovery of these residues due to the important end products (biogas and digestate). Two stage systems allow the anaerobic digestion phases separation, providing the optimum conditions control required in each stage. The aim of this research was to evaluate the influence of hydraulic detention time (HRT) and organic loading rate (OLR) on the hydrolytic-acidogenic phase performance of two-stage anaerobic system using the mixture of food waste (FW) and gardening waste (GW) as substrate. The experiment was developed in a completely stirred pilot acidogenic reactor in mesophilic temperature (35°C) and semi-continuous feeding regime (once daily). A bench test determined initial operating conditions of HRT 2 days and OLR 1,0 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. During the operation of the pilot reactor, the OLR were evaluated: 1 and 1,5 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> for HRT 2 days, and 2, 3 and 4 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> for HRT 2 and 3 days. The highest concentration of Total Volatile Fatty acids (VFA) (12957 mg.L<sup>-1</sup>) was obtained in the lowest HRT (2 days) and highest OLR evaluated (4 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>). The Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) had a direct influence on the valeric acid production comparing with others VFA. In HRT 2 days (TKN concentration 196 mg.L<sup>-1</sup>) valeric acid percentage decreased from 38 to 27% and acetic acid increased from 2 to 11%, with an increase in OLR from 1 to 4 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. In TDH 3 days (maximum concentration TKN 196 mg.L<sup>-1</sup>) valeric acid percentage increased from 50 to 60% with an increase in OLR from 2 to 4 Kg.TVS.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> and acetic acid percentage remained below 1%. Despite the high concentration of TKN, the maximum ammoniacal nitrogen concentration obtained was low (19 mg.L<sup>-1</sup>) and did not represented toxicity to the system. The hydrolysis degree presented a maximum result (51%) in the lowest HRT and higher OLR, agreeing with the total VFA production obtained in the gas chromatographic analyzes. The acidification degree was influenced mainly by HRT, and the highest result (31%) was obtained for lower HRT and lower OLR. Valeric, butyric, propionic and, in a lesser proportion, acetic acids were commonly produced. The acidogenic reactor was presented as a good alternative to the control and selection of the VFA generated during the first stage of the FW and GW anaerobic digestion.

**Keywords:** Anaerobic digestion. Acidogenic step. Volatile fatty acids. Food waste.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO BRASIL.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2</b>	<b>ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>DIGESTÃO ANAERÓBIA .....</b>	<b>21</b>
3.3.1	Aspectos Básicos .....	21
3.3.2	Etapas e Produção de Ácidos Graxos Voláteis .....	23
<b>3.4</b>	<b>REATORES ANAERÓBIOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5</b>	<b>SISTEMAS DE METANIZAÇÃO .....</b>	<b>30</b>
3.5.1	Metanização em reatores de dois estágios.....	31
<b>3.6</b>	<b>REATORES ACIDOGÊNICOS.....</b>	<b>36</b>
3.6.1	Fatores operacionais e características do substrato .....	36
<b>3.7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>GERAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES NA UFSC.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>COLETA E PREPARO DO SUBSTRATO ORGÂNICO.....</b>	<b>48</b>
<b>4.3</b>	<b>ENSAIOS DE BANCADA.....</b>	<b>50</b>
4.3.1	Caracterização da Fase Acidogênica.....	50
<b>4.4</b>	<b>REATOR ACIDOGÊNICO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.5</b>	<b>OPERAÇÃO DO REATOR.....</b>	<b>59</b>
4.5.1	Inoculação .....	59
4.5.2	Alimentação .....	59
4.5.3	Parâmetros operacionais .....	59

4.5.4	Monitoramento do reator.....	60
4.5.4.1	Análises físico-químicas .....	60
4.5.4.2	Caracterização do biogás.....	66
4.5.5	Eficiência da fase hidrolítica-acidogênica.....	67
4.5.5.1	Tratamento e análise de dados.....	68
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO AFLUENTE.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA FASE ACIDOGÊNICA .....</b>	<b>71</b>
<b>5.3</b>	<b>AVALIAÇÃO OPERACIONAL DO REATOR ACIDOGÊNICO .....</b>	<b>75</b>
5.3.1	Avaliação das condições ambientais .....	75
5.3.1.1	Nutrientes: Carbono, Nitrogênio e Fósforo .....	75
5.3.1.2	Série de Sólidos.....	78
5.3.1.3	pH, Acidez e Alcalinidade .....	83
5.3.2	Produção de AGV .....	86
5.3.2.1	Influência do TDH e COV .....	86
5.3.2.2	Influência do pH.....	91
5.3.3	Eficiência da etapa hidrolítica-acidogênica.....	93
5.3.3.1	Rendimento de hidrólise.....	93
5.3.3.2	Rendimento de acidificação .....	96
5.3.4	Avaliação do biogás .....	97
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS .....</b>	<b>100</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Processos de conversão energética de diferentes fontes de biomassa.....	20
Figura 2:	Representação esquemática das principais fases da digestão anaeróbia. ....	22
Figura 3:	Catabolismo de carboidratos no processo de digestão anaeróbia. 25	
Figura 4:	Representação das fases da digestão anaeróbia que ocorrem em cada estágio em um sistema de dois estágios. ....	31
Figura 5:	Fatores que influenciam a performance da digestão anaeróbia. 36	
Figura 6:	Fluxograma da metodologia. ....	47
Figura 7:	Esquerda: Balcões de exposição dos alimentos aos comensais do RU UFSC (Trindade); Direita: Contentores para coleta de resíduos alimentares. ....	48
Figura 8:	A) Coleta de resíduos alimentares no Restaurante Universitário; B) Trituração dos resíduos alimentares. ....	49
Figura 9:	A) Resíduo alimentar após coleta no Restaurante Universitário; B) Resíduo de jardinagem; C) Resíduo alimentar após trituração e mistura com resíduo de jardinagem. ....	49
Figura 10:	Equipamento AMPTS II: A) Unidade de incubação; B) Unidade de fixação do CO <sub>2</sub> ; C) Unidade de monitoramento e contabilização de CH <sub>4</sub> . ....	51
Figura 11:	Adaptação do AMPTS II para realização do ensaio de bancada. 1) Seringa conectada ao frasco para realização de coleta de amostras e alimentação; 2) Reator de bancada; 3) Unidade de fixação do CO <sub>2</sub> ; 4) Medidor de CH <sub>4</sub> .....	52
Figura 12:	Liquidificador industrial empregado para a trituração dos resíduos para o ensaio de bancada.....	53
Figura 13:	Representação esquemática das COA e TDH simulados em reator de bancada.....	54
Figura 14:	Representação esquemática do sistema de dois estágios para metanização dos resíduos alimentares da UFSC. ....	55
Figura 15:	Reator acidogênico piloto utilizado no estudo. ....	55
Figura 16:	Representação esquemática do reator acidogênico.....	56
Figura 17:	A) Sistema de aquecimento; B): Sistema de homogeneização. 57	
Figura 18:	A: 1) Amostrador inferior e 2) Sistema de insuflação; B: Amostradores laterais. ....	57
Figura 19:	A: Tampa superior do reator. 1) Entrada do substrato, 2) Motor-reductor do sistema de homogeneização, 3) Conexão do medidor	

	de biogás. B: Painel de controle e acionamento dos sistemas de aquecimento e homogeneização. ....	58
Figura 20:	Medidor de biogás. ....	58
Figura 21:	Cromatógrafo a gás (HP 5890 Series II).....	63
Figura 22:	Equipamento utilizado para determinação de Carbono Orgânico Total – TOC-SSM 5000A (SHIMADZU®). ....	64
Figura 23:	Unidade de Destilação Kjeldahl modelo UDK 159 (VELP Scientifica) (Esquerda) e Unidade de digestão Kjeldahl (Direita). 65	
Figura 24:	Equipamento LANDTEC – GEM 5000.....	66
Figura 25:	Amostras da mistura de substrato e co-substrato utilizadas na alimentação do reator acidogênico. ....	69
Figura 26:	Resultado do monitoramento de AGV para os reatores de bancada TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B). ....	73
Figura 27:	Distribuição dos resultados de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis efluente para COV e TDH aplicados ao reator. ....	79
Figura 28:	Resultado do monitoramento de Sólidos Totais (vermelho), Sólidos Totais Voláteis (azul) e respectivas eficiências de remoção para TDH 2 dias. ....	81
Figura 29:	Resultado do monitoramento de Sólidos Totais (vermelho), Sólidos Totais Voláteis (azul) e respectivas eficiências de remoção para TDH 3 dias. ....	82
Figura 30:	Resultado do monitoramento dos parâmetros pH, Alcalinidade Total e Acidez para TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B). ....	85
Figura 31:	Valores médios da concentração total de ácidos graxos voláteis produzidos para TDH 2 dias e TDH 3 dias. ....	88
Figura 32:	Composição dos AGV produzidos (em %) para TDH 2 dias e TDH 3 dias. ....	88
Figura 33:	Resultado do monitoramento de pH e percentual de AGV para TDH 2 dias. ....	92
Figura 34:	Resultado do monitoramento de pH e percentual de AGV para TDH 3 dias. ....	92
Figura 35:	Resultados da DQO <sub>TOTAL</sub> e DQO <sub>SOLÚVEL</sub> para os TDH 2 dias (A) e 3 dias (B). ....	93
Figura 36:	Rendimento de hidrólise em função da COV e TDH avaliados em TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B). ....	94
Figura 37:	Rendimento de acidificação em função da COV e TDH avaliados em TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B). ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Principais compostos orgânicos complexos dos resíduos orgânicos, seus respectivos monômeros e grupos de bactérias responsáveis por sua hidrólise. ....	23
Tabela 2:	Características dos principais AGV gerados durante a digestão anaeróbia. ....	24
Tabela 3:	Comparação energética de reações na digestão anaeróbia. ....	28
Tabela 4:	Comparação de diferentes configurações de reatores anaeróbios para metanização de resíduos orgânicos e lodo de ETE. ....	30
Tabela 5:	Resultados de estudos de metanização de diversos tipos de resíduos orgânicos em reatores anaeróbios de dois estágios. ...	35
Tabela 6:	Condições de partida e operação de reatores acidogênicos para diversos tipos de resíduos orgânicos. ....	37
Tabela 7:	Comparação da produção de AGV a partir de diferentes substratos orgânicos submetidos à fermentação acidogênica em variadas condições operacionais. ....	40
Tabela 8:	Caracterização do inóculo usado no reator acidogênico e ensaio de bancada. ....	50
Tabela 9:	Características do substrato afluente do ensaio de bancada. ...	53
Tabela 10:	Resumo das COV e TDH aplicados no ensaio de bancada. ....	53
Tabela 11:	Características do reator acidogênico. ....	58
Tabela 12:	Resumo dos parâmetros operacionais. ....	59
Tabela 13:	TDH e COV aplicados ao reator acidogênico piloto. ....	60
Tabela 14:	Métodos analíticos empregados para monitoramento do reator e frequência de execução das análises. ....	62
Tabela 15:	Programação de temperatura utilizada para análise de AGV. .	63
Tabela 16:	DQO equivalente para ácidos graxos voláteis. ....	67
Tabela 17:	Caracterização físico-química da mistura (resíduo alimentar e resíduo de poda) utilizada na alimentação do reator acidogênico.	
	69	
Tabela 18:	Comparação dos resultados de caracterização físico-química do substrato do presente trabalho com outros restaurantes universitários brasileiros. ....	70
Tabela 19:	Resultados de NTK e DQO efluente do reator em bancada (TDH 2 e 3 dias). ....	71
Tabela 20:	Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 2 dias (ensaio de bancada). ....	72
Tabela 21:	Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 3 dias (ensaio de bancada). ....	72
Tabela 22:	Concentração médias dos nutrientes avaliados no reator acidogênico em TDH 2 dias. ....	75

Tabela 23: Concentração médias dos nutrientes avaliados no reator acidogênico em TDH 3 dias. ....	75
Tabela 24: Valores médios de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis para TDH 2 dias. ....	78
Tabela 25: Valores médios de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis para TDH 3 dias. ....	78
Tabela 26: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 2 dias. ....	87
Tabela 27: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 3 dias. ....	87
Tabela 28: Valores médios de rendimento de produção de AGV em relação à remoção de DQO. ....	91
Tabela 29: Concentrações médias dos gases que compõem o biogás produzido no TDH 2 dias. ....	98
Tabela 30: Concentrações médias dos gases que compõem o biogás produzido no TDH 3 dias. ....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS, SILGAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AME - Atividade Metanogênica Específica  
AMPTS - Automatic Methane Potential Test System  
AGV - Ácidos graxos voláteis  
APHA - American Public Health Association  
ATM - Atmosfera  
C/N - Relação Carbono/Nitrogênio  
COV - Carga Orgânica Volumétrica  
DA - Digestão Anaeróbia  
DQO - Demanda Química de Oxigênio  
ETA - Estação de Tratamento de Água  
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto  
Hz - Hertz  
IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada  
LARESO - Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos  
LIMA - Laboratório Integrado do Meio Ambiente  
pH - Potencial Hidrogeniônico  
PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos  
PPM - Partes por milhão  
RA - Resíduo alimentar  
RJ - Resíduo de jardinagem  
RPM - Rotações por minuto  
RSO - Resíduo sólido orgânico  
RSU - Resíduo sólido urbano  
SDS - Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável  
SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento  
ST - Sólidos Totais  
STF - Sólidos Totais Fixos  
STV - Sólidos Totais Voláteis  
TDH - Tempo de Detenção Hidráulica  
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina



## 1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) cresce mais rápido do que a taxa de urbanização. Segundo relatório do Banco Mundial, no ano de 2002, 2,9 bilhões de pessoas habitavam os centros urbanos, e a geração per capita de RSU era de 0,64 Kg/dia. Já em 2012, eram 3 bilhões habitantes e a geração per capita subiu para 1,2 Kg/dia. A estimativa para o ano de 2025 é que o número de habitantes nos grandes centros aumente para 4,3 bilhões de pessoas, com geração de RSU per capita de 1,42 Kg/dia.

Não obstante da tendência mundial, também há expectativas que a geração de resíduos sólidos aumente no Brasil. Somente no ano de 2017, foram coletados 60,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU), incluindo resíduos domiciliares e públicos (SNIS, 2019). Os resíduos sólidos orgânicos (RSO), dentre os quais estão os resíduos alimentares, representam em média 50% do total de RSU gerados no país.

O aumento da produção de resíduos vem comprometendo a disposição final em aterros sanitários, pois essa técnica, apesar de ser considerada ambientalmente adequada no Brasil, exige grandes áreas para o confinamento dos resíduos onde ocorre a geração de gases de efeito estufa e lixiviado, demandando altos custos financeiros de gerenciamento e tratamento.

Diante dessa realidade, faz-se necessária uma urgente mudança na gestão dos resíduos, seguindo a ordem prioritária apresentada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei n° 12.305/2010, que são: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, pois não há espaço físico nos grandes centros urbanos e os aterros locais já se encontram saturados (SDS, SANTA CATARINA, 2017).

Diversas tecnologias para o tratamento dos resíduos vêm sendo aplicadas para se promover o reaproveitamento e minimizar os riscos ambientais causados pela disposição irregular de resíduos sólidos orgânicos. Dentre elas, os sistemas de digestão anaeróbia realizados em reatores com parâmetros operacionais e ambientais adequados, favorecendo as reações bioquímicas envolvidas no processo, apresentam-se como alternativas estratégicas de conversão de biomassa em bioenergia (biogás). Ainda, os subprodutos sólido e líquido do processo possuem

potencial de reutilização agrícola, mitigando o uso de insumos agrícolas químicos para produção de alimentos.

Sob o ponto de vista bioquímico, o resíduo alimentar possui, além das macromoléculas de matéria orgânica, diferentes elementos traço, essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos que compõe o consórcio anaeróbio. Assim, o reaproveitamento industrial dos alimentos desperdiçados é considerado atrativo e a digestão anaeróbia de resíduos alimentares é uma alternativa viável para o tratamento e a valorização desse resíduo.

A microbiologia do processo de digestão anaeróbia é um complexo ecossistema que ocorre em etapas sequenciais e que depende de diferentes grupos de microrganismos. Portanto, torna-se dificultosa a obtenção de condições operacionais que sejam ideais a todos os grupos envolvidos.

Deste modo, a realização do processo de digestão anaeróbia em dois estágios permite a seleção e o enriquecimento dos diferentes microrganismos por meio do controle mais específico das condições exigidas para cada grupo em reatores distintos.

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFSC vem desenvolvendo pesquisas sobre a digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e lodos provenientes de sistema de tratamento anaeróbio de esgoto, com vistas ao tratamento e valorização energética desses resíduos (PINTO, 2006; LEITE, 2011; LEITE, 2015).

No Laboratório de Pesquisas em Resíduos Sólidos da UFSC (LARESO), o estudo da metanização de resíduos sólidos orgânicos vem sendo desenvolvido desde 2014, quando foi instalado um sistema piloto de metanização dos resíduos alimentares gerados no Restaurante Universitário da UFSC.

Malinowsky (2016) avaliou o referido sistema operando com um único estágio. Devido à produção excessiva de ácidos durante as primeiras fases da digestão anaeróbia, o pH diminuiu, tornando o reator ácido, o que gerou predomínio de CO<sub>2</sub> no biogás produzido.

Neste sentido, com o intuito de controlar a fase de acidificação, foi instalada uma etapa preliminar ao sistema, denominada reator acidogênico, o qual é o objeto de estudo da presente pesquisa. Assim, o presente trabalho objetivou avaliar a etapa hidrolítica-acidogênica da digestão anaeróbia de resíduos alimentares realizada no primeiro estágio (reator acidogênico) de um sistema de metanização piloto composto por dois estágios.

## **2 OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Avaliar a etapa hidrolítica-acidogênica da digestão anaeróbia de resíduos alimentares realizada no primeiro estágio (reator acidogênico) de um sistema de tratamento anaeróbio piloto.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar as condições operacionais iniciais do reator acidogênico a partir da realização de ensaio de bancada;
- Avaliar a influência da carga orgânica volumétrica e do tempo de detenção hidráulica na produção quantitativa e qualitativa de ácidos graxos voláteis no reator piloto;
- Avaliar a eficiência da etapa hidrolítica-acidogênica por meio do rendimento de hidrólise e rendimento de acidogênese.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO BRASIL**

No Brasil foram coletados 60,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos em 2017 (SNIS, 2019), os quais englobam os resíduos domiciliares (originários de atividades domésticas em residências urbanas) e os resíduos de limpeza urbana (originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana) (BRASIL, 2010).

Os RSO compõem a fração putrescível e passível de fermentação dos RSU. Igualmente, dos resíduos agrícolas e alguns tipos de resíduos industriais e os resíduos provenientes de ETA e ETE (SILVA, 2009). Representam, em média, 51,4% do total de RSU gerados no País (IPEA, 2012). Em termos de classificação, a ABNT 10.004/2004 classifica os RSO como resíduos não perigosos e não inertes (Classe II-A). De acordo com Alves (2008), RSU com composição de matéria orgânica acima de 50% são típicos de países em desenvolvimento, coerente com a realidade brasileira.

Dentre a fração orgânica dos RSU, os resíduos alimentares (RA) são aqueles gerados a partir de várias fontes, incluindo plantas de processamento de alimentos e cozinhas comerciais e domésticas, lanchonetes e restaurantes (BOUALLAGUI et al., 2005; KHALID et al., 2011; KIRAN et al., 2014).

De todos os RSU coletados no Brasil em 2015, apenas 58,7% foram encaminhados para aterros sanitários, e em 2016, apenas 69% dos municípios brasileiros registraram alguma iniciativa de coleta seletiva (ABRELPE, 2016). Em relação aos resíduos orgânicos, as iniciativas de tratamentos que impedem que o mesmo seja encaminhado aos aterros sanitários são ainda incipientes.

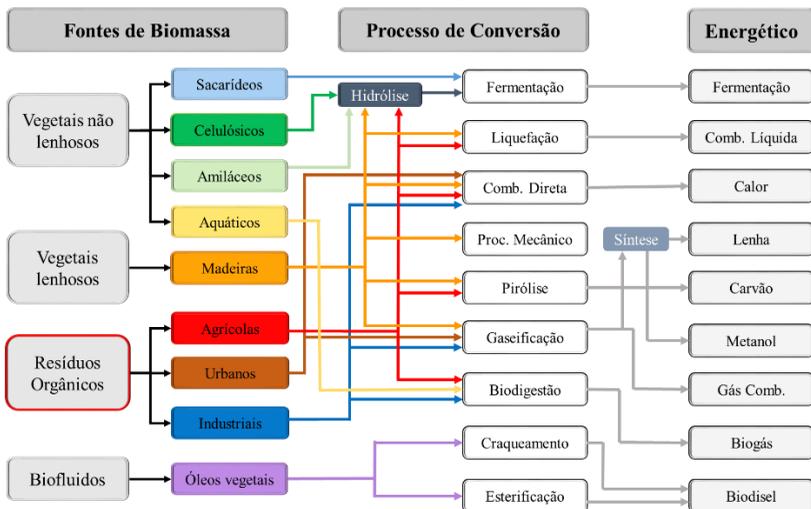
No Brasil, são desperdiçadas 41 mil toneladas de alimentos/ano, situando-se entre os dez países que mais perdem e desperdiçam alimentos no mundo, gerando diversas implicações de acordo com a FAO (2015). De acordo com os preços de produção, calcula-se ainda a perda de 750 bilhões de dólares, o desperdício de 250 km<sup>3</sup> de água e a supressão de 1,4 bilhão de ha de ecossistemas naturais em função da agropecuária (FERREIRA, 2015).

### 3.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA

Diversas tecnologias para o tratamento dos resíduos orgânicos vêm sendo aplicadas visando ao seu reaproveitamento e consequente diminuição dos riscos ambientais causados pela disposição irregular. Em relação à recuperação energética, a PNRS define como uma tecnologia utilizada para o tratamento dos RSU, desde que se comprove a viabilidade técnica e ambiental com preocupação, principalmente, no tocante à emissão de gases tóxicos.

A recuperação energética de resíduos orgânicos é possível tanto por tratamentos físico-químicos, como combustão direta, pirólise, gaseificação, quanto por tratamentos biológicos, como os sistemas metanização por meio da digestão anaeróbia controlada (metanização) (Figura 1).

Figura 1: Processos de conversão energética de diferentes fontes de biomassa.



Fonte: Atlas de Energia Elétrica do Brasil, ANEEL (2008).

Os resíduos alimentares são compostos principalmente de polímeros de carboidratos (amido, celulose e hemicelulose), lignina, proteínas, lipídeos, ácidos orgânicos, e uma menor parcela inorgânica restante (KIRAN et al., 2014). Segundo os mesmos autores, a hidrólise de ligações glicosídicas de polissacarídeos presentes nos resíduos alimentares pode resultar na conversão a monossacarídeos e oligossacarídeos, que são mais propícios à digestão anaeróbia. Dessa

forma, resíduos alimentares têm sido utilizados isoladamente como matéria-prima de processos fermentativos de produção de vários tipos de bioprodutos de valor agregado, incluindo metano, hidrogênio, etanol, enzimas, ácidos orgânicos, biopolímeros e bioplásticos.

No Brasil, a compostagem é a técnica mais utilizada para o tratamento de resíduos orgânicos que não é enviado para os aterros sanitários ou lixões. No entanto, nas últimas décadas, o processo de metanização de resíduos orgânicos de diversas origens vem se intensificando, principalmente por apresentar balanço energético mais favorável que os processos aeróbios convencionais, rápida degradação em relação aos aterros sanitários e abundante produção de biogás (BELLI FILHO et. al., 2002; BARCELOS, 2009; REICHERT, 2005; COSTA, 2011).

Apesar das vantagens, a digestão anaeróbia também apresenta dificuldades, como implementação dos processos de partida mais demorados e improdutivos, manutenção da alcalinidade alta, baixa remoção de fósforo e nitrogênio, possível produção de maus odores e sensibilidade a variações de temperatura (METCALF; EDDY, 2016).

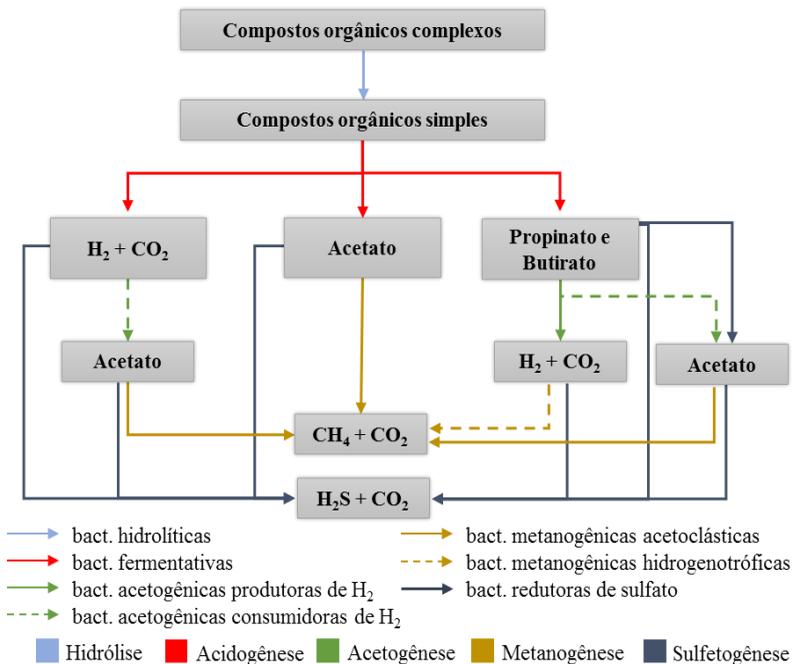
### **3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA**

#### **3.3.1 Aspectos Básicos**

A digestão anaeróbia caracteriza-se como um processo de oxidação da matéria orgânica em ambiente isento de oxigênio molecular ( $O_2$ ), no qual ocorrem os processos de fermentação e respiração. Na fermentação, a oxidação da matéria orgânica é feita na ausência de um aceptor final de elétrons. Já na respiração, são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos, como nitrato ( $NO_3^-$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) ou o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) (MATA-ALVAREZ, 2002; CHERNICHARO, 2007).

Diversos grupos de microrganismos, os quais possuem características fisiológicas distintas, trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica em: biogás; o qual é composto de 50 a 70% de metano ( $CH_4$ ), de 30 a 45% de  $CO_2$  e de 200 a 400 ppm de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ); e novas células bacterianas. A conversão anaeróbia da matéria orgânica envolve processos metabólicos complexos, que ocorrem nas etapas sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2).

Figura 2: Representação esquemática das principais fases da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Gujer; Zehnder (1983); Chernicharo (2007).

Considera-se quatro principais grupos de bactérias: hidrolíticas fermentativas, acetogênicas produtoras de hidrogênio, homoacetogênicas e metanogênicas, além de outros grupos de bactérias anaeróbias, tais como os produtores de propionato a partir de acetato, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, os microrganismos capazes de sintetizar os ácidos orgânicos de cadeias mais longas e as bactérias redutoras de sulfato (HENZE; HARREMOES, 1983; VAZOLLER, 1995).

A distribuição da população de microrganismos depende do substrato a ser degradado e da concentração de produtos, assim como das condições ambientais. A existência de diversos grupos de bactérias faz com que a eficiência do processo anaeróbio dependa de uma perfeita interação entre eles, de forma que os intermediários metabólicos de um grupo de bactérias possam servir como nutrientes ao crescimento de outras espécies (MATA-ALVAREZ, 2002).

### 3.3.2 Etapas e Produção de Ácidos Graxos Voláteis

- **Hidrólise**

A primeira fase no processo de degradação anaeróbia, chamada hidrólise ou liquefação, consiste na hidrólise de compostos orgânicos complexos (polímeros) em materiais de menor complexidade, dimensões e pesos moleculares (monômeros). Esse processo de quebra ocorre por meio da liberação de exoenzimas como amilase, celulase, protease e lipase (Tabela 1) pelas bactérias hidrolíticas (GUJER; ZEHNDER, 1983; LETTINGA et al., 1996).

Tabela 1: Principais compostos orgânicos complexos dos resíduos orgânicos, seus respectivos monômeros e grupos de bactérias responsáveis por sua hidrólise.

Compostos orgânicos complexos	Compostos orgânicos simples	Exoenzima atuante
Polissacarídeos	Açúcares solúveis	Celulase
Proteínas	Aminoácidos	Protease
Lípídeos	Ácidos graxos de cadeia longa	Lipase

Fonte: McInerney (1988); Chernicharo (2007).

Após essa fase, os monômeros podem atravessar as membranas celulares das bactérias. Em condições de anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado, como a temperatura operacional, tempo de residência do substrato no reator, composição do substrato, tamanho das partículas, pH do meio, concentração de amônia e de produtos da hidrólise (ALVES; OLIVEIRA, 2003; CHERNICHARO, 2007). Dentre os principais compostos orgânicos complexos, os carboidratos são os primeiros a serem convertidos por hidrólise em açúcares simples e, posteriormente, fermentados para ácidos graxos voláteis (AGV) (COHEN et al., 1979; ALVES; OLIVEIRA, 2005).

Os lípídeos são hidrolisados mais lentamente do que as outras macromoléculas. No entanto, são atrativos para a produção de biogás devido ao seu elevado potencial metanogênico, se comparado a proteínas ou carboidratos (COHEN et al., 1979; ALVES; OLIVEIRA, 2005). Tais compostos são degradados pela quebra inicial das gorduras pela enzima lipase; resultam dessa quebra os ácidos graxos de cadeia longa, glicerol, entre outros produtos. Os ácidos graxos são degradados a acetato e hidrogênio, caso contenham um número par de átomos de carbono, e a acetato, propinato e hidrogênio, caso contenham um número ímpar de átomos de carbono (BALDOCHI, 1990). Já as proteínas são degradadas

pela ação da enzima celular protease, produzindo ácidos carboxílicos de cadeia curta, como valerato, isobutirato e isovalerato (BALDOCHI, 1990).

- **Acidogênese**

Na segunda etapa, chamada acidogênese ou fermentação, as bactérias fermentativas acidogênicas fermentam açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, e produzem diversos compostos mais simples, os quais são excretados pelas células, como os AGV, álcoois (etanol), cetonas (acetona), compostos inorgânicos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ), além de novas células bacterianas.

Os AGV formados na acidogênese são os compostos intermediários mais importantes no processo de digestão anaeróbia, englobando diversos ácidos, conforme apresentado na Tabela 2 (MCCARTY, 1964; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 2007; METCALF; EDDY, 2016).

Tabela 2: Características dos principais AGV gerados durante a digestão anaeróbia.

Ácido Graxo Volátil	Fórmula química	Massa molecular
Acético (C2)	$\text{CH}_3\text{COOH}$	60,053
Propiônico (C3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74,079
Isobutírico (i-C4)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	88,106
Butírico (C4)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	88,106
Isovalérico (i-C5)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	102,133
Valérico (C5)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	102,133

Fonte: Perry; Chilton (1980); Baldochi (1990).

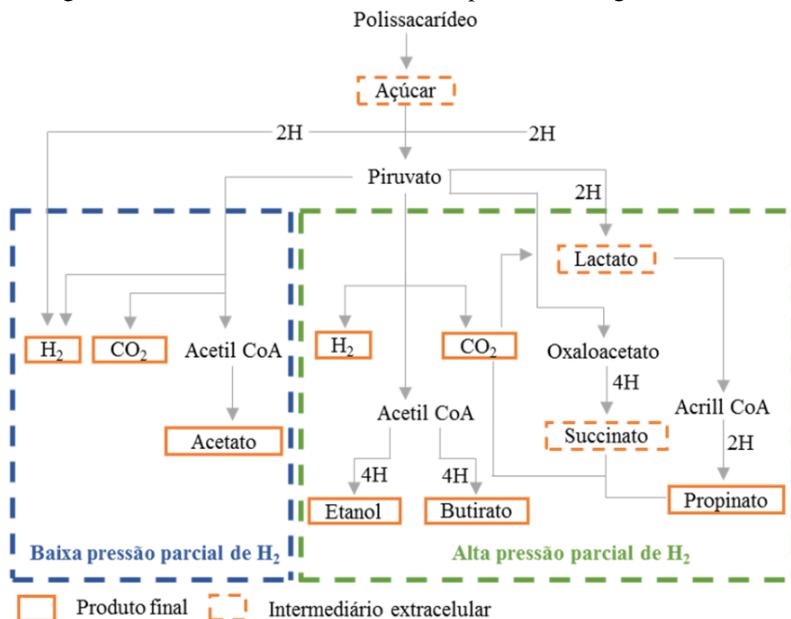
A denominação AGV, embora comumente utilizada, é conceitualmente incorreta, uma vez que os principais intermediários da degradação anaeróbia são ácidos de cadeia curta, ao passo que os ácidos graxos derivados de óleos e gorduras são de cadeia longa (no mínimo 8 carbonos na cadeia). A denominação mais correta seria a de ácidos orgânicos. No entanto, a denominação de AGV já se encontra consagrada. Assim, fica implícito que se tratam de ácidos orgânicos de cadeia curta (até 6 átomos de carbono) que não são estritamente de origem graxa, nem tão pouco voláteis (possuem ponto de ebulição a 1 atm maiores que o da água) (CHERNICHARO, 2007).

A fermentação acidogênica de resíduos orgânicos pode ser realizada por meio de uma série de reações químicas catalisadas por diferentes enzimas. Numerosas vias distintas coexistem dentro de um digestor de fermentação anaeróbica, sendo o piruvato o ponto de controle

pivotante que pode ser convertido em uma ampla gama de produtos, tais como acetato, propionato, butirato, etanol, propanol, butanol, hidrogênio e dióxido de carbono. As proporções de piruvato direcionadas para cada via dependem do substrato utilizado, das condições ambientais e das propriedades dos grupos de microrganismos presentes (CHEN et al., 2013; ZHOU et al., 2017).

De acordo com McInerney e Bryant (1981) apud Baldochi (1990), há duas vias catabólicas principais para o metabolismo de substratos complexos. Essas vias são exemplificadas na Figura 3, por meio da representação da degradação anaeróbica de carboidratos, e apresentadas simplificada e simplificada.

Figura 3: Catabolismo de carboidratos no processo de digestão anaeróbica.



Fonte: Adaptado de McInerney; Baldochi (1990).

- I – Substrato complexo →  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{acetato}$  (1)
- II – Substrato complexo → propionato + butirato + etanol (2)

A pressão parcial de hidrogênio controla o tipo de produto formado, exceto na fermentação do polissacarídeo a piruvato. Assim, em condição de baixa pressão parcial de  $\text{H}_2$ , a degradação do piruvato a acetato é favorecida. Por outro lado, quando a pressão parcial de  $\text{H}_2$  é

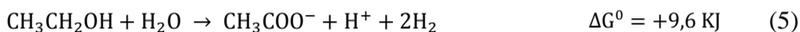
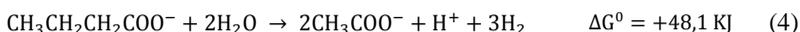
elevada, a tendência é que o piruvato seja catabolizado a produtos mais reduzidos, como propionato e butirato (DILLENBURG, 2006).

De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio, dióxido de carbono e o ácido acético podem ser utilizados diretamente pelas bactérias metanogênicas, sendo que o ácido acético é o ácido intermediário mais abundante, o qual é formado praticamente a partir de todos os compostos orgânicos. No entanto, cerca de 30% do composto orgânico é convertido a ácido propiônico, a partir da fermentação de carboidratos e proteínas (CHERNICHARO, 2007).

A maioria das bactérias acidogênicas é anaeróbia estrita, mas cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Os microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato e são os que mais se beneficiam energeticamente. Assim, a etapa acidogênicas só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado (LETTINGA et al., 1996; CHERNICHARO, 2007; KHALID et al., 2011; MORITA, SASAKI, 2011).

- **Acetogênese**

Após as etapas de hidrólise e acidogênese, estão presentes no sistema o ácido acético, principal substrato para metanogênese, mas também outros ácidos voláteis, de cadeia maior que o acético, dos quais os principais são o propiônico e o butírico. Na acetogênese, as bactérias sintróficas acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênicas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, os quais são substratos apropriados para as bactérias metanogênicas. As bactérias que participam desta etapa recebem esta denominação pois sua existência depende da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio (CHERNICHARO, 2007). As reações de conversão de propionato, butirato e etanol a acetato, de acordo com Speece apud Baldochi (1990), são:



O acetato é o principal precursor direto da metanogênese, nas condições mesofílicas e termofílicas, contabilizando aproximadamente 70% do metano produzido. No entanto, durante a sua formação, conforme

apresentado nas equações acima, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça.

Além disso, a produção de acetato a partir de propionato e butirato é termodinamicamente inibida mesmo em baixas concentrações de hidrogênio dissolvido e de acetato. Dessa forma, as reações acetogênicas somente poderão ocorrer se a concentração de produtos (hidrogênio e acetato) for mantida em baixas concentrações, e isso é conseguido pela ação dos microrganismos consumidores de acetato e hidrogênio (CHERNICHARO, 2007).

As bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, as quais são responsáveis pelo consumo dos subprodutos das bactérias fermentativas, excretando acetato, dióxido de carbono e hidrogênio. As bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio excretam acetato formado a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Com o consumo de hidrogênio, o equilíbrio do meio é deslocado para o consumo de ácidos pelo outro grupo de acetogênicas (LETTINGA et al., 1996; CHERNICHARO, 2007; KHALID et al., 2011; MORITA, SASAKI, 2011).

As bactérias redutoras de sulfato são consideradas acetogênicas, produzem hidrogênio e, na ausência de sulfato, utilizam substratos orgânicos, tais como lactato, e formam acetato e hidrogênio, os quais são utilizados pelas bactérias metanogênicas. Então, na ausência de sulfato, esses microrganismos podem inibir a metanogênese, competindo com as metanogênicas pelo mesmo substrato. Segundo Cheng e Creamer (2008), o propionato funciona como uma chave intermediária para o processo de digestão anaeróbia, servindo como substrato para todas as bactérias redutoras de sulfato.

- **Metanogênese**

Na etapa final do processo de digestão anaeróbia, as arqueas metanogênicas convertem os substratos fornecidos pelas bactérias fermentativas em metano e dióxido de carbono. Dois grupos principais de arqueas estão envolvidos na produção de metano: as arqueas metanogênicas acetoclásticas e as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (CHERNICHARO, 2007; METCALF; EDDY, 2016). As arqueas metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato como fonte de carbono para produção da maior parte do metano gerado no processo anaeróbio.

Já o grupo das arqueas metanogênicas hidrogenotróficas desempenham o papel de manutenção da pressão parcial de hidrogênio no meio (MATA-ALVAREZ; CECHI, 1990). Elas possuem importante

contribuição na produção de metano nos sistemas de alta carga orgânica devido a sua baixa afinidade pelo acetato, suportando elevadas concentrações desse ácido, além da sua maior taxa de crescimento específico se comparado às acetoclásticas (LIU et al., 1985; DE VRIEZE et al., 2012).

Tabela 3: Comparação energética de reações na digestão anaeróbia.

Etapa	Reação	$\Delta G^0$ [kJ/mol]
Acidogênese (I)	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ glicose acetato	- 206,0
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3COO^- + 2H_2O + 2H^+$ glicose propionato	- 358,0
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$ glicose butirato	- 255,0
Acetogênese (II)	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ propionato acetato	+ 76,1
	$CH_3CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$ propionato acetato	+ 72,2
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ butirato acetato	+48,1
Metanogênese (III)	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	- 31,0
	$H_2 + \frac{1}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$ hidrogênio metano	- 33,9
	$HCOO^- + \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}HCO_3^-$ formiato metano	- 32,6
	$CH_3CH_2COO^- + 1,75H_2O \rightarrow \frac{3}{4}CH_4 + \frac{5}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+$ propionato metano	-56,6

Fonte: Aquino e Chernicharo (2005).

### 3.4 REATORES ANAERÓBIOS

Os reatores aplicados à digestão anaeróbia de resíduos podem ser classificados por dois parâmetros: teor de sólidos totais (ST) e número de estágios. Esses parâmetros têm peso significativo no custo, desempenho e viabilidade de todo o processo de digestão (LISSSENS et al., 2001; VANDEVIVERE et al, 2003). No entanto, a temperatura e o regime de alimentação também são importantes para os reatores de digestão anaeróbia (SANTOS, 2010).

Em relação ao teor de sólidos, a digestão pode ocorrer por via úmida, quando o teor de sólidos totais (ST) não ultrapassa 15%, ou via seca, quando o teor de ST situa-se entre 15 e 40% (VANDEVIVERE et al., 2003). A principal desvantagem da digestão úmida é o grande volume

de água utilizado, resultando em um grande volume do reator e altos custos de tratamento do efluente. Sistemas de digestão seca requerem menores volumes de reator por unidade de processamento, mas, em contrapartida, necessitam equipamentos mais caros (REICHERT, 2005).

No que diz respeito ao número de estágios, os reatores anaeróbios podem configurar-se como sistemas de único ou múltiplos estágios. Nos reatores de único estágio há redução de custo de instalação, operação e monitoramento, porém as condições de operação do sistema, reguladas em um único reator, devem se adequar a todas as etapas da digestão anaeróbia (AMARAL, 2004; CARRILHO, 2012; OROZCO et al., 2013).

A competição interespecíes, como a competição por substrato entre as bactérias anaeróbias redutoras de sulfato e arqueas metanogênicas, pode ocasionar o acúmulo de ácidos no reator, reduzindo a produção de metano. Além disso, quando as bactérias acidogênicas e metanogênicas estão em um mesmo reator, o processo anaeróbio pode passar por instabilidades, causadas pela exagerada acidificação, resultantes da alta taxa de crescimento das bactérias acidogênicas (CHERNICHARO, 2007).

Já nos sistemas de dois ou múltiplos estágios, as etapas da digestão anaeróbia ocorrem de forma separada propiciando maior controle das comunidades de bactérias presentes nos digestores (BERNARD, 2006; CHEN et al., 2008; COSTA, 2011).

Dois níveis de temperatura têm sido os mais aplicados no processo de digestão anaeróbia, um na faixa mesófila (20 a 45°C), sendo a temperatura ótima entre 35 e 37°C, e outro na faixa termófila (50 a 65°C), com faixa ótima entre 57 e 62°C (BEUX, 2005).

O regime de alimentação dos reatores pode ser conduzido por fluxo contínuo ou por bateladas. Os reatores operados com fluxo contínuo resultam em processos mais estáveis e com maior taxa de conversão de matéria orgânica em biogás, contudo, requerem maiores custos com a operação e a manutenção do conjunto de bombas e demandam mais energia em relação ao processo regido por bateladas. Os processos por batelada, apesar de suportarem maiores cargas orgânicas em relação ao fluxo contínuo, resultam em condições ambientais menos estáveis, reduzindo os rendimentos de produção de metano (FERREIRA, 2015).

Diante da vasta diversidade de modelos de reatores e da variada composição dos resíduos, aliadas à escolha dos parâmetros operacionais, torna-se difícil a comparação de estudos e uma possível extração de conclusões (VANDEVIVERE et al., 2003). SOSNOWSKI et al. (2003) realizaram uma comparação de diferentes configurações de reatores

anaeróbios, utilizando como substrato a co-digestão de resíduos sólidos orgânicos com lodo proveniente de ETE (Tabela 4).

Tabela 4: Comparação de diferentes configurações de reatores anaeróbios para metanização de resíduos orgânicos e lodo de ETE.

Parâmetro	Estágios		Alimentação	
	1 estágio	2 estágios	Batelada	Contínua
Produção de biogás	Irregular e descontínua	Elevada e estável	Irregular e descontínua	Elevada e estável
Teor de sólidos [%]	10 - 40	2 - 40	25 - 40	2 - 15
Custo relativo	Baixo	Alto	Baixo	Alto
Conversão de SV <sup>1</sup>	Baixa a alta	Alta	40 - 70%	40 - 75%
TDH <sup>2</sup> [dias]	10 - 60	10 - 15	30 - 60	30 - 60
COV <sup>3</sup> [kgSV.m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	0,7 - 15	10 - 15 (no 2º estágio)	12 - 15	0,7 - 1,4

<sup>1</sup> SV: Sólidos Voláteis;

<sup>2</sup> TDH: Tempo de Detenção Hidráulica;

<sup>3</sup> COV: Carga Orgânica Volumétrica.

Fonte: Adaptado de Sosnowski et al., (2003); Zhang et al., (2014).

### 3.5 SISTEMAS DE METANIZAÇÃO

Sistemas de metanização realizam o processo de digestão anaeróbia controlando, em um reator anaeróbio, os parâmetros operacionais e ambientais adequados às reações bioquímicas envolvidas no processo. De acordo com Ward et al. (2008), um reator anaeróbio deve criar condições que permitam uma taxa alta e contínua de carga orgânica em um curto tempo de detenção hidráulica (TDH) com uma produção máxima de CH<sub>4</sub>. Utiliza-se reatores fechados para controlar o processo anaeróbio e coletar o biogás produzido. Tal processo possui subprodutos líquidos, sólidos e gasosos.

O efluente líquido, ainda com um remanescente de matéria orgânica e nutrientes, e o lodo (efluente sólido), com umidade reduzida, podem ser utilizados como fertirrigação e composto orgânico, respectivamente (SILVA, 2009). O biogás, subproduto gasoso, pode ser utilizado energeticamente de várias formas, como uso direto em substituição a outros tipos de combustíveis gasosos, ou indireto, na geração de eletricidade e cogeração de eletricidade e calor (CHERNICHARO, 2007; ZANETTE, 2009).

Devido às diversas formas de utilização energética do biogás, a digestão anaeróbia pode ser considerada não somente como uma opção de tratamento biológico dos resíduos orgânicos, mas também como um

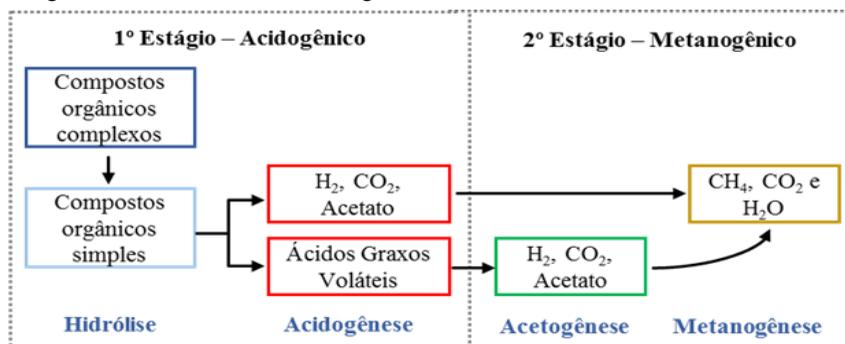
processo sustentável pela capacidade de geração da energia térmica e elétrica (DE BAERE, 2006; JINGURA; MATENGAIFA, 2009).

### 3.5.1 Metanização em reatores de dois estágios

Devido às diferentes características entre os grupos de microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia, torna-se dificultosa a obtenção de condições operacionais que alcancem a maximização da formação de ácidos e metano em um único reator. Assim, a digestão anaeróbia em dois estágios foi sugerida por Pohland e Ghosh (1971).

Alguns dos produtos da acidogênese, como acetato e hidrogênio, podem ser metabolizados por bactérias metanogênicas; já alguns outros produtos, como propionato e butirato, precisam ser degradados a acetato e hidrogênio por bactérias acetogênicas (Figura 4) (DEMIRER; CHEN, 2004).

Figura 4: Representação das fases da digestão anaeróbia que ocorrem em cada estágio em um sistema de dois estágios.



Fonte: Adaptado de Bernard (2006).

Os principais microrganismos que participam da digestão anaeróbia possuem diferentes requisitos de nutrientes, pH, cinética de crescimento e capacidade de resistência às mudanças de condições ambientais (INCE et al., 1995; DE LA RUBIA et al., 2009). As bactérias acidogênicas apresentam uma taxa de crescimento maior, com tempo de duplicação de aproximadamente 30 minutos (AQUINO; CHERICHARO, 2005), enquanto as acetogênicas e arqueas metanogênicas crescem mais lentamente, com tempo de duplicação entre 2 e 7 dias (VIÑAS et al., 1993).

Além disso, a rápida acumulação de produtos intermediários que ocorre durante a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos gera uma queda

no pH dos reatores e, conseqüentemente, leva à inibição das atividades das bactérias metanogênicas, as quais possuem enzimas glicolíticas sensíveis aos ácidos (MISI; FORSTER, 2001; BOUALLAGUI et al., 2005). Ainda, níveis elevados de ácidos não dissociados, que podem penetrar nas membranas celulares, prejudicam as macromoléculas (COTTER; HILL, 2003). A concentração de AGV na digestão anaeróbia de RSO pode chegar até  $20 \text{ g.L}^{-1}$ , o que é muito maior do que no processo anaeróbio de águas residuárias (ZHANG et al., 2005).

Assim, tem-se observado na maioria dos sistemas anaeróbios de um estágio em funcionamento, desequilíbrios devido ao desbalanceamento entre os dois principais grupos de microrganismos (INCE, 1995), os quais são indicados pelo acúmulo de AGV (especialmente propiônico), causando falha no sistema (NIELSEN et al., 2007). A composição exata e o principal componente inibitório da digestão anaeróbia ainda precisam ser investigados, pois a inibição do processo causada pelo acúmulo de AGV ocorre sob diferentes cargas orgânicas de resíduos orgânicos.

Os principais métodos para reduzir a inibição de AGV nas atividades de metanogênese são focados no ajuste da relação C/N (ASTALS et al., 2011), adicionando oligoelementos para acelerar o crescimento de microrganismos metanogênicos (QIANG et al., 2012) e o emprego de sistema de digestão em dois estágios para separar as fases de hidrólise e acidificação da fase metanogênica (VEEKEN et al., 2000; PARAWIRA et al., 2004).

Dessa forma, o processo em dois estágios, permite a seleção e o enriquecimento dos diferentes microrganismos por meio do controle mais específico das condições exigidas para cada grupo em reatores distintos (INCE, 1995; YENIGÜN; YILMAZER, 1999; DEMIREL; YENIGÜN, 2002; MAHMOUD et al., 2004; APPELS et al., 2008).

O primeiro estágio é operado de forma a priorizar o crescimento das bactérias acidogênicas, aumentando a eficiência da conversão da matéria orgânica em ácidos; e o segundo estágio favorece o crescimento das arqueas metanogênicas (INCE et al., 1995). No primeiro estágio, é mantido pH entre 5 e 6 e curto TDH (2 a 3 dias).

O segundo estágio, operado com pH aproximadamente 7 e TDH de 20 a 30 dias, facilita a proliferação de arqueas metanogênicas de crescimento lento (PONSA et al., 2008; DE LA RUBIA et al., 2009; GRIMBERG et al., 2015). Uma vantagem importante é a possibilidade de operar o sistema com altas cargas orgânicas em um TDH mais curto com menor ocorrência de instabilidade (GHOSH et al., 1985).

Além dos reatores anaeróbios de dois estágios superarem problemas relacionados ao acúmulo de AGV, também evitam a formação de altas concentrações de amônia, que podem inibir o desenvolvimento das arqueas metanogênicas (WANG; BANKS, 2003). Ainda, a digestão anaeróbica em dois estágios permite uma maior degradação orgânica, alcança maiores taxas de produção de metano e de estabilidade do processo, reduz o risco de sobrecarga do reator e resolve as questões de inibição do pH que afetam os sistemas de um estágio (POHLAND E GHOSH, 1971; ZHANG E NOIKE, 1991; WANG; YENIGÜN; YILMAZER, 1999; BANKS, 2003).

Weiland (1993) realizou um abrangente estudo com diferentes tipos de substratos e concluiu que o sucesso da utilização de reatores de um ou dois estágios depende da relação C/N. Essa relação influencia a capacidade de degradação de um substrato pelos microrganismos e a estabilidade do processo. Desta forma, os substratos com relações C/N entre 35 e 40 podem ser digeridos em um ou dois estágios sem diferenças significativas na remoção de DQO. No entanto, para substratos com relações C/N menores que 10, com altas concentrações de proteínas e nitrogênio, como os resíduos alimentares, o processo em duas etapas foi a melhor opção.

Barana (2000) realizou a avaliação da metanização de manipueira em sistema anaeróbio de dois estágios e temperatura mesofílica, sendo que uma etapa foi realizada com controle do pH na fase metanogênica e outra sem controle de pH. Na fase acidogênica (TDH de 1 dia), aplicou-se COV entre 18,42 e 54,22 g.DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Na fase metanogênica (TDH de 3 dias), a COV variou de 4,04 a 17,59 g.DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. A autora concluiu que o processo de metanização da manipueira em reatores acidogênico e metanogênico foi mais eficiente durante as etapas em que houve correção de pH do afluente do reator metanogênico para valores entre 6,5 e 7,0.

Borja et al. (2002) estudaram a metanização de resíduos da produção de azeite de oliva utilizando reatores de dois estágios e temperatura mesofílica. O sistema apresentou remoção de DQO e STV de 88,4 e 90,9%, respectivamente, para COV de 12,02 g.DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> para a maior faixa de concentração do substrato testada (150,3 g.DQO.L<sup>-1</sup>). A produção máxima de metano alcançada foi de 2,12 L-CH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup> para a mesma COV e TDH de 12,5 dias. O sistema tolerou COV de até 15,03 g.DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> com eficiência de remoção de DQO e SV de 82,9 e 86,6%, respectivamente.

Aslanzadeh et al. (2014) compararam sistemas de metanização realizados em reatores anaeróbios de um e dois estágios utilizando como substrato resíduos de indústria de processamento de alimentos (RIPA) e

fração orgânica de resíduo sólido urbano (FORSU). Em cada etapa, a COV variou de 2 a 14 g.SV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, e o TDH diminuiu de 10 para 3 dias. O sistema de único estágio atingiu COV de 3 g.SV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e TDH de 7 dias. No sistema de dois estágios, observou-se uma operação mais estável com maior COV (8 g.SV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) e menor TDH (3 dias). O processo de dois estágios, em comparação com o processo de estágio único, também apontou uma redução no volume do reator de 26% e 65% para o RIPA e a FORSU, respectivamente.

Leite (2015) avaliou a digestão anaeróbia de lodo de ETE em sistemas de um e dois estágios sob temperaturas mesofílica e termofílica. O autor concluiu que no sistema de dois estágios, a digestão anaeróbia apresentou maior eficiência na degradação dos SV do lodo (38%) e na produção de biogás (0,31 m<sup>3</sup>/kg.SV<sub>adicionado</sub>). O reator hidrolítico foi fundamental para o controle da amônia e da alcalinidade no reator metanogênico.

Tabela 5: Resultados de estudos de metanização de diversos tipos de resíduos orgânicos em reatores anaeróbios de dois estágios.

Substrato	Temperatura [°C]	COV <sup>1</sup>	TDH <sup>2</sup> [dias]	Eficiência do sistema	Conversão CH <sub>4</sub> <sup>3</sup>	Ref.*
Manipueira	Fase Ácid.: 35 Fase Met.: 32	6,16 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Fase Ácid.: 1 Fase Met.: 3	85% DQO	1,33 [L.CH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> ]	[1]
Resíduo da produção de azeite de oliva	35	12,02 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	12,5	88% DQO	2,12 [L.CH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> ]	[2]
Resíduos de frutas e vegetais	35	10,1 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Fase Ácid.: 1 Fase Met.: 1	96% DQO	320 [L.CH <sub>4</sub> .KgDQO <sup>-1</sup> ]	[3]
Resíduo de abatedouro de suínos e bovinos	Ambiente	Fase Ácid.: 3,08 [mg.DQO.L <sup>-1</sup> ]	Fase Ácid.: 2	54% DQO	Não contabilizada	[4]
Resíduo de abatedouro de suínos e bovinos	32	Fase Ácid.: 2,13 [mg.DQO.L <sup>-1</sup> ]	Fase Ácid.: 2	62% DQO	Não contabilizada	[4]
Resíduos de vegetais	37	1,7 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Fase Ácid.: 6 Fase Met.: 8	87% DQO	0,66 [L.CH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup> ]	[5]
Resíduo alimentar	37	0,79 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	-	91% DQO	481 [L.CH <sub>4</sub> .KgDQO <sup>-1</sup> ]	[6]
Resíduo alimentar	Mesofílica	8,66 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	24	89% DQO	777 [L.CH <sub>4</sub> .dia <sup>-1</sup> ]	[7]
Resíduos de vegetais	37	1,58 [kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	20	86% SV	889 [L.CH <sub>4</sub> .KgSV <sup>-1</sup> ]	[8]

<sup>1</sup> COV: carga orgânica volumétrica;

<sup>2</sup> TDH: tempo de detenção hidráulica;

<sup>3</sup> Conversão CH<sub>4</sub>: Rendimento do sistema na conversão de matéria orgânica a metano.

\* Referências: [1] Barana (2000); [2] Borja et al. (2002); [3] Bouallagui et al. (2004); [4] Beux (2005); [5] Zuo et al. (2014); [6] Grimberg et al. (2014); [7] Ratanatamskul et al. (2015); [8] Majhi; Jash (2016).

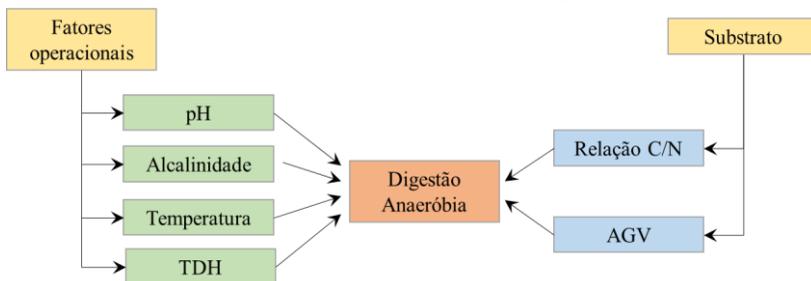
## 3.6 REATORES ACIDOGÊNICOS

### 3.6.1 Fatores operacionais e características do substrato

As condições operacionais como pH, temperatura, tempo de detenção hidráulica (TDH) e carga orgânica volumétrica (COV), além das características do substrato (relação C/N, acidez volátil e nutrientes) influenciam as taxas de hidrólise e acidificação. Tais fatores influenciam diretamente a concentração, o rendimento e a composição dos AGV produzidos a partir de resíduos empregados como substrato (CHEN et al., 2007; ASLANZADEH, 2014; LEE et al., 2014).

Diversos estudos foram conduzidos sobre acidogênese de substratos contendo glicose (ZOETEMEYER et al. 1982; COHEN et al., 1984), gelatina (BREURE et al, 1984), lactose (KISAALITA et al, 1987) amido (LAY et al., 1999) e sacarose (COHEN et al. 2001). Os resultados mostram que as condições favoráveis de acidogênese dependem do substrato utilizado e dos parâmetros operacionais, conforme apresenta a Figura 5.

Figura 5: Fatores que influenciam a performance da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Nguyen (2014).

Devido à grande variedade de substratos orgânicos que podem ser empregados para a metanização em dois estágios, são geradas diversas interações do consórcio microbiano envolvido no processo de digestão anaeróbia e, como consequência, distintas concentrações de produtos e resultados são obtidas. Assim, as condições de partida e operação dos reatores acidogênicos são conduzidas sob as mais variadas técnicas. A Tabela 6 apresenta um levantamento condições de partida e operação de reatores acidogênicos para diversos tipos de resíduos orgânicos.

Tabela 6: Condições de partida e operação de reatores acidogênicos para diversos tipos de resíduos orgânicos.

Substrato	Inóculo	Partida	COV <sup>1</sup>	TDH <sup>2</sup> [dias]	Temp. <sup>3</sup> [°C]	pH	Ref.*
Manipueira	Fluido ruminal	COV 1,1 - 3,3 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	1,1 - 3,3 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	5 - 1	35	5,5 - 6,0	[1]
		TDH 10 - 6 dias					
		pH 5,5 - 6,0					
Resíduos alimentares	Lodo de lagoa anaeróbia	COV 0,5 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	2 - 25 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	20	35	6,5	[2]
		TDH 5 dias					
		pH 6,5					
Resíduo sólido orgânico	Sem inóculo	Adicionada mistura de AGV	4 - 30 [g.DQO.L <sup>-1</sup> ]	variável	28	5,0 - 7,0	[3]
Efluente sintético de leite em pó	Lodo anaeróbio de ETE do mesmo efluente	pH do substrato mantido em 5,5 antes de inoculação	4 - 24 [g.DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	31 p/ cada COV	37 55	5,5	[4]
Esterco	Esterco acidificado	Esterco acidificado com mistura de gás (25% CO <sub>2</sub> e 75% N <sub>2</sub> )	4 - 30 [g.SV.dm <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	1,25 - 4	35	Variável	[5]
Resíduo da produção de óleo de girassol	Lodo anaeróbio de ETE cervejaria	Diminuição do pH do inóculo para 5	4 - 9 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	8 - 15	35	5,0	[6]
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio de ETE	Adição de N <sub>2</sub> para criar condições anaeróbias	5, 11 e 16 [g.ST.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	5	35	6,0	[7]
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio de ETE	Adição de N <sub>2</sub> para criar condições anaeróbias	800mL inóculo + 3L resíduo diluído	8	35	5,0; 6,0; 7,0 e sem controle	[7]

Tabela 6: Condições de partida e operação de reatores acidogênicos para diversos tipos de RSO (continuação).

Substrato	Inóculo	Partida	COV <sup>1</sup>	TDH <sup>2</sup> [dias]	Temp. <sup>3</sup> [°C]	pH	Ref.*
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio de ETE	Adição de N <sub>2</sub> para criar condições anaeróbias	800 mL inóculo + 3L resíduo diluído	8	35	5,0; 6,0; 7,0 e sem controle	[7]
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio de ETE	Adição de N <sub>2</sub> para criar condições anaeróbias	800 mL inóculo + 3L resíduo diluído	8	35, 45 e 55	6,0	[7]
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio mesofílico	COV 42,95 [g.SV.L <sup>-1</sup> ] TDH 8 dias	4, 6, 8, 10 e 12 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	10, 8, 6 e 5	35	5,0 - 3,5	[8]
Silagem de milho e dejetos bovinos	-	-	10, 17 e 35 [g.STV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	2, 4 e 6	37 e 55	4,6 - 5,6	[9]
Fração orgânica de RSU	Lodo anaeróbio de digestor	Adição de N <sub>2</sub> para criar condições anaeróbias.	5, 8 e 10% ST	24	25	Variável	[10]
Resíduos alimentares	Lodo anaeróbio digerido	pH mantido a 6 e 9 por 30 dias	2 [g.SV.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	15	37	6,0 - 9,0	[11]
Glicose, peptonas e glicerol	Lodo de reator anaeróbio	Inoculação e correção pH para 6	Diferentes concentrações para cada tipo de substrato	15	30	6,0	[12]

<sup>1</sup> COV: Carga orgânica volumétrica;

<sup>2</sup> TDH: Tempo de detenção hidráulica;

<sup>3</sup> Temp.: Temperatura.

\* Referências: [1] Fernandes Jr. (1995); [2] Argeliet al. (1998); [3] Veeken et al. (2000); [4] Yu et al. (2002); [5] Demirer; Chen (2004); [6] De La Rubia et al. (2009); [7] Jiang et al. (2013); [8] Chen et al. (2015); [9] Cavinato et al. (2016); [10] Gameiro et al. (2016); [11] Karthikeyan et al. (2016); [12] Yin et al. (2016).

- **pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis**

A alcalinidade de um sistema representa a capacidade de neutralizar ácidos. Alcalinidade elevada não é sinônimo de pH elevado, mas sim de que o sistema apresenta elevada concentração de radicais alcalinos e, em função disso, possui elevado poder tamponante. A basicidade é um fator de intensidade (afeta o pH) e alcalinidade é um fator de capacidade (HIRATA, 1999 apud BARANA, 2000). O pH configura-se como uma importante variável para proporcionar um substrato estável e mais favorável para o estágio metanogênico. Ocasionalmente, mudanças significativas na quantidade relativa das diferentes espécies de microrganismos presentes no reator e influenciam nos aspectos do metabolismo microbiológico, os quais incluem a utilização de fontes de energia e carbono, a eficiência de degradação do substrato, as reações de síntese de compostos e a liberação de produtos metabólicos extracelulares (SAKHAROVA; RABOTNOVA, 1977; ZHANG et al., 2005).

A maioria dos microrganismos acidogênicos não sobrevivem em ambientes extremamente ácidos ou alcalinos. Vários autores sugerem que o pH ideal para uma melhor atividade de bactérias hidrolíticas e acidogênicas varia entre 5 e 6 (CHERNICHARO, 1997; YENIGÜN; YILMAZER, 1999; DEMIRER; CHEN, 2004; BOUALLAGUI et al., 2005). O pH também é um fator crítico que controla o tipo de AGV produzido durante as fases de hidrólise e acidogênese (ZHOU, 2017), particularmente os ácidos acético, propiônico e butírico (GAMEIRO et al., 2016). A produção de AGV e a composição da mistura de tais ácidos têm grande influência tanto no desempenho global do processo quanto na subsequente aplicação desses produtos intermediários. No entanto, Lee et al. (2014) destacam que os intervalos específicos de pH dependem do tipo de resíduo utilizado como substrato na digestão anaeróbia.

Segundo Raynal et al. (1998) apud Barana (2000), o pH de 5,5 na fase acidogênica, além de propiciar melhores condições de crescimento para as bactérias hidrolíticas, desestimula a ação das metanogênicas, o que permite o aumento da concentração de ácido acético e da acidificação (WANG et al. 2014). Além disso, altas cargas orgânicas e baixos TDH favorecem as bactérias acidogênicas produtoras de ácidos (GHOSH et al., 1985). Speece (1983) ressalta que, para favorecer as condições termodinâmicas de conversão de AGV e álcoois em acetato, a pressão parcial de hidrogênio do reator acidogênico deve ser mantida baixa. Caso essa condição não seja satisfeita, ocorrerá o acúmulo dos ácidos propiônico e butírico.

A Tabela 7 apresenta uma comparação da performance da produção de AGV a partir de diferentes substratos orgânicos submetidos à fermentação acidogênica em variadas condições operacionais de inóculo, pH e temperatura.

Tabela 7: Comparação da produção de AGV a partir de diferentes substratos orgânicos submetidos à fermentação acidogênica em variadas condições operacionais.

Substrato	Inóculo	Condição ótima		Produção AGV	Ref.*
		Temp. [°C]	pH		
Efluente sintético de leite em pó	Lodo de ETE do substrato	37	-	0,2 [g.gSSV <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> ]	[1]
Resíduo de cozinha	Lodo anaeróbio digerido	35	7,0	36 [g.L <sup>-1</sup> ]	[2]
Resíduo alimentar	Lodo anaeróbio digerido	35	6,0	25,5 [g.L <sup>-1</sup> ]	[3]
		35	7,0	18,46 [g.L <sup>-1</sup> ]	[4]
	Lodo desidratado	35	9,0	25,93 [g DQO.L <sup>-1</sup> ]	[5]
Resíduo de cozinha	Lodo biológico secundário	37	8,0	692,4 [mg DQO.gSV <sup>-1</sup> ]	[6]
Resíduo alimentar	Lodo anaeróbio digerido	35	6,0	0,47 [g.gSV <sup>-1</sup> <sub>removido</sub> ]	[7]
	Lodo anaeróbio ativado	30	6,0	0,918 [g.gSSV <sup>-1</sup> <sub>removido</sub> ]	[8]
	Lodo biológico secundário	30	6,0	0,482 [g.gSSV <sup>-1</sup> <sub>removido</sub> ]	[9]
Silagem de milho e dejetos bovino	-	37	5,0	183,2 [g DQO <sub>AGV</sub> .Kg.SV <sup>-1</sup> ]	[10]

\* Referências: [1] Yu et al. (2002); [2] Zang et al. (2005); [3] Lim et al. (2008); [4] He et al. (2012); [5] Chen et al. (2013a); [6] Chen et al. (2013b); [7] Jiang et al. (2013); [8] Wang et al. (2014); [9] Wang et al. (2014); [10] Cavinato et al. (2016).

Yu et al. (2002) estudaram reatores acidogênicos operando em condições idênticas, no entanto um reator operou sob temperatura mesofílica (37°C) e outro termofílica (55°C). Utilizou como substrato efluente sintético de leite em pó. As bactérias acidogênicas foram inicialmente enriquecidas com o controle do pH em 5,5 e os reatores foram inoculados com lodo proveniente de ETE que realizava o tratamento do mesmo efluente. As COV aumentaram de 4 a 24 g.DQO.L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>.d<sup>-1</sup> e o TDH variou de 31 a 40 dias para cada COV. O pH teve um efeito mais significativo na acidogênese, em comparação com as temperaturas aplicadas. Os produtos acidogênicos predominantes identificados foram: acetato, propionato, butirato e etanol.

Lim et al. (2007) avaliaram a produção de AGV a partir de resíduos orgânicos variando COV, pH e temperatura. A produção de AGV aumentou com o incremento da COV, no entanto, observou-se a diminuição da concentração de acetato. As melhores condições operacionais obtidas foram a 35°C, pH entre 5,5 e 6,0, TDH 8 dias e COV 9 g.L<sup>-1</sup>, resultando em AGV, DQO<sub>solúvel</sub>, acetato e butirato de 25; 39,5; 12 e 5,25 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Jiang et al. (2013) analisaram os efeitos do pH, temperatura e COV na acidogênese de resíduos alimentares. Os autores concluíram que, em pH 6, tanto a concentração quanto o rendimento de AGV foram mais elevados, sendo que o acetato e o butirato representaram 77% do total de AGV. Wang et al. (2014) demonstraram que a produção de AGV máxima a partir de resíduos alimentares ocorreu em pH 6, predominando os ácidos acético e butírico na mistura. Durante a digestão anaeróbia, carboidratos foram degradados em 4 dias e compostos nitrogenados apresentaram tempo de degradação mais longo.

- **Temperatura**

A temperatura de operação afeta o crescimento de microrganismos, as atividades enzimáticas e a hidrólise de matéria orgânica particulada para substâncias solúveis (Kim et al., 2003). A condição de temperatura mesofílica é considerada a mais eficiente e econômica para a produção de AGV, sendo a faixa de temperatura entre 30 e 37°C a mais utilizada nos estudos de acidogênese e produção de AGV a partir de RSO, conforme apresentado na Tabela 7.

A maioria das reações de biodegradabilidade da matéria orgânica requer mais energia para ocorrer em baixas temperaturas do que na faixa mesofílica. Portanto, sob temperaturas psicrófilas (entre 4 e 15°C), há queda na taxa de hidrólise do material particulado, principalmente de proteínas e lipídeos. Como consequência, não ocorre a disponibilização de compostos solúveis ao meio, resultando no decréscimo da taxa de crescimento bacteriano.

Essa condição é agravada uma vez que, em geral, baixas temperaturas operacionais conduzem ao decréscimo na taxa máxima de crescimento específico da biomassa e o parâmetro cinético da taxa máxima de utilização do substrato é também diretamente afetado pela temperatura (LETTINGA et al., 2001, YU; FANG, 2003).

Cavinato et al. (2016) estudaram os efeitos da temperatura e do TDH na produção de AGV utilizando silagem de milho e dejetos bovinos como substrato. Concluíram que, em temperatura termofílica (55°C), o rendimento da solubilização dos compostos foi mais alto. No entanto, em temperatura mesofílica (37°C), obteve-se maior rendimento de acidificação.

- **Carga Orgânica Volumétrica (COV)**

A COV representa a quantidade de resíduos aplicada diariamente por unidade de volume do reator, que pode ser expressa em termos de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST) ou sólidos totais voláteis (STV). A COV utilizada na fermentação acidogênica possui significativa influência na produção dos AGV. Na literatura são apresentados variados resultados devido à grande diversidade de substratos orgânicos disponíveis para digestão anaeróbia (LEE et al, 2014).

Além da quantidade de resíduos aplicados ao reator anaeróbio, a frequência de alimentação também pode afetar a produção de AGV em condições semi-contínuas. O estudo de Nebot et al. (1995) aponta que uma menor frequência de alimentação (3 vezes por dia) pode levar a uma maior concentração de AGV em comparação com alimentação 24 vezes ao dia. A alimentação menos frequente também oferece uma operação mais fácil do reator e reduz o desgaste das bombas de alimentação.

Lim et al. (2007) conduziram experimentos com reatores anaeróbios operando com temperatura constante de 35°C, pH 5,5 e TDH 8 dias. Avaliou-se o efeito da COV na acidogênese de resíduos alimentares variando-a de 5 a 13 g.ST.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Com o aumento da COV, houve aumento da concentração de AGV totais. Aplicando COV de 13 g.ST.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, obteve-se concentração de AGV de 30 g.L<sup>-1</sup>, no entanto o sistema tornou-se instável. As concentrações de amônia e fosfato aumentaram quando a COV ultrapassou 5 g.ST.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, concluindo que a COV ideal para as condições de estudo era de 9 g.ST.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

- **Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)**

Diversos estudos a respeito dos efeitos do TDH sobre a acidogênese anaeróbia já foram realizados, no entanto os resultados variam de acordo com o substrato avaliado. Argelier et al. (1998) verificaram que o TDH afeta o desempenho do reator ácido na digestão anaeróbia em dois estágios de RSO alimentares, Borja et al. (2004) verificaram o mesmo efeito na digestão anaeróbia de bagaço de azeitona.

Já o estudo de Fang e Yu (2001) não observou influência significativa do TDH sobre a acidogênese anaeróbia da lactose.

A aplicação de maior TDH pode ser vantajosa para a produção de AGV, pois os microrganismos têm mais tempo para reagir com substrato. Por exemplo, a produção de AGV de RSO aumentou com TDH em uma faixa de 2 a 6 dias (SANS, et al., 1995). No entanto, TDH prolongados podem levar à produção de AGV estagnada (LIM et al., 2008; FANG et al., 2000). Fang et al. (2000) verificaram que a produção de AGV a partir de águas residuárias lácteas quase dobrou à medida que o TDH aumentou de 4 para 12 horas, mas o aumento adicional para 16 a 24 horas apenas melhorou a produção de AGV em 6% (FANG et al., 2000).

DE LA RUBIA et al. (2009), ao avaliar o estágio hidrolítico-acidogênico de um sistema mesofílico de dois estágios para digestão anaeróbia de bolo de óleo de girassol, concluiu que o aumento do TDH não provoca a produção de uma maior porcentagem de AGV. Além das considerações de desempenho, a operação com TDH mais altos requer reatores de maior volume e, portanto, gera maior custo de investimento. Assim, é fundamental determinar o TDH adequado para a produção ideal de AGV no sistema.

- **Mistura/ homogeneização**

A mistura ajuda a manter a estabilidade do processo, aumentando o contato da matéria orgânica com as bactérias presentes no meio. Além disso, mantém os mesmos gradientes de temperatura no interior do reator. Deve-se ater à frequência (em rotações por minuto – rpm) dos agitadores, pois frequências muito altas podem romper as estruturas celulares, comprometendo o funcionamento do sistema (RISE-ET, 1998). Diversos resultados de frequências adotadas em diferentes estudos podem ser encontrados na literatura, variando de 70 rpm (ROBERTS et al., 1998) até 700 rpm (DE LA RUBIA et al., 2009). No entanto, cabe ressaltar que grande parte das pesquisas realizam monitoramento de reatores acidogênicos em escala de bancada, os quais utilizam agitadores magnéticos para realizar a mistura do sistema.

- **Relação Carbono/ Nitrogênio e Co-digestão**

A relação Carbono/Nitrogênio (C/N) presente no substrato orgânico desempenha um papel crucial na digestão anaeróbia, sendo o seu desequilíbrio considerado um fator limitante do processo. O baixo teor de celulose e a conseqüente baixa relação C/N, característicos dos RSO

alimentares, podem causar rápida acidificação e alta liberação de amônia, além de inibir a metanogênese (KHALID et al. 2011).

Com a finalidade de equilibrar tal relação e aperfeiçoar o processo anaeróbio, realiza-se a co-digestão, que consiste no consorcio de resíduos orgânicos a outros resíduos mais ricos em microrganismos, ou seja, substratos orgânicos que possuam características complementares (ALVAREZ; LIDÉN, 2008; HABIBA et al., 2009).

Assim, o emprego da co-digestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos que apresentem reduzida concentração de nitrogênio e lipídios acarreta benefícios ao sistema, como aumento do poder de tamponamento, diluição de combinações tóxicas dos resíduos, favorecimento do equilíbrio de nutrientes e do consórcio de microrganismos, aumento da COV e de produção de metano, além de reduzir problemas associados à acumulação de compostos intermediários voláteis e elevadas concentrações de amônia (CASTILLO et al.; 2006).

No entanto, o desempenho do processo de co-digestão anaeróbia é altamente dependente dos tipos e da composição do material orgânico a ser degradado (SOSNOWSKI et al., 2003; CUETOS et al., 2008). Co-substratos ricos em compostos lignocelulósicos (resíduos de papel, papelão, resíduos de jardinagem, palha ou grãos) têm sido amplamente aplicados para estabilizar a digestão anaeróbia de RSO alimentares, principalmente no ajuste da relação C/N e da capacidade tampão do sistema anaeróbio (KHALID et al. 2011). A contribuição desses materiais para a capacidade de tamponamento do sistema está ligada à redução da fração orgânica facilmente degradável do substrato retardando, assim, a hidrólise e evitando o acúmulo de AGV (WANG et al. 2012; MOTTE et al., 2014).

A relação C/N entre 20 e 30 pode fornecer a quantidade de nitrogênio suficiente para o processo anaeróbio (KHALID et al. 2011). Weiland (2006) e Bouallagui et al. (2009) sugeriram uma relação C/N entre 22 e 25 para a digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais. Guermoud et al. (2009) e Lee et al. (2009) relataram que a relação C/N ótima para a degradação anaeróbia de RSO alimentares é de 20 a 35.

- **Inóculo**

A auto fermentação dos resíduos orgânicos geralmente produz apenas pequenas quantidades de AGV. Assim, tais resíduos são, frequentemente, inoculados com microrganismos para melhorar o desempenho da fermentação acidogênica (CHEN et al., 2013).

A adição de inóculo durante a partida dos reatores anaeróbios otimiza o processo caso o inóculo escolhido propicie o equilíbrio da

relação C/N, a diluição de compostos potencialmente tóxicos, a melhoria na estrutura física do substrato, o aumento da densidade microbiana, a redução do tempo de degradação e o tamponamento da carga orgânica aplicada (FORSTER-CARNEIRO et al., 2004; BARCELOS, 2009; KHALID et al., 2011).

Destacam-se como fontes promissoras de inóculo para reatores anaeróbios o lodo mesofílico proveniente de ETE e outros materiais de origem animal, como dejetos bovinos, suínos e de frango, que são ricos em microrganismos anaeróbios capazes de acelerar o tempo de biodegradação da matéria orgânica. Pesquisas realizadas com a utilização de dejetos como inóculo apontaram bons resultados, uma vez que apresentam características (quantidade de microrganismos, pH e umidade) complementares às características dos resíduos (FORSTER-CARNEIRO et al., 2004; BARCELOS, 2009; KHALID et al., 2011).

### **3.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A digestão anaeróbia de resíduos alimentares em duas fases separadas fisicamente apresenta-se como uma configuração que pode proporcionar as condições ambientais ideais para cada grupo de microrganismos. No entanto, para obter-se máxima eficiência na conversão de matéria orgânica residual em metano, é necessário o conhecimento das reações envolvidas e dos produtos gerados em cada etapa, conforme o substrato e condições operacionais empregadas.

A heterogeneidade dos resíduos orgânicos, incluindo os resíduos alimentares, cujas características variam de acordo com a fonte geradora, apresenta-se como o principal requisito na determinação das condições operacionais ótimas a serem adotadas.

A influência da composição dos resíduos orgânicos estende-se às etapas de hidrólise e acidificação, pois os subprodutos gerados nessa fase apresentam concentrações altamente dependentes das características do substrato. Os subprodutos gerados podem ser alterados com a modificação das condições operacionais (pH, temperatura, TDH), ou das características do substrato (relação C/N).

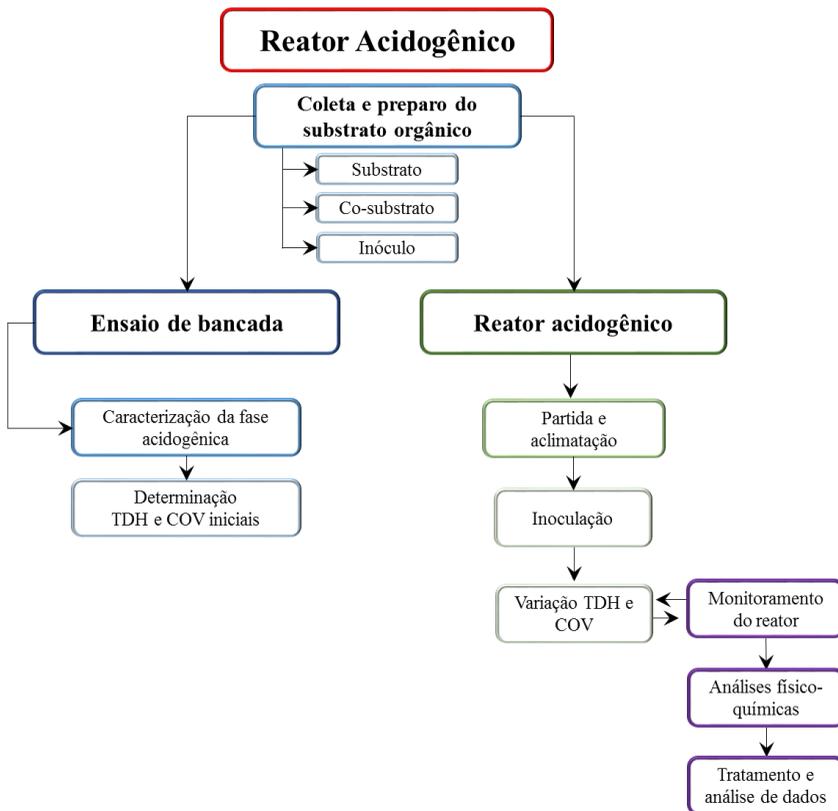
Assim, o entendimento e avaliação das condições operacionais ideais para cada resíduo orgânico passível de ser empregado em sistemas de metanização apresenta-se ainda em fase de construção, pois, diferente dos tratamentos anaeróbios de lodos e efluentes provenientes de esgotamento sanitário que possuem literatura consolidada, o processo de metanização de resíduos orgânicos difere para cada substrato empregado, necessitando estudos específicos para cada um deles.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma das principais atividades realizadas para atingir os objetivos do presente trabalho é apresentado na Figura 6. Realizou-se o ensaio de ‘Caracterização da fase acidogênica’, com o objetivo de determinar o tempo de detenção hidráulica e a carga orgânica volumétrica a serem empregados inicialmente no reator acidogênico piloto. Na fase de operação do reator acidogênico, a partida iniciou com a inoculação do reator utilizando dejetos bovinos. A alimentação ocorreu diariamente (semi-contínua, 1 vez ao dia). Foram avaliados os TDH 2 e 3 dias, em diversas COV. O monitoramento foi realizado a partir da coleta de amostras e análises físico-químicas.

Figura 6: Fluxograma da metodologia.



## 4.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES NA UFSC

No Restaurante Universitário (RU) do *campus* Trindade, são servidas, em média, 9 mil refeições por dia (de segunda a sexta-feira) e 2 mil nos finais de semana. Em ambas as situações foram contabilizadas as refeições servidas no almoço e jantar (DA SILVA, 2018).

Os resíduos gerados no RU são divididos em: orgânicos (sobras de preparo, sobras de cubas do salão, cascas e ossos); recicláveis (embalagens) e rejeitos (guardanapo e papel toalha) (DA SILVA, 2018). Os resíduos são acondicionados em contentores localizados dentro do restaurante, conforme é apresentado na Figura 7.

No RU, considerado o maior gerador de resíduos da UFSC, ocorre a geração de aproximadamente 486 kg/dia de resíduos alimentares, sendo a maior parte proveniente do salão, ou seja, restos de alimentos deixados pelos frequentadores (DA SILVA, 2018).

Figura 7: Esquerda: Balcões de exposição dos alimentos aos comensais do RU UFSC (Trindade); Direita: Contentores para coleta de resíduos alimentares.



Fonte: Gestão e Gerenciamento de Resíduos na UFSC (2018).

## 4.2 COLETA E PREPARO DO SUBSTRATO ORGÂNICO

Para a alimentação dos reatores de bancada e do reator piloto, utilizou-se como inóculo dejetos bovinos e como substrato orgânico a mistura de resíduo alimentar e resíduo de jardinagem. A metodologia de coleta, preparação e armazenamento é detalhada a seguir.

- **Substrato e co-substrato**

O substrato (resíduo alimentar) foi coletado no Restaurante Universitário da UFSC (RU), sendo composto basicamente por restos de alimentos (arroz, feijão, lentilha, carne, saladas e frutas). Após previamente selecionados (retirada de ossos e guardanapos), os resíduos foram triturados 2 vezes em um triturador de resíduos orgânicos - marca TRAPP, modelo TR200 com rotação de 3.600 rpm (Figura 8).

Figura 8: A) Coleta de resíduos alimentares no Restaurante Universitário; B) Trituração dos resíduos alimentares.



Com objetivo de equilibrar a relação C/N, utilizou-se resíduos provenientes da manutenção dos espaços verdes da UFSC como co-substrato, os quais são denominados neste trabalho resíduos de jardinagem (RJ). Após a coleta, os RJ também foram triturados e misturados ao RA (Figura 9).

A mistura de RA e RJ era separada em porções, as quais eram determinadas a partir do resultado de Sólidos Totais Voláteis da mistura. A partir desse resultado, calculava-se as porções em função da Carga Orgânica Volumétrica desejada, conforme apresentado na equação 9. As porções eram então pesadas e congeladas separadamente a  $-6^{\circ}\text{C}$ . A cada dia, uma porção era descongelada para ser utilizada na alimentação.

Figura 9: A) Resíduo alimentar após coleta no Restaurante Universitário; B) Resíduo de jardinagem; C) Resíduo alimentar após trituração e mistura com resíduo de jardinagem.



A relação substrato:co-substrato seguiu a relação adotada por MALINOWSKY (2016). A autora realizou um Ensaio de Biodegradabilidade no qual foram testadas várias relações substrato:co-substrato com o objetivo de identificar a melhor relação de resíduo alimentar (proveniente do RU da UFSC) e resíduo de jardinagem (proveniente dos espaços verdes da UFSC) para alimentação de um reator anaeróbio de 1 estágio.

A autora concluiu que a relação de 1:9 era a mais adequada ao sistema, devido aos resultados de maior produção de biogás e a pouca disponibilidade do material de jardinagem.

- **Inóculo**

Para o ensaio de bancada e partida do reator, buscou-se um inóculo de elevada concentração de microrganismos para atuar na forma de inóculo. Dejetos bovinos apresentam alta quantidade de microrganismos, pH neutro e umidade adequada, sendo complementares às características dos resíduos alimentares (BARCELOS, 2009; FORSTER-CARNEIRO et al., 2004; KHALID et al., 2011).

Assim, utilizou-se como inóculo a mistura de esterco bovino fresco coletado na Fazenda Experimental da Ressacada do Centro de Ciências Agrárias da UFSC, o qual foi diluído em água na porção 1:3 (Tabela 8).

Tabela 8: Caracterização do inóculo usado no reator acidogênico e ensaio de bancada.

Parâmetro	Inóculo
Umidade [%]	98,90
pH	7,26
Sólidos Totais [g/Kg]	1,10
Sólidos Totais Voláteis [g/Kg]	0,80

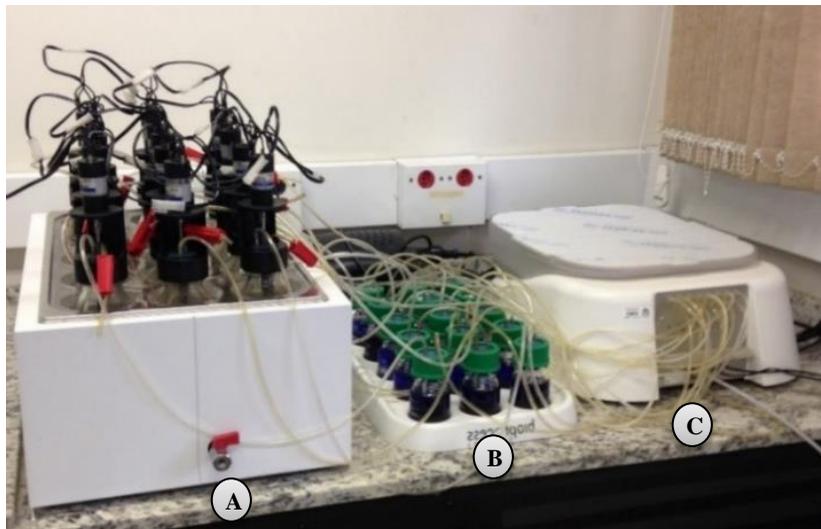
## 4.3 ENSAIOS DE BANCADA

### 4.3.1 Caracterização da Fase Acidogênica

O ensaio de caracterização da fase acidogênica foi realizado no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, com a finalidade de determinar as condições operacionais iniciais do reator acidogênico a partir dos resultados de: produção de ácidos graxos voláteis (AGV), demanda química de oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Sólidos Totais (ST) e Sólidos Totais Voláteis (STV).

Para realizar esse ensaio, foi utilizado o sistema *Automatic Methane Potential Test System II* (AMPTS II) (Figura 10). O equipamento configura-se como um dispositivo analítico desenvolvido para medições *on-line* de fluxos de metano produzidos a partir da digestão anaeróbia de qualquer substrato biodegradável em escala laboratorial.

Figura 10: Equipamento AMPTS II: A) Unidade de incubação; B) Unidade de fixação do CO<sub>2</sub>; C) Unidade de monitoramento e contabilização de CH<sub>4</sub>.



O sistema AMPTS II é composto por 3 unidades:

Unidade de incubação: Nesta unidade, os 15 frascos de vidro de 500 mL hermeticamente fechados (que simulam reatores anaeróbios de bancada) são mantidos conforme a temperatura desejada por meio de um sistema de aquecimento em banho-maria. Cada frasco possui um sistema de agitação cuja frequência de acionamento é determinada a critério do usuário. Os frascos também possuem duas entradas superiores, sendo que em uma é realizada, antes do início do monitoramento da produção de biogás, a purga do O<sub>2</sub> por meio da introdução de N<sub>2</sub> durante 1 minuto, e vedada após a execução da purga. A outra entrada superior é conectada à mangueira de condução de biogás.

1) Unidade de fixação do CO<sub>2</sub>: O biogás produzido em cada reator é coletado pela mangueira de condução de biogás e conduzido até a unidade de fixação do CO<sub>2</sub>. Nessa unidade, o biogás produzido em cada reator passa por unidades individuais contendo uma solução alcalina

composta de NaOH e Timolftaleína (indicador de pH). Os gases ácidos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , reagem com a solução. Assim, somente o  $\text{CH}_4$  passa para a unidade de monitoramento de metano (contador de bolhas).

2) Unidade de monitoramento de metano: A contagem do  $\text{CH}_4$  gerado ocorre por meio da passagem do mesmo pelo contador de bolhas, o qual contabiliza o gás produzido por meio do equilíbrio mecânico de um peso calibrado de plástico, interligado ao sistema elétrico.

No entanto, nesse ensaio, o objetivo principal não foi a medição do biogás produzido, mas sim a reprodução, em escala de bancada, das condições de operação do reator anaeróbio acidogênico piloto. Assim, foi realizada uma adaptação, sendo que a coleta de amostras e a alimentação dos reatores de bancada foi feita por meio da introdução de uma seringa, a qual foi conectada à uma entrada (na parte superior do frasco de vidro) que possui sua extremidade interna “afogada” na amostra (Figura 11).

De forma a possibilitar a alimentação do reator via seringa, os resíduos orgânicos utilizados nesse ensaio foram triturados em um liquidificador industrial com rotação de 3.500 rpm (Figura 12).

Figura 11: Adaptação do AMPTS II para realização do ensaio de bancada. 1) Seringa conectada ao frasco para realização de coleta de amostras e alimentação; 2) Reator de bancada; 3) Unidade de fixação do  $\text{CO}_2$ ; 4) Medidor de  $\text{CH}_4$ .

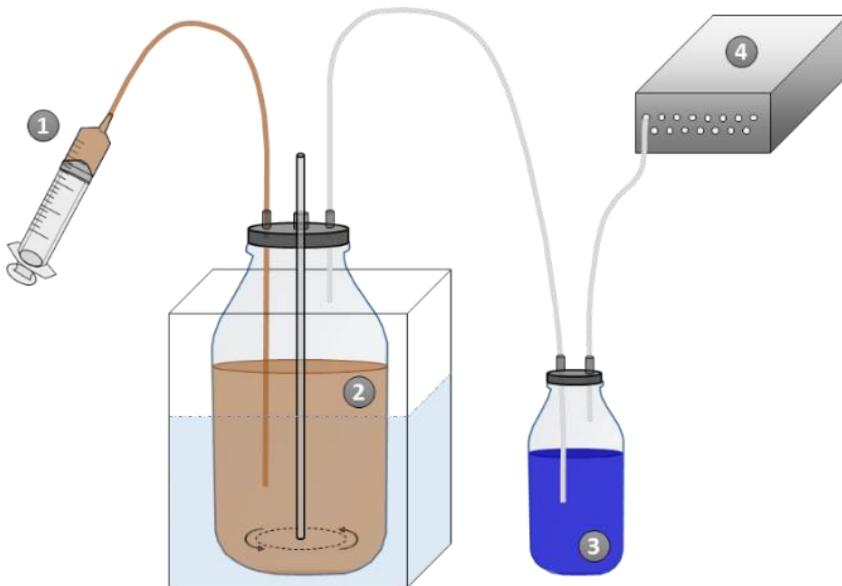


Figura 12: Liquidificador industrial empregado para a trituração dos resíduos para o ensaio de bancada.



A caracterização do substrato afluyente (mistura de resíduo alimentar e resíduo de jardinagem na proporção 1:9) é apresentada na tabela a seguir.

Tabela 9: Características do substrato afluyente do ensaio de bancada.

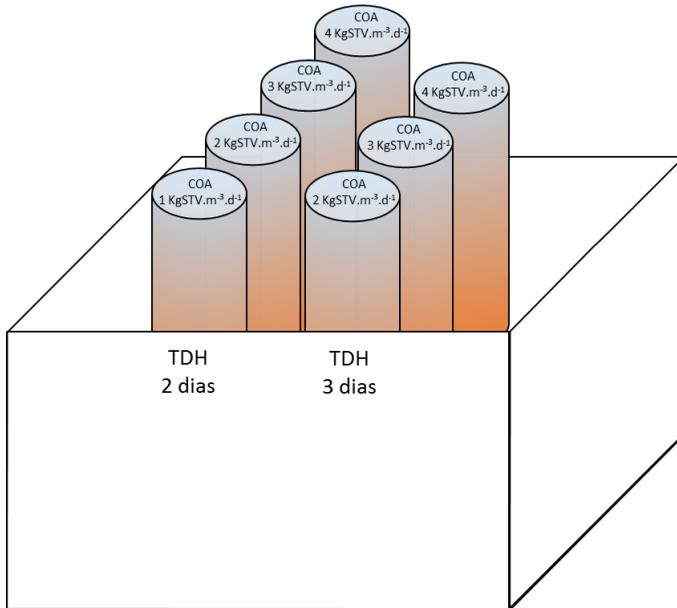
Parâmetro	Mistura substrato:co-substrato
Umidade [%]	68,98
pH	4,74
Sólidos Totais [g/Kg]	310,23
Sólidos Totais Voláteis [g/Kg]	295,39

O ensaio foi conduzido pelo período de 15 dias e dois tempos de detenção hidráulico (TDH) foram avaliados: 2 e 3 dias e as cargas orgânicas volumétricas (COV) conforme é apresentado na Tabela 10 e na Figura 13.

Tabela 10: Resumo das COV e TDH aplicados no ensaio de bancada.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	
TDH 2 dias	TDH 3 dias
1,0	-
2,0	2,0
3,0	3,0
4,0	4,0

Figura 13: Representação esquemática das COA e TDH simulados em reator de bancada.



Durante os 15 dias de realização do ensaio, a retirada da vazão correspondente ao TDH aplicado e posterior alimentação ocorreram diariamente. No total, 4 amostras de cada reator foram coletadas com seringa antes da realização da alimentação dos reatores de bancada. A primeira coleta foi realizada no dia em que o ensaio foi montado e as demais foram espaçadas em intervalos de tempo iguais. A quarta coleta foi realizada no último dia do ensaio.

#### 4.4 REATOR ACIDOGÊNICO

Em uma das dependências do antigo Restaurante Universitário (RU) campus Trindade, Florianópolis, Santa Catarina, foi instalado o sistema piloto de dois estágios para a metanização de resíduos alimentares gerados pelo RU, com o objetivo de estudar a máxima conversão anaeróbia da matéria orgânica em biogás. O reator acidogênico compõe o primeiro estágio do sistema, conforme é representado na Figura 14.

Figura 14: Representação esquemática do sistema de dois estágios para metanização dos resíduos alimentares da UFSC.

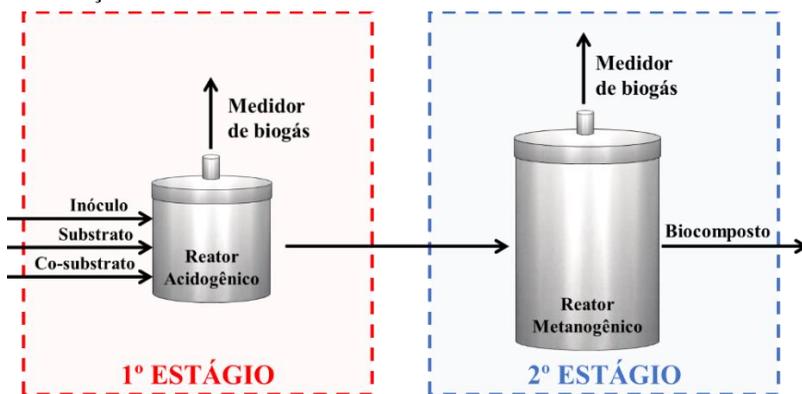
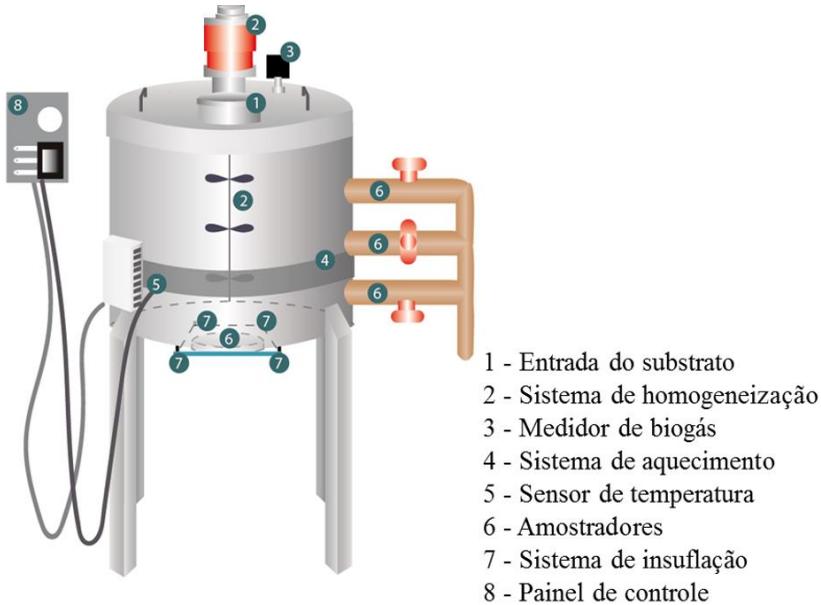


Figura 15: Reator acidogênico piloto utilizado no estudo.



Figura 16: Representação esquemática do reator acidogênico.



- 1 - Entrada do substrato
- 2 - Sistema de homogeneização
- 3 - Medidor de biogás
- 4 - Sistema de aquecimento
- 5 - Sensor de temperatura
- 6 - Amostradores
- 7 - Sistema de insuflação
- 8 - Painel de controle

O reator piloto foi construído em aço inox com volume total e útil de 85 e 50 L, respectivamente. Possui sistema de aquecimento, composto por uma resistência externa localizada na parte central do reator (Figura 17), e sistema de homogeneização mecânica constituído de 3 pás giratórias (Figura 17).

A alimentação foi realizada diariamente (regime de alimentação semi-contínuo) através da entrada superior (DN 150 mm). Para cada alimentação realizada (vazão afluyente), foi retirado a mesma vazão efluente, por meio dos 3 amostradores laterais (DN 75 mm) distribuídos em 3 alturas. Também há 1 amostrador inferior (DN 150 mm), no entanto esse somente foi utilizado nas situações atípicas de esvaziamento para eventuais manutenções/ consertos do reator (Figura 18).

A medição quantitativa do biogás foi realizada por um medidor de capacidade de 100 mL a ser instalado na tampa superior do reator (

Figura 19). O biogás produzido era armazenado no seu interior até atingir a pressão de 0,5 bar. Quando esta pressão era atingida, o medidor registrava a quantidade de gás produzida e enviava remotamente a informação para um arquivo de armazenamento dos dados. Em seguida,

o biogás era liberado do interior do medidor para que fosse realizada nova medição (Figura 20).

Figura 17: A) Sistema de aquecimento; B) Sistema de homogeneização.

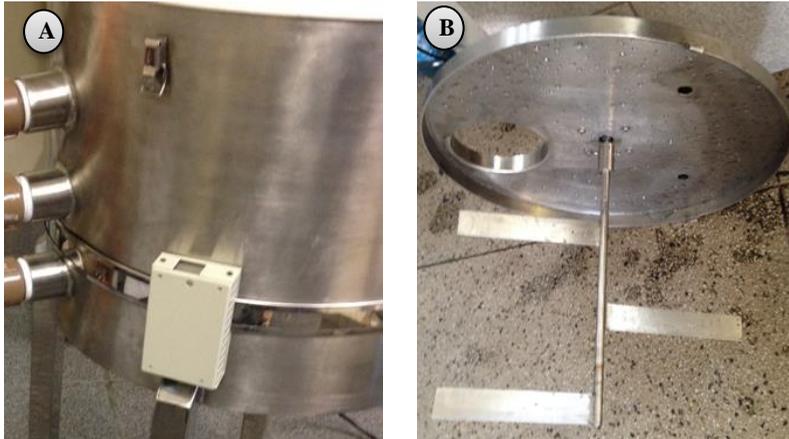


Figura 18: A: 1) Amostrador inferior e 2) Sistema de insuflação; B: Amostradores laterais.

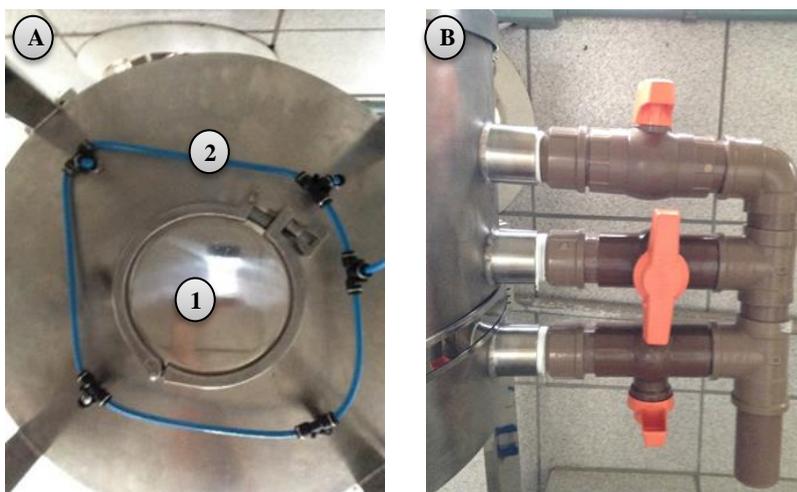


Figura 19: A: Tampa superior do reator. 1) Entrada do substrato, 2) Moto-reductor do sistema de homogeneização, 3) Conexão do medidor de biogás. B: Painel de controle e acionamento dos sistemas de aquecimento e homogeneização.

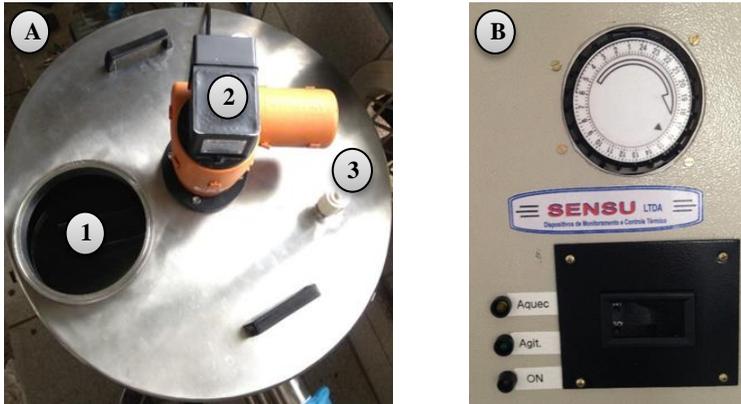


Figura 20: Medidor de biogás.



Tabela 11: Características do reator acidogênico.

Item	Descrição
Material	Aço inox
Altura	0,40 m
Díâmetro	0,52 m
Volume total/ volume útil	85 L/ 50 L
Entrada substrato (01 unid.)	150 mm
Amostrador inferior (01 unid.)	150 mm
Amostradores laterais (03 unid.)	75 mm

## 4.5 OPERAÇÃO DO REATOR

### 4.5.1 Inoculação

O reator acidogênico foi inoculado com esterco bovino fresco, o qual foi diluído em água em proporção 1:3, e mantido a temperatura mesofílica de 35°C em sistema agitado até que a produção de metano fosse cessada.

### 4.5.2 Alimentação

A alimentação do reator acidogênico foi realizada diariamente. Uma porção da mistura de RA+RJ era retirada do congelador e a mesma era mantida sob refrigeração (5°C) durante 24 horas para o descongelamento.

A alimentação ocorria da seguinte forma: enquanto o sistema de homogeneização estava acionado, retirava-se do reator o volume de efluente correspondente ao TDH aplicado. Considerando o volume útil de 50 L, retirava-se 25 L no TDH 2 dias e 16,67 L no TDH 3 dias.

A porção descongelada de RA+RJ era diluída em água em um balde graduado até completar o volume retirado anteriormente do reator. Em seguida, a mistura da porção da mistura de RA+RJ e água era utilizada na alimentação do reator.

### 4.5.3 Parâmetros operacionais

O reator acidogênico foi operado em temperatura mesofílica (35°C) e a homogeneização do sistema ocorria por meio de sistema de agitadores mecânicos constituído de 3 pás giratórias, o qual era acionado a cada hora por 15 minutos com frequência de 0,63 Hz (Tabela 12).

Tabela 12: Resumo dos parâmetros operacionais.

Parâmetro	Descrição
Regime de alimentação	semi-contínuo (1 vez ao dia)
Temperatura de operação	35 °C
Homogeneização	15 min/hora (0,63 Hz)

Iniciou-se a operação do reator com TDH 2 dias e COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. A COV foi aumentada gradualmente, respeitando o TDH do reator metanogênico e o funcionamento do sistema anaeróbio de dois estágios. O TDH 3 dias também foi avaliado. O período de monitoramento de cada COV aplicada ocorreu por pelo menos 3 vezes o TDH.

Tabela 13: TDH e COV aplicados ao reator acidogênico piloto.

COV [Kg.STV.m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	
TDH 2 dias	TDH 3 dias
1,0	-
1,5	-
2,0	2,0
3,0	3,0
4,0	4,0

#### 4.5.4 Monitoramento do reator

##### 4.5.4.1 Análises físico-químicas

O monitoramento do reator acidogênico ocorreu por meio da realização de análises físico-químicas da mistura de substrato e co-substrato utilizada na alimentação do reator (afluente), assim como do material efluente, o qual foi posteriormente utilizado como material afluente do reator metanogênico. As amostras coletadas foram analisadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e no LARESO. Os parâmetros físico-químicos, a frequência de monitoramento e os métodos empregados estão descritos na Tabela 14.

- **Temperatura**

Diariamente durante o período de alimentação do reator, a temperatura foi medida utilizando um termômetro de mercúrio.

- **pH, Acidez total e Alcalinidade total**

Para realizar os ensaios de alcalinidade e acidez da amostra sólida (mistura de resíduo alimentar e resíduo de jardinagem), seguiu-se o método proposto por Carneiro (2005), em que é feita uma mistura com proporção de 1:10 de resíduo sólido triturado e água deionizada, mantendo a amostra em agitação constante por 2 horas, seguido de decantação por 30 minutos. As análises de pH, acidez total e alcalinidade total foram realizadas a partir do sobrenadante obtido. O pH da mistura foi avaliado aplicando-se o método Eletrométrico (*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* 20Th – APHA-AWWA-WEF - método 4500 H+ - B).

A alcalinidade foi medida por meio da análise de 50 ml de sobrenadante e adição de solução padronizada de ácido sulfúrico (0,05 M). Após aferir o pH, a titulação é realizada até alcançar o pH de 5,75 (volume de ácido utilizado é registrado). Após atingir pH 5,75, a titulação

é continuada até o pH 4,30 (volume de ácido utilizado é novamente registrado). O cálculo da alcalinidade total e parcial, é expressa em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) por ser o padrão utilizado para determinar a concentração de soluções ácidas. A acidez é realizada com a mesma amostra utilizada para determinação da alcalinidade. O pH da amostra é levado à chapa aquecida durante 3 minutos após a fervura. Então procede-se a titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio (0,05 M) do pH 4 ao 7 (volume de base é anotado).

Determinação da Alcalinidade parcial e total [mg/L  $\text{CaCO}_3$ ]:

$$\text{Alcalinidade parcial} = \frac{V1 \times M \times 100.000}{Va} \quad (3)$$

Sendo:

V1: volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gasto na titulação até pH 5,75 [mL]

M: molaridade do ácido empregado

Va: volume da amostra [mL]

$$\text{Alcalinidade total} = \frac{V2 \times M \times 100.000}{Va} \quad (4)$$

Sendo:

V2: volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gasto na titulação até pH 4,30 [mL]

M: molaridade do ácido empregado

Va: volume da amostra [mL]

Determinação da Acidez Volátil [mg/L  $\text{CaCO}_3$ ]:

$$\text{Acidez volátil} = \frac{V \times M \times 60.000}{Va} \quad (5)$$

Sendo:

V: volume de NaOH gasto na titulação de pH 4,0 a 7,0 [mL]

M: molaridade da base empregada

Va: volume da amostra [mL]

Tabela 14: Métodos analíticos empregados para monitoramento do reator e frequência de execução das análises.

Parâmetro	Método	Substrato e co-substrato	Saída reator
pH e temperatura	Potenciométrico *	Cada coleta	Diariamente
Acidez	Titulométrico **	Cada coleta	3 vezes/semana
Alcalinidade	Titulométrico 2320B **	Cada coleta	3 vezes/semana
Ácidos Graxos Voláteis	Cromatografia Gasosa	-	3 vezes/semana
Carbono Orgânico Total (COT)	Oxidação por combustão catalítica	Cada coleta	3 vezes/semana
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Refluxo Fechado - Colorimétrico 5220D **	Cada coleta	3 vezes/semana
Fósforo Total (P <sub>Total</sub> )	Método Vanadatolibdato 4500C **	Cada coleta	3 vezes/semana
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	Destilação Kjeldahl **	Cada coleta	3 vezes/semana
Nitrogênio Amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Titulométrico 4500**	-	3 vezes/semana
Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos e Sólidos Totais Voláteis	Método evaporação em chapa aquecida 2540 **	Cada coleta	3 vezes/semana

\* Parâmetros mensurados em equipamentos de bancada e/ou medição direta.

\*\* *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

- **Ácidos Graxos Voláteis**

A determinação dos AGV foi realizada por meio de cromatografia gasosa utilizando o equipamento HP 5890 Series II com dispositivo de Detecção por Ionização de Chama e coluna capilar DB-WAX (polar), feita de polietilenoglicol (PEG) (Figura 21).

Foram empregadas temperaturas de injeção e detecção de 230°C e 250°C, respectivamente, rampa de aquecimento conforme valores apresentados na Tabela 15, ar sintético e Hidrogênio para queima e Nitrogênio como gás de arraste com pressão de 5psi ou 0,35 kg/cm<sup>2</sup>. O padrão interno utilizado contém os seguintes ácidos: fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico e valérico.

O processo de extração foi realizado após a filtração de 5mL de amostra em filtro C41, seguido da adição de 1g de cloreto de sódio; 200µL de ácido sulfúrico; 200µL de ácido crotônico (padrão interno) e 600µL de éter dietílico (solvente). Em seguida, as amostras foram homogeneizadas em agitador tipo vórtex por 2 minutos. Antes da leitura, foram centrifugadas por 2 minutos a 3.000 rpm para a separação de fases.

A partir das amostras extraídas, foram injetados 2µL do sobrenadante utilizando seringa de capacidade de 10µL (modelo Hamilton Série 7000) e os cromatogramas resultantes e as respectivas concentrações de cada AGV foram obtidos pelo Sistema de Aquisição de Dados para Cromatógrafo a Gás e Líquido G-3K1-P.

Figura 21: Cromatógrafo a gás (HP 5890 Series II).



Tabela 15: Programação de temperatura utilizada para análise de AGV.

Etapa	Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	Temperatura final [°C]	Tempo de permanência da temperatura
1	8	150	Até atingir 150 °C
2	30	200	10 minutos

- **Demanda Química de Oxigênio**

Para a determinação da DQO foi adotada a metodologia Standard Methods (APHA, 2005), utilizando o kit da marca Alforkit, o qual realiza a oxidação da amostra em meio ácido por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte, seguida de aquecimento em bloco digestor a 150°C por 2 horas. Após a digestão e o resfriamento, procede-se com a leitura no espectrofotômetro Hach® DB 2800 com comprimento de onda 662 nm. A determinação da DQO<sub>solúvel</sub> seguiu o mesmo procedimento. No entanto, antes da realização do ensaio, a amostra era centrifugada a 5.000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante filtrado em filtro de microfibras de vidro (0,45 µm) conforme metodologia proposta por De La Rubia et al. (2009).

- **Carbono Orgânico Total, Fósforo Total, Nitrogênio Total Kjeldahl e Nitrogênio Amoniacal**

O preparo das amostras sólidas (RA e RJ) para a realização de COT, PT e NTK seguiu a metodologia adaptada do procedimento de preparo de amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) - Normativa Nº 28/2007. O COT foi determinado em todas as amostras utilizando o analisador de Carbono Orgânico Total, marca SHIMADZU®, modelo TOC-SSM 5000 A (Figura 23), que utiliza o método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 900°C. Todo carbono presente na amostra é oxidado a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é detectado pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do pico de CO<sub>2</sub> detectada é proporcional à concentração de carbono total na amostra, de acordo com uma curva de calibração. O equipamento fornece os resultados de carbono total (CT), carbono inorgânico (CI), Carbono Orgânico Total (COT) em amostras sólidas ou aquosas com elevado grau de material suspenso.

Figura 22: Equipamento utilizado para determinação de Carbono Orgânico Total – TOC-SSM 5000A (SHIMADZU®).



Para a determinação do Fósforo Total utilizou-se o KIT HACH de determinação de Fósforo. Nesse procedimento adiciona-se 1mL do reagente 1 e 1 mL do reagente 2 e aguarda-se o tempo de reação. A leitura foi realizada no espectrofotômetro Hach® DB 2800 com comprimento de onda 660 nm.

O método de determinação do NTK consiste na adaptação da descrição das normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e de FOSS (2001). A amostra foi misturada em ácido sulfúrico e catalisador (sulfato de potássio e de cobre) e aquecida a 420°C no equipamento Unidade de Digestão Kjeldahl (VELP Scientifica), com o objetivo de digerir as proteínas. Em seguida, o nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação por arraste de vapor, seguida de titulação com ácido diluído (ácido bórico 4%, vermelho de metila e verde de bromocresol) na Unidade de Destilação Kjeldahl modelo UDK 159 (VELP Scientifica) (Figura 23).

A determinação do Nitrogênio Amoniacal foi realizada pela destilação em meio básico, em um frasco contendo solução indicadora (ácido bórico 4%, vermelho de metila e verde de bromocresol). O íon amônio é levado a gás amoníaco e fixado em solução de ácido bórico, procedimento também realizado no destilador automático UDK 159 Series (VELP Scientifica) (Figura 23).

Figura 23: Unidade de Destilação Kjeldahl modelo UDK 159 (VELP Scientifica) (Esquerda) e Unidade de digestão Kjeldahl (Direita).



- **Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos e Sólidos Totais Voláteis**

A determinação dos teores de ST, STF e STV seguiu a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 2540B (APHA, 2005). Os ST são obtidos após a evaporação da amostra, acondicionada em cadinhos, colocados em estufa, durante 24h, a 105°C. Após essa etapa, os cadinhos são levados para mufla a 550°C, durante 120 minutos e obtém-se os valores de STF. O seguinte cálculo foi aplicado para obtenção dos valores dos sólidos:  $STV = ST - STF$ .

#### 4.5.4.2 Caracterização do biogás

A medição qualitativa foi realizada aplicando-se o analisador de gases portátil da marca LANDTEC modelo GEM 5000 (Figura 24). O equipamento quantifica, em porcentagem, o CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e o balanço dos demais gases presentes na amostra.

Figura 24: Equipamento LANDTEC – GEM 5000.



#### 4.5.5 Eficiência da fase hidrolítica-acidogênica

A etapa de hidrólise-acidificação pode ser dividida em duas etapas. A primeira, definida como liquefação ou solubilização da matéria orgânica, é chamada de rendimento de hidrólise ou de solubilização, a qual pode ser expressa pelo quociente entre a DQO da amostra filtrada ( $DQO_{SOLÚVEL}$ ) pela DQO total no reator acidogênico ( $DQO_{TOTAL}$ ) (UCISIK; HENZE, 2008):

$$\text{Rendimento de hidrólise} = \frac{DQO_{SOLÚVEL\ EFL.}}{DQO_{TOTAL\ EFL.}} \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

$DQO_{SOLÚVEL}$ : DQO solubilizada (ou DQO filtrada) efluente;

$DQO_{TOTAL}$ : DQO total efluente.

A segunda etapa de avaliação, chamada rendimento de acidificação, é uma das maneiras de avaliar a eficiência de um reator acidogênico, representando a quantidade de matéria solubilizada convertida em AGV. É calculada conforme equação a seguir (DEMIREL; YENIGUN, 2004):

$$\text{Rendimento de Acidificação} = \frac{AGV_{TOTAL\ EQ.}}{DQO_{TOTAL\ AFL.}} \times 100 \quad (7)$$

Sendo:

$AGV_{TOTAL\ EQ.}$ : Concentração de AGV totais, expressa em mg DQO.L<sup>-1</sup>, usando a DQO equivalente para cada AGV.

$DQO_{AFLUENTE}$ : DQO do substrato afluente (resíduo alimentar + resíduo de jardinagem).

A concentração total de AGV foi convertida para o equivalente teórico em mg.DQO.L<sup>-1</sup>, usando os equivalentes DQO para cada AGV, conforme apresenta a Tabela 16.

Tabela 16: DQO equivalente para ácidos graxos voláteis.

AGV	DQO equivalente
Acético	1,066
Propiônico	1,512
Butírico	1,816
Valérico	2,036
Capróico	2,204

Fonte: DEMIREL; YENIGUN (2004).

#### 4.5.5.1 Tratamento e análise de dados

A partir dos dados coletados durante a execução do presente trabalho, foi realizada uma análise estatística descritiva utilizando os *softwares* Excel e Statistica. Foram considerados os resultados das análises laboratoriais realizadas em triplicata.

- Equações

A seguir são apresentadas as equações utilizadas para o cálculo da vazão do reator, que foi a mesma para entrada (alimentação) e saída (efluente); cálculo da carga orgânica aplicada e tempo de detenção hidráulica.

Cálculo da vazão (Q) em  $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ :

$$Q = \frac{V}{TDH} \quad (8)$$

Sendo:

V: Volume [ $\text{m}^3$ ];

TDH: Tempo de detenção hidráulica [dias].

Cálculo da carga orgânica volumétrica (COV) em  $\text{KgSTV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ :

$$COV = \frac{Q \times S}{V} \quad (9)$$

Sendo:

Q: Vazão [ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ];

S: Concentração de substrato afluente [ $\text{KgSTV} \cdot \text{m}^{-3}$ ];

V: Volume [ $\text{m}^3$ ].

Tempo de detenção hidráulica (TDH) em dias:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (10)$$

Sendo:

V: Volume útil [ $\text{m}^3$ ];

Q: Vazão [ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ].

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO AFLUENTE

Essa seção avalia a mistura de substrato e co-substrato utilizada na alimentação do reator acidogênico, a qual contém a proporção de resíduo alimentar:resíduo de jardinagem de 1:9. Na

Figura 25 é apresentado o aspecto da mistura ao longo das coletas realizadas. A composição do resíduo alimentar é heterogênea, variando de acordo com o cardápio do RU de cada coleta. Na Tabela 17 são apresentados os resultados médios da caracterização físico-química. No Apêndice B são apresentados os resultados obtidos em cada coleta de resíduo alimentar e resíduo de jardinagem.

Figura 25: Amostras da mistura de substrato e co-substrato utilizadas na alimentação do reator acidogênico.



Tabela 17: Caracterização físico-química da mistura (resíduo alimentar e resíduo de poda) utilizada na alimentação do reator acidogênico.

Parâmetro	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo
pH	3,9 ± 0,8	3,8	2,9	5,0
ST [g/Kg]	246 ± 60	224	184	386
STV [g/Kg]	231 ± 54	172	209	354
ST [%]	24 ± 6	22	18	39
STV [%]	94 ± 1	94	92	96
STV/ST [%]	94 ± 1	94	91	96
DQO [g/Kg]	205 ± 82	182	119	408
P [%]	0,12 ± 0,10	0,06	0,01	0,46
COT [%]	45 ± 1	45	44	47
NTK [%]	10 ± 5	11	4	16

C/N	8 ± 4	10	3	12
-----	-------	----	---	----

Para o pH, os resultados mínimos e máximos obtidos foram 2,9 e 5,0, respectivamente, e o valor médio foi 3,9. O substrato afluente apresenta pH ácido, situando-se dentro da faixa de resultados de trabalhos que realizaram a caracterização de resíduos alimentares de universidades brasileiras, em que foram encontrados valores de pH entre 3,7 (MALINOWSKY, 2016) e 5,9 (NEVES, 2016), conforme apresentado na Tabela 18. Este resultado é característico dos resíduos orgânicos recém-gerados, enquanto valores de pH mais elevados são indicativos do processo de decomposição mais avançado (MAGALHÃES, 2018).

Tabela 18: Comparação dos resultados de caracterização físico-química do substrato do presente trabalho com outros restaurantes universitários brasileiros.

Parâmetro	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
pH	3,9	3,7	4,0	4,6	5,9
ST [%]	25	25	27	35	74
STV [%]	94	87	96	89	92
DQO [g/Kg]	205	211	93	134	60
P [%]	0,12	0,16	0,09	-	-
COT [%]	45	36	53	56	-
NTK [%]	10	4	3	3	27
C/N	8	7	18	21	-

\* Referências: [1] A autora; [2] Malinowsky (2016); [3] Alves (2016); [4] Magalhães (2018); [5] Neves (2016).

O valor médio de STV em relação ao ST foi de 94%, com valores mínimo e máximo de 91% e 95%, respectivamente, e relação STV/ST de 94%. Esses resultados caracterizam a mistura de resíduo alimentar com resíduo de jardinagem como substrato de alto conteúdo orgânico (SANTOS et al., 2004). O teor de umidade e o percentual de matéria orgânica presentes nos resíduos orgânicos fornecem os requisitos necessários à fase inicial do crescimento bacteriano (BITTON, 1994).

A DQO apresentou valor médio de 205 g/Kg, resultado semelhante ao obtido por Malinowsky (2016) de 211 g/Kg. O alto desvio-padrão ( $\pm 82$ ) caracteriza a heterogeneidade da composição dos resíduos alimentares ao longo das coletas realizadas.

A concentração de nitrogênio apresentou-se maior que a necessária em relação ao carbono. A relação C/N média encontrada foi 8, resultado abaixo do recomendado pela literatura. Khalid et al. (2011) afirmam que a relação C/N entre 20 e 30 fornece a quantidade de nitrogênio suficiente para o processo anaeróbio. Weiland (2006) e Bouallagui et al. (2009)

sugeriram uma relação C/N entre 22 e 25 para a digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais.

O resíduo alimentar contém alta concentração de nitrogênio e resíduo de jardinagem possui alta concentração de carbono. No entanto, a mistura aplicada de 10% do resíduo de jardinagem não foi suficiente para obter a relação recomendada pela literatura no substrato afluente. Cabe ressaltar que a adoção de proporções maiores de resíduo de jardinagem na mistura do substrato possivelmente iria prejudicar a operação do reator em sua atual configuração devido à possibilidade de entupimento das tubulações de amostragem.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA FASE ACIDOGÊNICA

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de NTK e DQO obtidos na realização do ensaio de bancada. Nos dois TDH avaliados, ocorreu incremento da concentração conforme houve aumento da COV. As concentrações máximas de NTK e DQO foram obtidas nas maiores COV e menores TDH aplicados.

Tabela 19: Resultados de NTK e DQO efluente do reator em bancada (TDH 2 e 3 dias).

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	NTK [mg.L <sup>-1</sup> ]		DQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	
	TDH 2 dias	TDH 3 dias	TDH 2 dias	TDH 3 dias
1,0	358 ± 384	-	11130 ± 4754	-
2,0	360 ± 201	276 ± 140	17358 ± 2224	12259 ± 4290
3,0	496 ± 345	331 ± 48	21892 ± 6830	16699 ± 2623
4,0	593 ± 174	405 ± 92	31814 ± 4756	23703 ± 2476

A produção total de AGV apresentou-se variável ao longo do experimento (Tabela 20 e Tabela 21), predominando os ácidos: valérico, butírico e propiônico. As maiores concentrações de AGV<sub>TOTAL</sub> foram obtidas para a COV 3 kg, sendo 5.694 e 6.034 mg.L<sup>-1</sup>, para o TDH 2 e 3 dias, respectivamente.

Tabela 20: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 2 dias (ensaio de bancada).

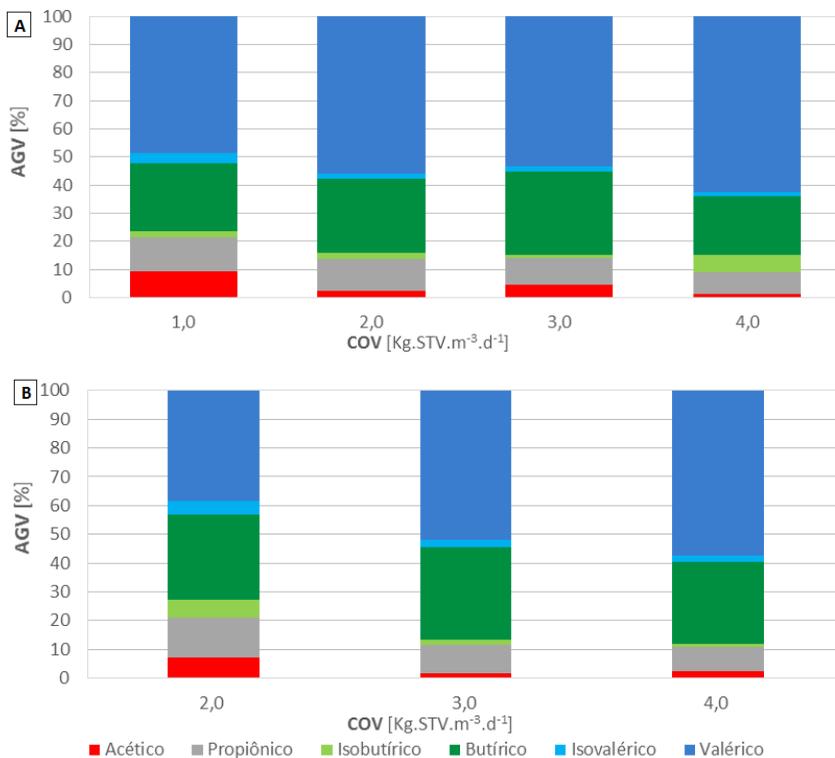
COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Acético [mg.L <sup>-1</sup> ]	Propiônico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Isobutírico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Butírico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Isovalérico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Valérico [mg.L <sup>-1</sup> ]	AGV <sub>TOTAL</sub> [mg.L <sup>-1</sup> ]
1,0	174 ± 155	432 ± 425	79 ± 63	802 ± 618	117 ± 87	1706 ± 1255	3311 ± 2398
2,0	100 ± 58	620 ± 406	83 ± 58	1257 ± 294	79 ± 54	2965 ± 1882	5104 ± 2325
3,0	283 ± 346	568 ± 336	75 ± 47	1672 ± 417	113 ± 25	2990 ± 605	5694 ± 1477
4,0	64 ± 29	384 ± 303	231 ± 369	1007 ± 700	66 ± 55	2830 ± 743	4582 ± 1491

Tabela 21: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 3 dias (ensaio de bancada).

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Acético [mg.L <sup>-1</sup> ]	Propiônico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Isobutírico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Butírico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Isovalérico [mg.L <sup>-1</sup> ]	Valérico [mg.L <sup>-1</sup> ]	AGV <sub>TOTAL</sub> [mg.L <sup>-1</sup> ]
2,0	367 ± 350	572 ± 340	336 ± 363	1327 ± 347	211 ± 67	1804 ± 931	4616 ± 1631
3,0	106 ± 38	591 ± 196	124 ± 87	1923 ± 436	164 ± 111	3127 ± 735	6034 ± 1498
4,0	71 ± 25	165 ± 165	56 ± 47	1233 ± 561	97 ± 50	2480 ± 1099	4300 ± 1880

Houve predomínio do ácido valérico em relação aos demais AGV nos dois TDH e em todas as COV aplicadas (Figura 26). A concentração do referido ácido aumentou conforme houve acréscimo da COV e aumento da concentração de NTK, conforme apresentado na Tabela 19.

Figura 26: Resultado do monitoramento de AGV para os reatores de bancada TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B).



A concentração do ácido valérico em relação aos demais ácidos monitorados aumentou de 48% a 63% no TDH 2 dias e de 39% a 57% no TDH 3 dias, conforme ocorreu o aumento da carga orgânica. O ácido valérico está associado à fermentação de proteínas, sendo sua formação favorecida com a aplicação de elevados TDH (BATSTONE et al., 2012).

O ácido butírico apresentou concentrações médias semelhantes nos TDH avaliados, sendo 25% e 30% para os TDH 2 e 3 dias, respectivamente. Para o ácido acético, houve diminuição em seu percentual em relação aos demais ácidos com o aumento da COV. Os

maiores percentuais para o TDH 2 e 3 dias foram de 9% (COV 1,0 Kg) e 7% (COV 2,0 Kg).

Os AGV com mais de 4 carbonos (como os ácidos butírico, isobutírico, valérico e isovalérico) não são usados diretamente pelos microrganismos metanogênicos, sendo necessária a sua conversão preliminar em ácido acético (WANG et al., 1999). Dessa forma, o ácido acético é considerado o principal precursor do metano, pois é diretamente degradado em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

Assim, o TDH 2 dias e a COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> foram adotados para a partida do reator acidogênico, com o objetivo de evitar elevadas concentrações de NTK e consequente elevada concentração de ácido valérico no efluente fermentado. Nessas condições, o efluente apresentou maior concentração de ácido acético e baixa concentração de AGV totais, favorecendo a adaptação gradual das bactérias metanogênicas (na etapa subsequente).

## 5.3 AVALIAÇÃO OPERACIONAL DO REATOR ACIDOGÊNICO

### 5.3.1 Avaliação das condições ambientais

#### 5.3.1.1 Nutrientes: Carbono, Nitrogênio e Fósforo

Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados os valores médios dos resultados das medições de Nitrogênio Total Kjeldahl, Nitrogênio Amoniacal Total, Fósforo e relação C:N:P de acordo com o TDH e COV aplicados ao reator acidogênico. Devido à variação da composição do substrato utilizado na alimentação do reator, não houve aumento da concentração de NTK em todas as situações que houve aumento da COV.

Para o TDH 2 dias, a menor concentração de NTK foi observada para a COV 2 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (131 mg.L<sup>-1</sup>), e a maior para a COV 1,5 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (196 mg.L<sup>-1</sup>). Para o TDH 3 dias, a menor concentração de NTK foi observada para a COV 2 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (183 mg.L<sup>-1</sup>), e a maior para a COV 3 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (404 mg.L<sup>-1</sup>).

Tabela 22: Concentração médias dos nutrientes avaliados no reator acidogênico em TDH 2 dias.

COV [Kg.STV. m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	COT [%]	NTK [mg.L <sup>-1</sup> ]		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.L <sup>-1</sup> ]	P [mg.L <sup>-1</sup> ]		Relação C:N:P
	Efluente	Afluente	Efluente	Efluente	Afluente	Efluente	Efluente
1,0	43 ± 1	114	180 ± 41	5 ± 1	4	29 ± 4	108 : 5 : 1
1,5	33 ± 6	191	196 ± 116	15 ± 13	41	25 ± 11	110 : 7 : 1
2,0	40 ± 3	101	131 ± 45	7 ± 5	21	28 ± 9	133 : 5 : 1
3,0	40 ± 4	184	160 ± 123	7 ± 6	59	28 ± 16	132 : 5 : 1
4,0	37 ± 10	163	177 ± 22	10 ± 10	104	22 ± 4	186 : 9 : 1

Tabela 23: Concentração médias dos nutrientes avaliados no reator acidogênico em TDH 3 dias.

COV [Kg.STV. m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	COT [%]	NTK [mg.L <sup>-1</sup> ]		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.L <sup>-1</sup> ]	P [mg.L <sup>-1</sup> ]		Relação C:N:P
	Efluente	Afluente	Efluente	Efluente	Afluente	Efluente	Efluente
2,0	39 ± 1	137	183 ± 50	10 ± 5	21	33 ± 7	119 : 6 : 1
3,0	44 ± 3	280	404 ± 179	17 ± 9	16	49 ± 5	89 : 7 : 1
4,0	40 ± 5	456	329 ± 185	19 ± 7	14	62 ± 13	67 : 5 : 1

A degradação biológica de compostos nitrogenados, principalmente na forma de proteína, é hidrolisada em aminoácidos e degradada em amônia (DONG et al., 2009), sendo então utilizada como fonte principal de nitrogênio para reações anabólicas (McINERNEY,

1988). A amônia também representa a extensão do processo de hidrólise, sobretudo para compostos protéicos (DE LA RUBIA et al., 2009).

O nitrogênio amoniacal em altas concentrações pode agir como inibidor em processos anaeróbicos e pode facilmente causar instabilidade no processo, como a diminuição nos rendimentos de biogás e de metano, o que pode eventualmente levar à falha do reator metanogênico (LI; JIN, 2015).

Para o TDH 2 dias, não houve aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no reator em todas as situações em que houve aumento da carga aplicada. A concentração variou de 5 a 15 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que a maior concentração ocorreu para a COV 1,5 Kg.

Já para o TDH 3 dias, a concentração do nitrogênio amoniacal apresentou valores entre 10 e 19 mg.L<sup>-1</sup>, aumentando conforme houve incremento da COV. Resultado semelhante foi obtido por Fang e Yu (2002), que observaram aumento na concentração de amônia durante a acidificação de águas residuais gelatinosas nos maiores TDH aplicados.

Li e Jin (2015) também relataram que durante a acidificação anaeróbia de resíduos de cozinha houve aumento no teor de nitrogênio amoniacal com o aumento do TDH avaliado. As maiores concentrações foram obtidas em TDH superiores a 5 dias. Os autores atribuíram esse resultado à degradação química e biológica do nitrogênio orgânico por microrganismos.

Em altas concentrações, a amônia pode causar uma perturbação severa no desempenho do processo anaeróbio, diminuindo as atividades microbianas (LIU; SUNG, 2002; ZHANG et al., 2011). Entretanto, concentrações abaixo de 200 mg.L<sup>-1</sup> são benéficas para o processo anaeróbio, uma vez que o nitrogênio é um nutriente essencial para microrganismos anaeróbios (McCARTY, 1964; LIU; SUNG, 2002).

Durante o monitoramento do piloto experimental, os valores de nitrogênio amoniacal não excederam a faixa aceitável pela literatura para que houvesse inibição do processo anaeróbio. A concentração máxima para os TDH de 2 e 3 dias foi 15 e 19 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Sob condições neutras, proteínas são mais facilmente hidrolisadas e, portanto, levam a uma maior concentração de amônia (JIANG et al., 2013). Dessa forma, as baixas concentrações podem ser atribuídas às condições ácidas no reator acidogênico, que apresentou pH médio de 4,5 para TDH 2 dias, e 4,1 para TDH 3 dias. Assim, a produção de nitrogênio amoniacal parece não influenciar o processo de acidificação do substrato avaliado.

No entanto, os microrganismos metanogênicos são mais vulneráveis à toxicidade da amônia. O pH mais elevado do reator

metanogênico aumentará a conversão em amônia tóxica. Assim, faz-se necessário o controle da concentração de NTK do efluente acidificado a ser transferido ao reator metanogênico no processo de dois estágios (FANG; YU, 2002).

A concentração do COT apresentou-se estável ao longo das COV aplicadas nos dois TDH, variando entre 33% e 43% para TDH 2 dias e 39% e 44% para TDH 3 dias. Eastman e Ferguson (1981) afirmam que o carbono orgânico produzido nesta fase consiste basicamente em ácidos orgânicos, que correspondem de 85 a 95% da DQO medida, sendo os mais importantes os ácidos acético e propiônico.

A relação entre carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) desempenha papel crucial na digestão anaeróbia, sendo o seu desequilíbrio considerado um fator limitante do processo. Os requisitos nutricionais baseiam-se na composição das populações de microrganismos que variam para cada biodigestor. Dessa forma, o estabelecimento de valores ideais é teórico.

Para reatores anaeróbios a relação C:N:P de 130:5:1 pode ser empregada no monitoramento dos nutrientes, sendo que a relação C/N entre 20 e 30 pode fornecer a quantidade de nitrogênio suficiente para o processo anaeróbio (KHALID et al., 2011).

No TDH 2 dias, a relação C/N apresentou-se próximo à faixa recomendada nas COV 2 e 3 Kg, situações nas quais a relação C/N apresentou valor de 26. Para as demais COV aplicadas, a relação C/N ficou abaixo do recomendado. O mesmo ocorreu para o TDH 3 dias, em que a relação C/N variou de 12 a 19.

O baixo teor de carbono (celulose) e a consequente baixa relação C/N, característicos dos RSO alimentares, podem causar rápida acidificação e alta liberação de amônia, além de inibir a metanogênese (KHALID et al., 2011).

### 5.3.1.2 Série de Sólidos

Nas Tabelas 24 e 25 são apresentados os valores médios de ST e STV. Para o TDH 2 dias, a concentração de ST e STV no reator não mostrou relação direta com o aumento da COV, apresentando maior concentração média de STV para COV de 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (3 g.L<sup>-1</sup>).

Para o ST, a concentração apresentada pela COV 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> foi a mais alta (4,22 g.L<sup>-1</sup>), seguida pela concentração da COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (3,61 g.L<sup>-1</sup>). Já para o TDH 3 dias, o aumento da concentração de ST e STV no reator ocorreu de forma proporcional ao incremento da COV.

O percentual médio de STV em relação ao ST foi de 75% e 85% para TDH 2 e 3 dias, respectivamente.

Para COV 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, nos dois TDH avaliados, os valores de ST e STV apresentaram grande variação entre a média e os valores máximos; além de grande desvio-padrão (Figura 27). Da mesma forma, o coeficiente de variação (razão entre desvio-padrão e média) mostrou-se superior a 20% em todos os TDH e COV avaliados. Assim, os resultados obtidos são caracterizados com grande dispersão em relação à média e constituem um conjunto de dados heterogêneo.

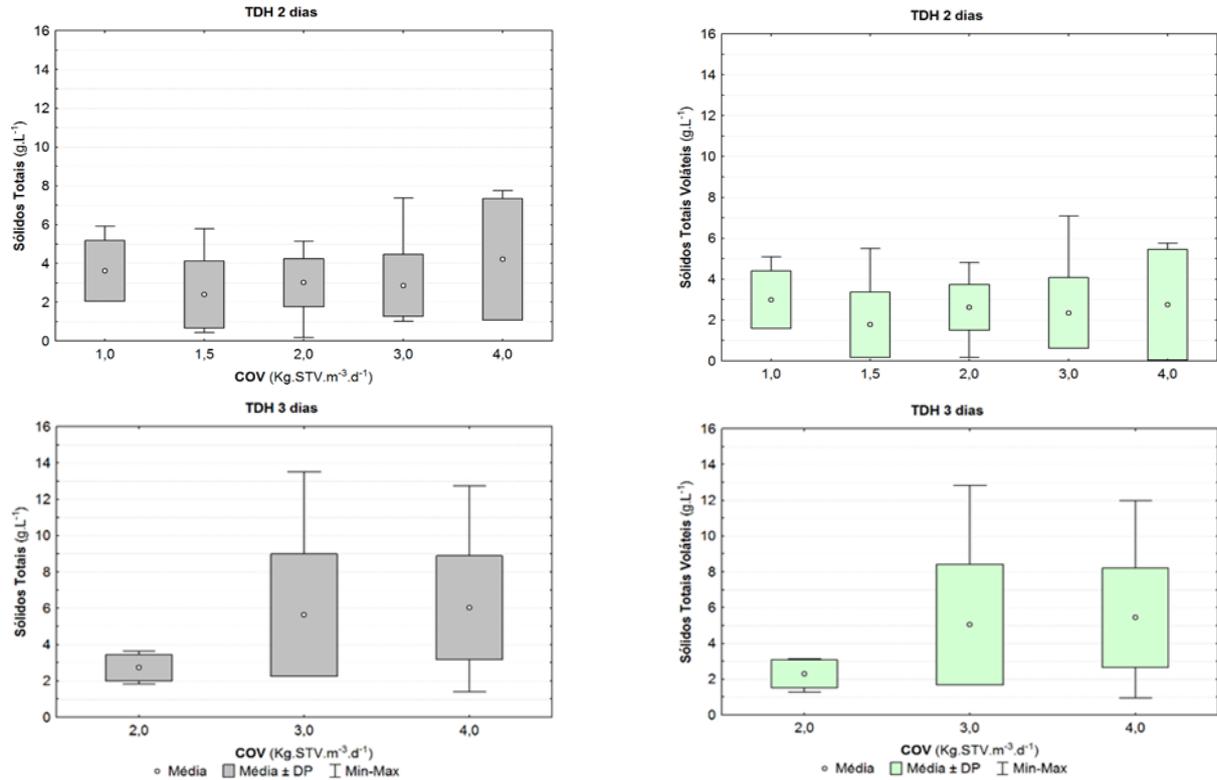
Tabela 24: Valores médios de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis para TDH 2 dias.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	ST Afluente [g.L <sup>-1</sup> ]	ST Efluente [g.L <sup>-1</sup> ]	STV Afluente [g.L <sup>-1</sup> ]	STV Efluente [g.L <sup>-1</sup> ]	% STV Efluente
1,0	2,19 ± 0,00	3,61 ± 1,57	2,06 ± 0,00	3,00 ± 1,41	83%
1,5	3,19 ± 0,09	2,41 ± 1,73	2,99 ± 0,09	1,78 ± 1,60	72%
2,0	4,32 ± 0,01	3,01 ± 1,23	4,08 ± 0,06	2,63 ± 1,12	87%
3,0	7,34 ± 0,49	2,87 ± 1,60	5,88 ± 0,19	2,63 ± 1,88	77%
4,0	8,10 ± 0,00	4,22 ± 3,13	7,68 ± 0,00	2,75 ± 2,70	57%

Tabela 25: Valores médios de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis para TDH 3 dias.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	ST Afluente [g.L <sup>-1</sup> ]	ST Efluente [g.L <sup>-1</sup> ]	STV Afluente [g.L <sup>-1</sup> ]	STV Efluente [g.L <sup>-1</sup> ]	% STV Efluente
2,0	10,64 ± 0,00	2,73 ± 0,73	9,96 ± 0,00	2,29 ± 0,80	82%
3,0	21,64 ± 0,19	5,63 ± 3,36	19,63 ± 0,36	5,04 ± 3,37	86%
4,0	29,26 ± 6,47	6,03 ± 2,85	26,51 ± 5,73	5,43 ± 2,77	88%

Figura 27: Distribuição dos resultados de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis efluente para COV e TDH aplicados ao reator.



Na Figura 28 é apresentado o comportamento e a remoção de ST e STV obtidos ao longo do período experimental para TDH 2 dias. Durante a COV 1 Kg, não houve remoção de sólidos.

Obteve-se remoção média de ST e STV: 59% e 68%; 38% e 40%; 62% e 65%; 69% e 83% para as COV 1,5; 2; 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, observa-se que, em algumas coletas, a concentração de ST e STV efluente apresentou-se maior que a concentração afluyente, não ocorrendo remoção de sólidos, conforme relatado para a COV 1 Kg.

Na Figura 29 é apresentado o comportamento e a remoção de ST e STV obtidos ao longo do período experimental para TDH 3 dias. Nesse período obteve-se remoção média de ST e STV: 74% e 77%; 74% e 74%; 79% e 79% para as COV 2; 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente. Novamente, observa-se que, em algumas coletas a concentração de ST e STV efluente apresentou-se maior que a concentração afluyente.

Resultados semelhantes foram obtidos por Beux (2005) que avaliou o tratamento de efluente de abatedouro em digestores anaeróbios de duas fases. Os reatores acidogênicos apresentaram remoção, mas em alguns casos houve aumento nos teores de ST e STV. A autora atribuiu esses resultados ao curto TDH aplicados aos reatores acidogênicos, o que pode ter causado a lavagem do reator com saída de biomassa. Além disso, o fermentado apresenta grande estrutura sólida e com TDH de 2 e 3 dias não ocorre hidrólise e rompimento total dessa estrutura.

Figura 28: Resultado do monitoramento de Sólidos Totais (vermelho), Sólidos Totais Voláteis (azul) e respectivas eficiências de remoção para TDH 2 dias.

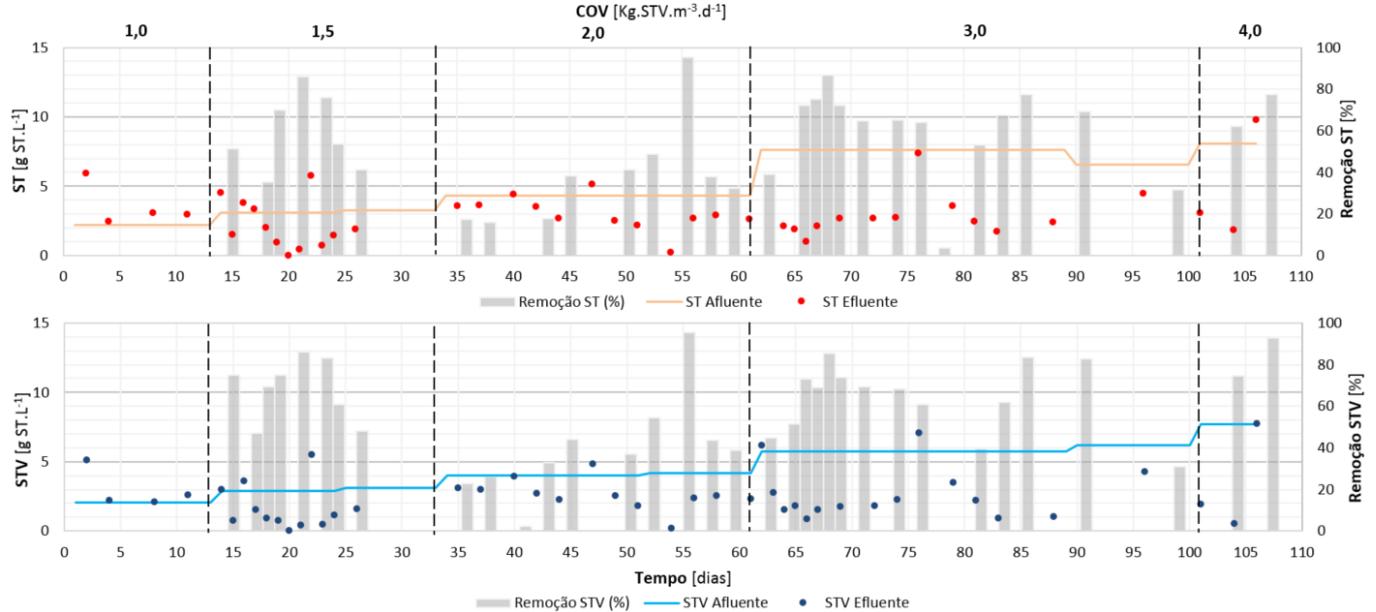
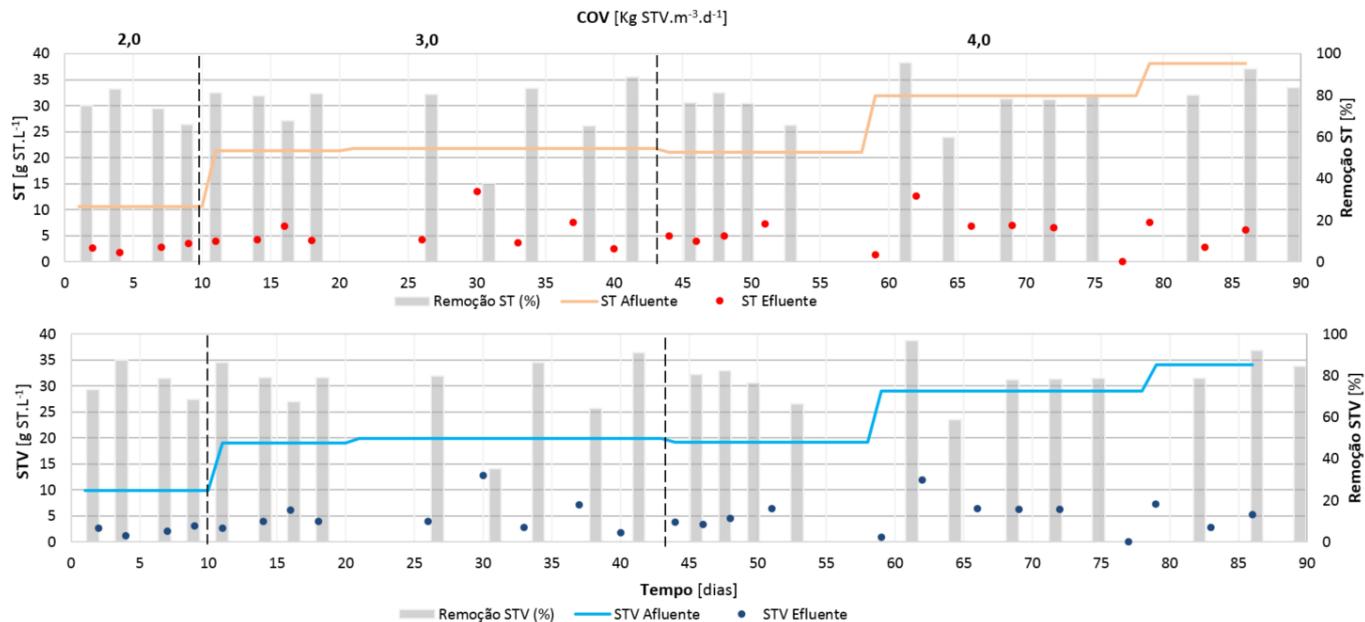


Figura 29: Resultado do monitoramento de Sólidos Totais (vermelho), Sólidos Totais Voláteis (azul) e respectivas eficiências de remoção para TDH 3 dias.



### 5.3.1.3 pH, Acidez e Alcalinidade

O pH é o fator crítico que controla a produção de AGV durante a fermentação acidogênica (ZHOU, 2017). O pH do sistema afeta a atividade de microrganismos porque a maioria das enzimas não tolera os ambientes ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) ou alcalinos ( $\text{pH} > 12$ ) (LIU et al., 2012).

Durante a fermentação acidogênica de resíduos alimentares, o pH pode influenciar não apenas a hidrólise, mas também o processo acidogênico (NEYENS et al., 2004). Assim, o pH ótimo para a produção de AGV deve ser favorável tanto para a hidrólise quanto para o processo acidogênico.

Na Figura 30 são apresentados os resultados de pH, alcalinidade total e acidez obtidos durante o monitoramento do reator acidogênico. Para o TDH 2 dias, o pH no reator apresentou a maior parte dos resultados na faixa entre 4 e 5, sendo esses valores superiores ao pH do substrato afluente. O valor do pH efluente mínimo foi de 3,7 (COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>) e máximo de 5,9 (COV 1,5 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>).

Para o TDH 3 dias, o pH manteve-se mais estável, apresentando maior parte dos resultados na faixa de 3,6 a 4,5. O valor mínimo (3,6) e valor máximo (4,8) (COV 3 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>) foram mais baixos do que os valores observados para a mesma carga em TDH 2 dias. Esse resultado pode refletir o pH do substrato afluente, o qual apresentou menor faixa de pH se comparado com a faixa de pH dos substratos coletados para a alimentação do reator para TDH 2 dias.

Os resultados de pH para os dois TDH avaliados ficaram abaixo dos valores sugeridos pela bibliografia, que menciona pH ideal para atividade de bactérias hidrolíticas e acidogênicas entre 5 e 6 (CHERNICHARO, 1997; YENIGÜN; YILMAZER, 1999; DEMIRER; CHEN, 2004; BOUALLAGUI et al., 2005).

Para Elefsiniotis e Oldham (1994) a variação do pH de reatores acidogênicos entre 4,2 e 5,2 não afetou a produção de AGV e solubilização de DQO, porém níveis mais elevados de pH (entre 5,9 e 6,2) afetaram ambos os parâmetros na acidogênese de substrato de lodo primário. Ren et al. (1997) observaram que em pH abaixo de 4,5 ocorreu fermentação tipo etanol em reator acidogênico alimentado com melão e açúcar refinado como substrato.

Embora o pH possa servir como indicador do estado de equilíbrio de um sistema complexo, é largamente influenciado um número de balanços químicos em um meio; assim, o pH deve ser registrado juntamente com outros parâmetros, como concentração de AGV,

concentração de amônia e composição de biogás (LI, 2015), parâmetros que serão discutidos nos capítulos seguintes.

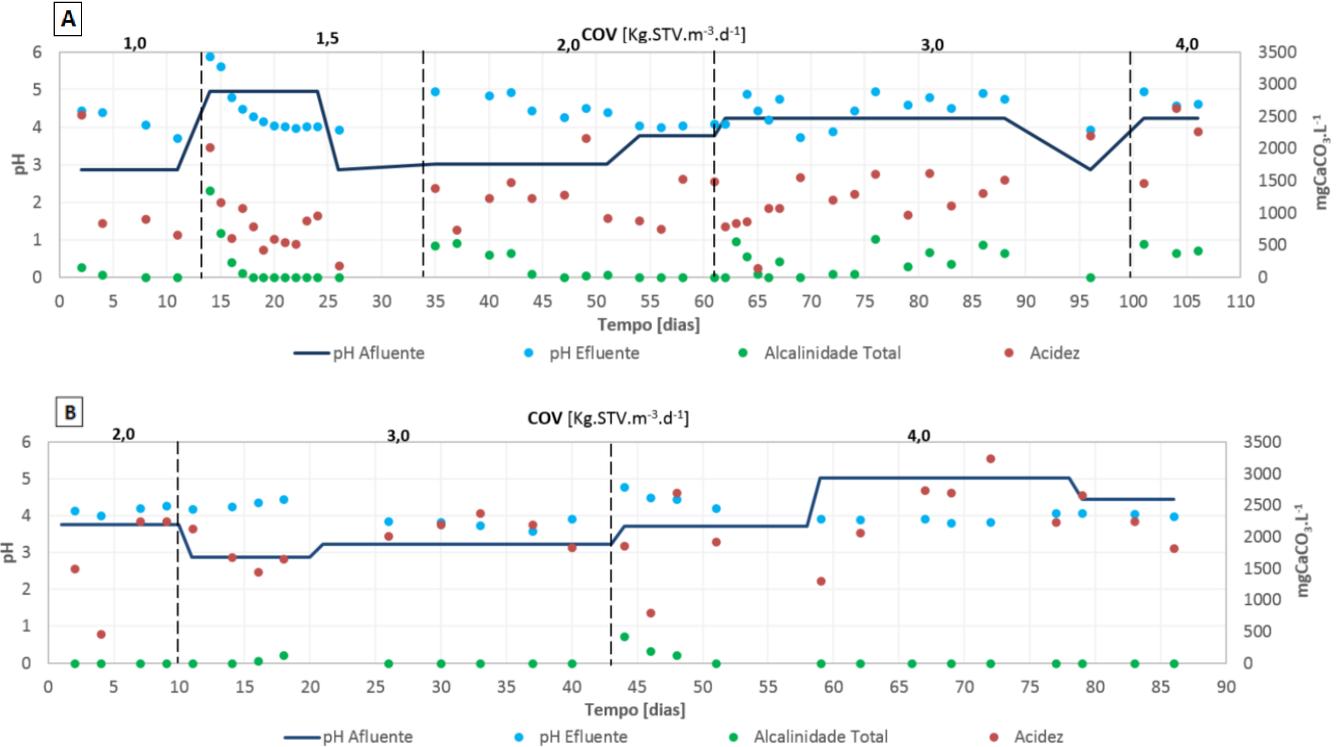
Segundo Hirata (1999), alcalinidade de um sistema é a capacidade de neutralização de ácidos. Alcalinidade elevada é sinônimo de elevada concentração de radicais alcalinos e elevado poder tamponante. A alcalinidade total, cujo cálculo é realizado por meio da titulação da amostra com ácido sulfúrico até atingir pH 4,3; para TDH 2 dias apresentou valor máximo de 1.500 e médio de 195 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. Para o TDH 3 dias os resultados ficaram abaixo de 500 mg.L<sup>-1</sup>. Metcalf e Eddy (2003) recomendam valores entre 1.000 a 5.000 mg.L<sup>-1</sup> para reatores anaeróbios.

A acidez, aferida por meio da titulação de bancada, no TDH 2 dias apresentou grande variação de concentração, com produção máxima de 2520; 2016; 2160; 2196 e 2628 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> para as COV 1; 1,5; 2; 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para o TDH 3 dias a acidez apresentou-se de forma mais estável e com maiores concentrações. A produção máxima foi de 2250; 2376 e 3240 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> para as COV 2; 3 e 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo que a maior produção de ácidos registrada foi para TDH 3 dias e COV 4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>.

Buscou-se encontrar uma relação entre os resultados obtidos no ensaio de acidez de bancada com os resultados de produção de ácidos graxos voláteis totais (cromatografia gasosa). No entanto os resultados não foram semelhantes, sendo as concentrações de AGV<sub>TOTAIS</sub> a partir da cromatografia gasosa superiores em todas as amostras analisadas.

Figura 30: Resultado do monitoramento dos parâmetros pH, Alcalinidade Total e Acidez para TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B).



### 5.3.2 Produção de AGV

#### 5.3.2.1 Influência do TDH e COV

A concentração dos produtos da fermentação ácida fornece informações importantes sobre o efluente hidrolítico-acidogênico para determinar sua adequação para a etapa metanogênica (UCISIK; HENZE, 2008).

Na Tabela 26 é apresentada a concentração de cada AGV monitorado e a concentração total ( $AGV_{TOTAL}$ ) para o TDH 2 dias. Para esse TDH obteve-se concentração de  $AGV_{TOTAL}$  de 5.171, 7.824 e 12.957  $mg.L^{-1}$  para as COV 2, 3 e 4  $Kg.STV.m^{-3}.d^{-1}$ , respectivamente. Já para o TDH 3 dias (Tabela 27) obteve-se concentrações menores de  $AGV_{TOTAL}$ , sendo 4.102, 4.975 e 4.531  $mg.L^{-1}$  para as mesmas COV.

Quantitativamente, o TDH 2 dias mostrou-se mais eficiente para a produção de  $AGV_{TOTAL}$  nas COV avaliadas, sendo que na maior COV aplicada (4  $Kg.STV.m^{-3}.d^{-1}$ ) obteve-se a maior concentração de  $AGV_{TOTAL}$ , conforme é possível verificar na Figura 31.

Resultados semelhantes foram obtidos por Demirel e Yenigun (2004), que avaliaram a produção e distribuição de  $AGV_{TOTAL}$  durante a etapa acidogênica de águas residuárias de laticínios sem controle de pH. A maior quantidade de  $AGV_{TOTAL}$  foi obtida durante a aplicação do menor TDH (12 horas) e maior COV (9  $Kg.DQO.m^{-3}.d^{-1}$ ).

Argelier e Moletta (1998) avaliaram a produção de AGV a partir da fração orgânica de resíduos alimentares em temperatura termofílica e verificaram que o aumento da COV de 2 para 5  $Kg.DQO.m^{-3}.d^{-1}$  resultou no aumento da produção específica de AGV. No entanto, a COV de 10  $Kg.DQO.m^{-3}.d^{-1}$  foi muito alta para o potencial de bactérias ocasionando na diminuição da produção específica de AGV.

Ao avaliar a produção de AGV a partir de águas residuais de laticínios, Fang e Yu (2000) verificaram que a produção dobrou com o aumento do TDH de 4 para 12 horas. No entanto, o incremento no TDH de 16 para 24 horas apenas aumentou a produção de AGV em 6%.

DINSDALE et al. (2000) verificaram que a concentração de AGV a partir da digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais aumentou de 4.400 para 6.100  $mg.L^{-1}$  com o aumento do TDH de 1 para 2 dias. No entanto, não houve aumento significativo na produção de AGV no incremento do TDH de 3 dias (6.150  $mg.L^{-1}$ ) para 4 dias (6.620  $mg.L^{-1}$ ).

Observou-se diferença quanto ao percentual de cada AGV identificado para os dois TDH, no entanto, nas duas situações houve predomínio dos ácidos: valérico, butírico e propiônico (Figura 32).

Tabela 26: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 2 dias.

<b>COV</b> [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	<b>Acético</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Propiônico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Isobutírico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Butírico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Isovalérico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Valérico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>AGV<sub>TOTAL</sub></b> [mg.L <sup>-1</sup> ]
1,0	153 ± 101	813 ± 255	115 ± 39	1808 ± 378	165 ± 42	4227 ± 121	7281 ± 641
1,5	132 ± 134	1095 ± 963	261 ± 288	2047 ± 1511	268 ± 325	2402 ± 1608	6204 ± 4573
2,0	211 ± 198	679 ± 373	112 ± 42	1861 ± 676	105 ± 50	2204 ± 1255	5171 ± 2055
3,0	385 ± 384	1291 ± 587	158 ± 79	3978 ± 2352	189 ± 120	2345 ± 1279	7824 ± 4046
4,0	5235 ± 7661	1772 ± 1923	207 ± 201	3187 ± 2259	238 ± 194	2318 ± 1344	12957 ± 13409

Tabela 27: Valores médios da produção de ácidos graxos voláteis para cada COV aplicada em TDH 3 dias.

<b>COV</b> [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	<b>Acético</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Propiônico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Isobutírico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Butírico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Isovalérico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>Valérico</b> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<b>AGV<sub>TOTAL</sub></b> [mg.L <sup>-1</sup> ]
2,0	56 ± 6	260 ± 25	186 ± 42	1510 ± 108	49 ± 6	2040 ± 293	4102 ± 335
3,0	80 ± 66	404 ± 372	102 ± 50	1822 ± 503	72 ± 29	2496 ± 928	4975 ± 1662
4,0	57 ± 44	451 ± 129	50 ± 16	1166 ± 259	75 ± 26	2731 ± 706	4531 ± 968

Figura 31: Valores médios da concentração total de ácidos graxos voláteis produzidos para TDH 2 dias e TDH 3 dias.

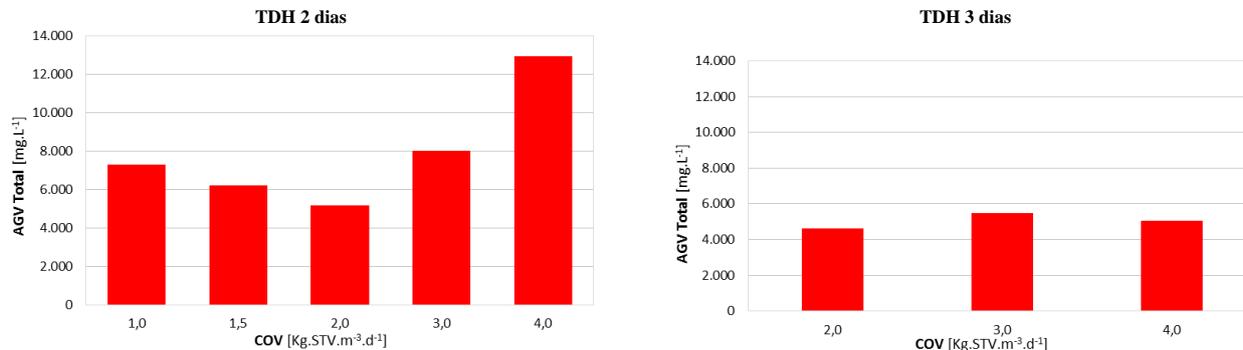
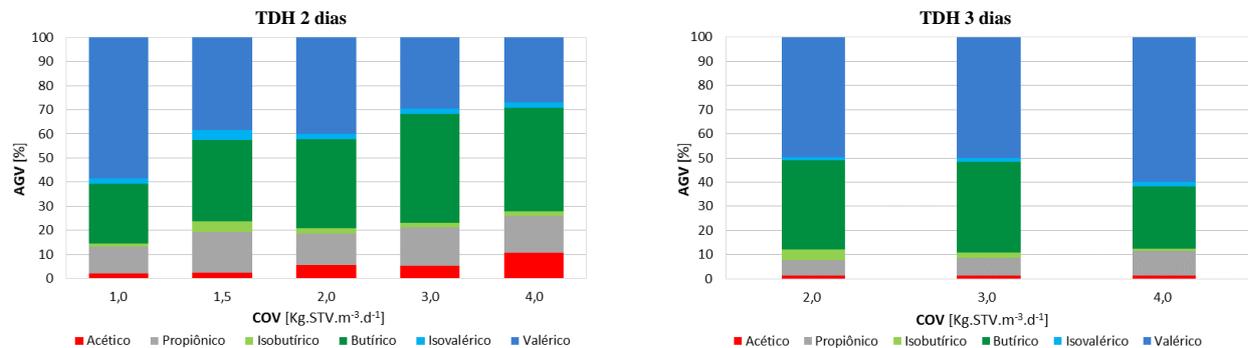


Figura 32: Composição dos AGV produzidos (em %) para TDH 2 dias e TDH 3 dias.



Os ácidos acético, propiônico, butírico e isobutírico podem ser formados diretamente da fermentação de carboidratos, proteínas e lipídios (CHEN, 2007). Os AGV de maior peso molecular, como os ácidos valérico e isovalérico, estão amplamente associados à fermentação de proteínas (MCINERNEY, 1988), visto que a acidogênese de substratos não proteínicos produz pouco desses dois AGV (ZOETEMEYER et al., 1982).

O ácido isovalérico apresentou baixas concentrações em ambas as TDH avaliadas. No TDH 2 dias apresentou máximo percentual de 4% (COV 1,5 Kg), e no TDH 3 dias apresentou máximo percentual de 1,5% (COV 3,0 Kg).

Em relação ao ácido valérico, no TDH 2 registrou-se média de 60% em relação ao total de AGV (COV 1 Kg). No entanto, conforme houve incremento da COV, a proporção diminuiu, apresentando valores de 38%, 40%, 29% e 27% para as COV 1,5 a 4 Kg, respectivamente. Nesse TDH, a relação C/N esteve próxima aos valores recomendados pela literatura (entre 20 e 30): 21, 16, 27, 26 e 20 para as COV 1 a 4 Kg, respectivamente. A concentração de NTK durante a operação do reator em TDH 2 dias apresentou valor máximo de 196 mg.L<sup>-1</sup>.

No TDH 3 dias, a relação C/N diminuiu de 19 para 13 nas COV 2, 3 e 4 Kg, ocasionando concentrações elevadas de NTK no reator acidogênico, chegando ao valor máximo de 404 mg.L<sup>-1</sup>. Nesse TDH, houve predomínio do ácido valérico em relação aos demais AGV monitorados em todas as COV avaliadas. Foram registradas concentrações desse ácido de 50% para COV 2 e 3; e de 60% para COV 4 Kg.

Assim, nos dois TDH avaliados foi identificada influência direta entre a concentração de NTK no reator acidogênico e a concentração do ácido valérico.

Batstone et al. (2012) relataram que o ácido valérico está associado principalmente à fermentação de proteínas por desaminação redutiva de aminoácidos isolados ou oxidação-redução entre pares de aminoácidos via reação de Stickland. A reação de Stickland controla quase 90% da degradação de proteínas para ácidos orgânicos, enquanto a desaminação oxidativa é termodinamicamente desfavorável e requer valores extremamente baixos de pressão parcial de hidrogênio. Já a desaminação redutiva é um processo favorável e consumidor de hidrogênio (LI et al., 2019).

Elevados TDH, como o TDH 3 dias, podem também contribuir para a formação dos ácidos valérico e isovalérico. Elbeshbishy e Nakhla (2012) avaliaram a produção de AGV a partir da mistura de albumina

sérica bovina e amido e verificaram que a maioria das proteínas foi degradada em até 3 dias.

Argelier e Moletta (1998) analisaram a produção de AGV a partir de resíduos alimentares e afirmaram que, conforme ocorreu incremento no TDH nos ensaios de bancada, a concentração de AGV de cadeia longa (como o ácido valérico) foi favorecida.

Os percentuais dos ácidos butírico e propiônico variaram com a COV e TDH aplicados, sendo que as concentrações desses ácidos apresentaram-se maiores no TDH 2 dias em relação ao TDH 3 dias.

No TDH 2 dias o percentual do ácido butírico aumentou de 25% para 43% conforme houve incremento da COV de 1,5 para 4 Kg. Já para o TDH 3 dias, houve decréscimo de 37% para 26%, conforme houve incremento da COV.

A via de formação de AGV com ácidos acético e butírico como principais metabólitos é mais favorável à fase metanogênica, a qual ocorrerá posteriormente, estabelecendo o biogás como o produto final na digestão anaeróbica bifásica (HORIUCHI et al., 2002).

No TDH 2 dias o ácido propiônico apresentou percentual médio de 15% nas COV avaliadas e concentração máxima de  $1.772 \text{ mg.L}^{-1}$  (COV 4 Kg). No TDH 3 dias, o ácido propiônico apresentou valor médio de 8% e concentração máxima de  $451 \text{ mg.L}^{-1}$  (COV 4 Kg). Concentrações de ácido propiônico superiores a  $900 \text{ mg.L}^{-1}$  podem causar inibição significativa de metanogênicos (WANG et al., 2009).

Fang (2002) descreve o ácido propiônico como um produto intermediário indesejável no processo anaeróbio de dois estágios. Devido à baixa taxa de conversão desse ácido em ácido acético,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , sua metanogênese ocorre de forma mais lenta, se comparada com os ácidos acético e butírico. O autor recomenda que o TDH da fase de acidificação seja controlado de forma a evitar a formação de grandes quantidades de ácido propiônico.

O ácido acético apresentou baixa proporção em relação aos demais AGV avaliados, nos dois TDH. Para o TDH 2 dias a concentração do ácido cresceu conforme ocorreu aumento de COV, apresentando concentrações de  $153 \text{ mg.L}^{-1}$  (2%) e  $5235 \text{ mg.L}^{-1}$  (11%) para as COV 1 e 4 Kg, respectivamente. No TDH 3 dias as concentrações foram menores, não ultrapassando 1% em relação aos demais ácidos para todas as COV avaliadas.

O ácido acético é o melhor substrato precursor para a formação de metano, sendo responsável por mais de 70% do metano formado. Os outros ácidos orgânicos de cadeia curta, como os ácidos propiônico e butírico, são importantes substratos na formação de metano, no entanto

podem ser tóxicos em determinados níveis de concentração (LEE et al., 2004). Portanto, o aprimoramento geral dos processos anaeróbios deve ser baseado na compreensão das condições ótimas para maximizar a produção de ácido acético na fase acidogênica (YU et al., 2002).

Na Tabela 28 são apresentados os resultados médios para os dois TDH avaliados em relação ao rendimento de produção total de AGV de acordo com a DQO removida.

Tabela 28: Valores médios de rendimento de produção de AGV em relação à remoção de DQO.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Rendimento de AGV (mg.AGV/g.DQO <sub>REMOVEDO</sub> )	
	TDH 2 dias	TDH 3 dias
1,0	47,51	-
1,5	8,27	-
2,0	32,28	60,59
3,0	16,90	56,64
4,0	19,18	26,51

### 5.3.2.2 Influência do pH

O pH também pode afetar o tipo de AGV produzido a partir da fermentação acidogênica, particularmente os ácidos acético, propiônico e butírico (LEE, 2012). Embora o pH possa servir como um indicador do estado de equilíbrio de um sistema complexo, esse parâmetro é largamente influenciado por diversos balanços químicos; assim, o pH deve ser registrado juntamente com outros parâmetros, como concentração de AGV, concentração de amônia (LI; JIN, 2015).

Durante o monitoramento do reator acidogênico, não foi adicionada alcalinidade externa com o objetivo de aumentar o pH do sistema. Assim, devido ao baixo pH do substrato afluente, o pH no reator acidogênico manteve-se entre 4 e 5 (TDH 2 dias) e entre 3,6 e 4,5 (TDH 3 dias).

Segundo Lee et al. (2014) a condição alcalina favorece a produção de AGV a partir do lodo, enquanto que as condições neutras e ácidas estimulam a produção de AGV a partir de resíduos alimentares e efluentes, respectivamente.

No entanto, não foi observada influência do pH na produção de AGV. Considera-se que as características do substrato afluente e o TDH aplicado ao reator foram os fatores determinantes na produção dos AGV gerados.



### 5.3.3 Eficiência da etapa hidrolítica-acidogênica

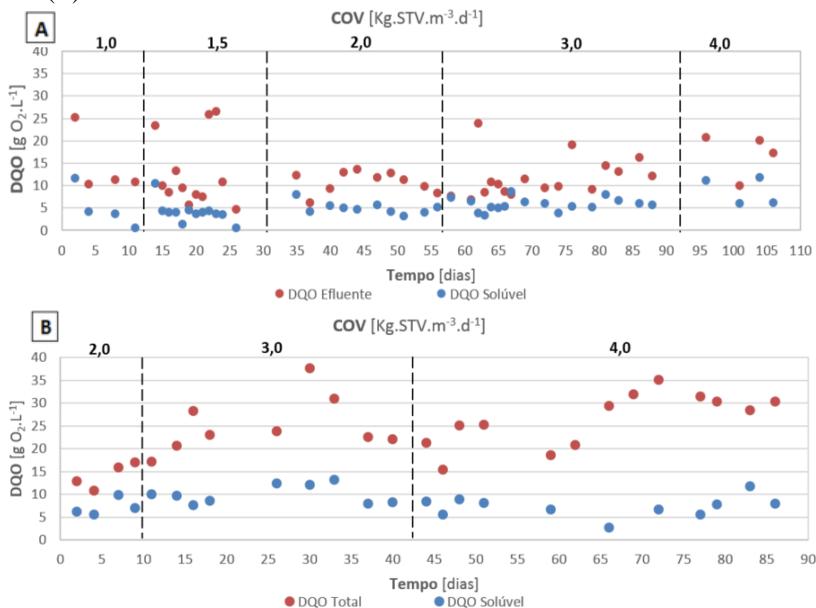
#### 5.3.3.1 Rendimento de hidrólise

O principal objetivo da hidrólise e fermentação ácida é a solubilização da fração orgânica particulada. A hidrólise pode ser expressa pelas mudanças nas concentrações de  $DQO_{SOLÚVEL}$  (CHEN et al., 2007).

Na Figura 35 são apresentados os resultados da  $DQO_{TOTAL}$  e  $DQO_{SOLÚVEL}$  a partir da variação da carga orgânica aplicada aos TDH avaliados. Como é esperado, o acréscimo da carga provocou aumento na  $DQO_{TOTAL}$  no reator acidogênico em ambos os TDH, evidenciando maior concentração de matéria orgânica a ser solubilizada.

No entanto, é possível verificar que em algumas coletas a  $DQO$  apresentou concentrações superiores em COV menores e vice-versa. Esse resultado pode ser atribuído à heterogeneidade do substrato afluente, além de possíveis problemas associados ao sistema de homogeneização do reator acidogênico.

Figura 35: Resultados da  $DQO_{TOTAL}$  e  $DQO_{SOLÚVEL}$  para os TDH 2 dias (A) e 3 dias (B).

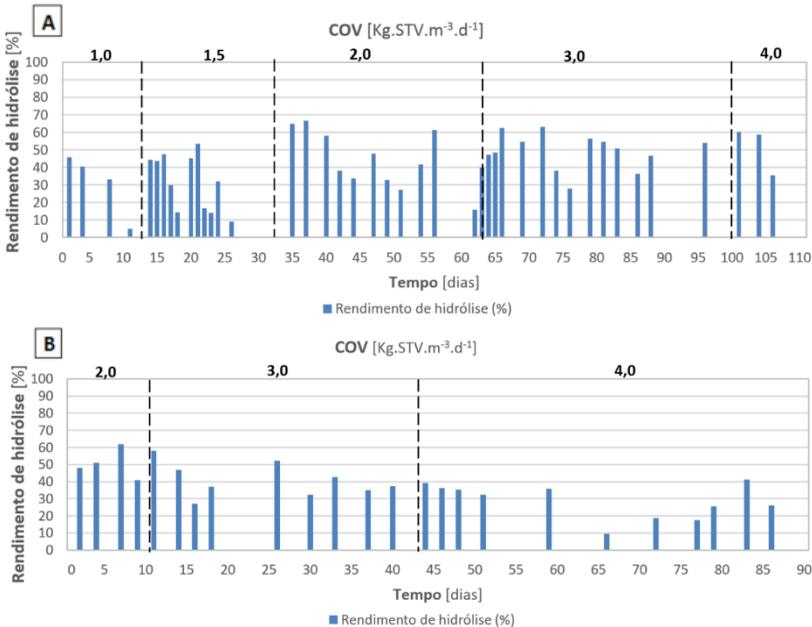


A COV afetou sensivelmente a  $DQO_{SOLÚVEL}$  no TDH 2 dias, sendo os resultados semelhantes ao longo do monitoramento. Na carga orgânica 4 Kg os resultados foram mais elevados se comparados às demais COV avaliadas. No TDH 3 dias, a COV não influenciou significativamente a concentração de  $DQO_{SOLÚVEL}$ .

Alkaya e Demirer (2010) também verificaram que as maiores concentrações de  $DQO_{SOLÚVEL}$  foram observadas em reatores anaeróbios de bancada operados em TDH de 2 dias. Quando operados em TDH de 4 dias, a concentração de  $DQO_{SOLÚVEL}$  sofreu decréscimo. Os autores atribuem esse resultado ao consumo de AGV que contribuem para a  $DQO_{SOLÚVEL}$ .

O rendimento de hidrólise pode ser expresso como o quociente entre a DQO efluente na amostra filtrada ( $DQO_{solúvel}$ ) e a DQO total do reator (Eq. 6). A solubilização da matéria orgânica foi influenciada pela COV e pelo TDH aplicados (Figura 36).

Figura 36: Rendimento de hidrólise em função da COV e TDH avaliados em TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B).



O TDH menor favoreceu os rendimentos de hidrólise, que apresentaram média de 47% e 51% nas cargas orgânicas 3 e 4 Kg, respectivamente. Esse resultado está de acordo com a produção de  $AGV_{TOTAL}$  obtidos nas análises de cromatografia gasosa, em que as maiores concentrações foram obtidas no TDH 2 dias durante a aplicação das mesmas cargas orgânicas.

No TDH 3 dias foram obtidos rendimentos de hidrólise médios de 40% e 28% para as cargas orgânicas de 3 e 4 Kg, respectivamente. Novamente esses resultados seguiram o padrão obtido na análise de produção de  $AGV_{TOTAL}$ .

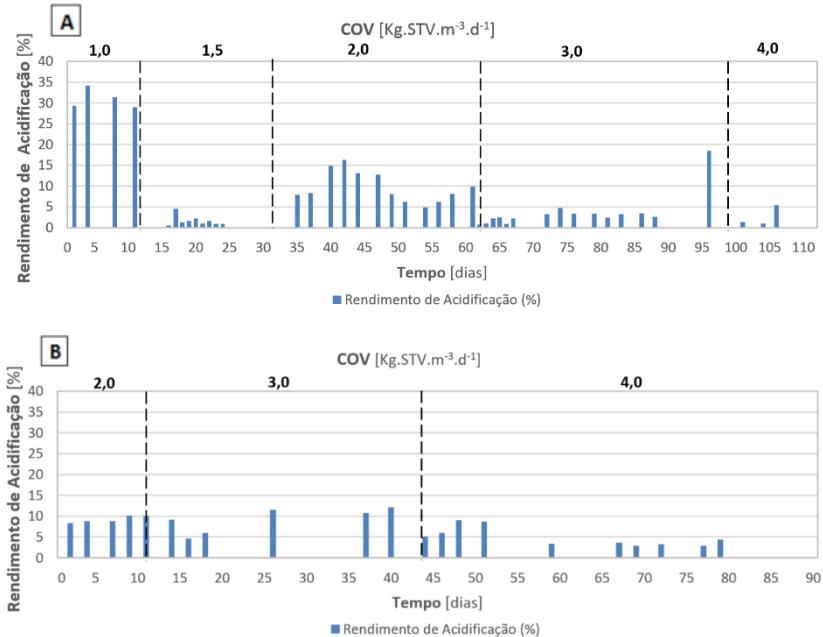
Semelhante aos percentuais obtidos no presente trabalho, Bouallagui et al. (2004) obtiveram rendimentos entre 46% e 53% para a hidrólise de resíduos de frutas e vegetais operando em TDH de 3 dias e COV entre 3,7 e 10,1 g.DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Menores percentuais foram obtidos por D'Addario et al. (1993), que alcançaram 11% de rendimento de solubilização durante a fermentação acidogênica da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos.

De La Rubia et al. (2009) obtiveram o maior rendimento de hidrólise (30%) durante a avaliação do estágio hidrolítico-acidogênico de bolo de óleo de girassol em sistema operando em dois estágios com COV de 8 Kg.SV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e TDH de 10 dias.

### 5.3.3.2 Rendimento de acidificação

O rendimento de acidificação representa a extensão da formação de ácido devido à produção de ácidos carboxílicos em relação à degradação do substrato (representado pela DQO) (ALKAYA; DEMIRER, 2011), como foi previamente definido na Eq. (7). Os resultados dos rendimentos de acidificação para os TDH e COV avaliados são apresentados na Figura 37.

Figura 37: Rendimento de acidificação em função da COV e TDH avaliados em TDH 2 dias (A) e TDH 3 dias (B).



superior a 1 dia não houve produção líquida de AGV, sendo o grau de acidificação zero. Em carga de  $9 \text{ Kg.SV.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  e TDH inferior a 1 dia, 56% de acidificação foi alcançada.

Segundo os mesmos autores, alguns pesquisadores relataram que o grau de acidificação aumentou com o aumento de TDH, no entanto, foram usados substratos simples sintéticos nesses estudos. Demirel e Yenigun (2004), utilizaram um substrato complexo em seu experimento (águas residuárias de laticínios) e concluíram que as características particulares do substrato também afetam os produtos da digestão da fase ácida.

A acidificação parcial (cerca de 20 a 40%) estimula significativamente a atividade de um reator metanogênico colocado em série com o reator hidrolítico-acidogênico (COHEN et al., 1985; ALEXIOU et al., 1994). Isto sugere que as condições ótimas no primeiro reator devem ter como objetivo a taxa máxima de produção de ácido em condições que assegurem uma eficiência de acidificação maior que a mínima requerida.

Os TDH avaliados durante a operação do reator acidogênico não foram suficientes para atingir os níveis requeridos de acidificação conforme relatado na literatura. Os resultados obtidos sugerem, além de COV maiores, TDH menores que 2 dias devem ser avaliados. No entanto, ressalta-se que diversas metodologias foram encontradas para realizar o cálculo do rendimento de acidificação, sendo que a metodologia escolhida para o presente trabalho foi aquela que apresentou resultados passíveis de interpretação.

### **5.3.4 Avaliação do biogás**

Durante o monitoramento do reator acidogênico, o medidor não registrou quantitativo volumétrico para o biogás. A pequena quantidade de biogás produzida, aliado ao escape ocorrido no momento de alimentação do reator e coleta de amostras, podem ter ocasionado esse resultado.

Nos reatores acidogênicos, o biogás é composto principalmente de subprodutos acidogênicos, dióxido de carbono e hidrogênio (YU et al, 2002). Nas Tabela 29 e Tabela 30 são apresentadas as concentrações médias dos gases que compõem o biogás produzido durante a operação do reator piloto.

No TDH 2 dias, a concentração de  $\text{CH}_4$  apresentou-se variável, mantendo valores inferiores a 2%. O  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  apresentaram diminuição da concentração com o incremento da COV.

No TDH 3 dias, o incremento da COV causou diminuição na concentração de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CO. O CH<sub>4</sub> apresentou pequeno aumento, mas manteve-se em concentrações menores que 3% em todas as COV avaliadas, representando baixa atividade de microrganismos metanogênicos no reator. A concentração de CO<sub>2</sub> apresentou-se variável e máximo percentual (31%) na maior COV.

Nos dois TDH avaliados, dentre os gases identificados, o CO<sub>2</sub> apresentou-se como gás predominante.

Tabela 29: Concentrações médias dos gases que compõem o biogás produzido no TDH 2 dias.

<b>COV</b> [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	<b>CH<sub>4</sub></b> (%)	<b>CO<sub>2</sub></b> (%)	<b>O<sub>2</sub></b> (%)	<b>H<sub>2</sub>S</b> (ppm)	<b>CO</b> (ppm)	<b>Bal.*</b> (%)
1,0	2,3	30	12	22	222	55
1,5	2,1	27	14	20	351	56
2,0	1,9	25	13	15	275	60
3,0	2,0	23	11	8	358	64
4,0	2,2	21	10	10	214	66

\*Bal.: Balanço de outros gases

Tabela 30: Concentrações médias dos gases que compõem o biogás produzido no TDH 3 dias.

<b>COV</b> [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	<b>CH<sub>4</sub></b> (%)	<b>CO<sub>2</sub></b> (%)	<b>O<sub>2</sub></b> (%)	<b>H<sub>2</sub>S</b> (ppm)	<b>CO</b> (ppm)	<b>Bal.*</b> (%)
2,0	2,4	29	12	31	1652	56
3,0	2,8	16	16	8	1537	65
4,0	2,7	31	9	1	142	57

\*Bal.: Balanço de outros gases

## 6 CONCLUSÕES

De maneira geral, o reator acidogênico apresentou-se como uma boa alternativa para o controle e seleção dos AGV gerados durante a primeira etapa da digestão anaeróbia de resíduos alimentares. A partir das suas condições operacionais, é possível proporcionar um efluente mais estável e com concentrações de subprodutos ideais para o incremento na produção de biogás no segundo estágio do sistema de digestão anaeróbia.

Após o monitoramento do reator acidogênico piloto, para os TDH e COV aplicados, conclui-se que:

- **Condições operacionais iniciais do reator piloto - ensaio de bancada**

Para os dois TDH avaliados, o acréscimo da COV implicou em aumento nas concentrações de DQO, NTK, ácido valérico e diminuição da concentração de ácido acético.

O TDH 2 dias e a COV 1 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> foram as condições operacionais iniciais adotadas para o reator piloto por apresentar menor concentração de ácido valérico e maior concentração de ácido acético (principal precursor do metano), favorecendo a adaptação gradual das bactérias metanogênicas na etapa subsequente.

- **Influência da COV e TDH na produção quantitativa e qualitativa de AGV**

Em relação à produção de AGV<sub>TOTAL</sub>, o menor TDH (2 dias) apresentou as maiores concentrações, sendo o valor máximo (1.2957 mg.L<sup>-1</sup>) obtido na maior COV (4 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>). No TDH 3 dias, a produção de AGV<sub>TOTAL</sub> apresentou-se menor com o aumento de carga, resultando em concentração máxima de 4.975 mg.L<sup>-1</sup> na COV 3 Kg.STV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>.

A concentração de NTK mostrou influência direta na produção de ácido valérico em relação aos demais AGV monitorados. No TDH 2 dias, em que o NTK apresentou concentração máxima (196 mg.L<sup>-1</sup>) inferior à máxima concentração do TDH 3 dias (404 mg.L<sup>-1</sup>), o percentual de ácido valérico diminuiu de 38% para 27% e o percentual do ácido acético aumentou de 2% para 11%, conforme houve aumento da COV. No TDH 3 dias, o percentual de ácido valérico aumentou de 50% para 60% e do ácido acético permaneceu menor que 1%.

De forma que os ácidos orgânicos de cadeia curta são os principais substratos na formação de metano, os reatores acidogênicos devem ser operados para maximizar a produção de ácido acético. Assim, o TDH 2 dias mostrou-se mais adequado para a produção de AGV.

O TDH possui influência direta na produção quantitativa e qualitativa de AGV na fase acidogênica dos resíduos alimentares. No entanto, as características heterogêneas do substrato afluente, as quais variaram a cada coleta, refletiram diferentes concentrações de nutrientes para as mesmas cargas aplicadas nos TDH avaliados.

Nos dois TDH avaliados, o  $\text{CO}_2$  apresentou-se como gás predominante.

- **Eficiência da etapa hidrolítica-acidogênica**

O rendimento de hidrólise apresentou resultado máximo (51%) no menor TDH e maior COV, concordando com a produção de  $\text{AGV}_{\text{TOTAL}}$  obtidos nas análises de cromatografia gasosa.

O grau de acidificação foi influenciado principalmente pelo TDH, sendo o maior valor (31%) obtido para o menor TDH e menor COV.

## **6.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS**

- Realizar análise de caracterização do resíduo alimentar e determinar sua composição em termos de carboidratos, lipídeos, proteínas e fibras, com objetivo de auxiliar no entendimento dos subprodutos gerados na fase hidrolítica-acidogênica;
- Otimizar a rotina de análises de AGV, de forma a acompanhar em tempo real sua produção quantitativa e qualitativa conforme ocorrem alterações nas condições operacionais do reator;
- Operar o reator utilizando outros substratos para a co-digestão com os resíduos alimentares, de forma que o pH da mistura afluente esteja mais próximo ao recomendado pela literatura (entre 5 e 6), sem a necessidade de adição de alcalinidade externa;
- Avaliar a co-digestão do resíduo alimentar com co-substrato que possua menor concentração de nitrogênio, com o objetivo de aumentar a concentração de ácido acético na fase acidogênica;

- Aplicar condições operacionais no reator piloto que incluam COV mais elevadas que 4 Kg.STV.m-3.d-1 e TDH igual e menor que 2 dias;
- Avaliar a operação do reator acidogênico em temperatura termofílica (55°C), analisando o custo-benefício entre o aprimoramento da acidificação e o custo energético introduzido no sistema. Verificar os efeitos da temperatura nas frações de amônia, que pode ser tóxica à fase metanogênica em altas concentrações;
- Utilizar os resultados obtidos no monitoramento do reator piloto e realizar o estudo da cinética da hidrólise do resíduo alimentar – obtendo a constante de hidrólise para o mesmo.



## REFERÊNCIAS

ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. 3 ed. Brasília, 2008.

ALVES, I.R.F.S. Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2008.

ALVES, I.R.F.S. Avaliação da co-digestão na produção de biogás. 118f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2016.

ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. Anaerobic co-digestion of aquatic flora and quinoa with manures from Bolivian Altiplano. Waste management, v. 28, n. 10, p. 1933-1940, 2008.

ALVES, M.; OLIVEIRA, R. A importância da digestão anaeróbia na gestão integrada de resíduos. Valorização de Resíduos. Centro para a Valorização de Resíduos, 7-10. 2003.

ALVES, M.; OLIVEIRA, R. Digestão anaeróbia de gorduras: problemas e soluções. Valorização de Resíduos. Centro para a Valorização de Resíduos, 7, 15-18. 2005.

AMARAL, C. M. C. D.; AMARAL, L. A. D.; LUCAS JÚNIOR, J. D.; NASCIMENTO, A. A. D.; FERREIRA, D. D. S.; MACHADO, M. R. F. Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. Ciência Rural, p. 1897-1902, 2004.

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

APHA; AWWA; WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington-DC, USA.

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in energy and combustion science, v. 34, n. 6, p. 755-781, 2008.

AQUINO, S.F; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 2, p. 152-161. 2005.

ARGELIER, S.; DELGENES, J.-P.; MOLETTA, R. Design of acidogenic reactors for the anaerobic treatment of the organic fraction of solid food waste. *Bioprocess Engineering*, v. 18, n. 4, p. 309-315, 1998.

ASLANZADEH, S.; RAJENDRAN, K.; TAHERZADEH, M.J. A comparative study between single-and two-stage anaerobic digestion processes: Effects of organic loading rate and hydraulic retention time, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 181– 188. [13] R. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ASTALS, S.; ARISO, M.; GALÍ, A., MATA-ALVAREZ, J. Co-digestion of pig manure and glycerine: experimental and modelling study. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 4, p. 1091-1096, 2011.

BALDOCHI, V. M. Z. Resíduos sólidos urbanos: aspectos básicos das transformações de compostos orgânicos em sistemas aneróbios mesofílicos com elevada concentração de sólidos totais. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 1997.

BARANA, A. C. Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Área de Concentração em Energia na Agricultura. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, SP. 2000.

BARCELOS, B. R. Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos. 90 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.

BELLI FILHO, P.; SOARES, H.M.; MATIAS, W.G.; PINTO, R.O; CHAGAS A.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B. Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e lodo de tanque séptico. In: VII Taller Y Simposio Latino-Americano Sobre Digestión Anaerobia, Merida, v. 1, p. 266-269.2002.

BERNARD, F. Double stage dry-wet fermentation of unsorted municipal solid waste. Orientador: Günter Busch. 174 f. Tese (Doutorado em Gestão Ambiental e de Recursos) – Faculty of Environmental Sciences and Process Engineering, Brandenburg University of Technology Cottbus, Cottbus, Alemanha, 2006.

BEUX, S. Avaliação do tratamento de efluente de abatedouro em digestores anaeróbios de duas fases. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2005.

- BITTON, G. Wastewater microbiology. New York: John Wiley & Sons. 1994. 478p
- BOUALLAGUI, H.; CHEIKH, R.B.; MAROUANI, L.; HAMDI, M. 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester. *Bioresour. Technol.* 86, 85–89.
- BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., CHEIKH, R. B.; HAMDI, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.
- BORJA, R.; RINCÓN, B.; RAPOSO, F.; ALBA, J.; MARTIN, A. A study of anaerobic digestibility of two-phases olive mill solid waste (OMSW) at mesophilic temperature. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 5, p. 733-742, 2002.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 27 de 30 de agosto de 2012. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).
- BRASIL. Lei Federal nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos (volume 1). Brasília. 2012. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/estruturas/253/\\_publicacao/253\\_publicacao02022012041757.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf). Acesso em janeiro de 2018.
- BREURE, A.M.; VAN ANDEL, J.G. Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatine, in an anaerobic continuous culture, *Appl. Microbiol. Biot.* 20 (1984) 45–49.
- CAVINATO, C.; DA ROS, C.; PAVAN, P.; BOLZONELLA, D. Influence of temperature and hydraulic retention on the production of volatile fatty acids during anaerobic fermentation of cow manure and maize silage. *Bioresource technology*, v. 223, p. 59-64, 2017.
- CARNEIRO, P.H. Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, 2005.
- CARRILHO, N. F. Q. Valorização de bio-resíduos alimentares por digestão anaeróbia descentralizada—caso de estudo: Campus da FCT/UNL. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências e Tecnologia. 2012

CASTILLO, E. F. et al. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Manage.* 26:546, 2006.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: Castilhos Júnior, A. B. (ed.) *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 294p. 2003.

COHEN, A. et al. Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. *Water Research*, v. 13, p. 571–580, 1979.

CHEN, C.C.; LIN, C.Y.; CHANG, J.S. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate, *Appl. Microbiol. Biot.* 57 (2001) 56–64.

CHEN, Y., JIANG, S., YUAN, H., ZHOU, Q., GU, G., 2007. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Res.* 41, 683–689.

CHENG, Y. C. J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 9:4044, 2008.

CHEN, H.; MENG, H.J.; NIE, Z.C.; ZHANG, M.M. Polyhydroxyalkanoate production from fermented volatile fatty acids: Effect of pH and feeding regimes. *Bioresource Technology* 128, 533–538. 2013.

CHEN, Y.G.; LUO, J.Y.; YAN, Y.-Y.; FENG, L.Y. Enhanced production of short-chain fatty acid by co-fermentation of waste activated sludge and kitchen waste under alkaline conditions and its application to microbial fuel cells. *Applied Energy* 102, 1197–1204. 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; Reatores Anaeróbios*. 2. ed. [s.l.] Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CHYNOWETH, D.P.; TURRCK, C.E.; OWENS, T.J.M.; JERGER, D.E.; PECKY, M.W. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomassa and Bioenergy*. vol. 5, no. 1, pp. 95- 111.1993.

COSTA, E. S. G. M. *Tratamento de resíduos sólidos em reator anaeróbio de duplo estágio visando a obtenção de bioenergia e créditos de carbono: estudo de caso ceasaminas*. 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

COTTER, P. D.; HILL, C. Surviving the acid test: responses of gram-positive bacteria to low pH. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v. 67, n. 3, p. 429-453, 2003.

- CUETOS, M.J.; GOMEZ, X.; OTERO, M.; MORAN, A. 2008. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem. Eng. J.* 40, 99–106.
- D'ADDARIO, E.; PAPPÀ, R.; PIETRANGELI, B.; VALDISERRI, M. The acidogenic digestion of the organic fraction of municipal solid waste for the production of liquid fuels. *Water Sci. Technol.* 27 (2), 183–192. 1993.
- DEBAERE, L. Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future?. *Water Science and Technology*, v. 53, n. 8, p. 187-194, 2006.
- DE LA RUBIA, M. A. et al. Evaluation of the hydrolytic-acidogenic step of a two-stage mesophilic anaerobic digestion process of sunflower oil cake. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 18, p. 4133–4138, 2009.
- DEMIREL, B., YENIGUN, O., 2002. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 77, 743–755.
- DEMIREL B; YENIGUN O. Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: the effects of variations in hydraulic retention time with no pH control. *J Chem Technol Biotechnol*;79:755-60. 2004.
- DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 12, p. 1381-1387, 2004.
- DE VRIEZE, J. et al. *Methanosarcina*: The rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. *Bioresource Technology*, v. 112, p. 1–9, 2012.
- DILLENBURG, M. E. Variação da taxa de recirculação de lixiviado determinada pela concentração de ácidos voláteis no tratamento da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos domésticos. 2006. 135p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- DINSDALE, R. M. et al. Two-stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresource technology*, v. 72, n. 2, p. 159-168, 2000.
- EASTMAN, J. A.; FERGUSON, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *JWPCF*, v.53, p. 352-366, 1981.
- ELBESHISHY, E., NAKHLA, G. Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates. *Bioresource Technology*, 116(4), 170-178. 2012.

ELEFSINIOTIS, P., OLDHAM, W.K., 1994. Influence of pH on the acid-phase anaerobic digestion of primary sludge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 60, 89–96.

FANG, H.H.P., YU, H.Q., 2001. Acidification of lactose in wastewater. *J. Environ. Eng.* 127, 825–831.

FERNANDES JÚNIOR, A. Digestão anaeróbia de maniveira com separação de fases: cinética da fase acidogênica. Botucatu, 1995. 139p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, SP. 1995.

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

FERREIRA, J. S. Codigestão de lodo de esgoto com resíduos urbanos e industriais visando ao aumento da produção de metano. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

FORESTI, E., et al. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. Cap. 2. In: CAMPOS, J.R. (coordenador). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. PROSAB, Rio de Janeiro, 436 p. (1999).

FORSTER-CARNEIRO, T.; FERNANDEZ GUELFO, L. A.; PÉREZ GARCÍA, M.; ROMERO GARCÍA, L. I.; ÁLVAREZ GALLEGU, C. A. Optimization of start up phase from municipal solids waste in SEBAC process. *Chem. Biochem. Eng.*, v. 18, n. 04, p. 429-439, 2004.

FOSS, A.B. Determination of crude protein (kjeldahl nitrogen) in animal feed, forage (plant tissue), grain & oilseed using block digestion with copper catalyst and steam distillation into boric acid. Application note. p. 1-6. 2001.

GAMEIRO, T.; LOPES, M.; MARINHO, R.; VERGINE, P.; NADAIS, H.; CAPELA, I. Hydrolytic-acidogenic fermentation of organic solid waste for volatile fatty acids production at different solids concentrations and alkalinity addition. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 10, p. 391, 2016.

GHOSH, S.; OMBREGT, J. P.; PIPYN, P. Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. *Water research*, v. 19, n. 9, p. 1083-1088, 1985.

GÓMEZ, X. et al. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable of the municipal solid wastes – Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate, *Renewable Energy*, 31:2006.

GRIMBERG, S. J.; HILDERBRANDT, D.; KINNUNEN, M.; ROGERS, S. Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester–assessment of variable loadings on system performance. *Bioresource technology*, v. 178, p. 226-229, 2015.

GUERMOUD, N.; OUAGJNIA, F.; AVDELMALEK, F.; TALEB, F.; ADDOU, A. 2009. Municipal solid waste in Mostagnem city (Western Algeria). *Waste Manage.* 29, 896–902.

GUJER, W.; ZEHNDER, A J. B. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Sci Technol*, v. 15, p. 127–167, 1983.

HABIBA, L.; HASSIB, B.; MOKTAR, H. Improvement of activated sludge stabilisation and filterability during anaerobic digestion by fruit and vegetable waste addition. *Bioresource technology*, v. 100, n. 4, p. 1555-1560, 2009.

HENZE, M.; HARREMOËS, P., Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review. In: *Water Science and Technology*, 1983, Vol. 15, p. 1-101.

HOLM-NIELSEN, J. B.; ANDREE, H.; LINDORFER, H.; ESBENSEN, K. H. Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, n. 2, p. 123-135, 2007.

INCE, O.; ANDERSON, G.K.; KASAPGIL, B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. *Water Res.*, 1995, Vol. 29 (1), p. 349-355.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Procedimentos e determinações gerais. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 1. ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. p. 83- 160.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos. Relatório de pesquisa. Brasília, 2012. Disponível em: [http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf) . Acesso em: janeiro de 2018.

JIANG, J.; ZHANG, Y.; LI, K.; WANG, Q.; GONG, C.; LI, M. Volatile fatty acids production from food waste: effects of pH, temperature, and organic loading rate. *Bioresource technology*, v. 143, p. 525-530, 2013.

JINGURA, R. M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 5, p. 1116-1120, 2009.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

KIM, J.; PARK, C.; KIM, T. H.; LEE, M.; KIM, S.; KIM, S. W.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 95, n. 3, p. 271-275, 2003.

KIRAN, E. et al. Bioconversion of food waste to energy: A review. *Fuel*, v. 134, p. 389–399, 2014.

KISAALITA, W.S.; PINDER, KL.; LO, KV. Acidogenic fermentation of lactose. *Biotechnol. Bioeng.* 30 (1987) 88–95.

LAY, J.J.; LEE, Y.J.; NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste, *Water Res.* 33 (1999) 2579–2586.

LEE, W. S.; CHUA, A. S. M.; YEOH, H. K.; NGOH, G. C. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, v. 235, p. 83-99, 2014.

LEITE, W. R. M. Digestão anaeróbia em temperaturas mesofílica e termofílica de lodo de ETE usando reatores de estágio único e dois estágios. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

LETTINGA G.; HULSHOF POL L. W.; ZEEMANG G. Biological wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. *Lecture Notes*. Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *TRENDS in Biotechnology*, v. 19, n. 9, p. 363-370, 2001.

LI, Y.; JIN, Y. Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste. *Renewable Energy*, 77, 550-557. 2015.

LI, L.; WANG, Y.; LI, Y.. Effects of substrate concentration, hydraulic retention time and headspace pressure on acid production of protein by anaerobic fermentation. *Bioresource technology*, 2019.

LIM, S. J.; KIM, B. J.; JEONG, C. M.; AHN, Y. H.; CHANG, H. N. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 16, p. 7866-7874, 2008.

LISSENS, G. et al. Solid waste digestors: Process performance and practice for municipal solid waste digestion (Conference Paper). *Water Science and Technology*, v. 44, n. 8, p. 91–102, 2001.

LIU, T., SUNG, S. Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens. *Water Science and Technology* 45, 113–120. 2002.

MAGALHAES, G. V.V. Avaliação da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos: Ensaio de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) e projeto piloto de um biodigestor em escala real. Tese (doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 2018.

MAHMOUD, N.; ZEEMAN, G.; GIJZEN, H.; LETTINGA, G. Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge—effect of temperature and sludge retention time. *Water Research*, v. 38, n. 4, p. 983-991, 2004.

MAJHI, B. K.; JASH, T. Two-phase anaerobic digestion of vegetable market waste fraction of municipal solid waste and development of improved technology for phase separation in two-phase reactor. *Waste management*, v. 58, p. 152-159, 2016.

MALINA JR., J. POHLAND, F.G. Design of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes. In: MALINA Jr., J. & POHLAND, F.G. (Eds). *Water quality management library* v. 7, 213 p. 1992.

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

MAHARAJ, I., 1999. Acid-phase anaerobic digestion of primary sludge: the role of hydraulic retention time (HRT), temperature and a starch-rich industrial wastewater, M.Sc. thesis. The University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, Canada.

MASSUKADO, L. Desenvolvimento do processo de compostagem em unidade descentralizada e proposta de software livre para o gerenciamento municipal dos resíduos sólidos domiciliares. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008

MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F. A review of kinetic models applied to the anaerobic bio-degradation of complex organic matter. *Kinetics of the*

biomethanization of organic fractions of municipal solid waste. In: Kamely, D., Chackrobordy, A., Ommen., G.S. (Ed.), *Biotechnology and Biodegration*. Portfolio Publ. Comp., pp 27-54.1990.

MATA-ALVAREZ, J. Fundamentals of the anaerobic digestion process. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. IWA Publishing, 1-20. 2002.

MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solidwaste: a prespective. In: *Biomethanization of the organic fraction of municipal solidwastes*. IWA Publishing, p. 91-105. 2003.

MCCARTY, P. L. *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*. Chemistry and microbiology, v. 95, n. 9, p. 107–112, 1964.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 5.ed. New York: McGraw-Hill, 1980 p. 2016.

MISI, S.N.; FORSTER, C.F. Batch co-digestion of multi-componente agro-wastes. *Bioresource Technology*, Oxford, v.80, n.1, p.19-28, 2001.

MORITA, M.; SASAKI, K. Factors influencing the degradation of garbage in methanogenic bioreactors and impacts on biogas formation. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 94, n. 3, p. 575-582, 2012.

MOTTE, J.C.; ESCUDIE, R.; BEAUFILS, N. Morphological structures of wheat straw strongly impacts its anaerobic digestion. *Ind Crops Prod* 52:695–701. 2014.

NEBOT, E. R. L. I.; ROMERO, L. I.; QUIROGA, J. M.; SALES, D. Effect of the feed frequency on the performance of anaerobic filters. *Anaerobe*, v. 1, n. 2, p. 113-120, 1995.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresour Technol*, 2009; 100:1957-62.

NGUYEN, T. Biomethane potencial test for rapid assessment of anaerobic digestion of sewage sludge: Co-digestion with glycerol and trace organic removal. Master of Philosophythesis, School of Civil, Mining and Enviromental Engineering, Faculty of Engineering and Information Sciences, University of Wollongong, 2014. <http://ro.ouw.edu.au/theses/4398>.

NOGUEIRA, L. A. H. *Biodigestão a alternativa energética*. São Paulo: Nobel, 1992. 93p.

OC - Observatório do Clima; SEEG - Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa. *Análise da evolução das emissões de GEE no Brasil (1990-2012)*. Disponível em: <https://s3-sa-east->

1.amazonaws.com/arquivos.gvces.com.br/arquivos\_gvces/arquivos/304/SEEG\_Energia.pdf. . Acesso em: janeiro de 2018.

OROZCO, A. M.; NIZAMI, A. S.; MURPHY, J. D.; GROOM, E. Optimizing the thermophilic hydrolysis of grass silage in a two-phase anaerobic digestion system. *Bioresource technology*, v. 143, p. 117-125, 2013.

OWEN, W.F.; STUCKEY D.C. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. *Water Research*. n. 13, p. 485-492, 1979.

PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B. Anaerobic batchdigestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renew. Energy* 29, 1811–1823. 2004

PARK, Y., HONG, F., CHEON, J., HIDAKA, T.; TSUNO, H. Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between single-phase and two-phase systems for kitchen garbage treatment. *Journal of bioscience and bioengineering*, 2008, 105(1), 48-54.

PAVLOSTATHIS, S.G.; GIRALDO-GOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review, *Crit. Rev. Env. Contr.* 21 (1991) 411–490.

POHLAND, F. G.; GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept. *Environmental Letters*, v. 1, n. 4, p. 255–266, 1971.

PONSÁ, S., FERRER, I., VÁZQUEZ, F.; FONT, X. Optimization of the hydrolytic–acidogenic anaerobic digestion stage (55 C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content. *water research*, v. 42, n. 14, p. 3972-3980, 2008.

QIANG, H.; LANG, D.; LI, Y. High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on iron, cobalt, and nickel requirements. *Bioresource technology*, v. 103, n. 1, p. 21-27, 2012.

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

REICHERT, G. A. Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão. In: *Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental*, 23., 2005, Campo Grande. ABES, 2005. p. 18 - 23.

REIS, A. S. Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio. Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

REN, N., WANG, B., HUANG, J.C., 1997. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high-rate acidogenic reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 54, 495–500.

RISE-AT – Regional Information Service Centre for South East Asia os Appropriate Technology. Review of current status of anaerobic digestion technology for treatment of MSW. 1998.

ROBERTS, R.; LE, SON; FORSTER, C. F. An examination of thermophilic anaerobic digestion as the first stage in dual digestion. Process safety and environmental protection, v. 76, n. 3, p. 245-248, 1998.

SANS, C.; MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F.; PAVAN, P.; BASSETTI, A. Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, v. 54, n. 2, p. 105-110, 1995.

SANTA CATARINA. Elaboração do Plano Estadual de Resíduos Sólidos de Santa Catarina. Panorama dos Resíduos Sólidos no Estado (Volume 1). Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável. 2017.

SANTOS, M. T. L. DOS. Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. Dissertação para obtenção do Grau de Doutorado em Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa, faculdade de Ciências e Tecnologias Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Lisboa, p. 203, 2010.

SANTOS, S. M.; REIS, A. S.; JÚNIOR, W. S. S.; BARROS, K. K.; LUCENA, L. M. Avaliação da tratabilidade de resíduos sólidos orgânicos por meio de digestão anaeróbia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26ª ed., 2011, Porto Alegre. Anais. ABES: Porto Alegre, 2011.

SAKHAROVA, Z. V.; RABOTNOVA, I. L. Physiologo-biochemical properties of a chemostatic culture of *Bacillus megaterium* at different pH values. *Mikrobiologiya*, v. 46, n. 1, p. 15-20, 1977.

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

SILVA, W. R. Estudo Cinético do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Vegetais. 2009. 175f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2009.

SILVEIRA, M. R. R. Potencial de Produção de Biogás da Codigestão Anaeróbia Termofílica de Resíduos de Frutas e Verduras e Lodo de Esgoto Primário. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2017.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). Diagnóstico de Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2017. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2017>. Acesso em: abril de 2019.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.17, p.416A-427A, 1983.

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

UCISIK, A.S.; HENZE, M. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: the effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. *Water Res.* 42, 3729–3738. 2008

VANDEVIVERE, P.; BAERE, L. DE; VERSTRAETE, W. Types of anaerobic digesters for solid wastes. *Biomethanization of OFMSW*, n. January 2002, p. 1–31, 2003.

VAN HAANDEL A. C.; LETINGA G. Tratamento anaeróbico de esgotos: um manual para regiões de clima quente. Campina grande: Egraf, 1994. 208p.

VAZOLLER, R. F. Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo, operando com vinhaça sob condições termofílicas. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. EESC/USP SP. 1995.

VEEKEN, A.; KALYUZHNYI, S.; SCHARFF, H.; HAMELERS, B. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of environmental engineering*, v. 126, n. 12, p. 1076-1081, 2000.

VINAS, M.; MARTINEZ, J.; BASELLI, B. Advantages of an anaerobic reactor for TMP wastewater with separated acidogenic and methanogenic stages. *Environmental technology*, v. 14, n. 10, p. 995-1000, 1993.

WANG, Q., KUNINOBU, M., OGAWA, H. I., KATO, Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, 16(6), 407-416. 1999.

WANG, Z.; BANKS, C. J. Evaluation of a two stage anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 9, p. 1267-1273, 2003.

WANG, G.; MU, Y.; YU, H. Response surface analysis to evaluate the influence of pH, temperature and substrate concentration on the acidogenesis of sucrose-rich wastewater. *Biochemical engineering journal*, v. 23, n. 2, p. 175-184, 2005.

WANG, L. H.; WANG, Q.; CAI, W.; SUN, X. Influence of mixing proportion on the solid-state anaerobic co-digestion of distiller's grains and food waste. *Biosyst Eng* 112:130–137. 2012.

WANG; K., YIN, J.; SHEN, D.; LI, N. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: effect of pH. *Bioresour Technol* 161:395–401. 2014.

WEILAND, P., 1993. One and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues. *Water Science and Technology* 27, 145–151.

WEILAND, P., 2006. State of the art of solid-state digestion—recent developments. In: Rohstoffe, F.N. (Ed.), *Solid-State Digestion—State of the Art and Further R&D Requirements*, vol. 24. Gulzower Fachgespräche, pp. 22–38.

XU, Z., ZHAO, M., MIAO, H., HUANG, Z., GAO, S., RUAN, W. In situ volatile fatty acids influence biogas generation from kitchen wastes by anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 163, 186–192. 2014.

YANG, S.T.; ZHU, H.; LI, Y.; HONG, G. Continuous propionate production from whey permeate using a novel fibrous bed bioreactor, *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994) 1124–1130.

YENIGÜN, O.; YILMAZER, G. Two phase anaerobic treatment of cheese whey. *Water Science and Technology*. v.40, p. 289-295, 1999.

YU, H. Q.; FANG, H. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water research*, v. 37, n. 1, p. 55-66, 2003.

ZANETTE, A. L. Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

ZHANG, B.; ZHANG, L. L.; ZHANG, S. C.; SHI, H. Z.; CAI, W. M. The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental technology*, v. 26, n. 3, p. 329-340, 2005.

ZHANG, C. et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 383–392, 2014.

ZHANG, Y., ZAMUDIO CAÑAS, E.M., ZHU, Z., LINVILLE, J.L., CHEN, S., HE, Q. Robustness of archaeal populations in anaerobic co-digestion of dairy and poultry wastes. *Bioresource Technology* 102, 779–785. 2011.

ZHOU, M. et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresource Technology*, 2017.

ZOETEMEYER, R. J.; ARNOLDY, P.; COHEN, A.; BOELHOUWER, C. Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process. *Water research*, v. 16, n. 3, p. 313-321, 1982.

ZOETEMEYER, R. J.; VAN DEN HEUVEL, J. C., COHEN, A. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. *Wat. Res.*, v.16, p.303-11, 1982.

ZUO, Z.; WU, S.; ZHANG, W; DONG, R. Performance of two-stage vegetable waste anaerobic digestion depending on varying recirculation rates. *Bioresource technology*, v. 162, p. 266-272, 2014.



## APÊNDICES



**APÊNDICE A**  
**ENSAIO DE BANCADA**

Tabela de acompanhamento do ensaio ‘simulação do reator em bancada’ quanto à produção de ácidos graxos voláteis.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Dia acumulado	AGV [mg.L <sup>-1</sup> ] TDH 2 dias						
		C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	Total
1,0	1	37,70	316,49	77,56	834,58	200,16	2385,92	3852,41
1,0	6	-	-	-	-	-	-	-
1,0	13	342,43	902,65	143,37	1402,77	125,60	2475,00	5391,82
1,0	15	142,00	76,88	16,96	167,59	26,62	257,68	687,73
2,0	1	49,66	248,30	106,94	837,67	103,76	1969,70	3316,02
2,0	6	69,64	1176,60	0,00	1495,70	0,00	5780,87	8522,80
2,0	13	182,32	651,55	132,10	1276,41	121,70	1905,38	4269,46
2,0	15	96,70	404,73	92,45	1420,21	91,80	2203,35	4309,24
3,0	1	77,07	483,80	79,29	1540,33	120,45	3131,91	5432,84
3,0	6	796,90	484,03	0,00	1798,74	114,84	3106,12	6300,64
3,0	13	179,03	1046,87	147,08	2168,53	139,08	3578,69	7259,27
3,0	15	77,57	258,91	44,49	1179,42	78,64	2142,43	3781,45
4,0	1	53,56	271,91	67,65	1200,58	101,43	2598,69	4293,81
4,0	6	49,37	261,56	21,52	1067,63	42,46	2354,24	3796,77
4,0	13	106,82	832,87	50,47	1715,84	121,21	3934,36	6761,57
4,0	15	46,48	170,32	782,64	45,38	0,00	2431,86	3476,68

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Dia acumulado	AGV [mg.L <sup>-1</sup> ] TDH 3 dias						
		C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	Total
2,0	1	121,23	559,49	161,52	979,00	258,88	1706,32	3786,44
2,0	6	307,35	1056,96	186,14	1332,87	245,06	686,40	3814,77
2,0	13	877,46	318,07	878,09	1799,09	227,82	2961,40	7061,92
2,0	15	161,00	354,35	117,42	1197,03	112,06	1859,88	3801,74
3,0	1	116,10	510,74	141,21	1807,75	136,06	3134,12	5845,97
3,0	6	66,63	530,97	34,65	1571,60	86,14	3165,67	5455,66
3,0	13	154,49	879,65	235,90	2559,21	327,48	4003,44	8160,18
3,0	15	86,41	443,31	82,73	1751,54	107,06	2204,57	4675,62
4,0	1	90,56	464,41	116,42	1553,90	148,15	3026,42	5399,86
4,0	6	84,88	495,40	69,22	1460,92	129,01	3068,95	5308,38
4,0	13	74,00	131,35	20,53	393,98	40,50	831,91	1492,26
4,0	15	35,11	362,58	16,46	1524,68	69,32	2991,79	4999,94

Tabela de acompanhamento do ensaio ‘simulação do reator em bancada’ quanto à Demanda Química de Oxigênio e Nitrogênio Total Kjeldahl.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Dia acumulado	TDH 2 dias		TDH 3 dias	
		DQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	NTK [mg.L <sup>-1</sup> ]	DQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	NTK [mg.L <sup>-1</sup> ]
1,0	1	17892,80	254,01	-	-
1,0	6	10855,40	151,19	-	-
1,0	13	7196,70	100,51	-	-
1,0	15	8576,30	925,57	-	-
2,0	1	18793,70	259,01	18382,70	266,39
2,0	6	17476,60	134,13	11672,60	469,45
2,0	13	14178,20	246,27	8479,50	228,81
2,0	15	18985,00	599,75	10500,00	137,90
3,0	1	18856,10	413,55	19749,40	332,01
3,0	6	0,00	973,98	17804,50	365,84
3,0	13	17105,60	150,48	13761,70	363,20
3,0	15	29713,20	447,57	15479,70	263,36
4,0	1	34697,73	743,01	25886,20	285,00
4,0	6	24700,67	727,75	20487,30	405,42
4,0	13	33952,93	381,64	25392,20	508,36
4,0	15	33906,00	519,86	23044,40	422,27

**APÊNDICE B**  
**REATOR ACIDOGÊNICO PILOTO**

Tabela de caracterização da mistura: resíduo alimentar e resíduo de jardinagem utilizada como substrato afluente do reator acidogênico.

Coleta	pH	ST [g.Kg <sup>-1</sup> ]	STV [g.Kg <sup>-1</sup> ]	COT [%]	NTK [%]	P [%]	DQO [g.Kg <sup>-1</sup> ]
1	4,94	223,80	208,94	44,14	13,34	0,46	1630,64
2	4,23	213,11	201,14	44,33	3,93	0,25	692,21
3	3,02	183,90	171,91	44,66	4,58	0,11	168,04
4	3,77	242,21	232,54	-	5,12	0,08	182,03
5	3,72	386,09	354,52	-	15,97	0,06	201,75
6	2,87	214,01	201,49	-	11,17	0,04	167,62
7	3,23	289,88	272,97	45,09	-	0,05	184,70
8	5,02	221,23	208,66	44,60	-	0,02	237,40
9	4,45	244,12	226,78	47,60	-	0,01	119,24

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto à produção de ácidos graxos voláteis.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	AGV [mg.L <sup>-1</sup> ] TDH 2 dias						Total
	C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	
1,0	77,83	599,12	76,97	1620,73	228,17	4255,13	6857,95
1,0	301,42	1182,16	145,72	2321,11	149,35	4076,82	8176,57
1,0	122,41	745,17	85,14	1839,90	146,17	4370,23	7309,02
1,0	110,69	725,33	151,70	1449,58	137,72	4207,02	6782,03
1,5	167,67	330,43	269,12	872,93	288,43	390,96	2319,54
1,5	320,44	3465,25	1011,39	6089,52	1150,75	5915,34	17952,69
1,5	89,27	1024,41	179,54	1294,03	228,18	1749,11	4564,53
1,5	90,06	1390,67	166,87	1701,66	191,19	2275,34	5815,80
1,5	0,00	1835,81	0,00	2423,34	281,67	3309,74	7850,55
1,5	0,00	604,42	80,32	1325,36	77,26	1562,06	3649,41
1,5	60,21	712,72	278,93	2072,28	93,00	2464,40	5681,54
1,5	153,66	496,11	72,98	1138,04	45,86	1146,74	3053,38
1,5	38,10	273,71	151,21	1271,53	58,22	1330,64	3123,40
1,5	400,60	814,09	400,59	2276,95	260,57	3877,20	8030,00
2,0	113,20	455,54	140,87	2092,48	134,74	1545,57	4482,41
2,0	201,01	487,67	161,73	2194,03	163,07	1561,85	4769,36
2,0	108,59	1119,85	54,98	3168,30	144,85	3524,86	8121,43
2,0	195,06	1479,65	98,78	2528,85	120,24	4399,64	8822,23
2,0	175,08	828,39	95,91	1922,74	116,70	3868,98	7007,80
2,0	136,13	971,05	104,28	2234,07	164,44	3382,27	6992,26
2,0	96,89	714,53	114,99	1431,59	153,64	1992,75	4504,39
2,0	515,96	740,24	45,74	1047,96	58,91	1223,79	3632,59
2,0	713,99	482,50	69,85	686,30	82,08	569,86	2604,57
2,0	115,05	260,22	122,04	1308,22	28,87	1052,75	2887,15
2,0	103,77	362,05	156,68	1720,60	55,08	1378,88	3777,05

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto à produção de ácidos graxos voláteis (continuação).

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	AGV [mg.L <sup>-1</sup> ] TDH 2 dias						Total
	C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	
2,0	57,55	248,88	173,31	1995,69	39,66	1940,81	4455,90
3,0	30,81	191,18	86,85	893,36	47,23	1028,02	2277,45
3,0	69,18	317,74	79,43	1154,38	45,93	1164,29	2830,95
3,0	172,87	1681,92	93,41	3194,62	254,60	1823,27	7220,68
3,0	86,45	1765,40	99,89	3058,67	247,11	2391,04	7648,55
3,0	619,83	954,57	21,24	651,29	22,72	782,98	3052,63
3,0	1567,98	2182,22	292,31	1960,10	498,67	1655,90	8157,18
3,0	315,15	1270,83	191,61	5002,01	189,48	2778,23	9747,31
3,0	782,85	2139,08	222,28	9531,37	266,99	1960,39	14902,96
3,0	437,44	1250,23	103,53	6204,53	173,75	2012,37	10181,86
3,0	260,56	1224,55	261,34	5481,17	181,94	2850,54	10260,10
3,0	330,56	796,197	144,564	4023,729	144,416	1953,196	7392,66
3,0	373,77	1332,16	139,51	5657,59	137,57	2286,79	9927,39
3,0	274,90	1557,12	265,64	4819,19	293,43	3494,47	10704,74
3,0	213,13	941,66	171,02	3413,44	221,31	2888,21	7848,77
3,0	238,58	1759,34	195,59	4627,23	111,43	6098,90	13031,06
4,0	164,44	623,91	122,32	2372,53	153,88	2096,54	5533,62
4,0	1491,78	700,93	62,23	1447,75	100,26	1099,15	4902,10
4,0	14047,96	3991,90	436,74	5740,72	459,85	3758,81	28435,99

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto à produção de ácidos graxos voláteis.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	AGV [mg.L <sup>-1</sup> ] TDH 3 dias						Total
	C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	
2,0	52,52	238,74	238,17	1608,93	49,48	1692,49	3880,32
2,0	54,09	241,77	159,66	1471,60	40,52	2003,06	3970,69
2,0	52,83	268,93	146,54	1374,88	55,56	2056,24	3954,98
2,0	65,93	290,96	200,31	1586,02	48,75	2408,63	4600,60
3,0	73,98	233,60	191,57	2233,44	81,76	2484,56	5298,90
3,0	33,59	148,14	118,15	1950,76	79,21	2418,50	4748,34
3,0	16,93	60,35	49,92	1023,91	26,57	1214,81	2392,50
3,0	31,93	184,03	115,82	1295,19	45,00	1512,57	3184,55
3,0	56,40	378,00	49,45	1714,28	76,99	3943,40	6218,51
3,0	163,41	744,36	71,10	2194,52	78,10	2790,64	6042,13
3,0	181,25	1076,34	120,23	2340,69	115,69	3105,92	6940,11
4,0	28,14	234,62	57,58	957,29	75,58	2133,61	3486,82
4,0	22,99	211,83	46,09	925,37	59,40	2711,88	3977,55
4,0	34,74	509,75	70,59	1559,30	105,42	3908,28	6188,08
4,0	46,67	491,09	62,94	1344,94	112,96	3855,29	5913,89
4,0	142,34	614,68	59,94	1288,80	103,12	2200,48	4409,35
4,0	31,95	473,17	46,61	1398,28	71,58	2474,25	4495,84
4,0	35,56	424,77	58,57	986,25	79,56	2120,68	3705,40
4,0	47,061	497,167	41,735	995,225	53,819	2431,224	4066,23
4,0	137,78	527,05	14,75	806,61	30,14	2159,62	3675,95
4,0	45,307	521,15	44,47	1401,264	61,824	3315,386	5389,40

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto à demanda química de oxigênio.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	DQO [g.L <sup>-1</sup> ]			
	TDH 2 DIAS		TDH 3 DIAS	
	DQO <sub>EFLUENTE</sub>	DQO <sub>SOLÚVEL</sub>	DQO <sub>EFLUENTE</sub>	DQO <sub>SOLÚVEL</sub>
1,0	25,17	11,52	-	-
1,0	10,21	4,13	-	-
1,0	11,19	3,69	-	-
1,0	10,69	0,53	-	-
1,5	23,42	10,37	-	-
1,5	9,98	4,36	-	-
1,5	8,39	3,98	-	-
1,5	13,26	3,96	-	-
1,5	9,48	1,35	-	-
1,5	5,67	4,45	-	-
1,5	7,93	3,57	-	-
1,5	7,49	3,99	-	-
1,5	25,76	4,29	-	-
1,5	26,49	3,72	-	-
1,5	10,84	3,45	-	-
1,5	4,69	0,42	-	-
2,0	12,21	7,93	12,91	6,20
2,0	6,14	4,09	10,83	5,51
2,0	9,33	5,41	15,85	9,79
2,0	12,87	4,91	17,06	6,98
2,0	13,57	4,58	17,21	9,99
2,0	11,70	5,58	20,72	9,69
2,0	12,76	4,18	28,34	7,66
2,0	11,34	3,09	23,11	8,56
2,0	9,74	4,05	23,80	12,44
2,0	8,29	5,07	37,64	12,13
2,0	7,59	7,33	31,00	13,25
2,0	6,86	6,46	22,58	7,89
2,0	-	-	22,04	8,25
3,0	23,87	3,78	21,38	8,38
3,0	8,39	3,35	15,50	5,59
3,0	10,74	5,06	25,15	8,84
3,0	10,19	4,94	25,26	8,14
3,0	8,56	5,34	18,56	6,64
3,0	7,95	8,53	20,81	-
3,0	11,45	6,26	29,36	2,79
3,0	9,48	5,98	31,96	-
3,0	9,82	3,75	35,13	6,62
3,0	19,07	5,28	31,41	5,51
3,0	9,18	5,16	30,43	7,77
3,0	14,46	7,90	-	-
3,0	13,12	6,65	-	-
3,0	16,19	5,89	-	-
3,0	12,02	5,60	-	-
3,0	20,62	11,14	-	-
4,0	9,88	5,95	28,51	11,73
4,0	2,09	11,80	30,32	7,95
4,0	17,22	6,11	-	-

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto ao pH, acidez e alcalinidade total.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	TDH 2 DIAS			TDH 3 DIAS		
	pH	Alcalinidade Total	Acidez	pH	Alcalinidade Total	Acidez
		[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]	[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]		[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]	[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]
1,0	4,45	150	2520	-	-	-
1,0	4,4	40	846	-	-	-
1,0	4,07	0	900	-	-	-
1,0	3,71	0	666	-	-	-
1,5	5,88	1350	2016	-	-	-
1,5	5,62	680	1170	-	-	-
1,5	4,8	230	612	-	-	-
1,5	4,48	70	1080	-	-	-
1,5	4,29	0	792	-	-	-
1,5	4,16	0	432	-	-	-
1,5	4,03	0	594	-	-	-
1,5	4,01	0	540	-	-	-
1,5	3,98	0	522	-	-	-
1,5	4,01	0	882	-	-	-
1,5	4,02	0	954	-	-	-
1,5	3,93	0	180	-	-	-
2,0	4,83	350	1224	-	-	-
2,0	4,93	380	1476	-	-	-
2,0	4,43	50	1224	-	-	-
2,0	4,27	0	1278	-	-	-
2,0	4,5	30	2160	-	-	-
2,0	4,4	40	918	-	-	-
2,0	4,04	0	882	4,15	0	1494
2,0	4	0	756	4,01	0	468
2,0	4,04	0	1531,8	4,21	0	2250
2,0	4,09	0	1494	4,27	0	2250
3,0	4,08	0	792	-	-	-
3,0	4,88	320	864	-	-	-
3,0	4,43	50	144	-	-	-
3,0	4,2	0	1080	-	-	-
3,0	4,76	240	1080	-	-	-
3,0	3,73	0	1548	-	-	-
3,0	3,89	50	1206	4,19	0	2124
3,0	4,43	50	1296	4,25	0	1674
3,0	4,94	590	1602	4,37	40	1440
3,0	4,6	170	972	4,46	130	1656
3,0	4,8	390	1620	3,84	0	2016
3,0	4,5	210	1116	3,83	0	2196
3,0	4,9	500	1314	3,73	0	2376
3,0	4,75	380	1512	3,59	0	2196
3,0	3,92	0	2196	3,92	0	1836
4,0	4,96	520	1458	4,78	420	1854
4,0	4,58	370	2628	4,49	190	792
4,0	4,62	410	2268	4,46	120	2700
4,0	-	-	-	4,21	0	1926
4,0	-	-	-	3,91	0	1296
4,0	-	-	-	3,90	0	2070
4,0	-	-	-	3,92	0	2736

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto ao pH, acidez e alcalinidade total (continuação).

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	TDH 2 DIAS			TDH 3 DIAS		
	pH	Alcalinidade Total	Acidez	pH	Alcalinidade Total	Acidez
		[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]	[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]		[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]	[mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ]
4,0	-	-	-	3,80	0	2700
4,0	-	-	-	3,83	0	3240
4,0	-	-	-	4,08	0	2232
4,0	-	-	-	4,07	0	2664
4,0	-	-	-	4,05	0	2250
4,0	-	-	-	3,98	0	1818

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto ao nitrogênio total Kjeldahl, amônia e fósforo.

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	TDH 2 DIAS			TDH 3 DIAS		
	NTK	Amônia	Fósforo	NTK	Amônia	Fósforo
	[mg.L <sup>-1</sup> ]					
1,0	226,42	4,44	32,96	-	-	-
1,0	145,01	5,37	23,90	-	-	-
1,0	170,46	6,93	30,84	-	-	-
1,5	79,95	5,76	15,16	-	-	-
1,5	445,01	-	73,68	-	-	-
1,5	216,44	-	30,64	-	-	-
1,5	110,18	-	28,91	-	-	-
1,5	317,56	28,25	26,46	-	-	-
1,5	197,60	12,14	16,14	-	-	-
1,5	109,24	5,29	14,18	-	-	-
1,5	12,31	5,45	14,29	-	-	-
1,5	14,61	5,84	14,78	-	-	-
1,5	342,08	29,17	22,71	-	-	-
1,5	340,26	43,19	48,79	-	-	-
1,5	306,45	7,71	40,91	-	-	-
2,0	114,51	19,53	19,13	235,79	5,29	33,94
2,0	126,10	7,08	9,83	114,97	8,79	23,57
2,0	234,66	5,60	22,71	200,37	8,46	34,23
2,0	111,26	3,50	26,68	180,58	17,98	42,02
2,0	63,75	4,32	46,73	-	-	-
2,0	90,81	8,64	28,91	-	-	-
2,0	137,10	15,25	39,94	-	-	-
2,0	118,33	9,11	28,53	-	-	-
2,0	182,29	3,19	23,9	-	-	-
2,0	-	3,66	27,16	-	-	-
2,0	126,60	-	32,14	-	-	-
2,0	135,73	3,27	29,83	-	-	-
3,0	-	29,03	45,42	320,06	-	47,53
3,0	116,34	8,17	53,90	589,32	19,22	60,11
3,0	280,27	5,45	53,74	335,59	20,47	48,35
3,0	174,75	4,20	51,56	173,70	12,37	51,93
3,0	107,82	3,50	47,76	307,40	9,80	40,36
3,0	58,20	3,11	14,29	766,63	37,51	45,25
3,0	70,18	2,59	25,16	337,50	9,80	53,25
3,0	44,27	3,03	15,49	480,97	14,39	47,99

Tabela de acompanhamento do reator acidogênico quanto ao nitrogênio total Kjeldahl, amônia e fósforo (continuação).

COV [Kg.STV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ]	TDH 2 DIAS			TDH 3 DIAS		
	NTK	Amônia	Fósforo	NTK	Amônia	Fósforo
	[mg.L <sup>-1</sup> ]					
3,0	59,01	2,65	21,57	325,73	10,51	53,55
3,0	76,76	8,95	13,31	-	-	-
3,0	162,23	2,18	13,15	-	-	-
3,0	69,98	5,99	14,02	-	-	-
3,0	139,25	7,00	13,75	-	-	-
3,0	364,75	14,68	20,76	-	-	-
3,0	220,02	5,06	15,38	-	-	-
3,0	460,32	9,03	35,08	-	-	-
4,0	178,37	3,35	17,66	183,93	27,47	63,21
4,0	154,40	5,14	27,06	87,97	17,59	53,33
4,0	199,95	22,88	21,08	377,49	20,39	69,83
4,0	-	-	-	513,31	20,07	74,07
4,0	-	-	-	68,44	4,02	38,42
4,0	-	-	-	570,58	29,10	79,64
4,0	-	-	-	284,66	10,42	62,14
4,0	-	-	-	489,77	-	66,21
4,0	-	-	-	390,12	21,17	71,26
4,0	-	-	-	-	18,91	71,98
4,0	-	-	-	-	18,08	64,39
4,0	-	-	-	-	16,57	54,21
4,0	-	-	-	-	31,29	36,38