



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



**GRAZIELLE NÁTHIA NEVES**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO VIA CODIGESTÃO ANAERÓBIA EM  
REATORES DE DOIS ESTÁGIOS A PARTIR DE RESÍDUO ALIMENTAR E LODO DO  
TRATAMENTO DE VINHAÇA**

CAMPINAS – SP

2016

**GRAZIELLE NÁTHIA NEVES**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO VIA CODIGESTÃO ANAERÓBIA EM  
REATORES DE DOIS ESTÁGIOS A PARTIR DE RESÍDUO ALIMENTAR E LODO DO  
TRATAMENTO DE VINHAÇA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestra em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Tânia Forster Carneiro

Coorientador: Mauro Donizeti Berni

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA  
GRAZIELLE NÁTHIA NEVES, E ORIENTADA  
PELA PROF(A). DRA TÂNIA FORSTER  
CARNEIRO

CAMPINAS – SP

2016

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 130741/2014-0

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

N198p Náthia Neves, Grazielle, 1988-  
Produção de hidrogênio e metano via codigestão anaeróbia em reatores de dois estágios a partir de resíduo alimentar e lodo do tratamento de vinhaça / Grazielle Náthia Neves. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Tania Forster-Carneiro.

Coorientador: Mauro Donizeti Berni.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Digestão anaerobia. 2. Energia. 3. Biogas. 4. Vinhaça. 5. Resíduos sólidos. 6. Sustentabilidade. I. Forster-Carneiro, Tania, 1971-. II. Berni, Mauro Donizeti, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Hydrogen and methane production via anaerobic co-digestion in two stages reactors from food waste and sludge treatment of vinasse

**Palavras-chave em inglês:**

Anaerobic digestion

Biogas

Energy

Solid waste

Sustainability

Vinasse

**Área de concentração:** Engenharia de Alimentos

**Titulação:** Mestra em Engenharia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Tânia Forster Carneiro

Rosana Goldbeck

Simone Pereira de Souza

**Data de defesa:** 22-02-2016

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia de Alimentos

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dra. Tânia Forster Carneiro  
FEA / UNICAMP  
Orientadora

Prof. Dra. Rosana Goldbeck  
FEA / UNICAMP  
Membro titular

Dra. Simone Pereira de Souza  
NIPE / UNICAMP  
Membro titular

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti  
FEC / UNICAMP  
Membro suplente

Prof. Dra. Ana Paula Bortoleto  
FEC / UNICAMP  
Membro suplente

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

## DEDICATÓRIA

*A toda minha família, em especial minha Mãe por nunca medir esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos, pelo amor concedido ao longo de toda minha jornada e por apoiar todas as minhas decisões.*

*Dedico este trabalho...*

## AGRADECIMENTOS

*No caminho para o desenvolvimento deste trabalho tive muitas dúvidas e problemas experimentais. Mas também tive sugestões e apoio de diversas pessoas, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização e conclusão desta dissertação de mestrado.*

*Por isso, deixo aqui os meus sinceros agradecimentos:*

A Deus que sempre me deu forças e sabedoria para enfrentar os desafios.

À minha querida Mamãe que com suas palavras de carinho e incentivo sempre me motivou.

À professora Tânia pela orientação, atenção, apoio e confiança nesses dois anos de trabalho.

À minha querida amiga Thaise que sempre me escutou, apoiou e me aconselhou.

A todos os meus amigos, em especial ao Paulo e a Suellen, por estarem sempre presentes nessa jornada.

Aos meus IC's Pedro e Vitória pela ajuda na execução das análises.

À Juliane pelas dicas e ajuda com a montagem do sistema de digestão anaeróbia.

À Claudia que com paciência me ensinou e ajudou no desenvolvimento das determinações analíticas.

Ao Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Unicamp, pela parceria e realização das análises de ácidos graxos voláteis.

Ao Restaurante Universitário da Unicamp pela doação da matéria-prima.

À empresa Ester pela doação do inóculo e da vinhaça.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

De certa forma levarei todos vocês comigo por onde eu for, sempre com carinho e gratidão.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.*

Marthin Luther King

## RESUMO

A tecnologia de digestão anaeróbia com configuração de reatores em dois estágios tem se destacado por permitir a produção de gás hidrogênio num primeiro reator e metano num segundo reator, ambos com elevado poder de combustão. Esta configuração no sistema apresenta muitas vantagens tais como, maior controle dos parâmetros operacionais e otimização da atividade dos microorganismos acidogênicos e metanogênicos em fases distintas garantindo uma maior eficiência do processo. O objetivo deste trabalho foi produzir gás hidrogênio e gás metano a partir da codigestão anaeróbia de dois substratos, resíduo do restaurante universitário (RU) da Unicamp e lodo mesofílico do tratamento de vinhaça, em condições mesofílicas (37°C) de temperatura. Dentre as justificativas para a escolha do tema estão a crescente geração de resíduos sólidos urbanos e o desafio da ciência em desenvolver fontes energéticas limpas e renováveis. Um sistema contendo três reatores, sendo um com volume total de 3,7L utilizado para armazenar o inóculo, outro de 4,3L de volume total operando nas condições acidogênicas (pH:5,0-6,5) e, finalmente, um terceiro reator de 4,3L de volume total operando em condições metanogênicas (pH: 6,5-8,0), operou de forma sequencial e em regime semicontínuo. Os parâmetros de controle foram volume, composição do biogás, pH, sólidos, amônia, alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), ácidos graxos voláteis (AGV) e carbono orgânico total (COT). Ao final da digestão, o biogás resultante do reator acidogênico apresentou 76,54% de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e 23,46% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O biogás produzido no reator metanogênico apresentou concentração de metano (CH<sub>4</sub>) de 72,70% e 28,3% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O volume acumulado de biogás no reator acidogênico (5647mL) foi maior que o produzido no reator metanogênico (2322mL), entretanto o rendimento do biogás produzido no reator metanogênico (311,42 mL/gSVT<sub>add</sub>) foi superior ao produzido no reator acidogênico (300,64mL/gSV<sub>vadd</sub>). A redução de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT) no reator acidogênico foi de 52% e 64%, respectivamente e a redução de ST e SVT no reator metanogênico foi de 39,68% e 51,42%, respectivamente. A remoção de DQO nos reatores acidogênico e metanogênico foi de 38,50% e 48%, respectivamente. E a redução da matéria orgânica em relação ao conteúdo de COT foi de 52,64% no reator acidogênico e 42,50% no reator metanogênico. Ao final conclui-se que a digestão anaeróbia de resíduos alimentares fornece bons resultados tanto para a produção de biogás quanto para a degradação da matéria orgânica.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia; biogás; energia; resíduos sólidos; sustentabilidade; vinhaça.

## ABSTRACT

In the anaerobic digestion technology stand out the two-stage configuration which enable the production of hydrogen gas in a first reactor and the production of methane gas in a second reactor, both with high power combustion. This system configuration has many advantages such as greater control of operational parameters and the ability to optimize the activity of acidogenic and methanogenic microorganisms at different stages ensuring greater process efficiency. The objective of this study is produce hydrogen gas and methane gas from anaerobic co-digestion of two substrates, food waste of the university restaurant at Unicamp and mesophilic sludge treatment of vinasse, in temperature mesophilic conditions (37 °C). Among the reasons for choosing the theme are the growing generation of municipal solid waste and the challenge of science to develop cleaner and renewable energy sources. A system containing three reactors (a reactor with total volume of 3,7L used to store the inoculum, a 4,5L reactor total volume operated in acidogenic conditions (pH: 5,0-6,5) and finally a third 4,5L reactor total volume operating in methanogenic conditions (pH: 6,5-8,0)) operated under sequentially and semi-continuous regime. The control parameters were volume, biogas composition, pH, solids, ammonia, alkalinity, chemical oxygen demand (COD), volatile fatty acids (VFA) and total organic carbon (TOC). At the end of digestion, the resultant biogas acidogenic reactor showed 76.54% hydrogen (H<sub>2</sub>) and 23.46% of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The biogas produced in the methanogenic reactor showed concentration of methane (CH<sub>4</sub>) of 72.70% and 28.3% of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The accumulated volume of biogas in the acidogenic reactor (5647,0mL) was greater than that produced in the methanogenic reactor (2322mL). However, the biogas yield in the methanogenic reactor (311.42 mL / gSVTadd) was higher to that produced in the acidogenic reactor ( 291,93mL / gSVadd). The reduction in total solids (TS) and volatile solid (SVT) acidogenic reactor was 52% and 64% respectively and the reduction ST and SVT methanogenic reactor was 39.68% and 51.42%, respectively. The COD removal in the acidogenic and methanogenic reactors was 38.50% and 48%, respectively. And the reduction of organic matter relative to the TOC content was 52.64% in the acidogenic reactor and 42.50% in the methanogenic reactor. At the end it was concluded that anaerobic digestion of food waste, offers good results for the production of biogas and for the degradation of organic matter.

**Keywords:** Anaerobic digestion; biogas; energy; solid waste; sustainability; vinasse.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação da oferta brasileira de energia com a mundial. ....	20
Figura 2 - Rotas biológicas para produção de hidrogênio. ....	26
Figura 3 - Etapas da fermentação no escuro. ....	28
Figura 4 - Diagrama da digestão anaeróbia. ....	33
Figura 5 - Fluxograma do processo. ....	47
Figura 6 - Ilustração da estrutura para acomodação do sistema de digestão anaeróbia. ....	47
Figura 7 - Evolução do sistema de montagem para a digestão anaeróbia. ....	48
Figura 8 - Reator destinado a fase acidogênica e metanogênica. ....	49
Figura 9 - Reator destinado ao armazenamento do inóculo. ....	49
Figura 10 - Resíduo coletado no Restaurante Universitário. ....	50
Figura 11 - Resíduos utilizados. ....	51
Figura 12 - Balanço de massa do sistema. ....	52
Figura 13 - Fluxograma da unidade de digestão anaeróbia. ....	54
Figura 14 - Fluxograma das análises realizadas. ....	55
Figura 15 - Curva de DQO. ....	60
Figura 16 - Equipamento para determinação do COT. ....	60
Figura 17 - Curva para determinação de COT. ....	61
Figura 18 - Equipamentos utilizados na análise de AGV. ....	62
Figura 19 - Curvas dos padrões cromatográficos. ....	63
Figura 20 - Equipamentos para análise do biogás. ....	64
Figura 21 - Sistema para medição do volume do biogás gerado. ....	65
Figura 22 - Evolução do pH nos reatores acidogênio e metanogênico. ....	71
Figura 23 - Evolução dos ST e SVT no reator acidogênico. ....	72
Figura 24 - Evolução dos ST e SVT no reator metanogênico. ....	73
Figura 25 - Evolução da alcalinidade reator acidogênico. ....	75
Figura 26 - Evolução da alcalinidade reator metanogênico. ....	76
Figura 27 - Evolução da DQO e COT nos reatores acidogênico e metanogênico. ....	81
Figura 28 - Produção de biogás no reator acidogênico. ....	86
Figura 29 - Produção de biogás no reator metanogênico. ....	88
Figura 30 - Características visuais dos reatores antes da digestão. ....	93
Figura 31 - Características visuais dos reatores após a digestão. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia. ....	32
Tabela 2 - Estudos da obtenção de biogás a partir de digestão e codigestão anaeróbia.....	46
Tabela 3- Caracterização das matérias-primas. ....	66
Tabela 4 - Evolução dos parâmetros do reator de inóculo. ....	69
Tabela 5 - Evolução do nitrogênio amoniacal nos reatores acidogênico e metanogênico .....	78
Tabela 6 - Produção de ácidos graxos voláteis no reator acidogênico e metanogênico. ....	83
Tabela 7 - Comparação: Início <i>versus</i> Fim do experimento.....	92

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
CI	Carbono Inorgânico
CT	Carbono Total
COT	Carbono Orgânico Total
DA	Digestão Anaeróbia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FAO	Food and Agriculture Organization
NBR	Norma Brasileira
NKT	Nitrogênio de Kjeldahl Total
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SFT	Sólidos Fixos Totais
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
TR	Tempo de Retenção
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1	Objetivos específicos .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1	Geração de resíduos sólidos.....	18
3.2	Matriz energética .....	19
3.3	Biorefinaria e valorização de resíduos sólidos.....	21
3.4	Aproveitamento energético dos gases hidrogênio e metano.....	22
3.5	Tecnologias para produção de hidrogênio .....	24
3.5.1	Processos termoquímicos.....	25
3.5.2	Processos biológicos .....	26
3.6	Tecnologia de digestão anaeróbia.....	<b>30</b>
3.6.1	Microbiologia e metabolismo da digestão anaeróbia .....	32
3.6.2	Fatores operacionais que interferem no processo de digestão anaeróbia .....	36
3.7	Codigestão anaeróbia.....	41
3.8	Reatores anaeróbios .....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1	Local de realização dos experimentos .....	47
4.2	Montagem do sistema para digestão anaeróbia .....	47
4.3	Aquisição do resíduo alimentar, inóculo e vinhaça .....	50
4.4	Digestão anaeróbia.....	51
4.5	Análises físico-químicas .....	55
4.5.1	Densidade.....	55
4.5.2	pH.....	56
4.5.3	Alcalinidade .....	56
4.5.4	Sólidos Totais .....	56
4.5.5	Sólidos Fixos Totais.....	57
4.5.6	Sólidos Voláteis Totais .....	57
4.5.7	Nitrogênio amoniacal.....	57
4.5.8	Nitrogênio Total de Kjeldahl .....	58
4.5.9	Demanda Química de Oxigênio.....	59

4.5.10	Carbono Orgânico Total .....	60
4.6	Determinação de ácidos graxos voláteis .....	61
4.7	Composição do biogás .....	63
4.8	Volume do biogás .....	64
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
5.1	Caracterização das matérias-primas.....	66
5.2	Resultados da codigestão anaeróbia de duas fases .....	68
5.2.1	Desempenho do reator de alimentação .....	68
5.2.2	Desempenho do reator acidogênico e metanogênico.....	71
5.3	Análise comparativa dos parâmetros de caracterização inicial e final do conteúdo dos reatores do processo de codigestão anaeróbia mesofílica .....	90
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global e o esgotamento de combustíveis fósseis são responsáveis pela urgente necessidade do desenvolvimento de energias limpas e renováveis. Nesse contexto, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>) são fontes limpas de energia que podem ser obtidos a partir de matérias primas renováveis ou potencialmente renováveis, como biomassa, subprodutos agrícolas, resíduos sólidos e efluentes provenientes das atividades agroindustriais, lodo de esgoto, dentre outros (SHOW et al., 2012).

Atualmente, um dos maiores problemas do mundo é a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) que cresce a uma taxa maior que a urbanização, e isso é preocupante tanto do ponto de vista ambiental quanto do social. No Brasil, em 2014, a geração total de RSU foi de 78,6 milhões de toneladas, sendo grande parte constituídos por resíduos alimentícios provenientes de atividades de pós-colheita, produção, manipulação, armazenagem, distribuição e consumo (ABRELPE, 2014; FAO, 2013). Para reduzir o impacto ambiental causado pela geração desses resíduos sólidos existem leis, entre as quais destaca-se a Lei n. 12.305 de 02 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que define a destinação final ambientalmente adequada de resíduos, como sendo aquela que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético.

Além dos resíduos alimentícios, destacam-se os resíduos provenientes das atividades sucroalcooleiras, uma vez que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, açúcar e álcool (RIBAS, 2006). Entre os resíduos gerados pela industrialização da cana tem-se a vinhaça, efluente originado do processo de destilação do álcool (WILKIE et al., 2000). Atualmente, o principal uso da vinhaça no Brasil é na fertirrigação da cana-de-açúcar nas áreas próximas às instalações industriais produtoras de etanol, em virtude dos nutrientes presentes na vinhaça que enriquecem o solo (VIANA, 2006). Porém, a aplicação de vinhaça de forma exaustiva pode provocar uma grave contaminação do lençol freático e dos rios, devido ao excesso de sais e acúmulo de matéria orgânica no solo (SATYAWALY e BALAKRISHNAN, 2007). O Estado de São Paulo, preocupado com a forma de destinação da vinhaça, homologou em 2005 a Norma Técnica da CETESB P4.231 que prevê os critérios e procedimentos para a aplicação de vinhaça de cana-de-açúcar em solos agrícolas.

A vinhaça e os resíduos alimentícios, conforme mencionado acima, são resíduos ricos em matéria orgânica, e portanto, constituem um excelente substrato para a digestão anaeróbia. A tecnologia da digestão anaeróbia permite converter os efluentes e resíduos com alta carga orgânica em produtos de maior valor agregado, através de micro-organismos (acidogênicos e metanogênicos) mantidos em biorreatores sem a presença de oxigênio (anaeróbios) (DINCER, 2012). Nessa tecnologia, a matéria orgânica é transformada pela ação dos micro-organismos em dois produtos finais, sendo um biosólido com significativa redução da carga orgânica e o biogás, que consiste de uma mistura de metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), principalmente (APPELS et al., 2011). Quando a digestão envolve o uso de dois substratos ela recebe o nome de codigestão anaeróbia.

A digestão anaeróbia de duas fases consiste em separar as fases do processo responsáveis pela produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A configuração do sistema ocorre em dois reatores, um primeiro reator opera em condições de baixo pH para favorecer os micro-organismos acidogênicos e, portanto, a degradação de polímeros, hidratos de carbono, proteínas e lipídeos em ácidos graxos voláteis e hidrogênio. Um segundo reator opera em condições de pH básico para favorecer o desenvolvimento das *arqueas metanogênicas*. Assim, os subprodutos formados na primeira fase são metabolizados por estes micro-organismos e convertidos em metano e dióxido de carbono (UENO et al., 2007; WANG; ZHAO, 2009). Os sistemas que operam em duas fases garantem maior estabilidade do processo, pois permitem maior controle das condições ótimas de pH necessárias para desenvolvimento dos micro-organismos envolvidos (ARIUNBAATAR et al., 2014; LIU et al., 2006). Os benefícios da digestão anaeróbia incluem utilização de um reator de menor tamanho, possibilidade de operação com alta carga orgânica e menor quantidade de lodo gerado em comparação aos tratamentos aeróbios, além da geração de um subproduto rico em nutrientes que pode ser utilizado como fertilizante em atividades agropecuárias (FOSTER-CARNEIRO; PEREZ; ROMERO, 2008; TAMBONE et al., 2009).

Este trabalho tem como finalidade explorar o potencial energético dos resíduos sólidos provenientes do restaurante universitário da Unicamp, através da geração dos gases hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) produzidos pelo processo de codigestão anaeróbia.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de gás hidrogênio e gás metano a partir de reatores anaeróbios de fases separadas contendo resíduo alimentar e vinhaça de cana-de-açúcar, utilizando como inóculo lodo mesofílico.

### 2.1 Objetivos específicos

Para tal, propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Desenhar e montar dois reatores de tanque agitado com capacidade de 4,3 litros cada para as fases acidogênica e metanogênica da digestão anaeróbia;
- ✓ Controlar e monitorar a digestão anaeróbia através dos principais parâmetros operacionais, quais sejam: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), nitrogênio amoniacal ( $N-NH_3$ ), demanda química de oxigênio (DQO), ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade;
- ✓ Medir o volume e a composição do biogás gerado, em ambos os reatores acidogênico e metanogênico;
- ✓ Determinar a eficiência do processo através do rendimento de biogás e remoção da carga orgânica através da demanda química de oxigênio e do conteúdo de sólidos voláteis totais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Geração de resíduos sólidos

Um dos maiores problemas do mundo é a geração de resíduos sólidos urbanos, resultante de atividades humanas em seus mais diversos segmentos como comércio, indústria e atividades domésticas. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da NBR 10.004 defini resíduos sólidos como (ABNT, 2004):

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis, em face à melhor tecnologia disponível.

A quantidade de RSU, um dos mais importantes subprodutos do estilo de vida urbano, vem aumentando nos últimos anos. Em 2012, o total de RSU produzido no mundo foi de 1,3 bilhão de toneladas por ano ou 1,2kg por dia para cada habitante das cidades. Os Estados Unidos da América e a Noruega ocupam as primeiras posições entre os países que mais geram RSU, produzindo 2,5 kg de resíduos por cidadão por dia (THE ECONOMIST, 2012). No Brasil, a situação não é diferente e a geração de RSU também é elevada. Em 2014, a geração total de RSU foi de 78,6 milhões de toneladas, representando um aumento de 2,9% em comparação a 2013 (ABRELPE, 2014).

Apesar dos esforços empreendidos pelo governo brasileiro, a destinação inadequada (lixões ou aterros controlados) de RSU se faz presente em todas as regiões e estados brasileiros, sendo que 3.334 municípios, correspondentes a 59,8% do total, ainda fazem uso de locais impróprios para destinação final dos resíduos coletados (ABRELPE, 2014). Um estudo realizado entre 2013 e 2014 mostra que não houve grandes avanços em relação a forma correta de destinação final por parte da sociedade brasileira, pois em 2013 a destinação correta (aterros sanitários) foi de 58,3% enquanto que em 2014 foi de 58,4% (ABRELPE, 2014).

A destinação incorreta dos resíduos sólidos causa impactos ao meio ambiente e à saúde humana. Quando dispostos de forma inadequada, podem contaminar o solo e a água, uma vez que compostos tóxicos podem chegar ao lençol freático por lixiviação. Como consequência, o homem

pode facilmente ser contaminado, seja pela ingestão dessa água contaminada ou por se alimentar de um peixe proveniente de um rio poluído. Além disso, os resíduos podem favorecer a proliferação de vetores responsáveis pela transmissão de doenças. A disposição incorreta também reflete na contaminação do ar através da emissão de gases como metano e o desprendimento de odores fétidos (SIQUEIRA; MORAES, 2009).

Destaca-se também o crescimento da população mundial, pois esse está diretamente relacionado à geração de resíduos. Existem estimativas de que o mundo precisa aumentar em 70% a produção de alimentos para atender a demanda de uma população que pode chegar a 9,6 bilhões de pessoas em 2050 (FAO, 2014). Diante disso, a produção de alimentos é considerada o grande desafio do século, pois precisa garantir alimento suficiente à população e ainda atingir essa meta sem agredir o meio ambiente, ou seja, sem a geração de resíduos com potencial poluidor (FAO, 2014). O desperdício de alimentos no mundo é elevado, cerca de de 1,3bilhão de toneladas por ano. A FAO calcula que esses alimentos seriam suficientes para alimentar dois milhões de pessoas (FAO, 2014). A maior parte do desperdício de alimentos no mundo (54%) ocorre na fase inicial de produção, na manipulação, pós-colheita e armazenagem, sendo as etapas de processamento, distribuição e consumo responsáveis pelos outros 46% do que é desperdiçado (FAO, 2013).

Para a redução dos impactos causados pelos RSU destaca-se o emprego da digestão anaeróbia, que além de permitir o tratamento dos resíduos também possibilita a geração de produtos como fertilizante e biogás (TAMBONE et al., 2009; WARD et al., 2008). A reciclagem ou reutilização é outra excelente opção para o aproveitamento dos resíduos, assim como a tecnologia de incineração que permite a recuperação de energia. Como última opção tem-se o uso de aterros sanitários (SAEED ; .HASSAN; MUJEEBU, 2009).

### **3.2 Matriz energética**

O consumo de energia tem aumentado nos últimos anos devido ao rápido crescimento populacional e econômico (BILGILI et al., 2015). Em virtude disso, a demanda global de energia deverá aumentar a um ritmo mais rápido nos próximos anos (SIGNORINI; VIANNA; SALAMONI, 2015). Os recursos energéticos podem ser classificados como recursos nucleares, combustíveis fósseis e fontes de energias renováveis (BILGILI et al., 2015). A matriz energética mundial é predominantemente de fontes não renováveis, cerca de 85% da energia no mundo não provem de fontes renováveis, conforme evidenciado na Figura 1b (BP, 2014). A situação brasileira

não é diferente e o país também utiliza mais fontes não renováveis para a geração de energia. Segundo dados do balanço energético nacional divulgado em 2015, tendo como base o ano de 2014, 60,5% da energia usada pelo país provem de fontes não renováveis com predominância do petróleo e seus derivados e o gás natural. Enquanto que o uso de energia renovável representou em 2014, 39,4% , número superior a média mundial, com destaque para a hidráulica e os derivados da cana (EPE, 2015). Uma comparação da matriz energética mundial e brasileira é apresentada na Figura 1.

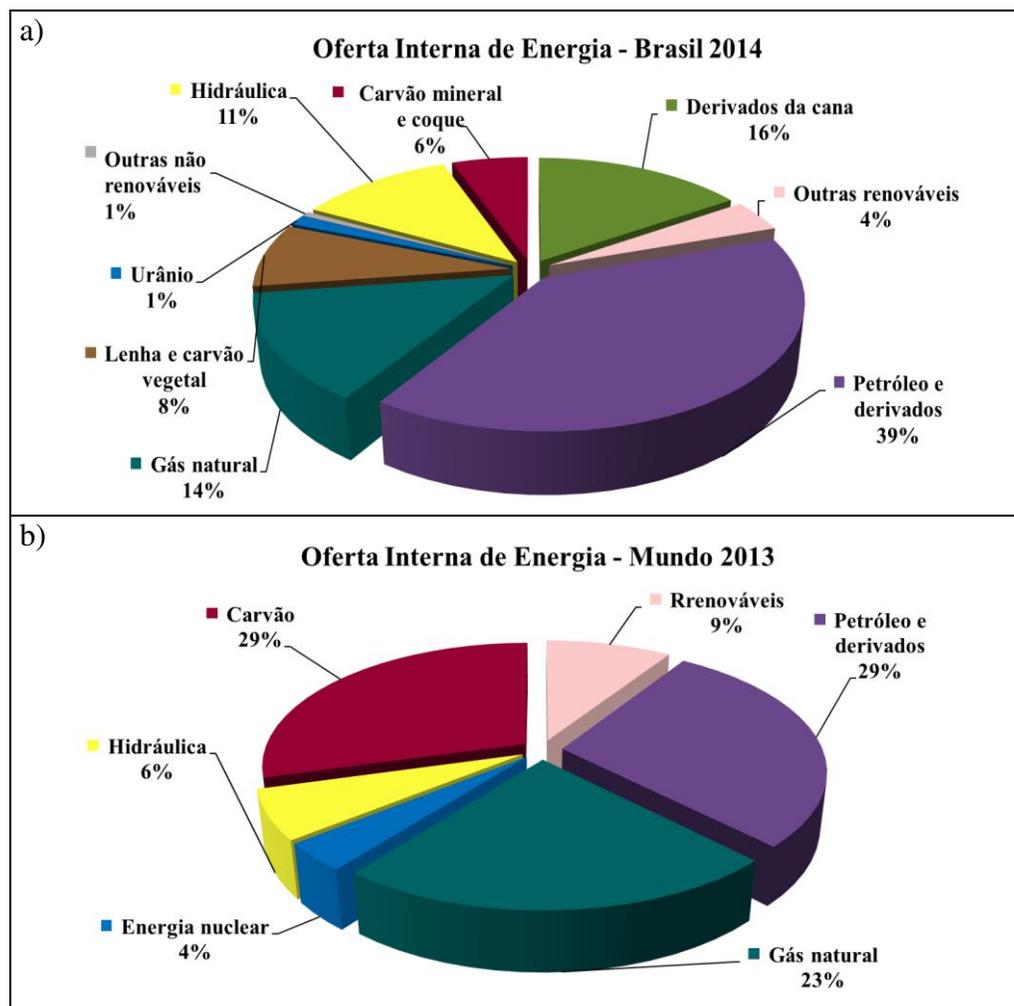


Figura 1 - Comparação da oferta brasileira de energia com a mundial.  
Fonte: EPE, 2015; BP, 2014.

O uso de fontes renováveis para o planeta é muito importante e é um tema que vem sendo muito discutido na atualidade, pois o uso da energia nuclear pode causar problemas para a saúde humana e danos ao meio ambiente, e o consumo em grande escala dos combustíveis fósseis causa impactos ao meio ambiente, como a destruição da camada de ozônio, chuva ácida e alterações

climáticas. Por outro lado, as fontes renováveis de energia geram baixas emissões de gases do efeito estufa, são obtidas a partir de recursos não esgotáveis e a um custo razoável (BILGILI et al., 2015).

### **3.3 Biorefinaria e valorização de resíduos sólidos**

As políticas ambientais existem para reduzir os impactos ambientais provocados pelas atividades industriais. Diante desse cenário, observa-se algumas iniciativas de setores industriais que estão dispostos a adaptar seus processos produtivos visando um reaproveitamento dos mais diversos tipos de resíduos (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). Nesse sentido, os subprodutos e os efluentes das agroindústrias devem ser considerados como recursos potenciais, sendo o objetivo atual a valorização e não a disposição.

O conceito de *Biorrefinaria* consiste em unidades que utilizam biomassa e ou resíduos como fonte de materiais, produtos químicos, e principalmente, energia por meio de diversas tecnologias em uma única planta industrial (PETRUCCIOLI et al., 2011). Atualmente, as usinas sucroenergéticas que utilizam a cana-de-açúcar como matéria-prima são exemplos desse conceito de biorefinaria no Brasil. Adicionalmente, o milho ou outras biomassas como, por exemplo, a beterraba, podem ser utilizadas para a fermentação e processos termoquímicos em biorefinarias (HALL et al., 2009). Outros exemplos reportados na literatura são a produção de etanol a partir da casca de café inteira ou moída e do extrato aquoso da casca de café utilizando como micro-organismo fermentativo a *Saccharomyces cerevisiae* (GOUVEA et al., 2009). Resíduos sólidos também podem ser substratos para produção de biocombustíveis através da conversão de óleos vegetais (principalmente a partir de oleaginosas, como girassol e soja) por meio de transesterificação para obtenção de biodiesel (PETRUCCIOLI et al., 2011). Os resíduos animais possuem grande potencial em processos fermentativos, conseguindo boa produção de biogás com alta porcentagem de metano e, portanto uma excelente eficiência energética (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013). A cultura de arroz gera resíduos orgânicos como palha e casca. A palha apresenta um volume muito representativo que permanece no campo após a colheita, já a casca de arroz tem grande potencial como fonte de energia e vem sendo consumida por caldeiras e fornos industriais (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013). A casca resultante do beneficiamento de arroz quando queimada gera calor de combustão e representa uma excelente fonte de energia, podendo gerar eletricidade para as indústrias, colaborando para a redução da emissão de gases de efeito

estufa no ambiente quando usada em substituição as fontes fósseis (SOOKKUMERD; ITO; KITO, 2005). Finalmente, os resíduos de frutas e vegetais são produzidos em grandes quantidades em todos os mercados do mundo. Por serem resíduos de rápida degradação constituem um substrato ideal para a produção de biogás através da digestão anaeróbia. Scano e colaboradores (2014) utilizaram esses resíduos para produção de metano através do processo de degradação anaeróbia e obtiveram em seu estudo um rendimento de metano de  $0,45\text{Nm}^3/\text{kgSV}$ .

### 3.4 Aproveitamento energético dos gases hidrogênio e metano

O hidrogênio um gás leve, inodoro, insípido, incolor e atóxico é o elemento mais abundante do planeta, cuja concentração está em torno de 100ppm (0,01%) (SUBAN; TUSEK; URAN, 2001). O hidrogênio é considerado um vetor de energia para o futuro, pois gera maior quantidade de energia por unidade de peso (120,7 kJ/g) em comparação com qualquer outro combustível conhecido (MEROUANI et al., 2015). Apesar de ser o elemento mais abundante no universo, ele não existe naturalmente em grandes quantidades na terra, devendo ser produzido a partir de combustíveis fósseis, água ou biomassa (STIEGEL; RAMEZAN, 2006).

As características do hidrogênio são:

- Faixa de inflamabilidade: a faixa de inflamabilidade do gás hidrogênio no ar (4-75%) é maior do que outros combustíveis. A gasolina por exemplo, possui faixa de inflamabilidade variando de 1,4-7,6%. Os motores operados com hidrogênio apresentam maior eficiência em misturas menos concentradas do que os operados a gasolina (BALAT, 2008; SUBAN; TUSEK; URAN, 2001);
- Energia de ignição: o gás hidrogênio possui baixa energia de ignição de 0,02MJ (BALAT, 2008);
- Temperatura de ignição: o hidrogênio possui elevada temperatura de ignição, sendo esta da ordem de  $560^\circ\text{C}$  (BALAT, 2008; SUBAN; TUSEK; URAN, 2001);
- Densidade: o hidrogênio apresenta baixa densidade, por exemplo, a  $15^\circ\text{C}$  e 1,0 bar sua densidade é de  $0,085\text{kg}/\text{m}^3$  (SUBAN; TUSEK; URAN, 2001). Nesse contexto, normalmente é necessário um elevado volume para armazenar o hidrogênio, o que dificulta o seu uso como combustível;
- Elevada difusividade: o hidrogênio tem a difusividade mais elevada do que a gasolina e essa capacidade de se misturar facilmente ao ar facilita a formação de

uma mistura uniforme de ar e combustível e permite uma dispersão mais rápida do hidrogênio, o que diminui os riscos de acidentes (BALAT, 2008).

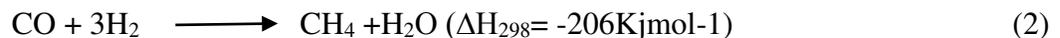
O hidrogênio ( $H_2$ ) é uma fonte limpa de energia e tem sido apontado como um substituto potencial dos combustíveis fósseis, uma vez que pode ser produzido a partir de uma vasta gama de matérias-primas e gera alto teor de energia sem produzir durante sua combustão nenhum outro produto que não seja a água (STIEGEL; RAMEZAN, 2006). Os principais critérios para a escolha da fonte a ser utilizada a produção de hidrogênio são: disponibilidade, custos, teor de carboidratos e biodegradabilidade (WANG et al., 2013).

O metano ( $CH_4$ ) é um dos principais constituintes do gás natural, que contém em sua composição hidrocarbonetos como etano, propano e butano. Assim como o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o  $CH_4$  é um gás de efeito estufa que pode contribuir para o aumento do aquecimento global, representando um potencial poluidor para a atmosfera terrestre (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; KNAPP et al., 2014). O gás metano pode ser obtido a partir de fontes naturais como cupins, pântanos, sedimentos oceânicos e animais silvestres e de fontes sintéticas como produção de gás natural, mineração de carvão, tratamento de águas residuais, aterros e agricultura. Diante disso, muitos estudos têm procurado obter metano a partir de fontes alternativas como biomassa e resíduos industriais com o objetivo de diminuir os danos ao meio ambiente (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012).

A tecnologia da digestão anaeróbia se destaca como uma boa alternativa para a produção de metano devido aos seus benefícios econômicos e ambientais. Uma vez que, através de uma variedade de resíduos renováveis é possível obter um biogás que fica armazenado sem contato com a atmosfera podendo contribuir para a redução do aquecimento global, diminuição de problemas de poluição relacionados ao acúmulo de resíduos orgânicos e conseqüentemente ajuda a retardar os problemas de gestão de resíduos (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012). Além disso, quando se utiliza biogás como combustível tem-se uma redução na emissão de  $CO_2$  pois o mesmo será retido nas reações biológicas de limpeza do biogás.

Na digestão anaeróbia o metano está presente no biogás em altas concentrações (50-70%) tornando-o tão eficiente em termos energéticos quanto o gás natural no caso de combustão interna de automóveis. Desse modo, o biogás é um substituto do gás natural que é derivado do petróleo bruto (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012). No processo de combustão,

devido à alta velocidade de chama do hidrogênio o uso deste gás pode ser bastante atrativo ao setor automobilístico. Os motores de combustão interna com hidrogênio, metano ou uma mistura desses dois gases também proporcionam elevado potencial para reduzir as emissões de gases do efeito estufa devido à relação favorável dos 4 átomos de hidrogênio por átomo de carbono da molécula de metano que contribui para emitir 25% menos CO<sub>2</sub> em comparação com os combustíveis tradicionais quando queimados em motores de combustão interna. Outro ponto positivo da utilização do metano como biogás é a não emissão desse gás na atmosfera, pois quando se utiliza outro combustível, além da produção de CO<sub>2</sub>, há também liberação de enormes quantidades de CH<sub>4</sub> (KLELL; EICHLSEDER SARTORY, 2012). Além disso, o metano é um combustível de fácil armazenamento. A produção de metano pode ser feita facilmente a partir de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e monóxido de carbono (CO). A Equação 1 de Sabatier mostra a produção de metano a partir do CO<sub>2</sub> e hidrogênio e a Equação 2 a produção de metano a partir da metanação que é a reação inversa a reforma a vapor do metano (STEMPIEN et al., 2015):



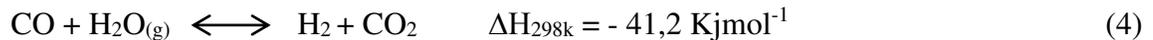
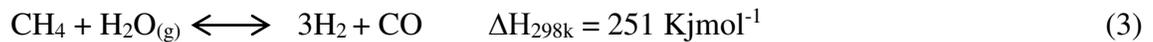
### 3.5 Tecnologias para produção de hidrogênio

A demanda energética mundial tem aumentado a cada ano e isso tem impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia. Atrelado a isso o aquecimento global e o esgotamento dos combustíveis fósseis tem favorecido o aumento de buscas por energias limpas e renováveis. Adicionalmente, diversos países decidiram mudar o conceito de geração distribuída de energia, inclusive o Brasil, através da Resolução Normativa Aneel N° 482/2012 de 17 de abril de 2012 (ANEEL, 2012). Dentre as fontes de energia que podem ser empregadas estão a energia solar, eólica, digestão anaeróbia e outras, ademais regulamenta e estabelece as condições para a troca de energia entre consumidor e concessionária, de modo que os sistemas de micro e minigeração possam ser inseridos na rede de distribuição de energia. Neste contexto, o hidrogênio tem se destacado como um excelente combustível pelas características mencionadas acima e despertado o interesse de diversos estudos, e sua produção ocorre através de processos termoquímicos ou biológicos.

### 3.5.1 Processos termoquímicos

O hidrogênio pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis e através de processos termoquímicos. Os principais processos termoquímicos utilizados são a reforma de hidrocarbonetos, a gaseificação de carvão e a oxidação de hidrocarbonetos pesados. Essas vias para obtenção de hidrogênio acarreta impactos negativos ao meio ambiente (SHOW; LEE; CHANG, 2011).

Atualmente 80% da produção de hidrogênio em todo mundo é derivado do gás natural através da reforma a vapor de metano (WANG et al., 2014). Essa tecnologia é de baixo custo e produz um gás rico em H<sub>2</sub> (70-75% em base seca), CH<sub>4</sub> (2-6%), CO (7-10%) e CO<sub>2</sub> (6-14%) (BALAT, 2008). De acordo com Soltani e colaboradores (2014) as reações que envolvem este processo são simples e as principais reações estão apresentadas abaixo na Equação 3 e Equação 4 da reforma a vapor do metano:



A reação 3 é uma reação endotérmica que ocorre a elevadas temperaturas onde o metano reage com a água produzindo gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono na razão molar de 3:1 sem produzir intermediários. A reação 4 conhecida como reação de deslocamento da água (reação de shift) é exotérmica e favorecida a baixas temperaturas onde o CO produzido na primeira etapa reage com vapor produzindo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (ANDERSON; KOTTIKE FEDOROV, 2014).

O processo de gaseificação é outra tecnologia avançada, de média eficiência e que utiliza como matéria-prima todos os insumos à base de carbono, biomassa e resíduos municipais. Na presença de vapor de água e oxigênio a matéria-prima submetida a elevadas temperaturas e pressões é convertida numa mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (STIEGEL; RAMEZAN, 2006). Esse processo é complexo e envolve uma série de reações químicas.

Finalmente, a obtenção de hidrogênio por meio da tecnologia de oxidação de hidrocarbonetos possui a vantagem de não necessitar de fontes externas de calor e também não necessita de água como a reforma a vapor. Apresenta uma boa resposta dinâmica, design simples e pode ser aplicado a quase todos os hidrocarbonetos (etanol, glicerol, metanol entre outros), porém com baixo rendimento de hidrogênio (ALHAMAMRE; VOS; TRIMIS, 2009).

### 3.5.2 Processos biológicos

Os processos de fermentação podem ser divididos em fermentação no escuro, foto fermentação e uma combinação de fermentação no escuro e foto fermentação. O hidrogênio pode ser obtido biologicamente por meio da fermentação ou da fotossíntese. Enquanto que a obtenção de hidrogênio via fotossíntese, pode ocorrer por fotólise direta ou fotólise indireta, conforme retratado na Figura 2 (ARIMI et al., 2015; LEITE, 2008).

Os processos fermentativos são mais vantajosos que os fotossintéticos, pois permitem gerar taxas mais elevadas de hidrogênio, além disso, o processo pode ser realizado utilizando vários tipos de resíduos orgânicos, como os resíduos sólidos urbanos, efluentes e resíduos agroindustriais ricos em carboidratos, permitindo assim a produção de um combustível sustentável a baixo custo (ALZATE-GAVIRIA et al., 2007; SHOW; LEE; CHANG, 2011).

Os processos biológicos acontecem à pressão e temperatura ambiente e portanto, consomem menos energia quando comparados aos processos químicos e eletroquímicos (SHOW et al., 2012).

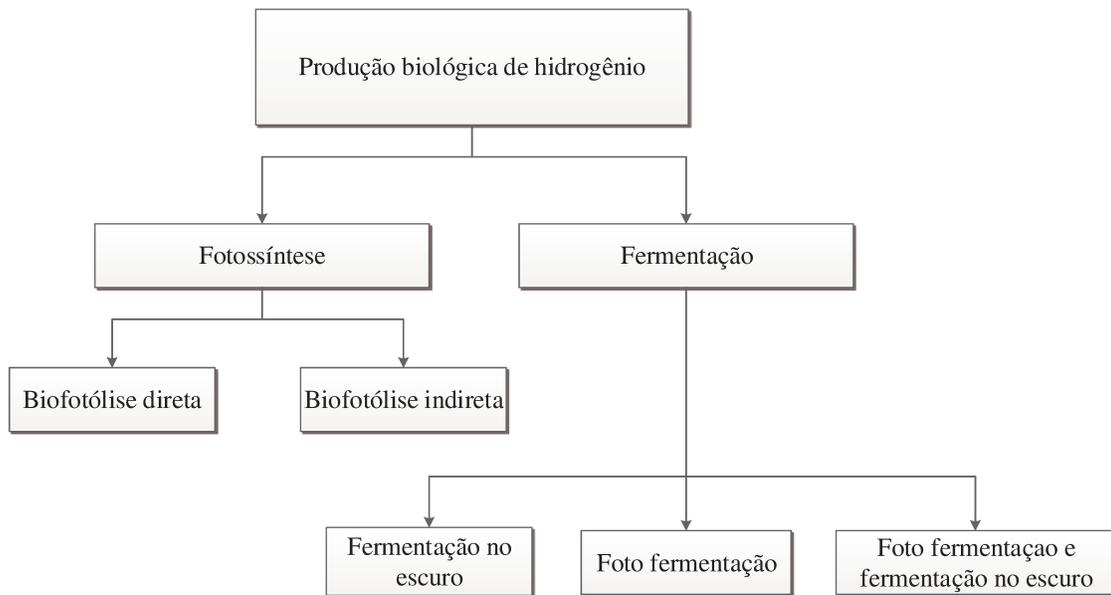
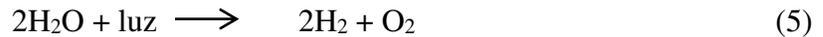


Figura 2 – Rotas biológicas para produção de hidrogênio.  
Fonte (ARIMI et al., 2015).

#### 3.5.2.1 Biofotólise direta

Na presença de luz, através da fotossíntese, as microalgas verdes e *Cyanobactérias* produzem hidrogênio a partir da quebra da molécula de água em condições anaeróbias. Os íons de

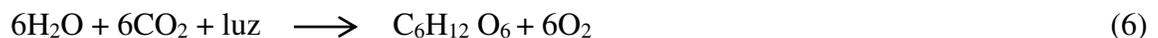
hidrogênio gerados são convertidos em gás hidrogênio pelas enzimas hidrogenases e/ou nitrogenase (DINCER, 2012; KAPDAN; KARGI, 2006). Nesse processo de quebra da molécula de água o oxigênio também é produzido, conforme mostrado na Equação 5. O acúmulo de oxigênio inibe a enzima hidrogenase e diminui a produção de hidrogênio (ARIMI et al., 2015). A grande vantagem desse método é a produção de hidrogênio a partir da água a pressão e temperatura ambiente, conferindo a este processo uma característica sustentável e econômica (DINCER, 2012). Como desvantagem tem-se a inibição da enzima hidrogenase pela presença do oxigênio, a constante necessidade de energia luminosa, necessidade de grande área para a coleta de luz, a baixa taxa de produção de hidrogênio e a não utilização de resíduos (KAPDAN; KARGI, 2006; SHOW; LEE; CHANG, 2011):



### 3.5.2.2 Biofotólise indireta

Os micro-organismos responsáveis pela fotólise indireta são as cianobactérias, também conhecidas como algas verde-azuladas. Esses micro-organismos fotoautotróficos possuem necessidades nutricionais bem simples como  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  que estão presentes no ar, água, sais minerais e luz (KIM; KIM; LEE, 2011).

Neste processo bactérias fotossintéticas utilizam a energia presente nos carboidratos vindos da fotossíntese para gerar hidrogênio. Este processo ocorre em dois estágios para evitar a influência negativa do acúmulo do oxigênio durante a produção de  $\text{H}_2$ . No primeiro estágio, Equação 6 o  $\text{CO}_2$  é fixado em hidratos de carbono que posteriormente são fermentados em fotobiorreatores na presença de luz ou através de fermentação no escuro, nesta etapa ocorre produção de energia e, liberação de moléculas de hidrogênio como sub-produtos, Equação 7 (ARIMI ET AL., 2015; KIM; KIM; LEE, 2011):



Assim como o método anterior a vantagem da biofotólise é a produção de hidrogênio a partir de recursos disponíveis na natureza, maior produção de  $\text{H}_2$  em função da divisão em dois estágios. Como desvantagem destaca-se a constante necessidade de energia solar e o custo dos biorreatores para maximizar a presença de energia solar.

### 3.5.2.3 Fermentação no escuro

Este processo ocorre em condições anaeróbias e é realizado por bactérias anaeróbias facultativas ou obrigatórias que são capazes de converter matéria orgânica a hidrogênio na ausência de luz o que permite a produção de hidrogênio de forma contínua tanto durante o dia quanto a noite (WUKOVITS; SCHNITZHOFER, 2009).

Durante o processo além de hidrogênio se obtém dióxido de carbono e metabólitos tais como ácidos graxos voláteis (WUKOVITS; SCHNITZHOFER, 2009). O processo também envolve a produção de intermediários ou produtos químicos voláteis como etil, etanol, propionato ou butirato. A fermentação no escuro pode ser realizada em conjunto com a digestão anaeróbia (DA) quando se deseja obter metano ( $\text{CH}_4$ ), por outro lado, quando se deseja obter somente hidrogênio é necessário bloquear a fase metanogênica da DA, controlando pH e tempo de retenção para evitar o consumo do hidrogênio pelas *arqueas metanogênicas* (KIM; KIM; LEE, 2011). Assim a fermentação no escuro pode ser descrita como as três primeiras etapas da digestão anaeróbia, como mostra a Figura 3.

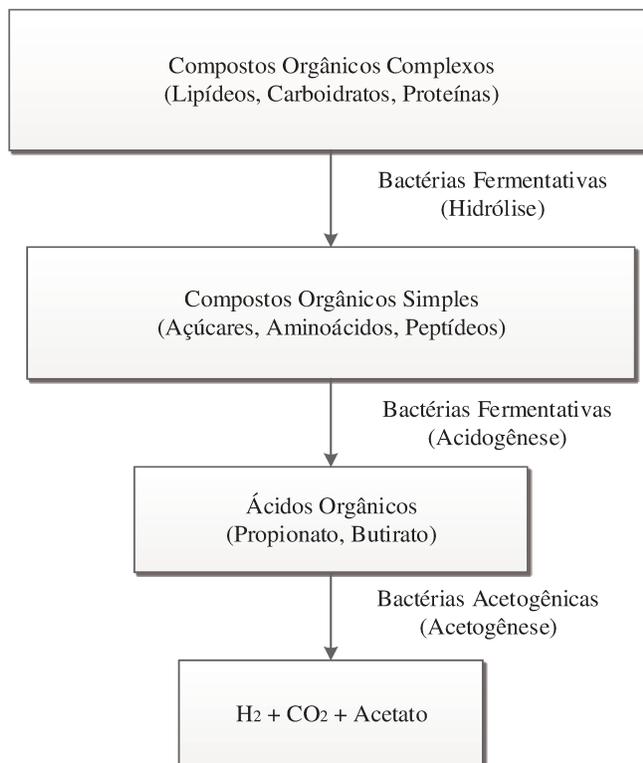


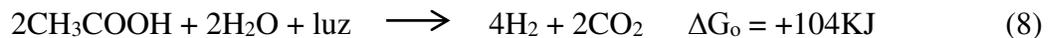
Figura 3 - Etapas da fermentação no escuro.

Esse método é atrativo do ponto de vista ambiental, pois utiliza biomassa ou efluentes agroindustriais para produção de energia. Ao contrário dos métodos biológicos descritos anteriormente, não há necessidade de energia luminosa, o que confere aos biorreatores uma característica mais simples.

Como desvantagem pode se destacar o baixo rendimento de H<sub>2</sub> e a baixa eficiência energética, pois os ácidos orgânicos voláteis e os solventes obtidos como subprodutos permanecem no efluente do reator de forma inutilizada (PERERA et al., 2012; WUKOVITS; SCHNITZHOFER, 2009).

#### 3.5.2.4 Foto fermentação

Algumas bactérias foto-heterotróficas convertem ácidos orgânicos tais como ácido acético, láctico e butírico, em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na ausência de O<sub>2</sub> e na presença de luz, Equação 8 (KAPDAN; KARGI, 2006). A reação de produção de hidrogênio a partir de ácido acético é expressa como:



O sinal positivo da energia livre de Gibbs indica que é necessária uma fonte externa de energia para que o processo continue (ARIMI et al., 2015). Em teoria, com 1 mol de ácido acético é possível obter 4 moles de H<sub>2</sub>, mas na prática isso não é possível, pois parte do ácido acético consumido é utilizado para o crescimento de micro-organismos. O método demanda o uso de grande área superficial para coletar a energia luminosa e a produção de hidrogênio é limitada pois ocorre somente durante o dia (WUKOVITS; SCHNITZHOFER, 2009).

#### 3.5.2.5 Fermentação no escuro e foto fermentação sequencial

Os sistemas híbridos compostos por bactérias fotossintéticas e não-fotossintéticas proporcionam maior rendimento de hidrogênio sem envolvimento de conversões termoquímicas (WUKOVITS; SCHNITZHOFER, 2009). A vantagem da utilização deste método está no maior rendimento de hidrogênio quando comparada aos métodos anteriormente descritos, isso porque o efluente gerado pela fermentação no escuro oferece quantidade suficiente de ácidos orgânicos necessários a fotofermentação, além de proporcionar um melhor efluente em termos de DQO (KAPDAN; KARGI, 2006). A combinação desses métodos diminui a necessidade de energia

luminosa das bactérias fotossintéticas, simplificando a construção dos biorreatores (DAS; VEZIROĞLU, 2001).

Termodinamicamente seria impossível obter 12 moles de H<sub>2</sub> a partir de 1 mol de glicose, devido à instabilidade da reação representada pela Equação 9 (SINHA; PANDEY, 2011):



Mais uma vez o sinal positivo da energia livre de Gibbs indica a necessidade de fornecimento de energia externa, que neste caso é fornecida pela luz. No entanto, essa limitação termodinâmica pode ser superada pela combinação da fermentação no escuro com a fotofermentação, uma vez que seria possível recuperar todos os átomos de H<sub>2</sub> presentes em hexoses através da combinação desses métodos (ARIMI et al., 2015). O processo inclui duas etapas conforme descrito na Equação 10 e Equação 11:



A primeira fase inicia, basicamente, com a ação de bactérias fermentativas que utilizam a digestão anaeróbia pra degradar a matéria orgânica e ao mesmo tempo produzir energia. Nessa etapa os ácidos orgânicos formados não podem mais serem decompostos em hidrogênio. Inicia-se então a segunda fase com a participação das bactérias fotossintéticas que tem a capacidade de assimilar esses ácidos orgânicos e a partir deles produzirem hidrogênio (DAS; VEZIROĞLU, 2001; SINHA; PANDEY, 2011).

Alguns controles de processo como temperatura e pH são indispensáveis para o sucesso da operação, pois neste caso micro-organismos diferentes estão envolvidos no processo e necessitam de condições ótimas para exercerem suas atividades.

### 3.6 Tecnologia de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é uma tecnologia que permite o tratamento de resíduos com alta carga orgânica de forma a reduzir seu volume produzindo um biofertilizante rico em nutrientes, e ainda obter um aproveitamento energético através da recuperação dos gases gerados no processo.

A matéria orgânica pode ser convertida por grupos específicos de micro-organismos a hidrogênio, metano e dióxido de carbono na presença (bactérias facultativas) ou ausência de

oxigênio. Quando o oxigênio está ausente, a conversão bioquímica da matéria orgânica a várias formas de energia bioquímica recebe o nome de digestão anaeróbia (DINCER, 2012).

Essa tecnologia se caracteriza por ser um processo natural que ocorre na ausência de oxigênio, encontra-se em cursos de água, sedimentos, solos úmidos e no intestino dos mamíferos. Industrialmente pode ser aplicada a reatores biológicos tendo como matéria-prima diversos tipos de efluentes e resíduos, tais como as águas residuárias industriais e municipais, resíduos provenientes das atividades agroindustriais, municipais, alimentares e resíduos de origem vegetal. Há registros do emprego da DA para o tratamento de resíduos desde a década de 1800, geralmente, consiste em um processo fechado, hermético que resulta na produção de uma mistura gasosa, formada principalmente por metano e dióxido de carbono (KYTHREOTOU; FLORIDES; TASSOU, 2014; WARD et al., 2008). Com a crise energética ocorrida em 1970 a digestão anaeróbia ganhou espaço e passou a ser cada vez mais utilizada em virtude do aparecimento de sistemas de biomassa imobilizada para tratar efluentes (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

A DA oferece vantagens ambientais e energéticas. Do ponto de vista ambiental, ela reduz a contéudo de matéria orgânica presente nos resíduos tornando-os menos poluentes quando descartados no meio ambiente. Em relação ao aspecto energético, o processo anaeróbio possibilita a geração de um biogás que pode ser utilizado como fonte alternativa de energia. Isso acontece devido ao fato de que o metano presente no biogás possui elevado calor de combustão (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Essa tecnologia também possibilita a produção de hidrogênio que como já foi dito anteriormente tem se destacado como um vetor energético para o futuro. O uso da digestão anaeróbia para obtenção de energia oferece vantagens e desvantagens, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia.

Vantagens	Desvantagens
✓ Menor produção de lodo de biomassa quando comparada a processos aeróbios (WARD et al., 2008), sendo 10% convertida em lodo e os outros 90% em biogás (KHANAL, 2011)	✓ Elevado tempo para estabilização da cultura microbiana no interior do reator (KHANAL, 2011)
✓ Obtenção de uma fonte de energia de carbono neutra na forma de biogás (WARD et al., 2008)	✓ Materiais mais complexos necessitam de pré-tratamentos (BRABER, 1995)
✓ O resíduo obtido no final da digestão é rico em nutrientes e pode ser utilizado na agricultura como fertilizantes (TAMBONE et al., 2009)	✓ Necessidade de pós-tratamento dos resíduos gerados pelo processo antes do descarte no meio ambiente
✓ Maior custo-benefício entre os processos biológicos recuperando energia com baixo impacto ambiental (KOTHARI et al., 2014)	✓ Monitoramento constante dos parâmetros chave da digestão anaeróbia como pH, temperatura, taxa de alimentação e produção de inibidores (KHANAL, 2011).

A composição do biogás gerado no processo anaeróbio pode variar. De acordo com Appels e colaboradores (2011), na digestão anaeróbia a matéria orgânica é transformada pela ação dos micro-organismos em 65% de CH<sub>4</sub>, 35% de CO<sub>2</sub>, e traços de elementos como H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Enquanto que para Wukovits e Schnitzhofer (2009) a proporção dos gases presente no biogás resultante da digestão anaeróbia varia em 50-75% de CH<sub>4</sub>, 25-45% de CO<sub>2</sub> e 2-7 % H<sub>2</sub>.

### 3.6.1 Microbiologia e metabolismo da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia envolve quatro etapas principais, a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, e depende de micro-organismos específicos para garantir uma completa degradação da matéria orgânica em biogás (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). O início do processo de digestão anaeróbia depende de grupos específicos de micro-organismos, de acordo com Carballa e colaboradores (2015) os micro-organismos envolvidos no processo podem ser divididos em dois grupos distintos, o primeiro contém bactérias responsáveis pela decomposição da matéria orgânica em ácidos graxos voláteis, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e o segundo grupo com *arqueas metanogênicas* responsáveis pela produção de metano. Para Kwietmiewska e Tys (2014) os micro-organismos responsáveis pela DA compreendem bactérias hidrolíticas, acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas. A descrição resumida deste processo é apresentada na Figura 4.

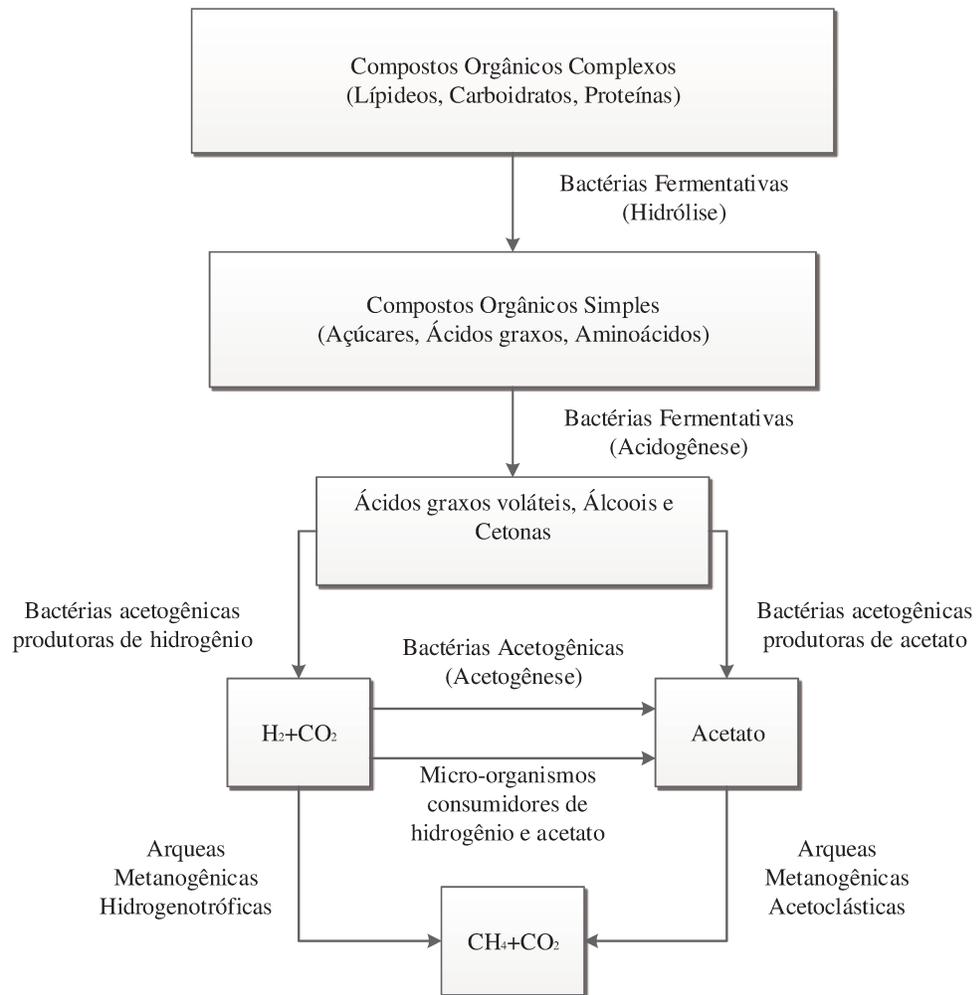


Figura 4 - Diagrama da digestão anaeróbia.  
Fonte: (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Conforme descrito anteriormente a DA pode ser dividida em 4 etapas:

- ✓ **Hidrólise:** primeira fase do processo anaeróbio, nessa fase a matéria orgânica particulada mais complexa (polímeros) é transformada em materiais dissolvidos mais simples. Essa conversão se dá pela atividade das bactérias hidrolíticas, sendo necessária a produção de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas que degradam compostos complexos como proteínas, aminoácidos e carboidratos em mono e dissacarídeos e também possibilitam a conversão de lipídeos em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina (CHERNICHARO, 1997). Essa etapa é a mais demorada de todo o processo devido à formação de substâncias tóxicas ou compostos indesejáveis (ARIUNBAATAR et al., 2014). A hidrólise

também limita a velocidade da DA se o substrato utilizado está sob a forma de partículas (BOUALLAGUI et al., 2005), por outro lado, a intensificação da hidrólise pode levar ao aumento no desempenho da digestão (MA et al., 2011). Os pré-tratamentos biológicos, químicos, mecânicos ou uma combinação destes podem ser utilizados para acelerar a etapa da hidrólise, pois eles podem causar a lise ou desintegração das células de lodo e permitir a liberação de matéria intracelular permitindo maior acessibilidade dos micro-organismos anaeróbios, reduzindo assim o tempo de retenção no digestor (FERRER et al., 2008);

- ✓ **Acidogênese:** segunda fase da digestão anaeróbia que acontece devido à ação das bactérias fermentativas acidogênicas, as quais convertem produtos solúveis da hidrólise em compostos como ácidos graxos, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (ZHANG et al., 2014);
- ✓ **Acetogênese:** terceira fase, as bactérias acetogênicas convertem os compostos gerados na fase acidogênica, produzindo hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, grande quantidade de íons de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça (CHERNICHARO, 1997; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; ZHANG et al., 2014);
- ✓ **Metanogênese:** na última etapa do processo, as *arqueas metanogênicas* promovem a degradação dos compostos orgânicos oriundos da fase acetogênica, estas *arqueas metanogênicas* são divididas em dois grupos principais: as *arqueas acetoclásticas* que degradam o ácido acético ou metanol para produzir metano e as *arqueas hidrogenotróficas* que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono para produzir metano (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

A digestão anaeróbia pode ser realizada em condições psicotróficas (20°C), mesofílicas (35°C) e termofílicas (55°C). Em virtude dos gastos com energia e estabilidade do processo a digestão anaeróbia mesofílica é mais utilizada. No entanto, a digestão anaeróbia termofílica é mais eficiente em termos da remoção da matéria orgânica e produção de metano.

Além disso, gera um efluente livre de patógenos, possibilitando sua utilização para o enriquecimento do solo (FERRER et al., 2008).

A digestão anaeróbia pode ocorrer em sistemas com única fase ou em sistemas de duas fases. Nos sistemas de uma única fase todas as reações metabólicas envolvidas na DA ocorrem em um único reator, enquanto que nos sistemas de duas fases são necessários pelo menos dois reatores para dividir as principais reações envolvidas no processo de digestão anaeróbia (BOUALLAGUI et al., 2005).

A digestão anaeróbia configurada para ocorrer em duas fases sequencias consiste na fase hidrolítica-acidogênica seguida pela fase metanogênica (ARIUNBAATAR et al., 2014). No primeiro processo, polímeros, hidratos de carbono, proteínas e lipídeos são degradados em ácidos graxos voláteis e hidrogênio. Esses subprodutos formados na primeira fase são metabolizados por bactérias metanogênicas e convertidos em metano e dióxido de carbono (UENO ET AL., 2007; WANG; ZHAO, 2009). Em sistemas com esse tipo de configuração se tem uma maior estabilidade do processo com maior controle do pH, otimização das fases da DA levando a uma maior produção de biogás, aumento da atividade metanogênica que acarretará em um rendimento elevado de metano e maior remoção de agentes patogênicos (ARIUNBAATAR et al., 2014; LIU et al., 2006). Em contrapartida, esse sistema pode apresentar maiores custos operacionais, acúmulo de hidrogênio que resulta na inibição de bactérias formadoras de ácido, e pode contribuir para a eliminação de nutrientes necessários a bactérias formadoras de metano (ARIUNBAATAR et al., 2014).

Em uma digestão anaeróbia bem equilibrada todos os produtos obtidos em uma fase metabólica são convertidos na fase seguinte sem acumulação de produtos intermediários, resultando na completa degradação da matéria orgânica em produtos finais de interesse como metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e amoníaco (BOUALLAGUI et al., 2005). Para o sucesso na produção de hidrogênio através de processos fermentativos é importante inibir ou bloquear a atuação das bactérias metanogênicas, uma vez que elas consomem o hidrogênio para produzir metano. Esse bloqueio pode ser realizado através do controle da temperatura, pH ou até mesmo utilização de aditivos (WANG; ZHAO, 2009).

### 3.6.2 Fatores operacionais que interferem no processo de digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbica pode ser afetado por condições operacionais e ambientais por isso, é necessário assegurar uma melhor condição ambiental aos micro-organismos estabelecendo os melhores parâmetros operacionais. Cada etapa necessita de uma condição ótima de pH, temperatura, tempo de retenção (TR), taxa de carga orgânica, entre outros (RIVERO; SOLERA; PEREZ, 2014).

#### 3.6.2.1 Temperatura

A temperatura causa efeitos significativos nas comunidades microbianas, interferindo na estabilidade do processo e na produção do biogás (KHALID et al., 2011). Três regimes de temperaturas podem ser usados em digestores anaeróbios para a formação de biogás, são elas (KOTHARI et al., 2014; KWIETNIEWSKA; TYS, 2014):

- Temperaturas psicrófilas: 10 a 20°C com temperatura ótima de 25°C;
- Temperaturas mesofílicas: 20 a 45°C com temperatura ótima de 35°C;
- Temperaturas termofílicas: 50 a 65°C com temperatura ótima de 55°C.

As temperaturas do processo influenciam o crescimento microbiano, as taxas de utilização do substrato e a produção de biogás. Em condições psicrótróficas, as reações químicas e biológicas ocorrem mais lentamente (TRZCINSKI; STUCKEY, 2010). Enquanto que em condições termofílicas tem-se um aumento da taxa metabólica dos micro-organismos, o processo ocorre mais rapidamente, é possível garantir maior estabilidade ao processo e tem sido a temperatura mais aplicada em biodigestores de grande escala (KOTHARI et al., 2014; KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Além disso, temperaturas termofílicas asseguram maiores taxas de destruição de patógenos (ZHANG et al., 2014). No entanto, o emprego de altas temperaturas requerem maiores gastos de energia, maior controle de processo para se conseguir uma temperatura uniforme e constante no interior do biodigestor (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Na digestão anaeróbia termofílica pode ocorrer a acidificação no interior do reator inibindo a produção de biogás. Este processo também é mais sensível as alterações ambientais que o ocorrido em temperaturas mesofílicas (ZHANG et al., 2014). A digestão anaeróbia mesofílica é a mais popular e usual, pois permite obter bons resultados de digestão com menores gastos de energia (KOTHARI et al., 2014). Além disso, temperaturas mesofílicas oferecem menores sensibilidades às alterações ambientais em relação as demais condições de temperatura (MAO et al., 2015). Uma alteração de

temperaturas mesofílicas para termofílicas pode provocar diminuição na produção de biogás até que as comunidades microbianas se adequem ao meio e a partir daí aumentem em número (KHALID et al., 2011; WARD et al., 2008). Os micro-organismos mesófilos são mais prejudicados pelo acúmulo de amônia que os termófilos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Hedge e Pullammanappallil (2007) observaram que a degradação dos ácidos graxos a 55 °C ocorreu mais rapidamente do que a 38 °C, também foi observado que o tempo de retenção foi 95% mais curto. Briski et al (2007) relatou que a degradação da matéria orgânica deve ocorrer a uma temperatura inferior a 65 °C, uma vez que acima deste valor ocorre desnaturação das enzimas.

Uma comparação da condição mesofílica e termofílica foi estudada por Yu et al., (2014), nesse estudo para uma carga orgânica de 3 kg VS.m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> em temperatura de 55-57°C observou-se a produção de biogás foi de 749,69 L.kg<sup>-1</sup>SV<sup>-1</sup> enquanto que para a temperatura de 35-37°C a produção foi de 628,80 L.kg<sup>-1</sup>VS<sup>-1</sup>, porém a medida em que a carga orgânica aumentou observou-se maior produção de biogás em temperaturas mesofílicas do que em temperaturas termofílicas, no qual para uma carga orgânica de 8 SV kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> a produção foi de 536 l kg<sup>-1</sup>VS<sup>-1</sup> em condições termofílicas e de 628 l kg<sup>-1</sup>VS<sup>-1</sup> em condições mesofílicas.

### 3.6.2.2 pH

O pH mede a concentração de ácidos em sistemas aquosos, ou seja, a concentração de íons de hidrogênio (KOTHARI et al., 2014). As bactérias anaeróbias envolvidas no processo de DA necessitam de diferentes faixas de pH para o seu crescimento (ZHANG et al., 2014). Cada micro-organismo cresce a uma faixa de pH característica e o máximo crescimento microbiano ocorre em um valor de pH ótimo (MONTAÑÉS; PÉREZ; SOLERA, 2014). A faixa de pH ideal para a digestão anaeróbia é bem estreita, segundo Ward e colaboradores (2008) essa faixa é de 6,8-7,2. Esse intervalo varia de acordo com o substrato utilizado e a seleção da técnica de digestão (ZHAI et al., 2015). Segundo Jung e colaboradores (2011) um pH inferior a 5,0 é preferível para a produção de H<sub>2</sub>. A taxa de crescimento de bactérias metanogênicas é reduzida em ambientes com pH inferiores a 6,6, ao passo que um pH muito alcalino pode levar a desintegração dos grânulos microbianos e subsequente fracasso do processo, portanto um pH ideal para a fase metanogênica é em torno de 7,0 (WARD et al., 2008). Quando se trata de valores de pH as bactérias acetogênicas e metanogênicas são as mais exigentes e com maiores dificuldades de se ambientar as mudanças

de alterações ambientais, isso porque as bactérias acetogênicas produzem ácidos orgânicos voláteis que são convertidos em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, o que resulta em uma acidificação do meio que influencia negativamente a atividade dos micro-organismos metanogênicos (MONTAÑÉS; PÉREZ; SOLERA, 2014).

A um pH baixo são produzidos principalmente ácido acético e butírico e em pH de 8,0 é produzido principalmente ácido propiônico (APPELS et al., 2008).

### 3.6.2.3 Tempo de retenção

O tempo de retenção (TR) pode ser definido como o tempo necessário para a completa degradação da matéria orgânica ou o tempo em que a matéria orgânica permanece no biodigestor. O TR depende da temperatura do processo e da composição do substrato a ser digerido e pode ser definido pela Equação 12 (KOTHARI et al., 2014):

$$TR [d] = \frac{\text{volume de líquido [m}^3\text{]}}{\text{taxa diária } [\frac{\text{m}^3}{d}]} \quad (12)$$

Existem dois tipos significativos de tempos de retenção:

- Tempo de retenção de sólidos (TRS): também conhecido como o tempo de retenção celular ou idade do lodo é o tempo médio que os sólidos passam pelo digestor (APPELS et al., 2008).
- Tempo de retenção hidráulica (TRH): que pode ser entendido como a quantidade de lodo líquido que pode ser tratado por unidade de tempo no biodigestor (APPELS et al., 2008; KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; MAO et al., 2015; WANG; LI; REN, 2013).

O tempo de retenção para micro-organismos mesófilos variam de 10 a 40 dias, enquanto que em temperaturas termofílicas tem-se um tempo mais curto de 14 dias (KOTHARI et al., 2014). As bactérias produtoras de hidrogênio preferem os tempos de retenção menores, já que elas tendem a produzir ácidos graxos voláteis e hidrogênio na fase exponencial e álcoois na fase estacionária. Além disso, em tempos de retenção curtos tem-se uma inibição no crescimento das *arqueas fermentativas metanogênicas* (WANG, et al., 2013). Como os micro-organismos fermentativos metanogênicos consomem hidrogênio para produzir metano e dióxido de carbono,

com estas estando inibidas obtém-se um maior rendimento de H<sub>2</sub>. Em contrapartida tem-se uma queda na produção de metano pelas *arqueas metanogênicas* em curtos tempos de retenção, assim para aumentar a produção de metano é necessário empregar tempos de retenção mais longos. De acordo com Ras e colaboradores (2011) a produção de metano a partir de microalgas aumentou com um tempo de detenção entre 10 e 30 dias atingindo estabilidade após o trigésimo dia.

#### 3.6.2.4 Carga orgânica

A carga orgânica representa o conteúdo de sólidos voláteis que alimentará o reator diariamente por metro cúbico (m<sup>3</sup>) de volume do digestor. Para digestores agrícolas, pode ser definido pela Equação 13 (KOTHARI et al., 2014):

$$\text{Carga Orgânica } \left[ \frac{kg}{m^3 \cdot d} \right] = \frac{\text{taxa diária } \left[ \frac{m^3}{d} \right] * \text{concentração de SV } \left[ \frac{kg}{m^3} \right]}{\text{volume de líquido } [m^3]} \quad (13)$$

A carga orgânica presente no reator é um parâmetro de controle muito importante em sistemas contínuos (KOTHARI et al., 2014). O aumento na taxa de alimentação provoca um maior rendimento do biogás, no entanto se a alimentação for muito intensa tem se uma sobrecarga no reator e como consequência uma diminuição na produção de biogás, isso acontece devido ao acúmulo de substâncias inibidoras, como os ácidos graxos voláteis que influenciam a atividade bacteriana nos estágios iniciais de fermentação (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; MAO et al., 2015).

Na presença de elevados volumes de alimentação as bactérias responsáveis pelas fases de hidrólise e acidogênese produzem em curto espaço de tempo elevada quantidade de ácidos graxos voláteis (AGV) que leva a uma acidificação do meio inibindo o processo de hidrólise e impossibilitando a atuação das bactérias metanogênicas que não conseguirão converter os substratos produzidos pelas fases anteriores em metano (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; MAO et al., 2015).

A digestão anaeróbia pode ser classificada de acordo com o teor de sólidos em três categorias (KOTHARI et al., 2014):

- Baixo teor de sólidos cujo conteúdo de sólidos deve ser inferior a 15%;
- Médio teor de sólidos cujo conteúdo de sólidos varia entre 15-20%;

- Elevado teor de sólidos cujo conteúdo de sólidos varia entre 20-40%.

### 3.6.2.5 Umidade

Elevadas taxas de umidade facilitam o processo da digestão anaeróbia (KHALID et al., 2011). Sistemas de DA tipo secos operam com 20-40% de matéria seca, enquanto que sistemas tipo úmidos operam com conteúdo de sólidos inferior a 15% (KOTHARI et al., 2014). A água é um componente essencial no processo de degradação da matéria orgânica, pois ela atua como solvente e contribui para a transferência de massa e a difusão de micro-organismos permitindo a interação entre a superfície do substrato com os micro-organismos envolvidos no processo (SHEWANI et al., 2015).

Um conteúdo mínimo de água é necessário para a atividade microbológica, segundo Li et al (2014) a produção de biogás a partir da degradação orgânica requer ambientes aquosos, com atividade de água superior a 0,91 ( $a_w > 0,91$ ). A quantidade de água livre determina a eficiência com a qual os produtos intermediários, como os ácidos graxos voláteis, são extraídos nas reações (SHEWANI et al., 2015). De acordo com Kwietniewska e Tys (2014) a produção mais elevada de metano ocorre a 60-80% de umidade.

### 3.6.2.6 Relação C/N

A relação C/N (carbono nitrogênio) representa a relação entre a quantidade de carbono e nitrogênio contida nos materiais orgânicos, essa relação desempenha um papel importante na digestão anaeróbia (KHALID et al., 2011; KOTHARI et al., 2014). A taxa de digestão anaeróbia é afetada pelo tipo, disponibilidade e complexidade do substrato (KHALID et al., 2011).

Os hidratos de carbono presente nos resíduos sólidos urbanos são considerados compostos orgânicos de grande importância para a produção de biogás (KHALID et al., 2011). A adição de carboidratos aumenta a conversão de proteínas e a atividade de proteases presentes no lodo (MAO et al., 2015).

O nitrogênio é fundamental para a síntese de proteínas e é utilizado como nutriente por micro-organismos responsáveis pela digestão anaeróbia. Os compostos nitrogenados presentes nos resíduos orgânicos são convertidos a amoníaco no processo de degradação anaeróbia. Na forma de amoníaco o nitrogênio contribui para manter o pH do meio estável durante o processo (KHALID

et al., 2011). Assim, quantidades insuficientes de carbono e nitrogênio podem comprometer todo o processo de digestão anaeróbia.

Quando a relação C/N é elevada significa um elevado teor de carbono e quando a relação é baixa significa que o material é rico em proteína (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Caso essa relação seja elevada as metanogêneses consomem rapidamente o nitrogênio e isso resulta em um baixo rendimento de gás, enquanto que se essa relação for baixa tem se um acúmulo de amoníaco e o pH do meio fica superior 8,5 influenciando negativamente a atividade das *arqueas metanogênicas* (KOTHARI et al., 2014). Segundo Kwietniewska e Tys (2014) a relação C/N para a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos deve ser de 20-25. Yong e colaboradores (2015) obtiveram máxima produção de biogás com uma relação de C/N de 31. E Yan e colaboradores (2015) encontrou uma relação ótima de C/N para a produção de biogás de 29,6.

### 3.7 Codigestão anaeróbia

A codigestão é uma tecnologia na qual dois substratos são digeridos simultaneamente para produção de biogás e que é utilizada para melhorar o rendimento da digestão anaeróbia. As principais vantagens no uso desta tecnologia são (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; SHAH et al., 2015):

- Diluição de compostos tóxicos;
- Aumento da matéria orgânica biodegradável;
- Diminuição do desequilíbrio de nutrientes por permitir o ajuste no conteúdo de N e C;
- Efeito sinérgico entre os micro-organismos presentes nas reações facilitando o uso de substratos mistos;
- Vantagens econômicas devido o compartilhamento de equipamentos;
- Maior rendimento de biogás.

A Codigestão é o método mais fácil de otimizar a relação C/N dos substratos utilizados para produção de biogás (HAMAWAND, 2015). Tem sido relatado que a codigestão oferece uma maior estabilidade na alimentação do reator, o que melhora a relação C/N diminuindo a concentração de nitrogênio e reduzindo problemas com o acúmulo de compostos voláteis e amônia (KHALID et al., 2011). Além disso, a combinação dos substratos utilizados na codigestão supre as

necessidades nutricionais da comunidade microbiana, tornando-a mais apta a desenvolver suas atividades, promovendo assim maior rendimento de biogás.

Segundo Sialve e colaboradores (2009) quando a relação C/N é inferior a 20 as necessidades dos micro-organismos anaeróbios em termos de carbono e nitrogênio não são atendidas.

Diversos estudos têm demonstrado a eficiência da utilização da codigestão para produção de biogás. Ye et al (2013) utilizando reatores de 2,5L em condições mesofílicas compararam a monodigestão com a codigestão de palha de arroz com resíduos de cozinha e esterco de suínos e observaram um aumento de 71% na produção de metano quando utilizou a tecnologia de codigestão, a proporção dos resíduos utilizados foi de 0,4:1,6:1 de resíduos de cozinha, esterco suíno e palha de arroz, respectivamente. Astals e colaboradores (2012) trabalhando em dois reatores de 5,5L em temperaturas mesofílicas também observaram que a codigestão aumenta o rendimento do biogás, em seu estudo dejetos suínos foram codigeridos com 4% de glicerol, em base úmida e foi observado um aumento de cerca de 400% na produção de biogás em comparação com a monodigestão. Santos e colaboradores (2014) estudaram a produção de hidrogênio em temperaturas termofílicas por meio da codigestão de vinhaça de cana de açúcar e glicose, neste estudo os autores observaram em um TDH de 4 horas um rendimento máximo de H<sub>2</sub> de 5,73mmol/g de DQO adicionada, no qual o hidrogênio representava 50,8% do biogás.

### **3.8 Reatores anaeróbios**

Os reatores utilizados na digestão anaeróbia podem ser classificados como: reatores de fase única, reatores de múltiplo estágio, reatores em batelada e reatores que operam em processo contínuo e semicontínuo (KOTHARI et al., 2014).

Nos processos em fase única, um único reator é utilizado para as fases acidogênicas e metanogênicas. Enquanto que os processos envolvendo múltiplos estágios utilizam mais de um reator, em geral dois, para separar as principais fases do processo (acidogênica e metanogênica). O sistema de duas fases é considerado promissor para o tratamento de resíduos orgânicos, pois melhora a conversão da matéria orgânica, uma vez que se aplicam as condições ótimas em cada reator aumentando assim a eficiência do processo (KHALID et al., 2011). A primeira fase é destinada a otimização das reações de hidrólise e acidogênese, cuja taxa é limitada pela hidrólise de hidratos de carbono complexos (KOTHARI et al., 2014). Nessa etapa os materiais orgânicos

complexos são convertidos pelas bactérias acidogênicas em ácidos graxos voláteis e álcoois. Essa etapa ocorre a um pH mais baixo devido a produção de ácidos. A segunda fase é destinada a otimização da metanogênese que converte facilmente os produtos obtidos na fase anterior a dióxido de carbono e metano, a ação das bactérias metanogênicas ocorre preferencialmente a um pH entre 7-8,5 (KHALID et al., 2011; KOTHARI et al., 2014). Os digestores de múltiplo estágio são mais caros de construir e manter, mas são os mais utilizados devido ao melhor desempenho em relação aos reatores que operam em estágio simples (WARD et al., 2008).

Os reatores em batelada são os mais simples. Esses são alimentados com certa quantidade de matéria orgânica que é mantida em seu interior por um período, que pode ser considerado como sendo o tempo de retenção hidráulica, após esse período os reatores são esvaziados (WARD et al., 2008). Os reatores anaeróbios em batelada são úteis, pois a digestão pode ocorrer rapidamente com equipamentos simples e de baixo custo. Em contrapartida, esses reatores possuem limitações como altas flutuações na produção de gás, qualidade do biogás e perdas de biogás no momento de esvaziar os reatores (KHALID et al., 2011).

No regime contínuo, os reatores são alimentados continuamente com material orgânico e uma mesma quantidade de material digerido é removida. Em processos contínuos as reações químicas ocorrem a uma taxa relativamente constante resultando na produção constante de biogás. A principal desvantagem é que durante a remoção do efluente é removido tanto material completamente digerido quanto material parcialmente digerido. (KOTHARI et al., 2014). Segundo Ward e colaboradores (2008), os biodigestores de resíduos sólidos também podem ser divididos em tipo úmido, cujo conteúdo de sólidos totais é inferior a 16%, e em tipo secos, onde o conteúdo de sólidos totais está entre 22% e 40%.

O regime semicontínuo é utilizado para contornar eventuais problemas da fermentação contínua causados pela alimentação constante do substrato, e da descontínua onde se perde tempo com a limpeza e esterilização toda vez que o sistema é esvaziado. Trata-se de uma combinação dos dois regimes citados acima no qual os reatores são periodicamente preenchidos com inóculo e matéria-prima e esvaziados com o efluente gerado (ÇAYLAK, 1998).

As características básicas de um reator anaeróbio são: permitir elevada taxa orgânica, os tempos de retenção hidráulicos devem ser curtos para reduzir o volume do reator e permitir elevada produtividade de biogás (WARD et al., 2008). Atualmente diversos tipos de reatores podem ser empregados para a obtenção de biogás, dentre os quais se destacam:

- **Reator de tanque agitado (CSTR):** tecnologia derivada da lagoa anaeróbia com redução do volume do reator. Os reatores são simples onde a concentração da biomassa é aumentada pela separação e recirculação do efluente. A biomassa não tem um suporte físico e um agitador permite o contato entre os micro-organismos e o efluente evitando a sedimentação de sólidos no interior do reator e diminuindo a resistência à transferência de massa, isso permite a liberação de bolhas de gás presa no meio do reator (MAO et al., 2015; WARD et al., 2008). A agitação pode ocorrer de forma contínua ou intermitente, sendo acionada em algum intervalo de tempo (WARD et al., 2008). Como desvantagem tem-se uma restrição quanto à produção de biogás, pois esse modelo de reator não mantém níveis elevados de biomassa devido a constante agitação (SHOW; LEE; CHANG, 2011) e um gasto de energia para a manutenção da agitação. Um fator limitante para a produção de hidrogênio utilizando um reator de mistura (CSTR) é a velocidade de agitação (ARIMI et al., 2015). Segundo Ding e colaboradores (2010), a velocidade ótima de agitação para a produção de hidrogênio é de 50-70 rpm/min. O excesso de agitação é prejudicial para a produção de biogás, uma vez que os grânulos microbianos sofrem perturbações em sua estrutura e reduzem a oxidação de ácidos graxos, estes então se acumulam no interior do reator acidificando o meio rapidamente e conseqüentemente inibem o processo de digestão anaeróbica (MAO et al., 2015; WARD et al., 2008);
- **Reator de leito fixo:** Esses reatores possuem em seu interior um material de suporte microbiano que pode ser inerte ou biodegradável e feito de diversos materiais como carvão ativado, cerâmica entre outros (SHOW; LEE; CHANG, 2011; WARD et al., 2008). A porosidade do material para a imobilização da biomassa determina a dinâmica dos fluidos no reator (ARIMI et al., 2015; SHOW; LEE; CHANG, 2011). O reator de leito fixo é caracterizado por possuir baixa turbulência hidráulica, o que faz com que as células imobilizadas tenham dificuldades para a transferência de massa, resultando em baixa conversão de substrato e baixa produção de hidrogênio (KOTHARI et al., 2014). Isso acontece porque a baixa turbulência no interior desse tipo de reator dificulta a manutenção de um pH homogêneo, o que ocasiona uma distribuição heterogênea na atividade microbiana (SHOW; LEE; CHANG, 2011).

Uma alternativa para aumentar a taxa de produção e o rendimento de hidrogênio é a recirculação da biomassa que reduz a resistência à transferência de massa (ARIMI et al., 2015; SHOW; LEE; CHANG, 2011). As principais desvantagens deste sistema é o custo com investimento e gasto energético (ARIMI et al., 2015);

- **Reator UASB:** considerado um dos reatores mais versáteis utilizados na digestão anaeróbia, uma vez que retém elevada quantidade de biomassa. Nos reatores UASB, a razão entre biomassa e substrato é mantida constante (ARIMI et al., 2015). Trata-se de uma tecnologia simples, compacta e de baixo custo muito utilizada no tratamento de efluentes. Reatores UASB possuem na sua parte inferior um leito de lodo denso que favorece o contato das águas residuárias com a biomassa. Como vantagem, esse sistema é estável e a produção de biogás não diminui com o tempo; e como desvantagens podem ser citadas o longo período de arranque, elevado tempo de retenção de sólidos e elevado teor de micro-organismos no efluente (ARIMI et al., 2015; MAO et al., 2015);
- **Reator de leito fluidizado:** neste modelo de reator, o meio responsável por manter os micro-organismos e garantir seu crescimento são partículas pequenas, como areia fina ou alumina, mantidas em suspensão por um rápido fluxo ascendente de águas residuárias (MAO et al., 2015). Essa configuração permite um maior tempo de retenção de sólidos (MAO et al., 2015) e uma boa mistura no interior do reator (ARIMI et al., 2015). O baixo custo de investimento, devido ao reduzido volume dos reatores de leito fluidizado, os tornam bem atrativos, além disso, tem-se uma boa transferência de massa entre a biomassa microbiana e a água residuária. Este tipo de reator é eficiente para o tratamento de material solúvel ou quando o material de alimentação está suspenso e é facilmente biodegradável (MAO et al., 2015).

Estudos da obtenção de biogás a partir de digestão e codigestão anaeróbia são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Estudos da obtenção de biogás a partir de digestão e codigestão anaeróbia.

Substrato	Tecnologia	Inóculo	Temperatura	Tipo de reator	TDH	Máximo Rendimento	Autor
Água residuária de alimentos	Codigestão semicontínua de fase única.	Lodo ativado para tratar águas residuárias	55±0,5°C	CSTR de 5L	20 d	CH <sub>4</sub> :316,11 mL/g DQO <sub>removido</sub>	(JANG et al., 2015)
Resíduo Alimentar sintético	Digestão anaeróbia em batelada de duas fases	Lodo para o tratamento de manipueira	37°C	Garrafas com agitação de 500mL	H <sub>2</sub> : 35h CH <sub>4</sub> :96h	H <sub>2</sub> : 55,1 mL g <sup>-1</sup> SV CH <sub>4</sub> : 94,8 mL g <sup>-1</sup> SV	(NATHAO et al., 2013)
Solução de glicose	Digestão anaeróbia de duas fases	Lodo mesofílico para p tratamento de águas residuarias vegetais	70°C	UASB H <sub>2</sub> :200mL; CH <sub>4</sub> : 500mL	H <sub>2</sub> : 5h CH <sub>4</sub> :13h	H <sub>2</sub> :85,1 mLg <sup>-1</sup> DQO <sub>adicionada</sub> CH <sub>4</sub> :117,5 mLg <sup>-1</sup> DQO <sub>adicionada</sub>	(TÄHTI et al., 2013)
Glicerol	Codigestão semicontinua de duas fases	Lodo mesofílico para o tratamento de águas residuarias	Mesofílica	CSTR H <sub>2</sub> :5L; CH <sub>4</sub> : 10L	H <sub>2</sub> : 3d CH <sub>4</sub> :6d	H <sub>2</sub> : 0,5 Lg <sup>-1</sup> SV <sub>removida</sub> CH <sub>4</sub> : 1,48 Lg <sup>-1</sup> SV <sub>removida</sub>	(RIVERO et al., 2014)
Resíduo de alimentos cru	Digestão anaeróbia de duas fases	Lodo para o tratamento de resíduos alimentares	55°C	H <sub>2</sub> : CSTR e 8L CH <sub>4</sub> : Compartimentado de 40L	H <sub>2</sub> : 2,87d CH <sub>4</sub> :14, 4d	H <sub>2</sub> : 147,3 Lg <sup>-1</sup> SV <sub>adicionado</sub> CH <sub>4</sub> : 470 Lg <sup>-1</sup> SV <sub>adicionado</sub>	(KOBAYASHI et al., 2012)
Efluente de óleo de palma	Digestão anaeróbia continua de duas fases	Lodo para o tratamento de óleo de palma	H <sub>2</sub> : 55°C CH <sub>4</sub> : 35°C	H <sub>2</sub> : ASBR 200mL CH <sub>4</sub> : UASB 3L	H <sub>2</sub> : 2 d CH <sub>4</sub> :15d	H <sub>2</sub> :210 mLgDQO <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> : 315 mLgDQO <sup>-1</sup>	(MAMIMIN et al., 2015)
Soro de queijo mais resíduos de frutas e vegetais	Codigestão em batelada fase única	Lodo para o tratamento de frutas e vegetais	37°C	Frascos com agitação de 2L	-	H <sub>2</sub> : 449,84 LgCOD-1	(GOMEZ-ROMERO et al., 2014)
Couve chinesa	Digestão semicontinua de duas fases	Estrume de porco e lodos de água residuaria	37 ± 1 °C	CSTR 100L	12-16d	CH <sub>4</sub> : 0,62m <sup>3</sup> (KgSV) <sup>-1</sup>	(DONG et al., 2015)
Sorgo ensilado Soro de queijo e Estrume de vaca líquido	Codigestão de duas fases	-	37±0,2°C	CSTR H <sub>2</sub> :0,5L CH <sub>4</sub> : 4L	H <sub>2</sub> : 0,5 d CH <sub>4</sub> :24d	H <sub>2</sub> : 0,70 mol H <sub>2</sub> ( mol hidratos de carbono consumidos) <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> : 326,42mL(g VS <sub>adicionado</sub> ) <sup>-1</sup>	(DAREIOTI; KORNAROS, 2014)
Soro de látex	Digestão anaeróbica duas fases	Lodo para tratamento de águas residuárias	55° C	UASB H <sub>2</sub> :1350mL CH <sub>4</sub> : 2800mL	H <sub>2</sub> : 36h CH <sub>4</sub> :9d	H <sub>2</sub> :59,2 ± 2,4mL(gSV) <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> :168,6 ± 13,8 mL(gSV) <sup>-1</sup>	(KONGJAN et al., 2014)

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Local de realização dos experimentos

O presente estudo foi desenvolvido no laboratório de processos fermentativos e tratamento de águas residuárias (LPFTAR) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). O fluxograma do experimento realizado é apresentado na Figura 5.

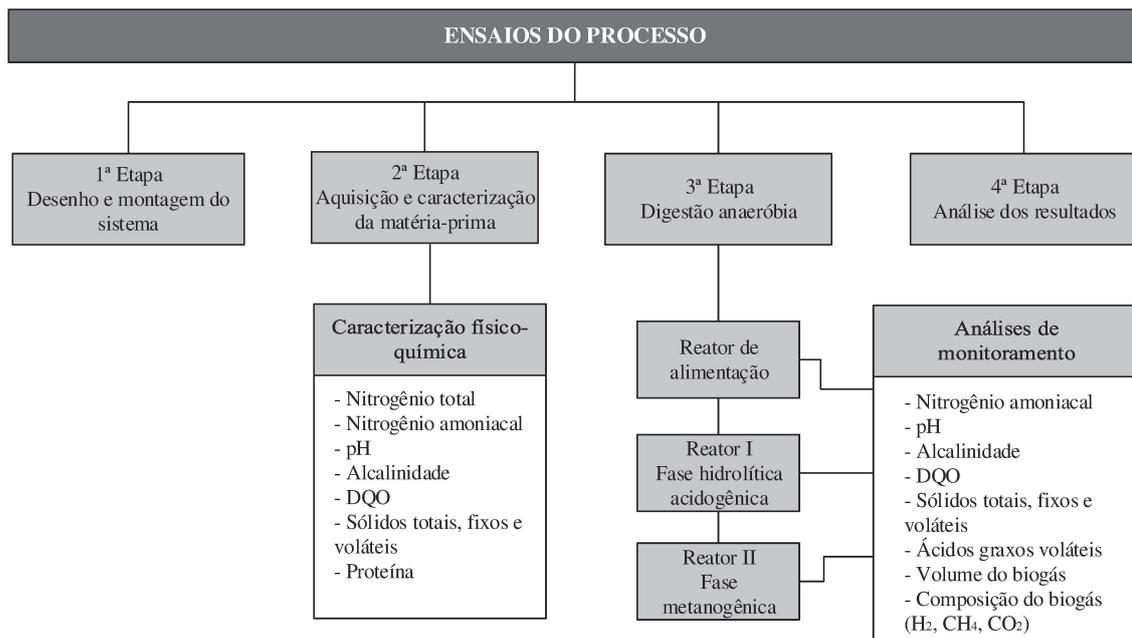


Figura 5 - Fluxograma do processo.

### 4.2 Montagem do sistema para digestão anaeróbia

A estrutura utilizada para acomodar os reatores sofreu algumas adaptações a fim de atender melhor as necessidades do projeto, conforme mostrado na Figura 6.



Figura 6 - Ilustração da estrutura para acomodação do sistema de digestão anaeróbia.

A montagem do sistema para digestão anaeróbia é apresentada na Figura 7.

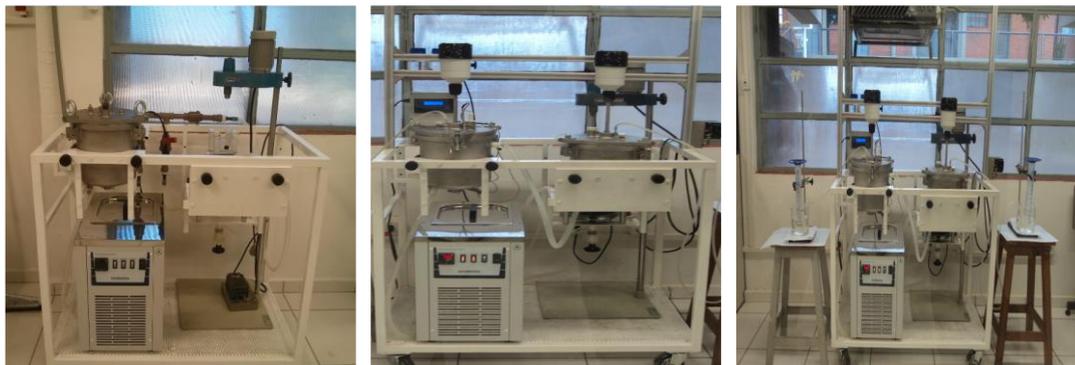


Figura 7 - Evolução do sistema de montagem para a digestão anaeróbia.

O sistema de digestão anaeróbia foi desenhado para conter dois reatores do tipo tanque agitado (CSTR), em aço inox, encamisados, com volume de 4,3L cada. Os diâmetros interno e externo desses reatores são 16 e 22 cm, respectivamente. A tampa do reator usado para funcionar nas condições operacionais para a fase acidogênica possui 6 orifícios destinados à alimentação, à saída de gases, à adição de ácido, à adição de base, ao controle de temperatura e ao controle de pH conforme mostrado na Figura 8a. A tampa do reator configurado para funcionar nas condições metanogênicas possui 4 orifícios, desses apenas dois foram utilizados, sendo um destinado à alimentação e outro para a saída de gases (Figura 8b). A diferença no número de orifícios úteis de cada reator se deve ao fato de que o reator acidogênico possui um sistema automatizado de controle de pH e temperatura, enquanto que no reator metanogênico o controle desses parâmetros foi realizado manualmente. Esses reatores possuem uma válvula globo para coleta de amostras em sua parte inferior com diâmetro de 17,10 mm. A Figura 8 ilustra os reatores utilizados nas fases acidogênicas e metanogênicas e suas principais partes. Um terceiro reator de vidro (Figura 9), também do tipo tanque agitado (CSTR), encamisado e com volume de 3,7L foi utilizado para o armazenamento do lodo mesofílico (inóculo). Esse reator possui altura de 21,9 cm, diâmetro interno de 15cm e diâmetro externo de 18,4 cm. A tampa desse reator é composta por 5 orifícios, os quais foram utilizados dois, um para a alimentação e outro para a saída de gases.

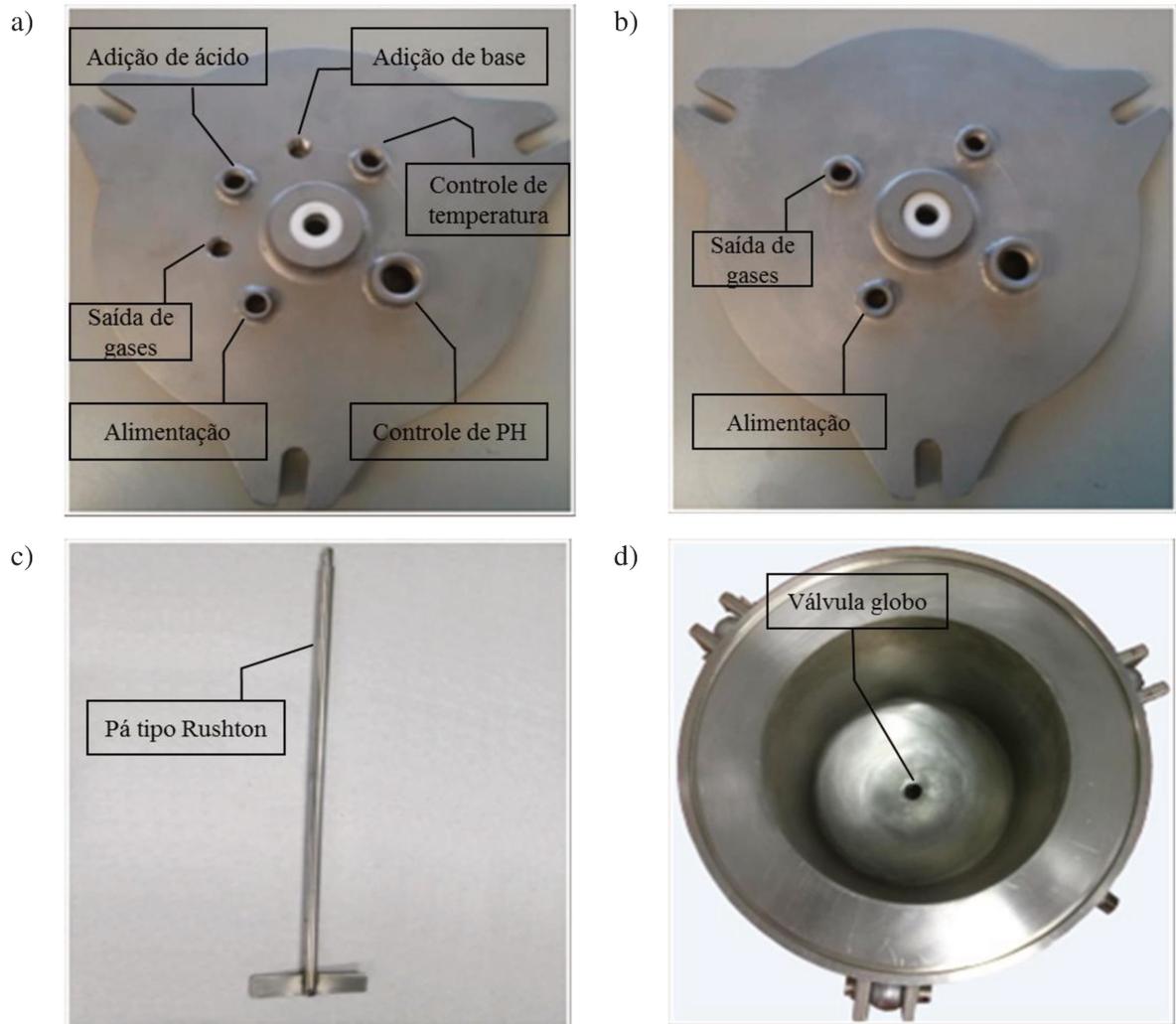


Figura 8 - Reator destinado a fase acidogênica.

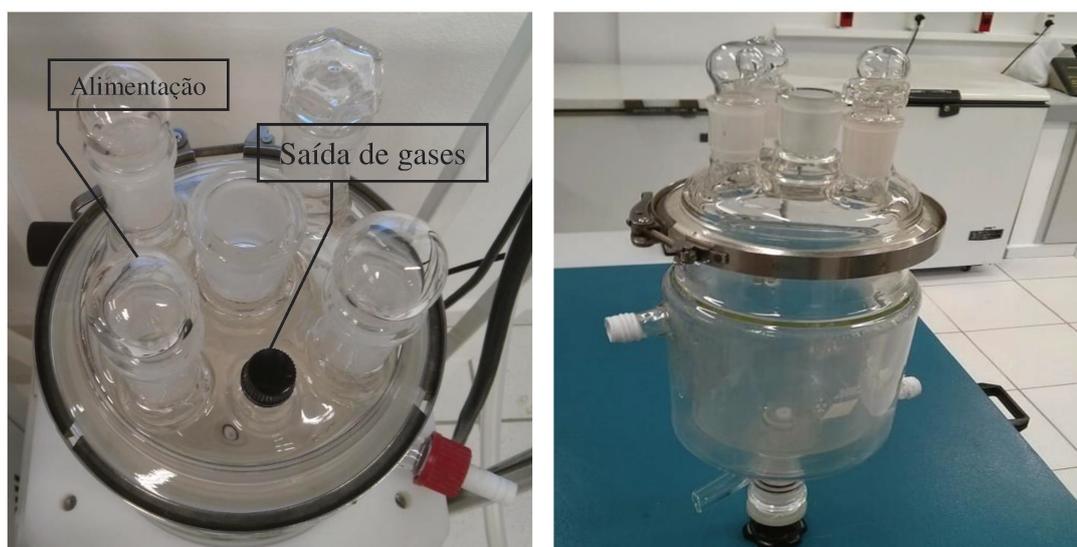


Figura 9 - Reator destinado ao armazenamento do inóculo.

Para garantir a homogeneidade do conteúdo no interior dos reatores foram utilizadas pás tipo Rushton, que foram mantidas em agitação por agitadores mecânicos da marca Fisatom® modelo 715. A fim de manter a temperatura no interior dos reatores em  $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  foi utilizado um banho termostático, modelo NT 281 da marca Novatecnica que opera de  $-4^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3 Aquisição do resíduo alimentar, inóculo e vinhaça

O resíduo utilizado nesta pesquisa foi o resíduo alimentar proveniente do Restaurante Universitário da Unicamp (RU). Esse restaurante serve 10.800 refeições diárias para a comunidade acadêmica. Todo resíduo utilizado nesta pesquisa foi coletado em um único dia. O resíduo alimentar foi triturado por um processador de alimentos e misturado para garantir maior homogeneidade, em seguida foi armazenado em freezer a  $-14 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Qualitativamente, o resíduo alimentar utilizado possuía em sua composição: arroz, feijão, carne bovina, couve, tomate, milho, pão, proteína texturizada de soja, ervilha, presunto, cebola. A Figura 10 mostra o resíduo utilizado antes de ser triturado.



Figura 10 - Resíduo coletado no Restaurante Universitário.

Como fonte de inóculo foi utilizado lodo anaeróbico mesofílico utilizado para o tratamento de vinhaça que foi doado pela usina Ester, localizada na cidade de Cosmópolis-SP. Esta usina também doou a vinhaça que foi utilizada para alimentar o reator de inóculo.

A Figura 11 ilustra a característica visual de cada um dos resíduos utilizados neste trabalho.

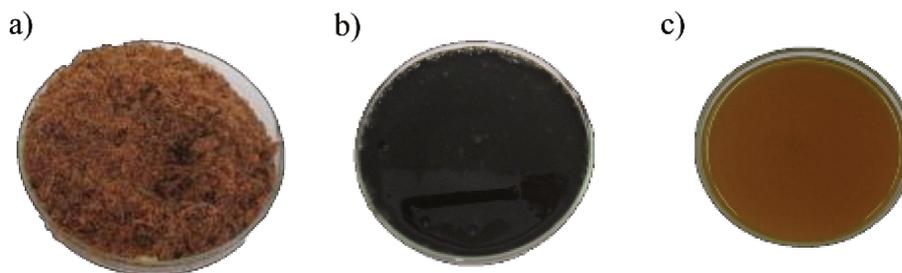


Figura 11 - Resíduos utilizados: a) resíduo alimentar triturado; b) lodo; c) vinhaça.

Todas as matérias-primas utilizadas foram caracterizadas físico-quimicamente de acordo com as seguintes técnicas analíticas: sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos fixos totais (SFT), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), alcalinidade, nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) e nitrogênio total de kjeldahl (NKT).

#### 4.4 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de duas fases ocorreu em regime semicontínuo sob condições mesofílicas de temperatura a  $37\pm 2$  °C. A escolha da condição mesofílica foi baseada no fato de que o lodo utilizado era mesofílico e no menor gasto energético desse regime de temperatura.

Um reator de vidro (tipo tanque agitado) com volume de 3,7L foi utilizado para armazenar o inóculo e dois reatores de aço inox (tipo tanque agitado) de 4,3L foram utilizados para a fase acidogênica e metanogênica. Todos os reatores foram mantidos sob constante agitação. O reator contendo inóculo foi mantido a 4rpm e os reatores acidogênico e metanogênico foram mantidos em torno de 50 rpm.

Os reatores foram preenchidos em 60% de volume útil. O não preenchimento dos reatores em 100% foi para que sobrasse espaço no interior dos reatores para a produção dos gases. O volume útil dos reatores de inóculo, acidogênico e metanogênico foram, 2220mL, 2580mL e 2580mL respectivamente. Do volume útil dos reatores acidogênico e metanogênico 20% (v/v) foi preenchido com resíduo alimentar e o restante com inóculo. Assim como o reator de armazenamento que foi preenchido com 20% (v/v) de vinhaça e o restante com inóculo. Sendo assim, o reator de armazenamento de inóculo continha inicialmente 444mL de vinhaça e 1776mL de lodo e os reatores acidogênico e metanogênico continham inicialmente 395g de resíduo alimentar e 2064mL de lodo.

Inicialmente o sistema foi configurado para a estabilização da comunidade microbiana a fim de que ela pudesse se adaptar ao novo ambiente e as condições do processo. O período para essa estabilização foi de 32 dias, período em que os parâmetros físico-químicos

estudados mantiveram-se estáveis. Durante esse período o pH do reator de armazenamento foi mantido à 6,0-8,0, o pH do reator acidogênico foi mantido na faixa de 6,0-7,5 e o pH do metanogênico foi mantido à 6,5-8,0.

Ao longo do experimento a temperatura e o pH do reator acidogênico foi monitorado constantemente por um sistema online. Uma bomba peristáltica foi programada para liberar ácido (HCl 1N) ou base (NaOH 1N) a fim de manter o pH do meio na faixa de 5,0-6,5. O controle de temperatura e pH do reator metanogênico foi feito manualmente e o pH ajustado para o range 6,5-8,0. O reator de armazenamento de inóculo teve sua temperatura e seu pH ajustados manualmente, o pH deste reator foi mantido na faixa de 7,0-8,5. A temperatura em todos os reatores foi mantida a  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ .

O regime de alimentação empregado em todos os reatores foi o semicontínuo, no qual os reatores era periodicamente alimentado (lodo + resíduo alimentar ou vinhaça) e esvaziado (com certa quantidade de matéria orgânica para análise). O reator de inóculo foi alimentado com vinhaça a fim de manter as características do inóculo que era utilizado para tratamento de vinhaça na usina onde foi coletado. O efluente desse reator juntamente com resíduo alimentar foi utilizado para alimentar o reator acidogênico. O reator metanogênico foi alimentado com o efluente gerado no reator acidogênico. Um balanço de massa da proporção dos resíduos utilizados durante o processo de digestão anaeróbia é mostrado na Figura 12. O tempo de detenção hidráulico (TDH) empregado foi de 2-3 dias.

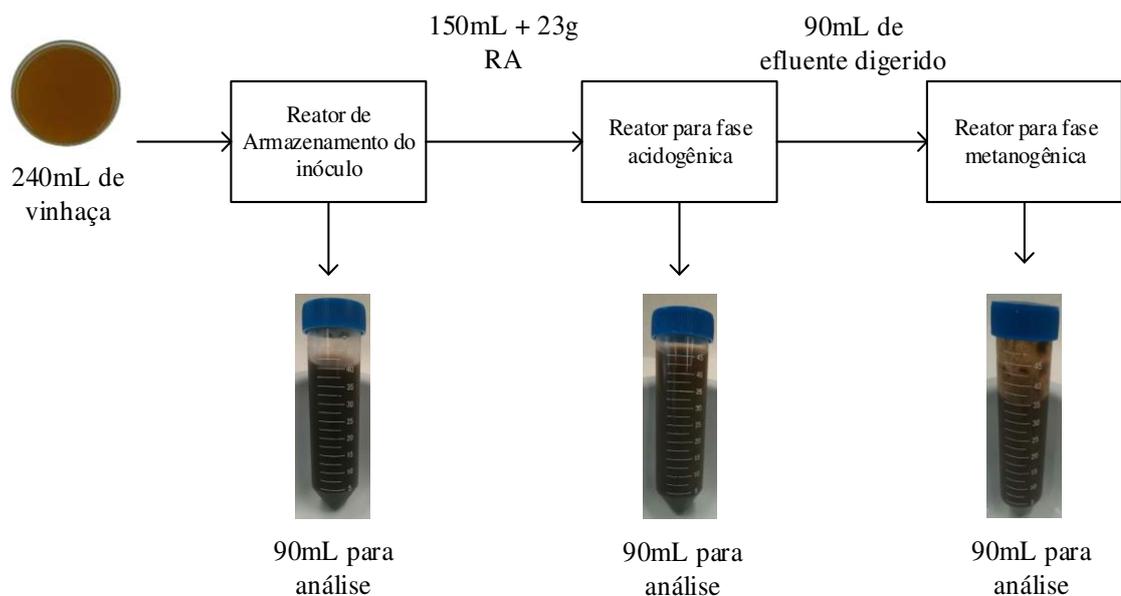


Figura 12 - Balanço de massa do sistema.

Todos os reatores (armazenamento, acidogênico e metanogênico) foram monitorados quanto ao pH e a temperatura e analisados quanto ao conteúdo de: sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos fixos totais (SFT), demanda química de oxigênio (DQO), alcalinidade e nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>). Os reatores acidogênico e metanogênico além dos parâmetros mencionados acima, também foram analisados quanto ao conteúdo de ácidos graxos voláteis (AGV), à composição e ao volume do biogás. Todos os parâmetros foram determinados durante todo o experimento (77 dias). A Figura 13 ilustra o esquema da digestão anaeróbia.

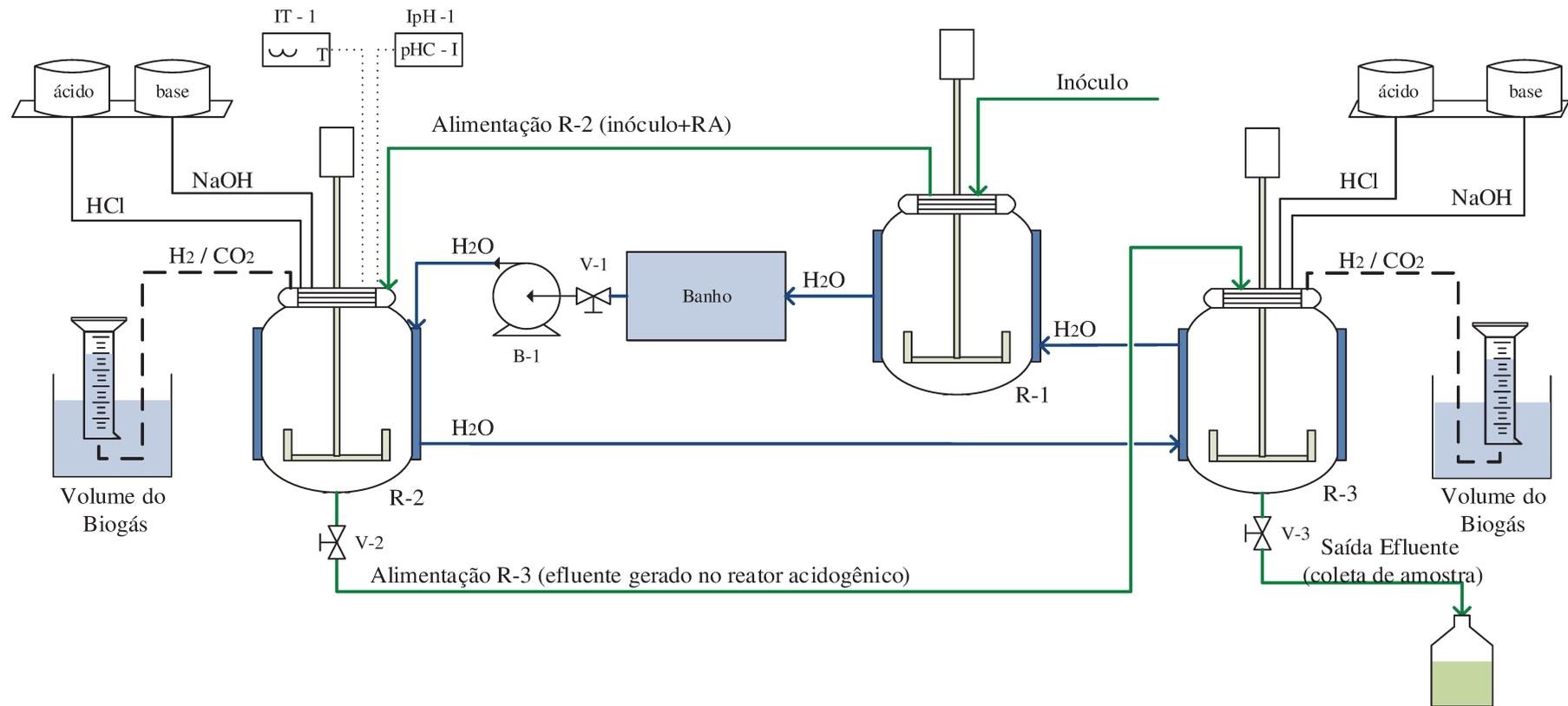


Figura 13 - Fluxograma da unidade de digestão anaeróbia. V-1 a V-3: Válvulas de bloqueio; B-1: Bomba; R- 1: Reator de armazenamento do inóculo; R- 2: Reator para fase acidogênica; R-3: Reator para fase metanogênica; IpH: Indicadores de pH; IT: Indicadores de temperatura

#### 4.5 Análises físico-químicas

Para caracterização do resíduo alimentar, lodo e vinhaça foram realizadas análises de densidade, pH, alcalinidade, sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT), sólidos voláteis totais (SVT), nitrogênio total de Kjeldahl (NKT), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) de acordo com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Para controle do processo de digestão anaeróbia foram realizadas análises de pH, ST, SFT, SVT, N-NH<sub>3</sub>, alcalinidade, DQO e COT segundo metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). As amostras que não foram analisadas no dia de coleta foram armazenadas em freezer a  $-14\pm 2^{\circ}\text{C}$  para posterior análise.

Um fluxograma das análises realizadas para caracterização inicial e controle do processo é apresentado na Figura 14.

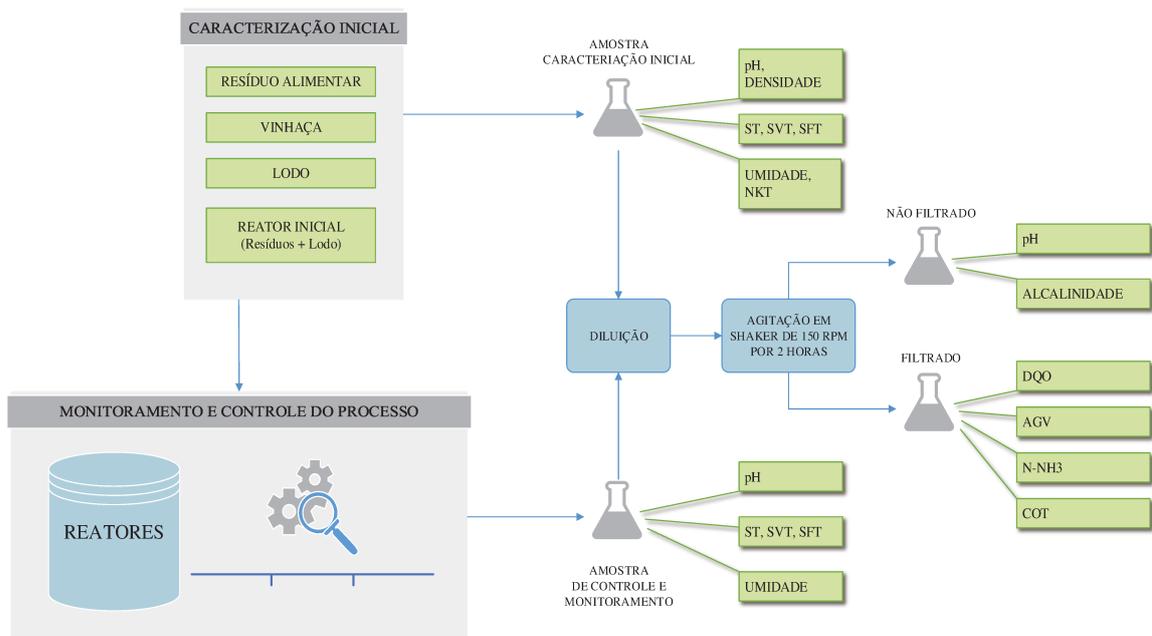


Figura 14 - Fluxograma das análises realizadas.

##### 4.5.1 Densidade

A densidade foi determinada por meio da Equação 14, onde a massa foi determinada em uma balança analítica modelo AB 204 da marca Mettler Toledo, com capacidade máxima para 210g e mínima de 10mg e o volume da amostra pesada foi determinado por uma proveta de 50 mL. As determinações de densidade foram feitas em triplicata e os resultados obtidos como a média das repetições.

$$d = \frac{m}{V} \quad (14)$$

#### 4.5.2 pH

O pH representa a concentração de íons de hidrogênio presentes em uma solução. A determinação do pH se deu por meio de um phmetro digital de bancada modelo DM 20 da marca Digimed, dotado de um eletrodo de vidro com sonda de correção automática de temperatura, de acordo com o método 4500-H+ B proposto por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

#### 4.5.3 Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi feita através de uma técnica volumétrica de titulação potenciométrica baseada no método 2320B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). A determinação se realizou através da titulação de 50-60 mL de amostra com ácido sulfúrico 0,02N até que o pH final fosse 4,30 (4,30-4,39). Para amostras sólidas foram realizadas diluições com água destilada para posterior titulação e medição do pH. Após a titulação e medição do pH a alcalinidade total expressa em  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  é obtida pela Equação 15. As determinações de alcalinidade foram feitas em triplicata e os resultados obtidos como a média das repetições.

$$\text{Alcalinidade total (mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3) = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} * V_{\text{H}_2\text{SO}_4} * 50.000}{\text{Volume}_{\text{amostra}}} \quad (15)$$

#### 4.5.4 Sólidos Totais

A determinação de sólidos totais (ST) foi feita seguindo o método 2540B proposto por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1989). Trata-se de um método gravimétrico, no qual as amostras foram previamente secas em estufa para promover a evaporação da água. As amostras foram mantidas em estufa, modelo 315 SE da marca Fanem, à 103-105°C até atingir peso constante. O conteúdo de sólidos totais foi determinado pela Equação 16. As determinações de ST foram feitas em triplicata e os resultados obtidos como a média das repetições.

$$ST(\text{g.Kg}^{-1}) = \frac{P_1 - P_0}{Kg_{\text{amostra}}} * 1000 \quad (16)$$

Onde:

$P_0$  = Peso da capsula de porcelana (g)

$P_1$  = Peso do resíduo seco + capsula de porcelana (g).

Uma vez calculado o teor de sólidos totais a umidade foi calculada pela diferença entre 100 e o conteúdo de sólidos totais ( $U(\%) = 100 - ST(\%)$ ).

#### 4.5.5 Sólidos Fixos Totais

Para a determinação dos sólidos fixos totais (SFT) utilizou-se o método 2540E da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1989). O conteúdo de sólidos totais fixos foi determinado a partir da incineração em mufla a 550 °C e o conteúdo de SFT foi obtido com a Equação 17. As determinações de SFT foram feitas em triplicata e os resultados obtidos como a média das repetições.

$$ST(g.Kg^{-1}) = \frac{P_2 - P_0}{Kg_{amostra}} * 1000 \quad (17)$$

Onde:

$P_0$  = Peso da capsula de porcelana (g)

$P_2$  = Peso do resíduo após ignição + capsula de porcelana (g).

#### 4.5.6 Sólidos Voláteis Totais

Os sólidos totais voláteis totais (SVT) foram determinados de acordo com o método 2540E da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1989), através da diferença entre os ST e os SFT, conforme mostrado pela Equação 18. As determinações de SVT foram feitas em triplicata e os resultados obtidos como a média das repetições.

$$STV(g.Kg^{-1}) = ST - STF \quad (18)$$

#### 4.5.7 Nitrogênio amoniacal

O conteúdo de nitrogênio amoniacal foi determinado de acordo com o método 45000NH<sub>3</sub>-C da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and*

*Wastewater* (APHA, 1998). As amostras foram tamponadas a um pH de 9,5 com solução tampão de borato de sódio e em seguida submetida a destilação em um destilador MA 036 da marca Marconi. O conteúdo destilado foi coletado em um erlenmeyer contendo solução de ácido bórico. À medida que o conteúdo de amônia cai sobre a solução de ácido bórico essa altera sua coloração de rosa para verde. A solução contida no erlenmeyer foi titulada com ácido sulfúrico 0,02N até a viragem da cor verde para rosa. As determinações foram feitas em duplicata e o conteúdo de nitrogênio amoniacal foi determinado através das médias dos resultados obtidos utilizando a Equação 19.

$$mg NH_3 - NL^{-1} = \frac{(A - B) * 280}{mL_{amostra}} \quad (19)$$

#### 4.5.8 Nitrogênio Total de Kjeldahl

A determinação de nitrogênio total de Kjeldahl foi realizada seguindo o método 4500Norg-B da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). As principais etapas desse método são:

- **Digestão:** nessa etapa as amostras foram colocadas em tubos micro Kjeldahl e aquecidas com ácido sulfúrico, sais de potássio ou sódio, que são utilizados para aumentar a temperatura de ebulição e sulfato de cobre que promove aumento da velocidade de oxidação da matéria orgânica. Esses tubos foram colocados em bloco digestor modelo MA 4025 da marca Marconi. A digestão foi conduzida elevando-se a temperatura aos poucos, assim iniciou-se o aquecimento a 50 °C por uma hora e elevou-se a uma taxa de 50 °C/ hora até atingir 350 °C onde foi mantida por 20 minutos ou até ficar com coloração transparente. A partir de 350 °C já tem início a digestão da matéria nitrogenada.
- **Diluição:** após a digestão os tubos são retirados do digestor e resfriados a temperatura ambiente por cerca de 15 minutos. Adicionou-se, aproximadamente, 10mL de água deionizada nos tubos, agitando suavemente.
- **Destilação:** Os tubos foram acoplados em um aparelho de destilação modelo MA 036 da marca Marconi, a amostra foi tratada com tiosulfato de sódio em meio alcalino e a amônia restante foi destilada e recolhida em um erlenmeyer com ácido bórico. A determinação de nitrogênio foi feita através de titulação com ácido sulfúrico 0,02N e o seu conteúdo foi determinado pela Equação 20.

As análises foram feitas em triplicata e o resultado expresso pela média das repetições.

$$NKT (mg.Kg^{-1}) = \frac{(A - B) * 280}{Kg_{amostra}} \quad (20)$$

Onde:

A = volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação da amostra (mL)

B = volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação do branco (mL)

Para determinar a proteína bruta, basta multiplicar o valor obtido pela equação acima por 6,25.

#### 4.5.9 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio indica a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável de uma determinada amostra líquida. Para a determinação da DQO utilizou-se o método colorimétrico de refluxo fechado 4520D da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). A grande vantagem desse método é o curto tempo de duração, 2 horas. Nesse método a medida que a concentração de matéria orgânica da amostra aumenta sua coloração altera de amarelo quando está menos concentrada para verde cuja concentração é maior. Seguindo esse método as amostras foram transferidas para tubos digestores e em seguida foram adicionadas duas soluções, uma fortemente oxidante contendo dicromato, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio e outra catalítica contendo ácido sulfúrico e sulfato de prata. Os tubos foram colocados em um bloco digestor para DQO Hach a 150°C por duas horas. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e procedeu-se a leitura da absorbância em um espectrofotômetro de modelo DR 4000U da marca Hach, em um comprimento de onda de 600nm.

A calibração do método foi feita por meio de uma curva padrão utilizando biftalato de potássio. A curva analítica foi construída conforme evidenciado na Figura 15 e a equação da reta utilizada na quantificação das amostras é a Equação 21.

$$y = 0,0004x + 0,0013 \quad (21)$$

$$R^2 = 0,9997$$

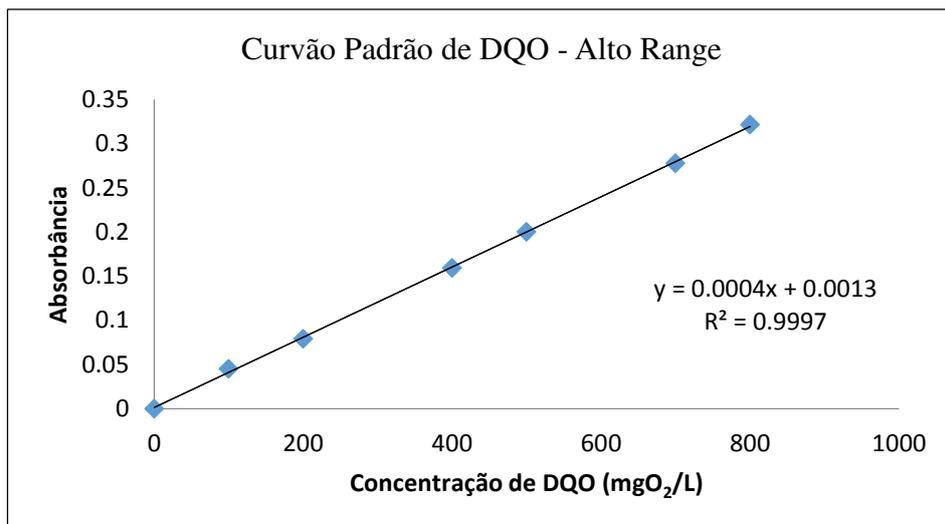


Figura 15 - Curva de DQO.

#### 4.5.10 Carbono Orgânico Total

As Análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram feitas utilizando o método 5310B da metodologia proposta por *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998) através da combustão da matéria orgânica em alta temperatura. As amostras foram diluídas em água deionizada e posteriormente filtradas em filtros de 0,45 µm. O equipamento utilizado para a determinação do COT foi o TOC 5000A Shimadzu®, Figura 16.



Figura 16 - Equipamento para determinação do COT.

Esse equipamento é dotado de uma coluna preenchida com catalisador sob fluxo de ar sintético. A temperatura de combustão ocorre em 680°C. Ao entrar na coluna aquecida a água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O CO<sub>2</sub> proveniente da oxidação do carbono orgânico e inorgânico é transportado por um fluxo de gás inerte sendo posteriormente quantificado pela absorção de radiação infravermelho. O COT é obtido pela

diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). Para calibração do método foram feitas curvas de biftalato de potássio para CT e carbonato e bicarbonato para CI. A faixa de concentração das curvas foi de 1-350mg/L. As curvas analíticas foram construídas, conforme evidenciado na Figura 17.

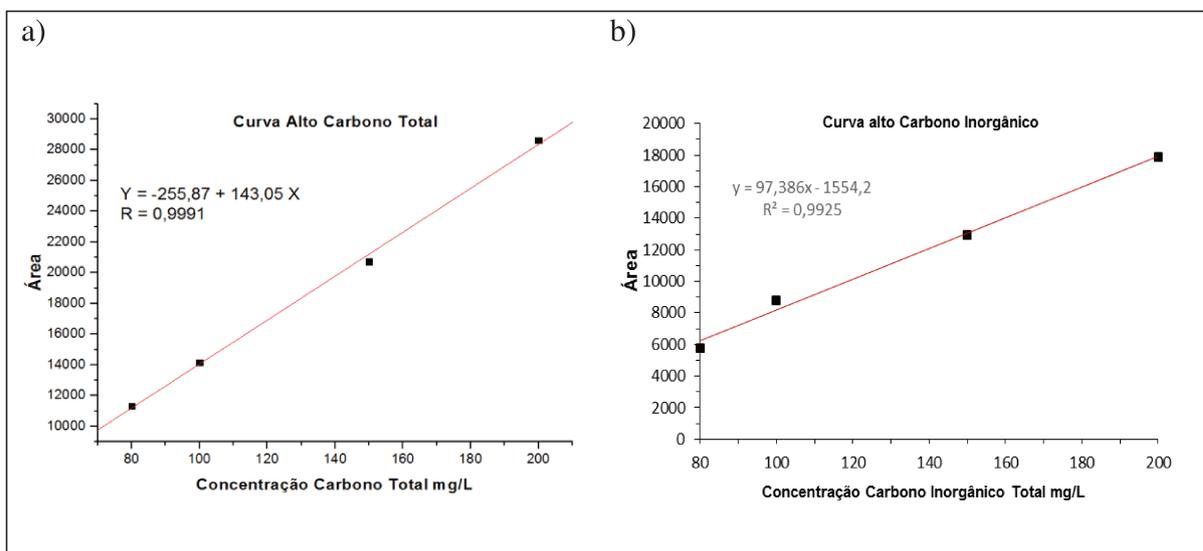


Figura 17 - Curva alto range: a) CT; b) IC.

#### 4.6 Determinação de ácidos graxos voláteis

A análise cromatográfica para determinação dos ácidos graxos voláteis foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso 17A *Shimadzu*®, Figura 18a, acoplado à um espectrômetro de massa QP5050A e coluna cromatográfica capilar DBWAX da *Agilent Technologies*®, Figura 18b, com 30m de comprimento, 0,20mm de diâmetro interno e 0,20  $\mu\text{m}$  de espessura do filme que permite a separação dos componentes presentes na amostra de acordo com a interação desses com a fase estacionária. Foram determinados neste equipamento os ácidos Acético, Propiônico, Butírico e Valérico, seguindo metodologia proposta por Liu e colaboradores (2008).

Para a determinação dos ácidos foram adotadas as seguintes condições cromatográficas:

- Gás de arraste: Hélio (1mL/min, 133KPa);
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 80°C durante 3 minutos, aumento de temperatura de 15°C/min até alcançar 180°C mantendo a esta temperatura por 2 minutos;
- Temperatura na interface: 250°C;

- Volume de amostra injetada: 2  $\mu$ L;
- Split: 1:100;
- Faixa de massa analisada: m/z 12 até 120.

Para a realização da curva padrão foi preparada uma solução estoque de concentração de 10 g/L contendo os ácidos a serem analisados (acético, propiônico, butírico e valérico). A partir dessa solução estoque foram feitas diluições para a obtenção das concentrações utilizadas no preparo da curva de calibração analítica. As concentrações utilizadas foram: 50mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 800 mg/L e 1000 mg/L. As curvas para quantificação de cada ácido e suas respectivas equações estão apresentadas na Figura 19.

Para a realização desta análise foram pesadas cerca de 2g de amostra que foram extraídas com hexano (20mL). Foi adicionado a mistura (amostra + hexano) 1mL de ácido fosfórico 3mol/L para acidificar a amostra e permitir a vaporização dos AGV na entrada do injetor.

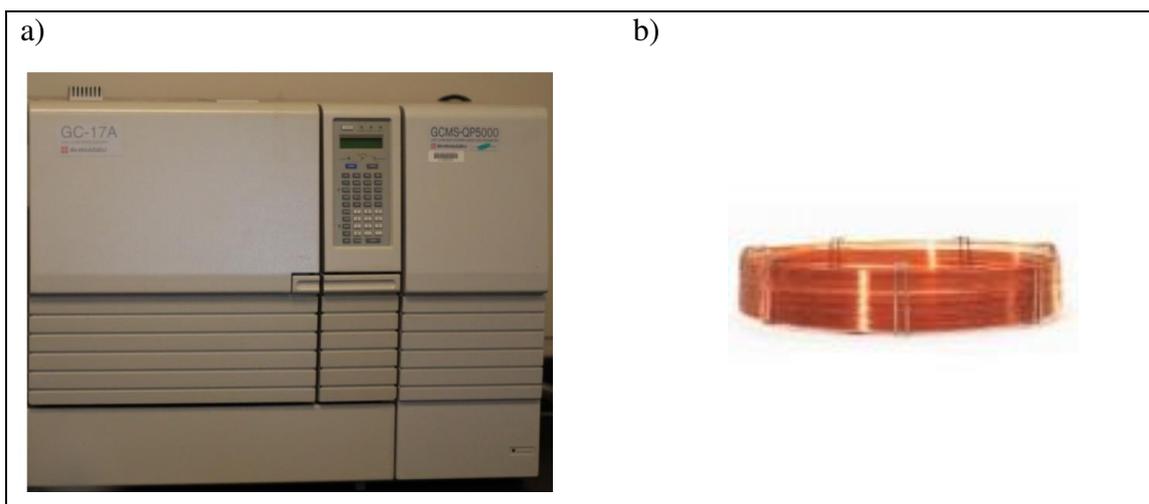


Figura 18 - Equipamentos utilizados na análise de AGV: a) Cromatógrafo gasoso; b) coluna capilar.

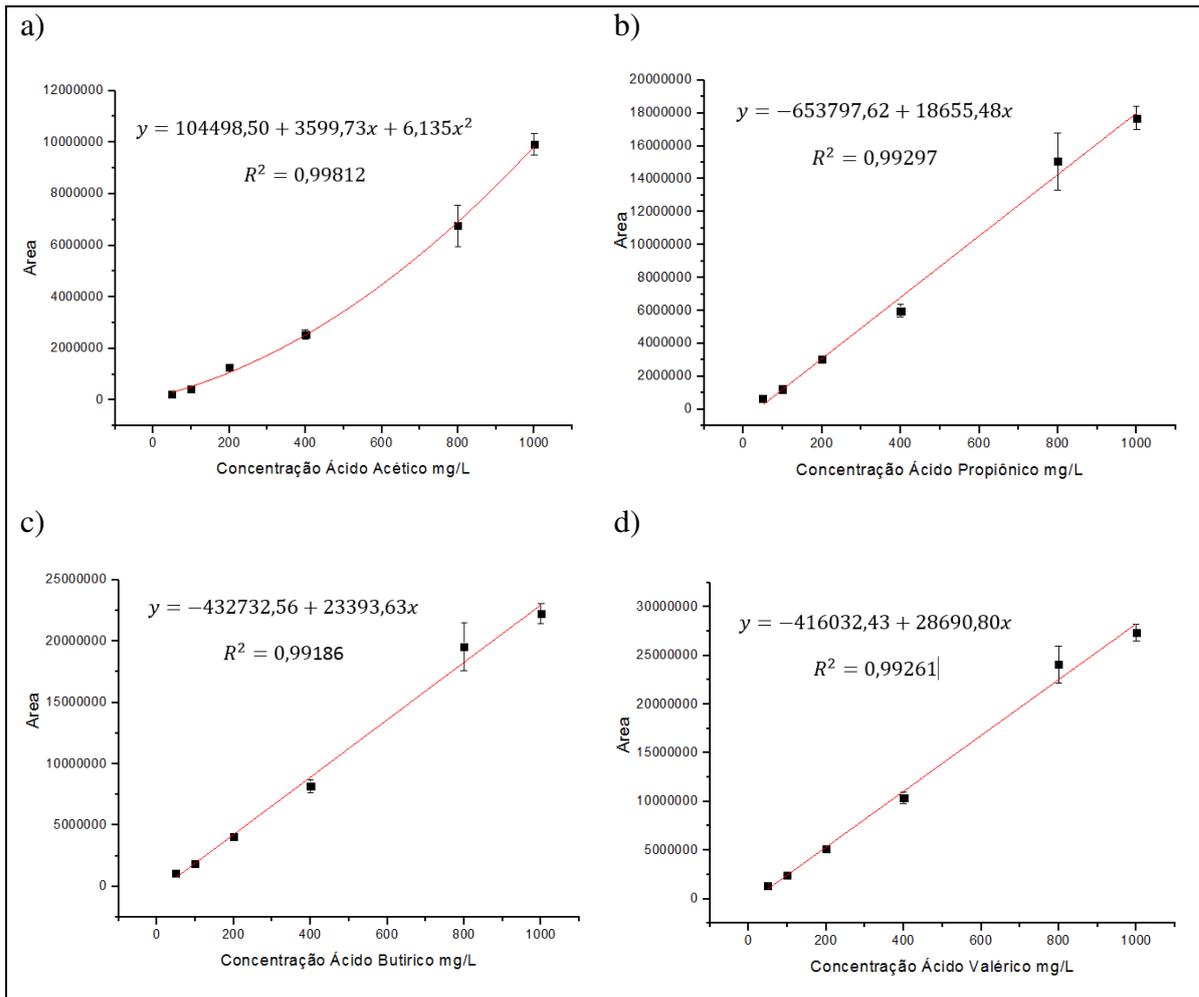


Figura 19 - Curvas dos padrões cromatográficos: a) ácido acético; b) ácido propiônico; c) ácido butírico; d) ácido valérico.

#### 4.7 Composição do biogás

A análise dos componentes do biogás, como  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , foi realizada em um cromatógrafo gasoso modelo CG 2014 Shimadzu® equipado com detector de condutividade térmica e coluna microempacotada ShinCarbon ST 50/80 mesh de 6m de comprimento, 3mm de diâmetro interno. A Figura 20 ilustra o cromatógrafo e a coluna utilizada para quantificação dos gases.

Para a determinação da composição do biogás foram adotadas as seguintes condições cromatográficas:

- Gás de arraste: Nitrogênio (35mL/min, 5 bar);
- Temperatura do injetor: 200°C
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 200°C;
- Volume de amostra injetada: 0,5mL;
- Programa de temperatura do forno:

- Temperatura inicial constante de 50 °C durante 3 minutos;
- Taxa de aquecimento de 5 °C/minuto até alcançar 180 °C,
- Manter a temperatura de 180 °C por 5 minutos.

As amostras gasosas foram coletadas diretamente dos reatores acidogênico e metanogênico por meio de uma seringa. Após 33 minutos de análise obtém-se as áreas dos principais picos dos gases. As análises foram realizadas em duplicata e o cálculo da concentração de cada gás no biogás foi feita pela relação entre a área do gás de interesse e o somatório de todas as áreas, conforme explicitado na Equação 22.

$$X (\%) = \frac{A_{gás\ de\ interesse} * 100}{A_{total}} \quad (22)$$

Onde:

X: porcentagem do gás de interesse na mistura;

A: Área

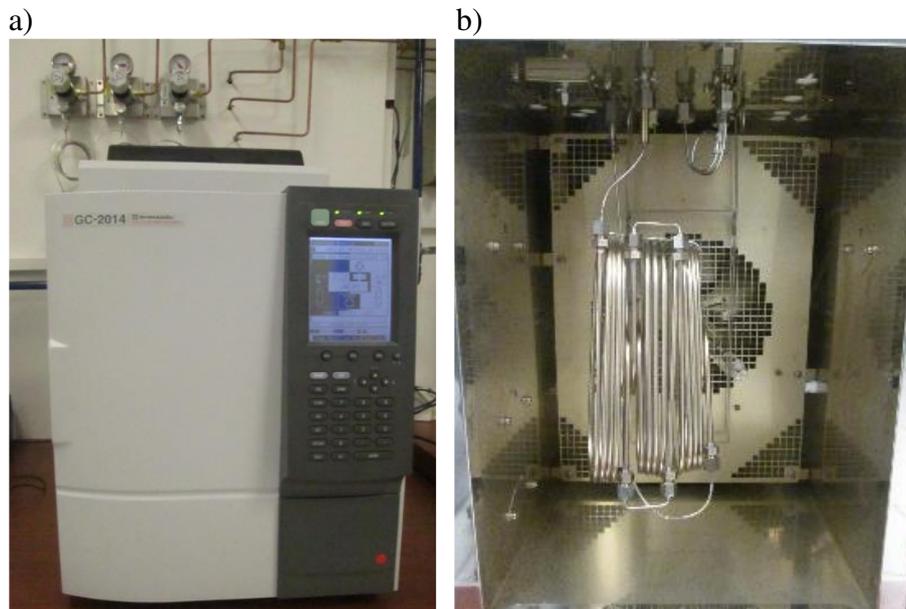


Figura 20 - Equipamentos para análise do biogás: a) Cromatógrafo gasoso; b) coluna empacotada.

#### 4.8 Volume do biogás

O volume do biogás foi mensurado utilizando o método da proveta invertida. Embora seja simples, o método é eficaz. Consiste em preencher todo o volume de uma proveta com água, vedar a parte superior com filme e em seguida inverter a proveta sobre um béquer com água. Uma mangueira para a saída dos gases do reator é introduzida na parte inferior da

proveta. A medida que o gás vai saindo pela mangueira a água vai sendo eliminada da proveta. Esse deslocamento de água é igual ao volume de gás produzido no reator. A Figura 21 ilustra o esquema para a medição do volume de gás.



Figura 21 - Sistema para medição do volume do biogás gerado.

O volume acumulado de biogás ( $V_{\text{acumulado}}$ ) e o rendimento acumulado do biogás ( $Y_{\text{acumulado}}$ ) foram mensurados pelas Equações 23 e 24 respectivamente.

$$V_{\text{acumulado}}(\text{mL}) = \sum_{n=1}^{n_i} V_n \quad (23)$$

Onde:

$V$  = volume de biogás;

$n$  = número de dias analisados.

$$Y_{\text{acumulado}} \left( \frac{\text{mL}_{\text{biogás}}}{\text{gSVT}_{\text{add}}} \right) = \frac{\sum_{n=1}^{n_i} V_n}{\text{gSVT}_{\text{add}}} \quad (24)$$

Onde:

$V$  = volume de biogás;

$n$  = número de dias analisados;

$\text{gSVT}_{\text{add}}$  = quantidade em gramas de SVT adicionados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 3 traz a caracterização dos resíduos utilizados neste trabalho. Com exceção do pH e COT todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como a média obtida das repetições.

Tabela 3- Caracterização das matérias-primas (valores médios e respectivos desvios padrão).

Parâmetros Analíticos	Matérias Primas					
	Resíduo Alimentar		Vinhaça		Lodo	
pH	5,89	-	4,37	-	8,68	-
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	765,30	± 0,01	981,22	±0,02	977,40	± 0,01
Umidade (%)	25,32	± 0,57	97,92	±0,04	96,86	±0,03
ST (%)	74,68	±0,57	2,08	±0,04	3,14	±0,03
ST (g/Kg)	746,84	±1,43	20,82	±0,44	31,41	±0,32
SFT (g/Kg)	56,00	±1,76	6,33	±0,065	11,15	±0,50
SVT (g/kg)	690,84	±1,55	14,49	±0,39	20,27	±0,69
NKT (g/kg)	27,32	±0,47	0,38	±0,07	0,80	±0,28
Proteína (g/kg)	170,78	±2,94	2,36	±0,43	5,00	±1,77
N amoniacal (mg/L)	315,00	±0,05	56,00	±0,02	280,00	±0,02
DQO (gO <sub>2</sub> /L)	60,52	±1,59	21,82	±0,63	9,10	±0,80
COT (g/L)	92,25	-	6,47	-	0,80	-
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	76,00	±0,2	6,00	±0,3	417,27	±1,28

O resíduo alimentar é um resíduo muito heterogêneo e suas características físico-químicas variam de acordo com sua composição. O resíduo alimentar utilizado neste trabalho apresentou pH de 5,89, densidade de 765,30kg/m<sup>3</sup>, umidade de 25,32% e ST de 74,78%.

Valores de pH semelhantes aos obtidos neste trabalho foram observados por Gomez-Romero e colaboradores (2014), que obtiveram para resíduos de frutas e vegetais um pH de 5,27 e uma densidade de 0,91g/mL (910kg/m<sup>3</sup>). Angeriz-Campoyo e colaboradores (2015) obtiveram para o resíduo alimentar de cantinas da Universidade de Cadiz-Espanha valores de pH e densidade de 5,30 e 980kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

O resíduo alimentar utilizado por Forster-Carneiro e colaboradores (2008) apresentou conteúdo de sólidos totais e voláteis de 89,8 e 69,8%, respectivamente, o teor de nitrogênio amoniacal reportado por esses autores foram de 0,1g/L, a alcalinidade foi de 0,1g/L, o conteúdo de nitrogênio total de kjeldahl foi de 12,8g/kg, o conteúdo de proteína foi de 80 g/kg e a DQO foi de 31,9g/L. Comparando os dados obtidos por esses autores com os reportados na

Tabela 3, observa-se que o resíduo utilizado neste estudo apresentou maior quantidade de nutrientes em termos de nitrogênio amoniacal (0,315g/L), nitrogênio total (27,32g/kg) e proteína (170,78g/kg) e, conseqüentemente, apresentou maior concentração de demanda química de oxigênio (60,52g/L). Isso se deve ao fato do resíduo alimentar ser heterogêneo, sendo em alguns casos composto por mais proteínas e em outros por mais carboidratos.

A vinhaça apresentou pH ácido de 4,37, com alto teor de umidade de 97,92%. De fase líquida a fração de sólidos totais da vinhaça foi baixa, 2,08%. Valores semelhantes foram observados por Belhadj e colaboradores (2013) que obtiveram durante a caracterização da vinhaça pH de 4,51, umidade de 95,65% e ST de 4,35%.

A vinhaça utilizada neste trabalho apresentou concentração de nitrogênio total de kjeldahl e proteína da ordem de 0,38g/kg (372,86mg/L) e 2,36g/kg (2330,40mg/L), respectivamente. O nitrogênio amoniacal da vinhaça foi de 56mg/L, a DQO observada foi de 21,82g/L, o teor de COT foi de 6,47g/L e o conteúdo de ST foi de 20429mg/L. A vinhaça estudada por Alves (2015) apresentou 614mg/L de nitrogênio total Kjeldahl, 64mg/L de nitrogênio amoniacal e DQO de 18,75g/L. O conteúdo de ST na vinhaça observada por esse autor foi de 17989mg/L.

O lodo mesofílico utilizado neste trabalho apresentou pH de 8,68, umidade de 96,86%, baixo conteúdo de sólidos totais (3,14%). O conteúdo de nitrogênio total Kjeldahl foi de 0,80 g/kg e o teor de nitrogênio amoniacal foi de 280mg/L. A DQO e o COT do lodo foram de 9,10 e 0,8g/L, respectivamente. Valor semelhante ao obtido neste trabalho para a porcentagem de ST do lodo foi encontrado por Lin e colaboradores (2013) durante a codigestão de resíduo de vinagre, no qual estes autores obtiveram 3,1% de ST.

O lodo é uma fonte de inóculo muito utilizada em processos de digestão anaeróbia. Lodo proveniente do tratamento de esgoto, com pH de 7,5, ST de 32g/kg e SVT de 18g/kg, foi utilizado durante a digestão de glicerol por Rivero e colaboradores (2014). Valores próximos foram encontrados neste trabalho cujo conteúdo de ST e SVT para o lodo foram de 31,41 g/kg e 20,27 g/kg, respectivamente.

Lodo mesofílico também foi empregado por Forster-Carneiro e colaboradores (2008) durante a digestão de resíduos alimentares. As características físico-químicas do lodo estudado foram pH de 7,9, ST de 3,9%, SVT de 2,6%, alcalinidade de 500mg/L, NKT de 25,4g/Kg, nitrogênio amoniacal de 3000mg/L e DQO de 16,3g/L. Com exceção do pH, todos os parâmetros observados por Forster-Carneiro e colaboradores (2008) foram maiores que os encontrados neste estudo. Assim como resíduo alimentar, a composição do lodo varia de acordo

com a comunidade microbiana e sua finalidade, neste estudo o lodo era proveniente do tratamento de vinhaça, enquanto que o lodo estudado por Forster-Carneiro e colaboradores (2008) era proveniente do tratamento de esgoto.

## **5.2 Resultados da codigestão anaeróbia de duas fases**

A seguir são apresentados os resultados obtidos no experimento de codigestão anaeróbia de duas fases em condição mesofílica de temperatura, realizado na unidade de planta piloto contendo três reatores: reator de alimentação, reator acidogênico e reator metanogênico.

Conforme descrito na metodologia, o sistema passou por um período de estabilização de 32 dias a fim de estabilizar a comunidade microbiana e maximizar a produção de biogás. Os resultados das análises obtidas durante a fase de estabilização (testes preliminares) não serão discutidos, porém estão apresentados nos Apêndices A-C.

Não foi possível colocar o desvio padrão nos gráficos apresentados devido as condições de escala. Entretanto, os Apêndices D-M apresentam todos os resultados obtidos nesse trabalho e seus respectivos desvios padrão.

### **5.2.1 Desempenho do reator de alimentação**

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros, pH, ST, SFT, SVT, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e DQO analisados no reator destinado ao armazenamento de inóculo durante 77 dias de experimento. Os resultados apresentados são a média das repetições realizadas e seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4 - Evolução dos parâmetros do reator de inóculo (valores médios e seus respectivos desvios padrão).

Dias	pH	ST (g/kg)		SFT (g/kg)		SVT (g/kg)		Nitrogênio amoniacoal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		DQO (g/L)	
1	8,88	13,38	±0,17	6,30	±0,45	7,08	±0,59	281,40	±1,98	610,10	±1,43	13,25	±0,18
7	7,97	13,29	±0,21	7,03	±0,56	6,26	±0,74	337,40	±1,98	390,81	±2,71	13,25	±1,43
9	7,80	14,08	±0,28	6,60	±0,34	7,48	±0,60	337,68	±2,38	532,50	±7,40	14,93	±1,89
13	8,06	12,21	±0,15	6,76	±0,14	5,45	±0,07	224,28	±0,40	434,78	±3,07	12,16	±1,14
15	7,86	14,54	±0,07	6,86	±0,34	7,68	±0,40	280,28	±0,40	410,33	±8,96	11,82	±1,43
17	7,56	12,36	±0,84	5,49	±0,28	6,87	±0,90	277,20	±3,96	428,61	±9,04	11,66	±0,15
20	7,78	13,53	±0,41	5,95	±0,96	7,58	±0,79	221,20	±3,96	360,16	±17,45	9,22	±0,71
22	7,80	15,27	±0,84	5,97	±0,87	9,30	±0,48	168,56	±0,79	365,60	±9,76	11,57	±1,76
27	7,77	12,29	±0,22	6,24	±0,65	6,05	±0,81	168,56	±0,79	349,28	±2,52	11,24	±0,73
29	7,31	12,23	±0,17	5,79	±0,24	6,43	±0,12	112,28	±0,40	390,87	±4,76	11,91	±1,14
31	7,61	12,54	±0,11	5,98	±0,08	6,56	±0,19	168,28	±0,40	302,17	±3,07	10,23	±0,77
34	7,65	11,00	±0,88	5,24	±0,13	5,76	±0,74	218,40	±7,92	329,17	±5,89	10,65	±0,58
36	7,42	12,53	±0,30	5,84	±0,46	6,69	±0,72	168,28	±0,40	394,44	±7,86	10,23	±0,52
38	7,15	14,07	±0,36	4,95	±0,65	9,12	±0,34	168,28	±0,40	301,16	±1,64	10,82	±0,87
41	7,55	13,90	±0,46	4,87	±0,55	9,03	±0,18	215,60	±1,88	308,42	±1,56	9,22	±1,14
43	7,02	11,23	±0,29	4,74	±0,99	6,50	±1,28	224,56	±0,79	255,68	±8,04	8,04	±0,67
45	6,71	14,74	±2,96	4,00	±5,92	10,75	±4,24	112,56	±0,79	358,33	±5,89	7,79	±1,76
48	7,23	6,09	±0,01	3,16	±0,03	2,3	±0,04	112,28	±0,40	268,15	±8,00	7,12	±0,52
50	7,31	4,63	±0,12	2,38	±0,03	2,25	±0,09	111,44	±0,79	299,96	±0,05	6,87	±1,77
55	7,42	7,74	±0,02	3,21	±0,17	4,53	±0,19	112,56	±0,79	248,81	±1,68	5,52	±0,71
77	7,02	8,91	±0,09	4,80	±0,58	4,11	±0,49	113,89	±0,50	249,06	±1,07	4,64	±0,18

O reator de inóculo é de grande importância para a estabilidade e bom desempenho de todo o processo, uma vez que ele é responsável pela alimentação do reator destinado à fase acidogênica que, por sua vez, é responsável pela alimentação do reator metanogênico. O objetivo desse reator não foi produzir gás, mas sim manter o inóculo em condições estáveis.

Seu pH foi monitorado e controlado manualmente para permanecer próximo da neutralidade. É possível observar na Tabela 4 que esse objetivo foi alcançado. Nos primeiros dias o pH estava elevado (próximo de 8) devido às características do lodo, que possuía pH em torno de 8,0. No entanto, a partir do 29º dia esse parâmetro permaneceu estável, situando-se entre 7,0-7,6. É importante tomar cuidado com valores de pH muito elevados, pois ambientes muito alcalinos podem promover desintegração dos grânulos microbianos (WARD et al., 2008), levando a morte de parte da comunidade microbiana que resultaria na perda de atividade da fonte de inóculo. A alcalinidade apresenta relação com o pH, e essa relação fica evidente, por exemplo, no primeiro dia onde em um pH mais alcalino, pH=8,88, foi observada a maior alcalinidade do sistema de 610,10 mg CaCO<sub>3</sub>/L ±1,43. Além do pH, a alcalinidade também sofre influência do nitrogênio amoniacal, porém neste reator não ficou claro qual dos dois parâmetros exerceu maior poder sobre a alcalinidade.

O conteúdo de sólidos totais permaneceu estável durante os primeiros 36 dias de experimento, ficando em torno de 13g/kg. Numericamente o máximo conteúdo de ST (15,27g/kg ±0,84) ocorreu no vigésimo segundo dia, e esse aumento pode ser justificado pela sobrecarga de alimentação do reator com vinhaça e também pelo aparecimento de pequenas partículas sólidas (semelhantes à grãos de areia) que foram formadas ao longo do experimento. Essas partículas podem ser grânulos de células microbianas. Após o quadragésimo quinto dia é possível observar que os ST reduziram quase pela metade, atingindo o mínimo valor de 4,63±0,12g/kg no 50º dia, chegando no último dia (77º dia) a 8,91g/kg. Essa redução indica elevada eficiência da comunidade microbiana na redução da matéria orgânica, representada nesse caso pela vinhaça. Os SVT, que correspondem a fração de sólidos totais que se volatilizam após a incineração, apresentaram comportamento semelhante ao dos ST, apresentando valores mínimos nos dias 48 (2,30±0,04 g/kg) e 50 (2,25±0,09 g/kg).

O teor de nitrogênio amoniacal teve sua máxima concentração no nono dia de experimento, 337,68 ±2,38 mgN-NH<sub>3</sub>/L e sua mínima concentração no dia 50, cujo valor foi de 111,44 ±0,79 mgN-NH<sub>3</sub>/L, apresentando-se estável nos últimos dias do experimento, entre os dias

45 e 77. A presença de nitrogênio durante a digestão anaeróbia é importante quando o objetivo é a produção de biogás, pois as bactérias precisam de nutrientes para converter a matéria orgânica em biogás (KHALID et al., 2011).

A demanda química de oxigênio reduziu entre o primeiro e último dia de experimento em 64,98%. Isso mostra a eficiência do processo de degradação anaeróbica no tratamento de efluentes. Buitrón e colaboradores (2014) estudaram a produção de hidrogênio e metano via digestão anaeróbia em dois estágios de vinhaça de tequila a 35°C e observaram que para uma concentração inicial de 1085mgDQO/L a redução do conteúdo de DQO foi de 65%.

## 5.2.2 Desempenho do reator acidogênico e metanogênico

### 5.2.2.1 Evolução do pH nos reatores acidogênico e metanogênico

O pH dos reatores acidogênico e metanogênico foi controlado para as faixas 5,0-6,5 e 6,5-8,0, respectivamente. Esses valores de pH estão apresentados na Figura 22, onde é possível observar que o reator metanogênico não atingiu a faixa estabelecida nos dias 9 e 15 (pH>8). Já o reator acidogênico permaneceu dentro da faixa estabelecida durante todo o processo. Esses valores de pH atendem as necessidades dos micro-organismos que necessitam de pH ácido para a produção de H<sub>2</sub> e básico quando o objetivo é a produção de CH<sub>4</sub>.

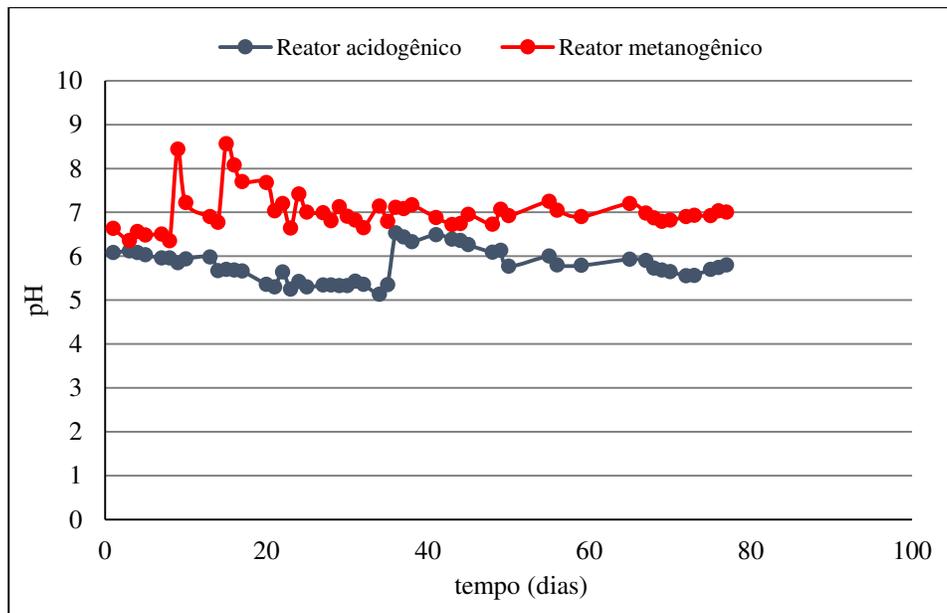


Figura 22 - Evolução do pH nos reatores acidogênio e metanogênico.

### 5.2.2.2 Evolução dos parâmetros Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis Totais (SVT)

A remoção de matéria orgânica na forma de sólidos, presentes em biodigestores anaeróbios, é um importante parâmetro para avaliar a eficiência da atividade microbiana na degradação da matéria orgânica. Em uma boa digestão anaeróbia é possível observar significativa redução no conteúdo de sólidos ao longo dos dias de investigação. O conteúdo de ST e SVT do reator destinado a fase acidogênica é apresentado na Figura 23.

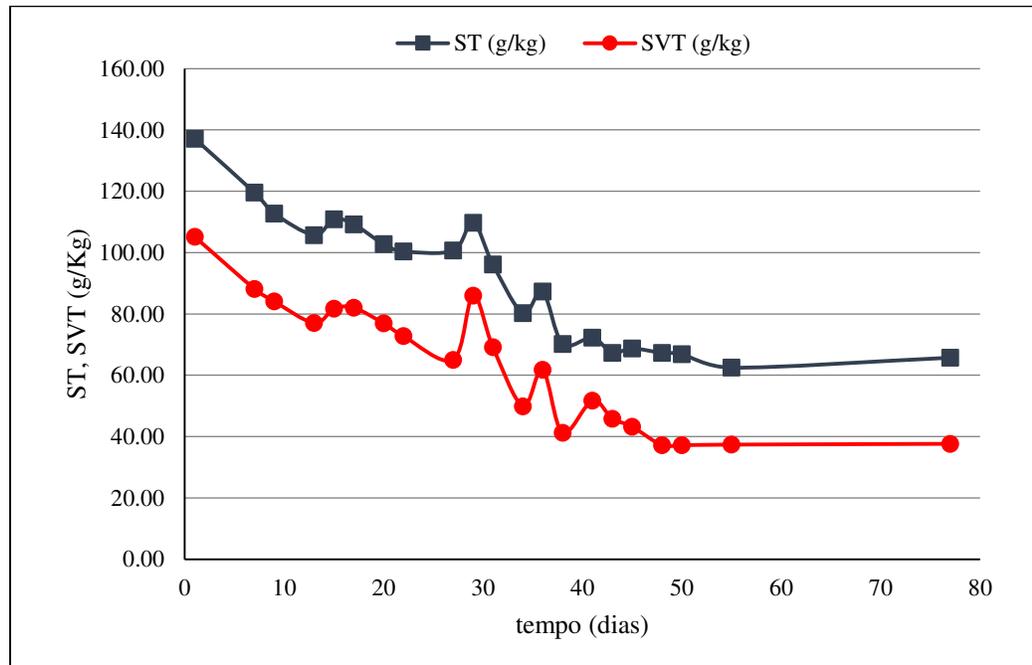


Figura 23 - Evolução dos ST e SVT no reator acidogênico da codigestão anaeróbia mesofílica.

Observa-se que os parâmetros ST e SVT exibidos na Figura 23 apresentam o mesmo comportamento, uma vez que estão diretamente relacionados entre si. Observa-se uma rápida redução no conteúdo tanto de sólidos totais quanto no conteúdo de sólidos voláteis nos primeiros dias, no qual o ST passou de 137,16 g/kg (1º dia) para 105,75 g/kg (13º dia), e o conteúdo de SVT passou de 105,13g/kg (1º dia) para 77,04 g/kg (13º dia). Esses resultados indicam elevada atividade microbiana nas fases iniciais do processo de digestão anaeróbia, onde as bactérias hidrolisam compostos mais complexos em compostos mais simples, reduzindo a matéria orgânica presente no sistema. No dia 29 ocorreu um aumento de ST e SVT chegando a 109,79 e 86,02 g/Kg, respectivamente. Em processos com alimentação semicontínua e que envolvem micro-organismos esse tipo de aumento ocorre devido às limitações do sistema quanto a sobrecarga de alimentação e

ao fato de que os micro-organismos podem deixar de atuar de forma efetiva e contínua em experimentos longos e que dependem de uma série de fatores como pH, temperatura e vazão de alimentação. A partir do dia 41 o sistema se manteve estável apresentando valores de ST e SVT na faixa de 67,33-65,71g/kg e 45,85-37,63 g/kg respectivamente, com mínimo valor de ST de 62,30 g/kg e de SVT de 37,18 g/kg no 48° dia. Em percentuais, observa-se uma redução de 52% no conteúdo de ST e de 64 % no conteúdo de SVT entre o primeiro e último dia de análise. Considerando uma alimentação semicontínua, realizada em média a cada dois dias, as reduções encontradas na fase acidogênica desta pesquisa, superior a 50%, podem ser consideradas satisfatórias.

Comportamento semelhante também foi observado no reator metanogênico, que apresentou diminuição em ambos os conteúdos (ST e SVT) ao longo do processo, conforme mostrado na Figura 24.

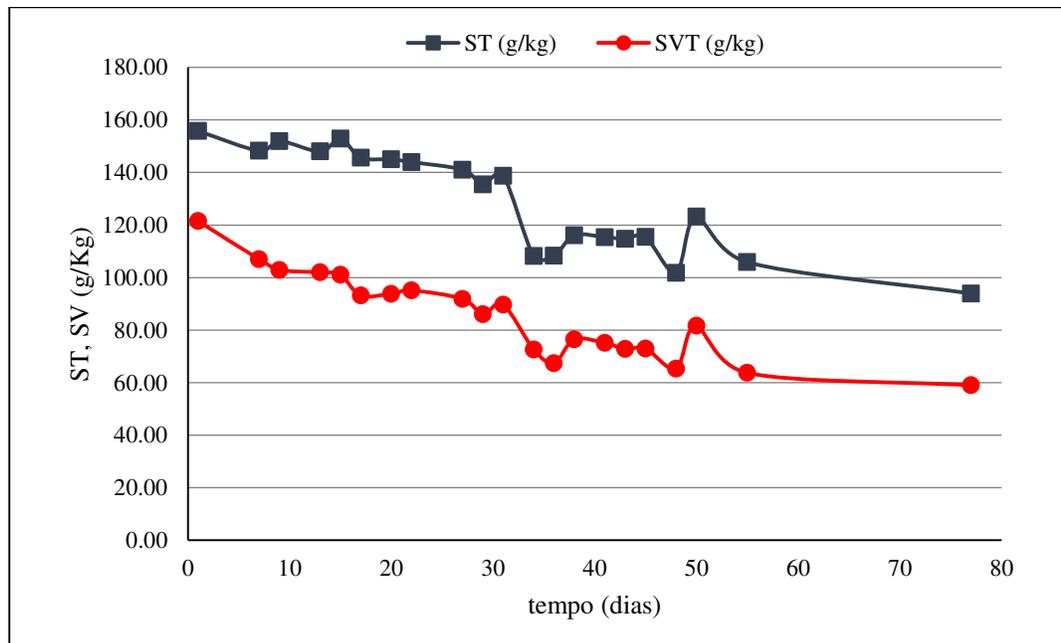


Figura 24 - Evolução dos ST e SVT no reator metanogênico da codigestão anaeróbia mesofílica.

A redução mais acentuada do conteúdo de sólidos ocorreu entre os dias 31 e 34, onde o conteúdo de ST e SVT passaram de 138,77 para 108,17g/kg e de 89,68 para 72,65 g/kg, respectivamente. Em termos gerais, comparando o primeiro e último dia a remoção de sólidos totais e voláteis foi de 39,68% e 51,42%, respectivamente. Dareiot e Kornamos (2014), estudaram a codigestão anaeróbica de sorgo ensilado (55%), soro de queijo (40%) e estrume de vaca líquido

(5%) na temperatura de 37°C e pH de 8,0, e encontraram valores semelhantes a este trabalho para a remoção de ST (37,48%), enquanto que a remoção de SVT observada por esses autores foi maior (65,97%), que a encontrada neste trabalho (51,42%). Na literatura há relatos de baixas e elevadas remoções de sólidos, por exemplo, Jabeen e colaboradores (2015) estudando a codigestão de resíduos alimentares e casca de arroz com estrume seco na proporção de 20% de sólidos, em condições metanogênicas a 37°C observaram uma remoção no conteúdo de SVT de 82,41%. Enquanto que Liu e colaboradores (2013) observaram uma redução de 30,7% no conteúdo de SVT durante a codigestão anaeróbia de duas fases de lodo ativado com resíduo alimentar (40%). Essa diferença entre as reduções observadas na literatura acontecem porque a redução de sólidos depende de fatores como eficiência da atividade microbiana, características do resíduo utilizado e a taxa de alimentação do substrato. Diante do exposto, conclui-se que a porcentagem de remoção de sólidos voláteis (matéria orgânica biodegradável) encontrada no reator metanogênico, do presente trabalho, foi eficiente e superior a 50%.

Comparando os resultados de remoção de ST e SVT entre os reatores observa-se que o reator acidogênico apresentou maior redução da carga orgânica (ST = 52% e SVT = 64%) que o reator metanogênico (ST = 39,68% e SVT = 51,42%), que por sua vez apresentou maior remoção que o reator de armazenamento de inóculo (ST = 33,40% e SVT = 41,94%).

### **5.2.2.3 Evolução do parâmetro analítico alcalinidade**

A alcalinidade tem a finalidade de manter o pH do meio estável e está relacionada com a capacidade tamponante do sistema, ou seja, resistir a mudanças de pH ao se adicionar pequenas quantidades de ácido ou base. Trata-se de um parâmetro que está diretamente relacionado com o pH e, por isso, a Figura 25 mostra o comportamento da alcalinidade com o tempo e com as mudanças de pH no interior do reator acidogênico.

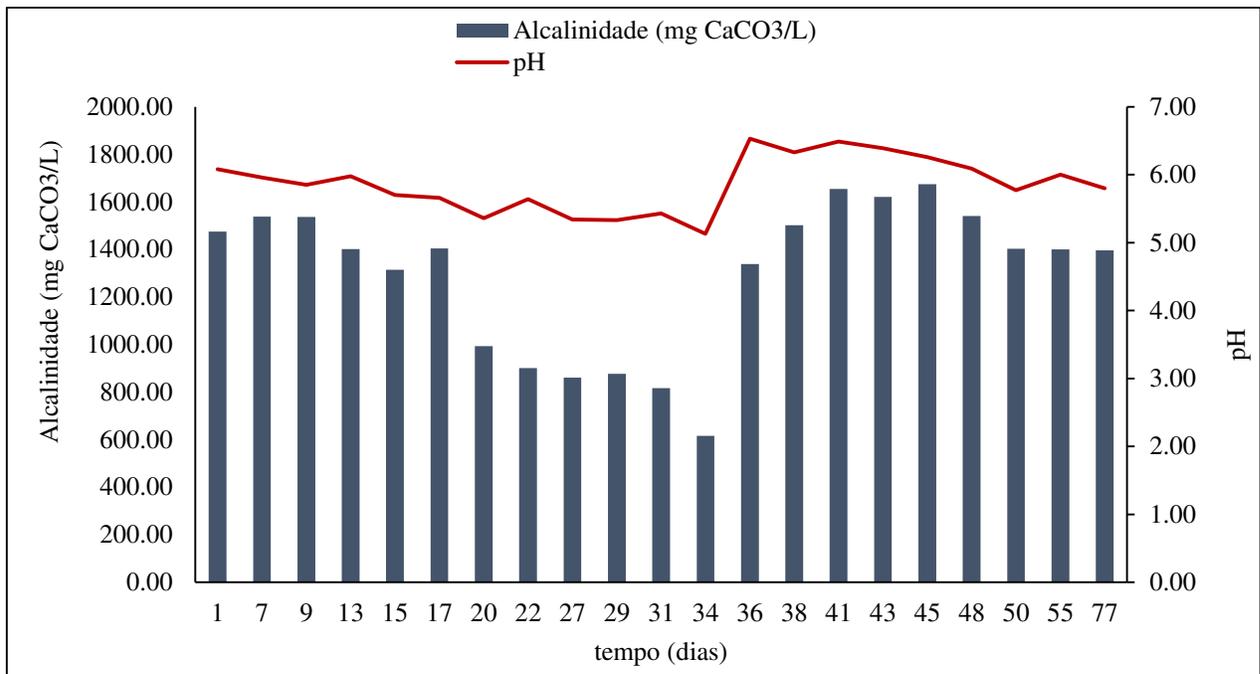


Figura 25 - Evolução da alcalinidade reator acidogênico da codigestão anaeróbia mesofílica.

Observando a Figura 25 é possível constatar a relação entre a alcalinidade e o pH, por exemplo, no dia 34 foi observado o menor valor de pH do reator acidogênico que foi 5,13 e também foi observado a menor alcalinidade desse reator que foi de 616,12 mg CaCO<sub>3</sub>/L. A medida que o pH foi se tornando mais elevado foi observado um aumento da alcalinidade do sistema, onde a maior concentração de alcalinidade ocorreu no dia 41 cuja concentração foi de 1654,79 mg CaCO<sub>3</sub>/L em um pH de 6,49.

Segundo Li e colaboradores (2015), sistemas estáveis operam com alcalinidade total entre 1000-3000 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Pelo gráfico mostrado acima é possível observar que na maior parte do tempo a alcalinidade estava dentro dessa faixa.

Durante a codigestão anaeróbia em condições mesofílicas (37°C) de resíduo alimentar com lodo de papel e celulose, Lin e colaboradores (2013) observaram que para a faixa de pH 4,8-6,4 a alcalinidade na fase acidogênica foi de 794–3316mg CaCO<sub>3</sub>/L. Neste trabalho para o pH entre 5,13-6,53 a alcalinidade situou-se na faixa de 616,12-1654,79mg CaCO<sub>3</sub>/L. Chu e colaboradores (2008) obtiveram uma alcalinidade média de 2610 mg CaCO<sub>3</sub>/L durante o processo de digestão de resíduo alimentar a 55°C e pH médio de 5,5.

A Figura 26 ilustra a evolução da alcalinidade e do pH em função do tempo no reator metanogênico.

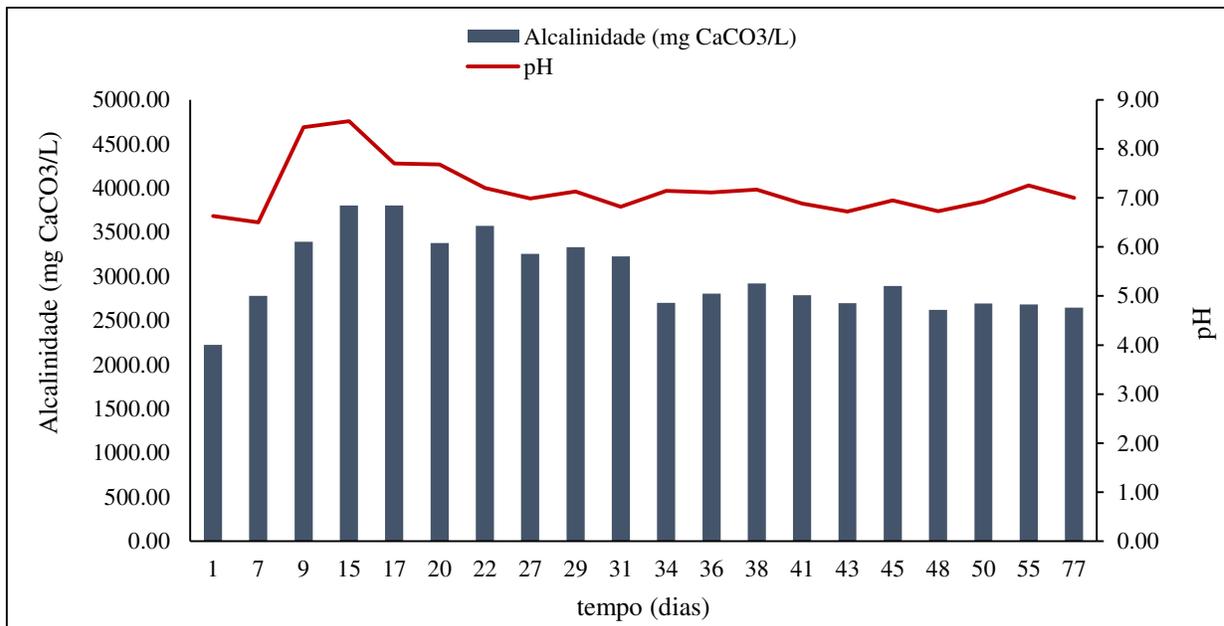


Figura 26 - Evolução da alcalinidade reator metanogênico da codigestão anaeróbia mesofílica.

Os resultados obtidos no reator que operou em condições metanogênicas apresentaram valores de alcalinidade superiores aos apresentados no reator acidogênico. Esses resultados são esperados, uma vez que a fase metanogênica ocorreu em pH alcalino e como discutido anteriormente o pH tem relação direta com a alcalinidade. Observa-se na Figura 26 que a partir do dia 15 a alcalinidade apresentou comportamento mais estável permanecendo na faixa 3200-3800 mg CaCO<sub>3</sub>/L até o dia 31 e após esse dia foi observado uma redução da alcalinidade com esta ficando na faixa de 2600-2700 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Adicionalmente, observa-se pelo gráfico o efeito tamponante da alcalinidade no sistema a partir do dia 17 até o dia 77, onde foi observado baixas variações do pH (7,70-7,25). Resultados similares foram observados por Montanes e colaboradores (2013) com valores de alcalinidade de 3000 mg CaCO<sub>3</sub>/L durante a codigestão de lamas de depuração com lixiviados de polpa de beterraba a 35°C e pH de 7,41-7,61. Valores superiores aos encontrados neste trabalho foi observado por Ratanatamskul e colaboradores (2014) durante a codigestão de resíduo alimentar com lamas de depuração em condições metanogênicas a 35°C em que os autores observaram uma boa capacidade tamponante do sistema com a alcalinidade situando na faixa de 4.443,95-5.146,26 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Enquanto que Li e colaboradores (2015) observaram um bom efeito tamponante do sistema de codigestão anaeróbia a 37°C de resíduos de vinagre com lodo em valores menores de alcalinidade de 914,9-1770,6 mg CaCO<sub>3</sub>/L para um pH de 6,45-6,96.

Mediante os dados e observações mencionadas acima, pode-se concluir que não existe um valor certo ou errado para a alcalinidade. O importante é que a alcalinidade no interior dos reatores forneça ao sistema condições tamponante, ou seja, permita que o processo ocorra com poucas variações de pH contribuindo assim para a estabilização da digestão.

#### **5.2.2.4 Evolução do parâmetro analítico nitrogênio amoniacal**

O parâmetro nitrogênio na forma amoniacal desempenha um papel significativo para manter a alcalinidade necessária em reatores anaeróbios (ARIUNBAATAR et al., 2015), assim como também desempenha importante papel como fonte de nutrientes para os micro-organismos envolvidos no processo.

Segundo Yenigün e Demirel (2013), a inibição da digestão anaeróbia causada pelo excesso de amônia está relacionada com a aclimação ou não do inóculo, a digestão anaeróbia mesofílica foi completamente inibida nas concentrações de 1700-1800mg/L utilizando um inóculo não aclimatado enquanto que com aclimação a inibição do processo ocorreu em níveis de nitrogênio superiores a 5000mg/L.

A evolução do conteúdo de nitrogênio amoniacal (mgN-NH<sub>3</sub>/L) nos reatores acidogênico e metanogênico é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Evolução do parâmetro nitrogênio amoniacal nos reatores acidogênico e metanogênico da codigestão anaeróbia mesofílica.

Dias	Reator Acidogênico		Reator Metanogênico	
	Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)		Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	
1	1232,28	±0,40	3584,56	±0,79
7	1456,84	±1,19	4816,56	±0,79
9	1568,28	±0,40	4153,12	±1,58
13	2408,56	±0,79	3612,80	±15,84
15	2290,40	±7,92	3948,00	±39,60
17	2570,40	±7,92	4418,40	±7,92
20	2245,60	±7,92	4312,56	±0,79
22	2072,84	±1,19	4191,60	±3,96
27	1677,20	±3,96	3917,20	±3,96
29	1512,56	±0,79	3855,60	±11,88
31	1562,40	±7,92	3693,20	±3,96
34	1506,40	±7,92	3136,28	±0,40
36	1624,56	±0,79	3413,20	±3,96
38	1072,40	±11,88	3578,40	±7,92
41	2122,40	±7,92	3746,40	±7,92
43	2128,28	±0,40	3696,28	±0,40
45	1906,80	±3,96	3858,40	±7,92
48	2242,80	±3,96	3522,40	±7,92
50	2122,40	±7,92	3351,60	±11,88
55	2130,80	±3,96	3578,40	±7,92
77	2940,00	±7,3	3780,00	±39,60

Em relação ao teor de nitrogênio amoniacal no reator acidogênico houve um aumento entre o dia 1 e o vigésimo segundo dia, onde a concentração passou de 1.232,28 mgN-NH<sub>3</sub>/L ±0,40 no dia 1 para 2.072,84 mgN-NH<sub>3</sub>/L ±1,19 no dia 22, um aumento de 40,55%. Do vigésimo sétimo ao trigésimo oitavo dia ocorreu uma diminuição no conteúdo de nitrogênio e após o dia 41 foi observado um aumento no conteúdo de nitrogênio amoniacal, que atingiu a concentração mais elevada, 2.940 mgN-NH<sub>3</sub>/L ± 7,3, no último dia.

O conteúdo de nitrogênio amoniacal no reator metanogênico foi mais elevado que o do reator acidogênico. Observa-se na Tabela 5 que o reator metanogênico produziu valores elevados de nitrogênio amoniacal em todos os dias do experimento, e que o conteúdo de nitrogênio amoniacal se manteve estável em quase todo o processo, com poucas variações entre um dia e outro. A maior concentração, 4.816,56mg/L ±0,79 foi observada no sétimo dia, e a mais baixa

ocorreu no dia 34 que foi de 3.136,28mg/L  $\pm$ 0,40. A amônia produzida durante a digestão é resultante da degradação de compostos nitrogenados (proteína, uréia), durante a fase de hidrólise do processo. Assim, os níveis elevados de nitrogênio amoniacal indicam intensa atividade dos micro-organismos na fase metanogênica da digestão.

As substâncias presentes na forma de amônia atuam como tampão e contribuem para manter a alcalinidade do meio estável. Por isso, as oscilações menos bruscas no conteúdo de nitrogênio amoniacal do reator metanogênico garantiram uma alcalinidade mais estável desse reator em comparação ao reator acidogênico, conforme mostrado nas Figuras 31 e 32 .

Segundo Prochazka e colaboradores (2012) as concentrações ótimas de nitrogênio amoniacal para produção de metano estão entre 2.100 mg/L e 3.100 mg/L. Para esses autores, concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, 4.000mg/L, inibiu a produção de metano enquanto que concentrações muito baixas, 500mg/L, causou diminuição na produção de metano, perda de biomassa e perda da atividade das bactérias metanogênicas acetoclásticas. Apesar de concentrações elevadas causar estresse aos micróbios e reduzir suas atividades, a comunidade microbiana ainda continua viável (WANG; XU; LI, 2013). E isso explica o fato de que mesmo em concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal é possível alcançar boa produtividade de metano e garantir a estabilidade do processo.

Durante a produção de hidrogênio (37°C) e metano (55°C) em sistemas de duas fases de digestão anaeróbia, Lin e colaboradores (2013) observaram que durante a produção de hidrogênio as concentrações de amônia reduziram de 1519-1118mg/L, enquanto que houve um aumento na concentração de amônia durante a produção de metano de 1157 a 2008mg/L,42%, indicando uma maior decomposição de proteína e ureia pelas bactérias metanogênicas.

#### **5.2.2.5 Evolução dos parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT)**

A demanda química de oxigênio (DQO) é um importante parâmetro para verificar a eficiência do processo com respeito a biodegradabilidade da matéria orgânica. O carbono orgânico total (COT) indica a quantidade de carbono dissolvido na amostra, sua diminuição é um indicativo de que a matéria orgânica em termos de carbono foi reduzida. Em processos envolvendo a produção de biogás via digestão anaeróbia é interessante analisar a evolução do conteúdo de DQO e COT, valores decrescentes desses parâmetros ao longo do tempo de investigação podem demonstrar que

o conteúdo no interior dos reatores apresenta menor concentração de matéria orgânica. A Figura 27a mostra a evolução do conteúdo de DQO e a Figura 27b a evolução do COT nos reatores acidogênico e metanogênico.

Pelo gráfico apresentado na Figura 27a é possível notar que em ambos os reatores acidogênico e metanogênico houve redução quanto ao teor de DQO ao longo dos dias de observação.

O reator acidogênico apresentou inicialmente uma DQO de 137,25g/L e no final do experimento a concentração diminuiu para 84,42g/L, indicando uma redução de 38,50%. Foi observado uma redução constante nos níveis de DQO exceto entre os dias 17 e 20 onde houve um aumento de 130,70 para 134,23g/L e entre os dias 31 e 34 onde a contração de DQO elevou-se de 109,02 para 121,62g/L.

O mesmo comportamento foi verificado no reator metanogênico que teve a concentração de DQO reduzida de 185,65 para 95,77g/L, indicando uma redução de 48% do conteúdo de matéria orgânica. Entre os dias 43 e 45 foi observada a maior redução quanto ao conteúdo de matéria orgânica onde este passou de 135,24 para 99,04g/L.

Essa diferença de redução observada entre os dois reatores, no qual o reator metanogênico apresentou redução superior ao acidogênico, pode ser explicada pela forma de alimentação desses reatores. Enquanto que o reator acidogênico foi alimentado com resíduo alimentar e lodo, o reator metanogênico foi alimentado com material biodigerido proveniente do reator acidogênico.

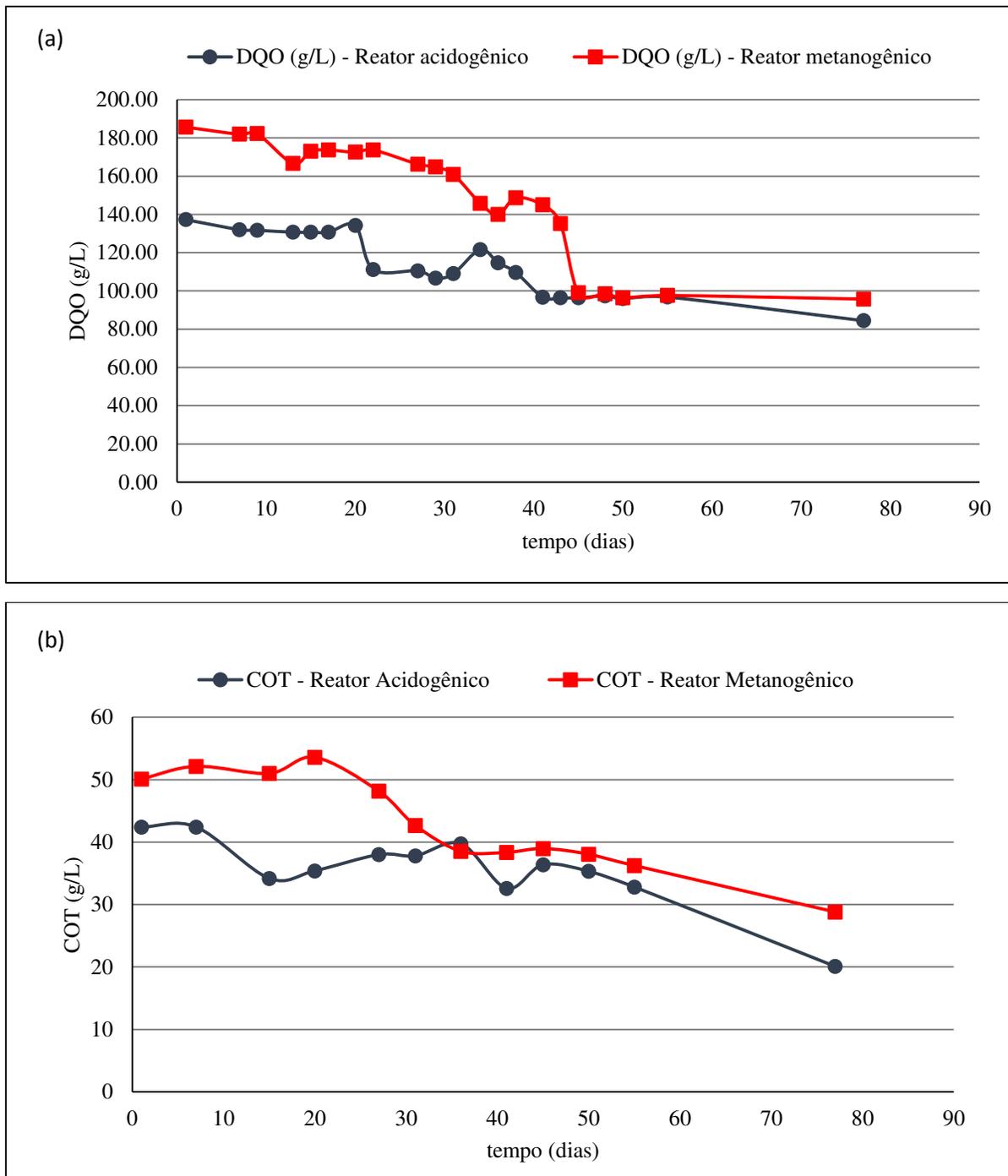


Figura 27 - a) Evolução da DQO nos reatores acidogênico e metanogênico; b) Evolução do COT nos reatores acidogênico e metanogênico.

Um estudo feito em dois estágios com a fermentação ocorrendo em condições termofílicas (55°C) e o processo metanogênico em temperaturas mesofílicas (28-34°C) do efluente de óleo de palma realizado por Maminin e colaboradores (2015) mostrou que o conteúdo de DQO

removida foi de 38%, redução igual a observada nesta pesquisa, enquanto que o conteúdo de DQO removida no reator metanogênico foi de 95%.

Zhu e colaboradores (2008) observaram durante a digestão anaeróbia em dois estágios de resíduos de batata a 35°C uma redução no conteúdo de DQO de 62% no reator metanogênico e de 51% no reator acidogênico.

Pode-se observar que tanto neste estudo quanto no estudo dos autores mencionados acima houve maior redução de DQO no reator metanogênico que no reator acidogênico, indicando que as bactérias metanogênicas conseguiram consumir os produtos da fase acidogênica. Essa particularidade envolvendo reatores em múltiplo estágio de possibilitar maior redução no teor de matéria orgânica tem impulsionado o uso desse sistema para produção de biogás. Uma vez que, ao mesmo tempo em que se aproveita resíduos para a obtenção de energia é gerado um efluente com baixa carga orgânica que pode ser utilizado como fertilizante em atividades agropecuárias.

O comportamento do COT e da DQO, embora com escalas diferentes, são bem semelhantes. Observando a Figura 27b, é possível perceber que o COT das amostras do reator acidogênico teve uma tendência de reduzir ao longo dos dias de investigação. No primeiro dia de análise o conteúdo de COT foi de 42,42 g/L. Entre os dias 20 e 36 o conteúdo de COT apresentou um pequeno aumento, passando de 35,41 para 39,74 g/L. A partir do dia 41 o conteúdo voltou a decrescer chegando no último dia de análise a 20,08g/L, apresentando uma redução de 52,64%. Uma redução superior ao observado na análise de DQO (38,50%).

As Figura 27a e Figura 27b também ilustram o comportamento de DQO e da COT no reator metanogênico. A concentração inicial de COT foi de 50,11 g/L que foi diminuindo ao longo dos dias de digestão chegando ao final com contração de 28,81 g/L. A redução do conteúdo de COT observado no reator metanogênico foi 42,50% redução próxima a observada na análise de DQO (48%).

Cheng e Liu (2002), estudando a digestão de água residuária de suinocultura a 35°C e condições metanogênicas obteve uma redução inferior a reportada neste trabalho (42,50%) para o conteúdo de COT que foi de 35%. Durante a produção de hidrogênio através de água residuária de tofu, Zhu e colaboradores (1999) observaram uma redução de 41% no conteúdo de COT, também inferior ao reportado neste trabalho que foi de 52,64%.

### 5.2.2.6 Evolução de ácidos graxos voláteis (AGV)

Durante o processo de conversão da matéria orgânica em biogás existe a formação de compostos dissolvidos mais simples como os ácidos graxos voláteis de cadeia curta dentre os quais temos os ácidos acético, propiônico, butírico e valérico. A produção de AGV ao longo dos dias de experimento no reator acidogênico e metanogênico é apresentada na Tabela 6.

Os resultados mostram que em ambos os reatores (acidogênico e metanogênico) o sistema não apresentou um comportamento padrão em relação a produção desses ácidos graxos voláteis, sendo observado flutuações dos valores de concentração entre um dia e outro de análise. Essa flutuação é resultado de uma alimentação semicontínua e da natureza complexa do material utilizado para alimentação do sistema.

Tabela 6 - Produção de ácidos graxos voláteis no reator acidogênico e metanogênico.

Dias	Reator Acidogênico				Reator Metanogênico			
	Ácido Acético (mg/L)	Ácido Propiônico (mg/L)	Ácido Butírico (mg/L)	Ácido Valérico (mg/L)	Ácido Acético (mg/L)	Ácido Propiônico (mg/L)	Ácido Butírico (mg/L)	Ácido Valérico (mg/L)
1	383,46	185,39	1573,73	47,85	319,43	260,03	1234,60	38,07
7	288,97	139,17	1246,91	32,17	379,87	326,01	2244,01	45,84
9	369,35	186,21	1964,87	36,45	436,53	364,90	2646,53	48,05
13	308,97	179,37	2161,13	35,29	461,69	336,40	2450,85	43,64
15	227,74	138,98	1702,65	31,48	492,58	359,78	2637,03	48,17
17	221,44	135,47	1625,61	29,39	547,07	398,81	2991,02	50,89
20	228,79	137,54	1688,48	30,56	445,10	285,78	2213,04	41,31
22	337,19	203,94	2489,46	39,37	490,01	315,85	2461,65	44,26
27	223,90	144,41	1763,17	32,69	493,01	301,05	2309,82	41,91
29	153,50	104,68	1169,81	26,82	482,14	289,37	2262,85	42,11
31	230,87	143,07	1649,46	30,78	666,30	412,64	3089,30	50,45
34	166,34	113,59	1255,44	26,51	474,85	261,87	2120,41	39,91
36	173,77	118,25	1330,33	27,65	456,47	270,94	2040,15	41,35
38	74,54	143,79	2249,11	38,68	439,63	331,40	1973,85	37,19
41	154,42	301,71	2264,17	39,73	568,60	456,91	2695,71	46,26
45	216,93	365,78	2777,96	46,92	473,82	360,85	2098,86	38,84
48	140,18	232,13	1831,68	37,08	489,92	382,12	2261,16	41,23
50	164,89	58,73	2138,95	38,62	480,65	373,70	2213,45	40,92
55	116,42	232,44	1928,60	38,63	495,95	380,71	2248,12	41,54
77	105,69	237,60	1949,55	41,10	457,63	342,86	2039,13	39,58

A concentração de ácido acético no reator acidogênico no primeiro dia foi de 383,46mg/L e no último dia foi de 105,69mg/L. A menor concentração desse ácido, 74,54mg/L foi observada no dia 38, enquanto que a máxima produção ocorreu no nono dia, cuja concentração de ácido acético foi de 369,35mg/L. A concentração de ácido propiônico inicial foi de 185,39mg/L e a final foi de 237,60mg/L. A menor concentração desse ácido de 58,73mg/L ocorreu no 50º dia e a maior concentração, 365,78mg/L, ocorreu no dia 45. De todos os ácidos observados o butírico foi o que apresentou maior concentração, a máxima concentração de butírico foi 2777,96mg/L e a menor concentração deste ácido foi de 1169,81mg/L. O ácido valérico por sua vez foi o ácido que apresentou menor concentração em relação aos demais ácidos estudados, a maior concentração deste ácido foi observada no primeiro dia cujo teor de ácido valérico no efluente foi de 47,85mg/L e a menor concentração ocorreu no dia 34 onde foi observado 26,51mg/L de ácido valérico.

Durante a produção de hidrogênio a um pH de 5,5 Chu e colaboradores (2008) obtiveram uma concentração de ácido propiônico de 170mg/L. Zhu e colaboradores (2008) obtiveram durante a digestão anaeróbia de resíduos de batata a um pH de 5,5 um efluente cuja concentração de ácidos graxos voláteis foi: ácido acético com concentração de 1866mg/L, ácido propiônico de 232mg/L, ácido butírico de 1372mg/L e ácido valérico de 149mg/L.

A formação de ácido acético e ácido butírico favorece a obtenção de biogás, pois a partir da geração desses produtos ocorre a produção de hidrogênio, dióxido de carbono e metano (CHU et al., 2008). Por isso esses ácidos apresentaram-se em maior quantidade no reator acidogênico e no reator metanogênico.

Kim e colaboradores (2012) ao estudar a codigestão de casca de arroz e lodo com uma temperatura de trabalho de 55°C, observaram que os ácidos acético e butírico predominaram entre todos os ácidos graxos voláteis, sendo o ácido acético presente em maiores proporções que o butírico. Em um pH de 4,5-5,5 a concentração de ácido acético encontrada por este autor variou de aproximadamente 2500 a 4000mg/L, enquanto que a concentração de ácido butírico ficou na faixa de 1500-2000mg/L. A concentração de ácido propiônico encontrada por este autor ficou entre 500-800mg/L. A concentração de ácido butírico encontrada por este autor ficou próxima da observada neste trabalho, cuja concentração de butírico foi de 1169,81-2489,46mg/L.

O acúmulo de ácidos graxos é altamente desfavorável a atividade das *arqueas metanogênicas*. Sendo que o acúmulo do ácido propiônico inibe ainda mais o processo e o seu aumento acarreta um aumento de todos os AGV o que leva a um completo desequilíbrio do sistema

(ARIUNBAATAR et al., 2015). Segundo Montanes e colaboradores (2013) as *arqueas metanogênicas* são inibidas em concentrações de propiônico de cerca de 3000mg/L e ainda segundo este autor de todos os ácidos produzidos durante a digestão anaeróbia o ácido acético é o menos tóxico para a produção de biogás.

A concentração de ácido acético no reator metanogênico situou-se na faixa de 319,43-660,30mg/L. Ao longo dos dias a concentração desse ácido foi aumentando sendo observado no dia 31 o maior acúmulo de ácido acético, 660,30mg/L. A partir do dia 31 a concentração de ácido acético foi reduzindo chegando a 457,63mg/L no último dia de observação, O ácido propiônico esteve presente no efluente do processo nas concentrações de 260,03-456,91mg/L. O ácido butírico foi o ácido graxo volátil presente em maior concentração, no primeiro dia de observação sua concentração foi de 1234,60mg/L e sua máxima concentração ocorreu no dia 31 onde sua concentração foi de 3089,30mg/L. De todos os ácidos analisados o valérico foi o que apresentou menor concentração estando presente no efluente nas concentrações de 38,07-50,45mg/L,

Dareioti e Kornaros (2014) estudando a codigestão anaeróbica de sorgo ensilado (55%), soro de queijo (40%) e estrume de vaca líquido (5%) na temperatura de 37°C e condições favoráveis para a ação das *arqueas metogênicas* observaram uma máxima produção de ácido propiônico e ácido butírico de 2560mg/L e 3720mg/L, respectivamente. Conforme evidenciado na Tabela 6 a máxima produção de butírico foi de 3089,30mg/L semelhante a observada por este autor, porém a produção de ácido propiônico encontrada neste trabalho foi menor, 456,91mg/L, que a reportada por este autor.

#### **5.2.2.7 Produção de biogás**

A composição do biogás, hidrogênio (H<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no reator acidogênico está apresentada na Figura 28a. O volume e rendimento acumulados do biogás estão apresentados na Figura 28b.

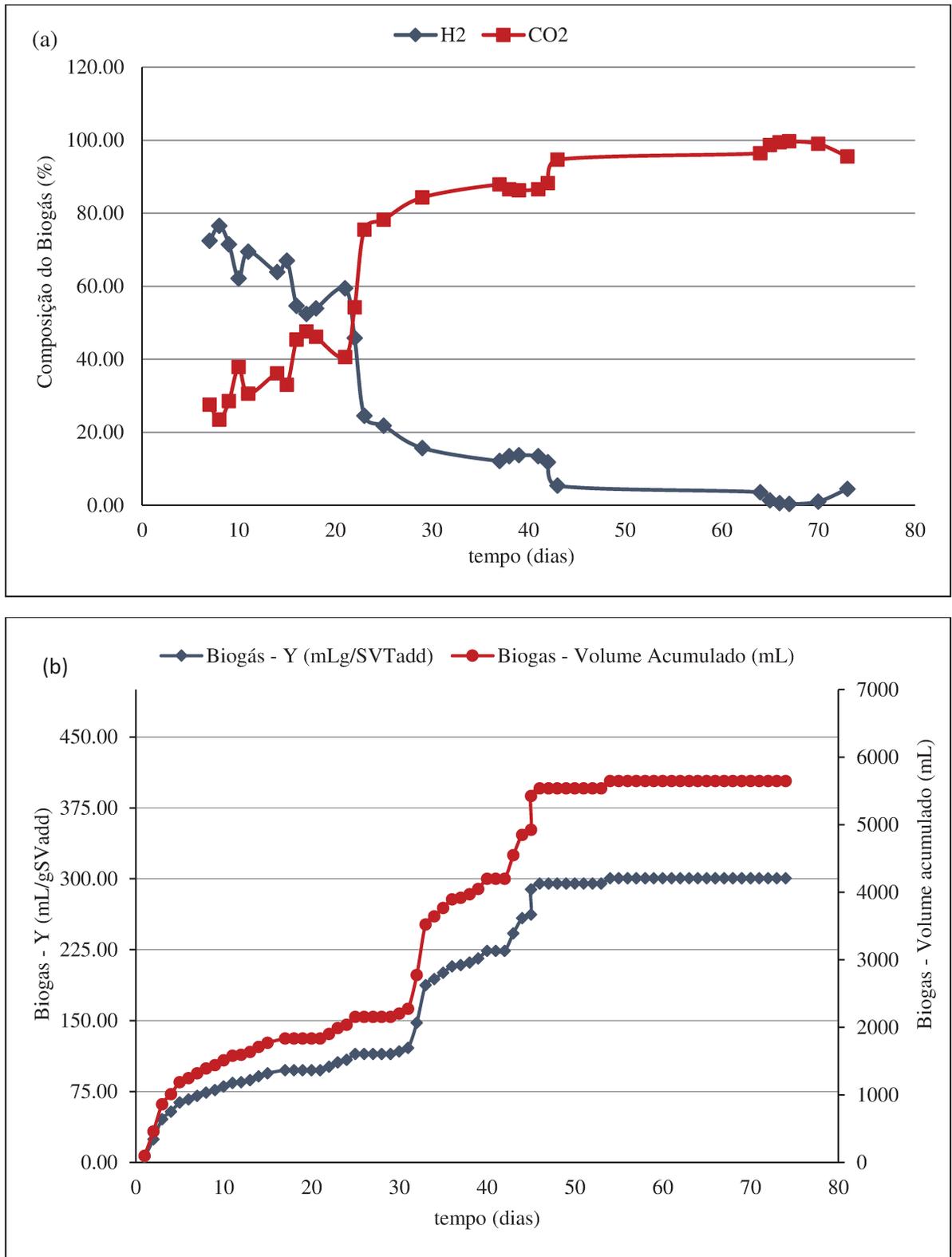


Figura 28 - Produção de biogás: a) % H<sub>2</sub> e % CO<sub>2</sub> no reator acidogênico; b) Volume do biogás (mL) e Rendimento do biogás (mL/gSVadd) no reator acidogênico.

Observa-se na Figura 28a que a maior produção de hidrogênio ocorreu nos primeiros vinte dias. A máxima concentração de hidrogênio, 76,54%, ocorreu no oitavo dia. Após o vigésimo primeiro dia é possível observar que a concentração de hidrogênio foi decaindo atingindo 4,46% no último dia de observação. Esses resultados indicam que o decaimento na concentração de hidrogênio pode estar relacionado ao conjunto de bactérias envolvidas nesta fase da digestão, e que as mesmas podem perder sua atividade com o passar do tempo resultando em uma menor produção de hidrogênio. Conforme dito nas sessões anteriores houve redução no conteúdo de matéria orgânica entre o primeiro e último dia de investigação (ST = 52% e DQO = 38,50%) e os microorganismos necessitam de nutrientes para continuarem viáveis e assim manterem a produção de biogás.

A Figura 28b mostra o volume acumulado de biogás e o rendimento de biogás ao longo do experimento. O volume acumulado de biogás foi de 5647,0mL e o rendimento do biogás foi de 300,64mL/gSVTadd.

A maior concentração de hidrogênio no biogás (76,54%) ocorreu 8º dia em pH de 5,96. Foi observado durante os primeiros dias de experimento (dia 1 ao dia 9) que produção de nitrogênio amoniacal ficou na faixa de 1230-1570 mg/L. Como a máxima concentração de hidrogênio ocorreu nos primeiros dias do experimento a redução da matéria orgânica em termos de sólidos voláteis e demanda química de oxigênio foram baixas, 17,78% de redução para o conteúdo de SVT e 4% para a DQO.

Os valores obtidos neste trabalho para a composição do biogás são maiores que os relatados em alguns trabalhos. Chu e colaboradores (2008) obtiveram 56% de H<sub>2</sub> e 41-47% de CO<sub>2</sub> com uma produção de 10,4L/Ld de biogás em condições acidogênicas. Em seu estudo os autores obtiveram essa produção de biogás através da digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo a 55°C e pH de 5,5. Através da digestão anaeróbia a 55°C e pH de 4,5 de resíduos de alimentos com lodo, Ghimire e colaboradores (2015) obtiveram um biogás com 59,4% de H<sub>2</sub> e 39,6% de CO<sub>2</sub> trabalhando com um TDH de 6 dias e um volume de trabalho em um reator de tanque agitado de 1,5L.

A composição do biogás (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) proveniente do reator metanogênico está apresentada na Figura 29a. O volume e rendimento acumulado do biogás desse reator estão apresentados na Figura 29b.

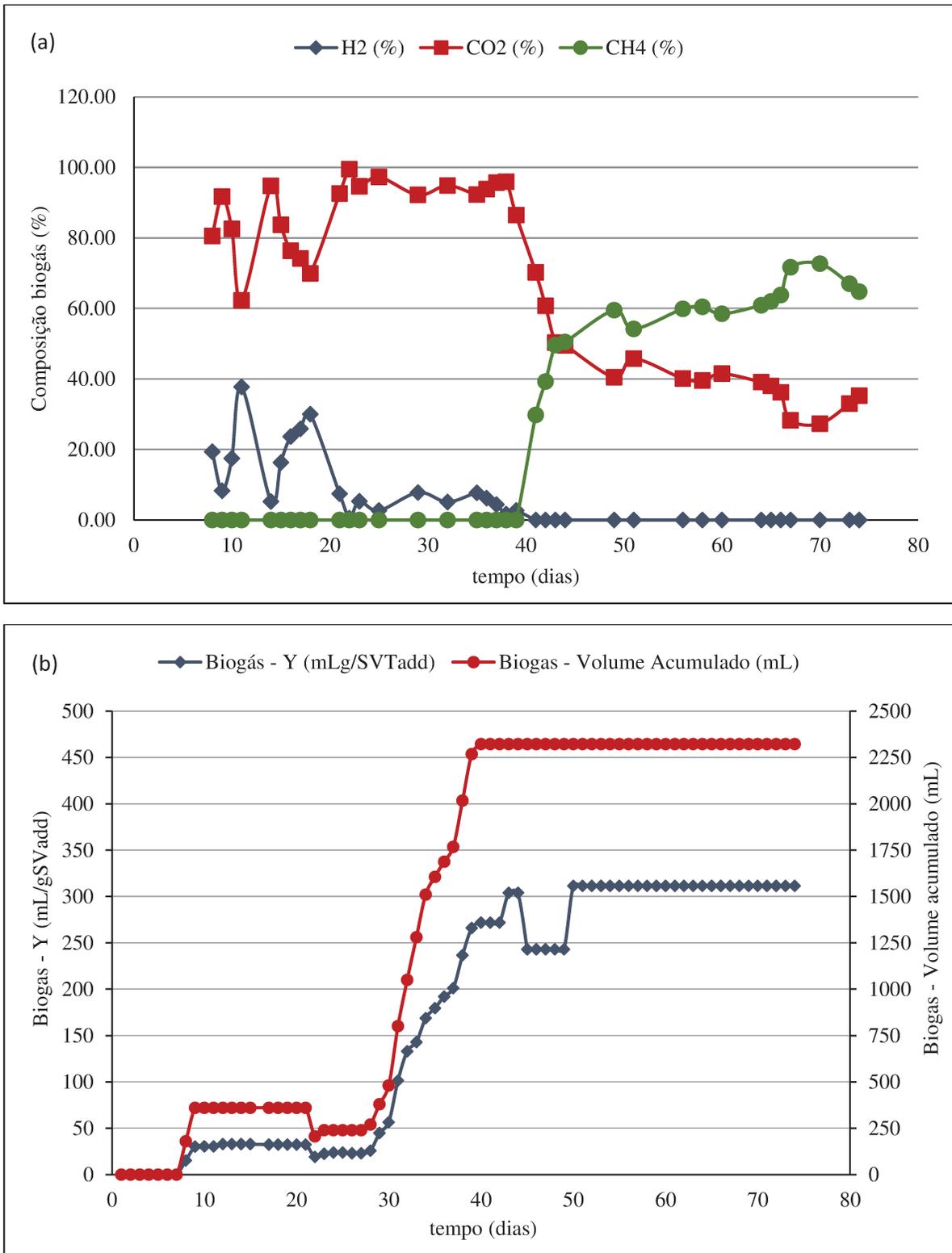


Figura 29 - Produção de biogás: a) % CH<sub>4</sub> e % CO<sub>2</sub> no reator metanogênico; b) Volume do biogás (mL) e Rendimento do biogás (mL/gSVadd) no reator metanogênico.

Pela Figura 29a observa-se que inicialmente o reator metanogênico produziu  $H_2$  e  $CO_2$ . A produção de hidrogênio mesmo em pH alcalino ocorreu devido ao fato de que a digestão anaeróbia é dividida em 4 etapas e antes de ocorrer a metanogênese ocorre a fase acidogênica, onde é produzida hidrogênio e essa produção de hidrogênio indica a não inibição da etapa acidogênica durante os primeiros dias de experimento. A medida que a produção de hidrogênio cessou, dia 41, o sistema começou a produzir metano. A partir daí a concentração de metano foi aumentando com o tempo, atingindo o valor máximo de 72,70% no dia 70. O volume acumulado de biogás produzido no reator metanogênico foi de 2322mL e o rendimento do biogás foi de 311,41 mL/gSVT<sub>add</sub>. O rendimento de biogás no reator metanogênico foi superior ao observado no reator acidogênico, e isso pode ser explicado pela diferença na alimentação destes dois reatores. Enquanto o reator acidogênico foi alimentado com resíduo alimentar mais lodo o reator metanogênico foi alimentado pelo efluente gerado no reator acidogênico. O conteúdo de SVT adicionado no reator acidogênico foi maior que o conteúdo de SVT adicionado ao reator metanogênico, e como o rendimento de biogás é inversamente proporcional ao conteúdo de SVT<sub>add</sub>, o rendimento de biogás no reator acidogênico foi menor.

A máxima concentração de metano no biogás (72,70%) ocorreu no dia 70 em pH de 6,82. A redução da matéria orgânica foi 51,42% de SVT e 48% de DQO. Indicando que a matéria orgânica removida na forma de SVT e DQO foram convertidas em biogás pelas *arqueas metanogênicas*.

O reator metanogênico apresentou valores mais elevados de nitrogênio amoniacal, e isso pode ter sido responsável pelo aumento do tempo para produção de metano, onde é possível observar no gráfico apresentado na Figura 29 que a produção de metano começou a partir do dia 30 e pela Tabela 5 é possível verificar uma diminuição no conteúdo de nitrogênio amoniacal a partir do dia 27.

Resultados semelhantes aos encontrados aqui foram reportados por Ratanatamskul e colaboradores (2014) que obtiveram, em condições metanogênicas, um biogás com 76,8% de metano durante a codigestão de resíduo alimentar com lodo a 35°C e TDH de 27d. Porcentagem menor de metano no biogás de 62,39% foi relatada por Rivero e colaboradores (2014) durante a digestão de lodo de esgoto com glicerol em condições mesofílicas com TDH de 6 dias em um reator do tipo tanque agitado com volume de trabalho de 4,5L e pH na faixa de 7-8. Buitrón e colaboradores (2014), em condições metanogênicas obtiveram a 35°C com um TDH de 24h, um

biogás com 68% de metano em sua composição e um rendimento de metano de 257,9mL/gDQO. Izumi e colaboradores (2010) trabalhando em reatores com constante agitação e com volume de trabalho de 1,2L estudaram a influência do diâmetro de partícula na digestão anaeróbia de resíduo alimentar com lodo a 37°C e obtiveram para um diâmetro de 0,88mm um rendimento acumulado de biogás de 375ml g-totalDQO<sup>-1</sup>. Valor próximo ao encontrado neste trabalho que foi 311 mL/gSVadd.

### **5.3 Análise comparativa dos parâmetros de caracterização inicial e final do conteúdo dos reatores do processo de codigestão anaeróbia mesofílica**

Uma comparação da caracterização inicial e final dos resíduos dos reatores de inóculo, acidogênico e metanogênico é apresentada na Tabela 7.

Observa-se na Tabela 7 que pH de todos os reatores (inóculo, acidogênico e metanogênico) tiveram pequenas alterações. Estes resultados ocorreram porque durante todos os dias de experimento (77dias) os valores de pH foram corrigidos para operarem nas seguintes faixas: reator de inóculo entre 7 e 8,5, reator acidogênico entre 5,0 e 6,5 e reator metanogênico entre 6,5-8,0.

Com relação ao parâmetro umidade observa-se que os valores aumentaram ao final da investigação em todos os reatores, e associado a esse aumento na porcentagem de umidade foi observado uma redução no conteúdo de sólidos totais, fixos e voláteis o que indica que o processo de degradação da matéria orgânica ocorreu de forma satisfatória.

O conteúdo de nitrogênio amoniacal diminuiu no reator de alimentação passando de 281,40 para 113,89 mg/L, enquanto que nos reatores acidogênico e metanogênico esse parâmetro elevou-se de 1.232,28 para 2.940,00 mg/L no reator acidogênico e de 3584,56 para 3780 mg/L no reator metanogênico. Este aumento se deve ao processo de conversão da matéria orgânica complexa (proteínas) em substâncias dissolvidas mais simples como o nitrogênio amoniacal.

Os parâmetros DQO e COT apresentaram boa resposta durante a investigação, pois foram observadas considerável redução no conteúdo de matéria orgânica, com remoção de 38% de DQO e 52%% para COT no reator acidogênico. O reator metanogênico apresentou remoção de 48% de DQO e 42% de COT. Esses resultados indicam a real possibilidade do uso desta tecnologia para o tratamento de resíduos para sua posterior disposição no meio ambiente.

Os parâmetros de alcalinidade que como já foi dito anteriormente apresenta relação tanto com o pH quanto com a presença de substâncias capazes de tamponar o sistema, sofreu

alteração em todos os reatores, porém o reator de inóculo foi onde ocorreu maior alteração entre o dia inicial e final do experimento, onde a alcalinidade passou de 610,1 para 238,41 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Isso ocorreu devido ao fato do conteúdo de nitrogênio amoniacal no reator de inóculo ser baixo (168,28-337,68mg/L), sendo esse parâmetro importante na manutenção das condições tamponantes do sistema. Os reatores acidogênico e metanogênico tiveram menores alterações, no reator destinado a fase acidogênica a alcalinidade diminuiu passando de 1474,93 para 1396,25 mg CaCO<sub>3</sub>/L e no reator metanogênico passou de 2223,15 para 2644,51 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Tabela 7 - Comparação: Início *versus* Fim do experimento (valores médios e seus respectivos desvios padrão).

Prâmetros	Início (1º dia de experimento)						Fim (77º dia de experimento)					
	Reator de inóculo		Reator acidogênico		Reator metanogênico		Reator de inóculo		Reator acidogênico		Reator metanogênico	
pH	7,97	-	5,96	-	6,63	-	7	-	5,98	-	7	-
Umidade (%)	98,66	±0,02	86,28	±0,06	84,24	±0,35	99,11	±0,01	93,43	±0,04	90,61	±0,06
ST (%)	1,34	±0,02	13,72	±0,06	15,76	±0,35	0,89	±0,01	6,57	±0,04	9,39	±0,06
ST (g/Kg)	13,38	±0,17	137,16	±0,55	155,76	±1,90	8,91	±0,09	65,71	±0,38	93,94	±0,60
SFT (g/Kg)	6,3	±0,45	32,02	±0,69	34,27	±0,04	4,8	±0,58	28,08	±0,13	34,92	±0,52
SVT (g/Kg)	7,08	±0,59	105,13	±0,69	121,49	±1,87	4,11	±0,49	37,63	±0,52	59,02	±1,12
NKT	0,8	0,28	7,42	±1,39	7,42	±1,39	0,32	±0,03	4,19	±0,05	7,26	±0,77
N amoniacal (mg/L)	281,40	±1,98	1,232,28	±0,40	3584,56	±0,79	113,89	±0,50	2940,00	±7,3	3780	±39,60
COT (g/L)	2,40	-	34,20	-	50,11	-	1,38	-	20,09	-	36,25	-
DQO (gO <sub>2</sub> /L)	13,25	±0,18	137,25	±7,63	185,65	±5,62	4,64	±0,18	84,42	±2,24	95,77	±2,85
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	610,1	±1,43	1474,93	±5,11	2223,15	±1,31	238,41	9,32	1396,25	±1,77	2644,51	±7,00

As Figura 30 e 31 apresentam as características visuais no início e final da digestão respectivamente.

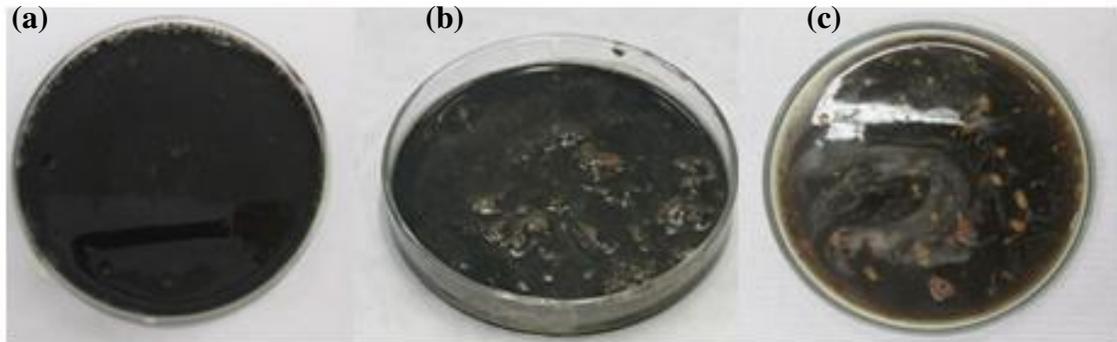


Figura 30 - Características visuais dos reatores antes da digestão: a) Reator de inóculo; b) Reator acidogênico; c) Reator metanogênico.

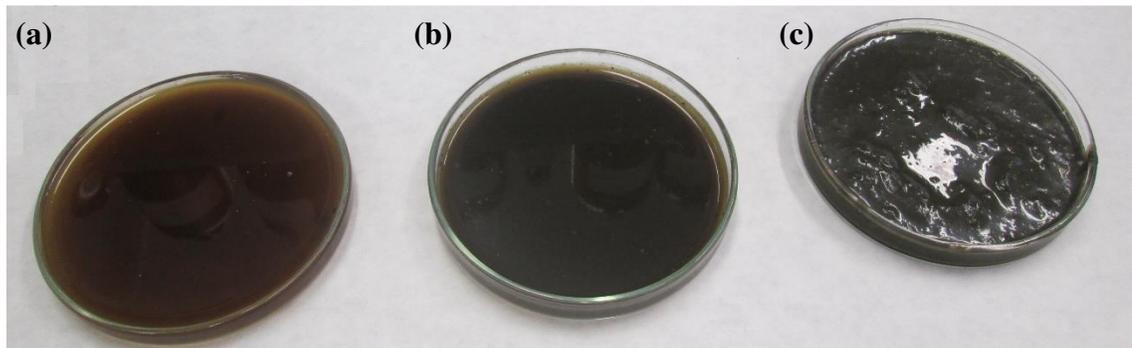


Figura 31 - Características visuais dos reatores após a digestão: a) Reator de inóculo; b) Reator acidogênico; c) Reator metanogênico.

Observando as figuras acima é possível perceber as transformações físicas sofridas em cada reator durante a digestão. O reator de alimentação apresentou no final da digestão uma concentração menor e com uma coloração mais clara devido a alimentação com a vinhaça. O reator acidogênico que no início apresentava-se com partículas de resíduo alimentar no final do processo de digestão ficou com uma consistência líquida. O reator metanogênico, que assim como o reator acidogênico possuía partículas sólidas de resíduo alimentar ao final da digestão apresentou uma consistência pastosa. Embora as partículas sólidas não tenham sido observadas no final da digestão, o efluente gerado por esse reator não apresentou consistência tão líquida como o reator acidogênico.

Associando as características visuais com os dados obtidos neste trabalho é possível entender o porquê que os valores de ST, DQO e COT do reator metanogênico foram maiores que o reator acidogênico. Mas apesar de apresentar maiores valores de ST, DQO e COT, o reator

metanogênico apresentou maior redução desses parâmetros comparando o início e o fim da digestão e a redução quanto ao conteúdo de sólidos e matéria orgânica são importantes parâmetros para analisar a eficiência do processo.

## 6 CONCLUSÃO

Ao final do desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que:

- ✓ A montagem do sistema para a digestão anaeróbia em dois estágios se mostrou eficiente para a produção de biogás, uma vez que possibilitou a geração de um biogás rico em hidrogênio e metano.
- ✓ O resíduo alimentar se mostrou uma matéria-prima eficiente para a produção de biogás. A máxima concentração de hidrogênio foi de 76,44% e ocorreu no oitavo dia de digestão a um pH 5,96. Já o metano teve máxima concentração no dia 70 em um pH de 6,82, onde 72,70% do biogás era composto por metano.
- ✓ O biogás produzido no reator acidogênico (5647,0mL) apresentou volume acumulado maior que o biogás produzido no reator metanogênico (2322mL). Enquanto que o rendimento observado no reator acidogênico (300,64mL/gSVadd) foi menor que o observado no reator metanogênico (311,42 mL/gSVTadd).
- ✓ O monitoramento dos parâmetros permitiu maior controle do processo, a faixa de pH permaneceu dentro do esperado para a produção dos gases de interesse ( $H_2$  e  $CH_4$ ). O pH no reator acidogênico situou-se entre 5,0-6,5 e o pH do reator metanogênico ficou na faixa de 6,5-8,0. A manutenção do pH com poucas variações ocorreu devido a boa capacidade tamponante do sistema medida através da alcalinidade e também devido presença de substâncias, como o nitrogênio amoniacal, capazes de neutralizar os ácidos e atuar como tampão. A alcalinidade no reator acidogênico ficou entre 616,12 mg  $CaCO_3/L$  e 1654,79 mg  $CaCO_3/L$  e a faixa de nitrogênio amoniacal no reator acidogênico foi de 1232,28-2940mgN- $NH_3/L$ . O reator metanogênico apresentou maior conteúdo de nitrogênio amoniacal indicando a maior dificuldade das bactérias metanogênicas em consumir esse substrato, sendo que a concentração de nitrogênio amoniacal variou de 3.136,28-4.816,56mgN- $NH_3/L$ . Dentre os ácidos graxos produzidos o ácido butírico foi o que esteve em maior concentração. No reator acidogênico a contração de butírico variou de

1169,81-2489,46mg/L e no reator metanogênico a concentração de butírico variou de 1234,60-2646,53mg/L.

- ✓ Ao final da digestão obteve significativa remoção da matéria orgânica em termos de ST, SVT, DQO e COT em ambos os reatores. A remoção de matéria orgânica no reator acidogênico em termos de sólidos foi de 52% de ST e 64% de SVT. Enquanto que o reator metanogênico a remoção da matéria orgânica na forma de sólidos foi de 39,68% para ST e de 51,42% para SVT. A remoção de matéria orgânica em termos de DQO nos reatores acidogênico e metanogênico foram de 38,50% e 48%, respectivamente. A redução em termos de COT foi de 52,64% no reator acidogênico e 42,50% no reator metanogênico.
- ✓ A redução da matéria orgânica e sua conversão em biogás permite a geração de um efluente com baixa carga orgânica e rico em nutrientes que pode ser utilizado como fertilizante em solos.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Recomenda-se padronizar o tamanho das partículas do resíduo alimentar, utilizando peneiras padronizadas da série Tyler para evitar as oscilações dos parâmetros físico-químicos que foram observadas neste estudo.
- ✓ Adquirir um agitador que permita agitação do sistema 24h por dia e automatizar o reator metanogênico;
- ✓ Estudar a influência do pH na produção de biogás, a maioria dos relatos na literatura apontam pH ideal para produção de  $H_2$  5-6,5, porém neste trabalho foi observado produção de  $H_2$  em pH de 7,0 ou até mesmo superior.
- ✓ Otimizar a relação C/N e medi-la ao longo do experimento.
- ✓ Fazer uma análise econômica do processo a fim de verificar sua viabilidade.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação, Rio de Janeiro, p. 71, 2004.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil. São Paulo, p. 28-31, 2014.

ALHAMAMRE, Z.; VOS, S.; TRIMIS, D. Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 827-832, 2009.

ALZATE-GAVIRIA, L. M. et al. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3141-3146, 2007.

ALVES, I. **Caracterização de grânulos de reator UASB empregado no processamento de vinhaça**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2015.

ANDERSON, D. M.; KOTTKE, P. A.; FEDOROV, A. G. Thermodynamic analysis of hydrogen production via sorption-enhanced steam methane reforming in a new class of variable volume batch-membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, p. 17985-17997, 2014.

ANEEL. Resolução Normativa N. 482. ANEEL. Brasília - DF. 2012.

ANGERIZ-CAMPOY, R.; ALVAREZ-GALLEGO, C. J.; ROMERO-GARCIA, L. I. Thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with food waste (FW): Enhancement of bio-hydrogen production. **Bioresour Technol**, v. 194, p. 291-6, Oct 2015.

APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1998.

APPELS, L. et al. 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.

APPELS, L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295-4301, 2011.

ARIMI, M. M. et al. Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 101-118, 2015.

ARIUNBAATAR, J. et al. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. **Applied Energy**, v. 123, p. 143-156, 2014.

ARIUNBAATAR, J. et al. Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. **Waste Manag**, v. 38, p. 388-98, Apr 2015.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: biogas and digestate. **Bioresour Technol**, v. 110, p. 63-70, Apr 2012.

BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4013-4029, 2008.

BELHADJ, S. et al. 'The biogas production from mesophilic anaerobic digestion of vinasse. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT) e-ISSN*, p. 2319-2402, 2013.

BILGILI, M. et al. An overview of renewable electric power capacity and progress in new technologies in the world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 323-334, 2015.

BOUALLAGUI, H. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.

BP - Global Statistical Review of World Energy 2015 disponível em: <https://edmhdotme.wordpress.com/2014/09/29/charting-the-worlds-energy-sources/>

BRABER, K. Anaerobic digestion of municipal solid waste: A modern waste disposal option on the verge of breakthrough. **Biomass and Bioenergy**, v. 9, n. 1-5, p. 365-376, // 1995.

BRASIL. **Decreto Federal nº 7.404/2010** - Regulamenta a Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Publicado no Diário Oficial da União - DOU de 23/12/2010, Edição extra.

BRIŠKI, F. et al. Modelling of composting of food waste in a column reactor. **Chemical Papers**. 61: 24 p. 2007.

BUITRÓN, G. et al. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H<sub>2</sub>-SBR + CH<sub>4</sub>-UASB) using tequila vinasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 19249-19255, 2014.

CARBALLA, M.; REGUEIRO, L.; LEMA, J. M. Microbial management of anaerobic digestion: exploiting the microbiome-functionality nexus. **Curr Opin Biotechnol**, v. 33, p. 103-111, Jun 2015.

ÇAYLAK, B. Comparison of different production processes for bioethanol. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 22, p. 351-360, 1998.

CTESB (2005). P4. 231: Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 12p.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1462-1476, 2012.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 10, p. 4044-64, Jul 2008.

CHENG, J.; LIU, B. Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium. **Transactions of the ASAE**, v. 45, n. 3, p. 799-805, 2002.

CHERNICHARO, C. A. L.. Princípios do tratamento Biológico de Águas Residuárias. Vol. 5. **Reatores Anaeróbios** 2. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental –DESA. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte. 1997. 245p.

CHU, C.-F. et al. A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 18, p. 4739-4746, 2008.

DAREIOTI, M. A.; KORNAROS, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of ensiled sorghum, cheese whey and liquid cow manure in a two-stage CSTR system: Effect of hydraulic retention time. **Bioresour Technol**, v. 175C, p. 553-562, Oct 25 2014.

DAS, D.; VEZIROĞLU, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 1, p. 13-28, 1// 2001.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954-1971, 2012.

DING, J. et al. CFD optimization of continuous stirred-tank (CSTR) reactor for biohydrogen production. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 18, p. 7016-24, Sep 2010.

DONG, X. et al. Biogas by two-stage microbial anaerobic and semi-continuous digestion of Chinese cabbage waste. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 5, p. 847-852, 2015.

EPE -Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2015, ano base 2014. rio de Janeiro 2015. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf). Acesso em 25/09/2015.

FAO, 2013. - Food Agriculture Organization. Food wastage footprint: Impacts on natural resources, september 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf>. Acesso em 19/09/2015.

FAO, 2014. - Food Agriculture Organization. Food losses and waste in the context of sustainable food systems. A report by the high level panel of experts on food security and nutrition, june 2014. Disponível em: [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/hlpe/hlpe\\_documents/HLPE\\_Reports/HLPE-Report-8\\_EN.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/hlpe/hlpe_documents/HLPE_Reports/HLPE-Report-8_EN.pdf) . Acesso em 10/09/15.

FAO, 2014. - Food Agriculture Organization. A report by the high level on food security and nutrition, june 2014. Disponível em: [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/hlpe/hlpe\\_documents/HLPE\\_Reports/HLPE-Report-8\\_EN.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/hlpe/hlpe_documents/HLPE_Reports/HLPE-Report-8_EN.pdf) . Acesso em 10/08/15.

FERRER, I. et al. Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 2, p. 186-192, 2008.

FORSTER-CARNEIRO, T. et al. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 77, n. 0, p. 78-88, 8// 2013.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I. Anaerobic digestion of municipal solid wastes: dry thermophilic performance. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 17, p. 8180-4, Nov 2008.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6763-6770, Oct 2008.

GHIMIRE, A. et al. Biohydrogen production from food waste by coupling semi-continuous dark-photofermentation and residue post-treatment to anaerobic digestion: A synergy for energy recovery. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2015.

GOMEZ-ROMERO, J. et al. Selective adaptation of an anaerobic microbial community: Biohydrogen production by co-digestion of cheese whey and vegetables fruit waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12541-12550, 2014.

GOUVEA, B. M. et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology Letters**, v. 31, n. 9, p. 1315-1319, Sep 2009.

HALL, J. et al. Brazilian biofuels and social exclusion: established and concentrated ethanol versus emerging and dispersed biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. SUPPL. 1, p. S77-S85, 2009.

HAMAWAND, I. Anaerobic digestion process and bio-energy in meat industry: A review and a potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 37-51, 2015.

HEGDE, G.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Comparison of Thermophilic and Mesophilic One-Stage, Batch, High-Solids Anaerobic Digestion. **Environmental Technology**, v. 28, n. 4, p. 361-369, 2007/04/01 2007.

IZUMI, K. et al. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 601-608, 2010.

JABEEN, M. et al. High-solids anaerobic co-digestion of food waste and rice husk at different organic loading rates. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 149-153, 2015.

JANG, H. M. et al. Reactor performance and methanogenic archaea species in thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge mixed with food wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 20-28, 2015.

JUNG, K. W. et al. Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production. **Bioresour Technol**, v. 102, n. 18, p. 8612-20, Sep 2011.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 5, p. 569-582, 2006.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Manag**, v. 31, n. 8, p. 1737-44, Aug 2011.

KHANAL, S. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. Wiley, 2011. ISBN 9781119949428.

KIM, M. S.; KIM, D. H.; LEE, J. K. Biohydrogen. p. 115-125, 2011.

KIM, M. et al. Hydrogen production by anaerobic co-digestion of rice straw and sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3142-3149, 2012.

KLELL, M.; EICHLSEDER, H.; SARTORY, M. Mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine – Synergies, potential and regulations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11531-11540, 2012.

KNAPP, J. R. et al. Invited review: Enteric methane in dairy cattle production: quantifying the opportunities and impact of reducing emissions. **J Dairy Sci**, v. 97, n. 6, p. 3231-61, Jun 2014.

KOBAYASHI, T. et al. Effect of sludge recirculation on characteristics of hydrogen production in a two-stage hydrogen–methane fermentation process treating food wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5602-5611, 2012.

KONGJAN, P.; JARIYABOON, R.; O-THONG, S. Anaerobic digestion of skim latex serum (SLS) for hydrogen and methane production using a two-stage process in a series of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 19343-19348, 2014.

KOTHARI, R. et al. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 174-195, 2014.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 491-500, 2014.

KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; TASSOU, S. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 71, p. 701-714, 2014.

LEITE, J. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 579-586, 2008.

LI, C. et al. Effect of moisture of municipal biowaste on start-up and efficiency of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion. **Bioresour Technol**, v. 168, p. 23-32, Sep 2014.

LI, L. et al. Anaerobic digestion performance of vinegar residue in continuously stirred tank reactor. **Bioresour Technol**, v. 186, p. 338-42, Jun 2015.

LIN, Y.; WU, S.; WANG, D. Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic-thermophilic anaerobic co-digestion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15055-15062, 2013.

LIU, D. et al. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. **Water Res**, v. 40, n. 11, p. 2230-6, Jun 2006.

LIU, X. et al. Effects of organic matter and initial carbon-nitrogen ratio on the bioconversion of volatile fatty acids from sewage sludge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 7, p. 1049-1055, 2008.

LIU, X. et al. Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: substrate conversion and energy yield. **Bioresour Technol**, v. 146, p. 317-23, Oct 2013.

MA, J. et al. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. **Bioresour Technol**, v. 102, n. 2, p. 592-599, 2011.

MAMIMIN, C. et al. Two-stage thermophilic fermentation and mesophilic methanogen process for biohythane production from palm oil mill effluent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 19, p. 6319-6328, 2015.

MAO, C. et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412-427, 2014.

MEROUANI, S. et al. Mechanism of the sonochemical production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 11, p. 4056-4064, 2015.

MONTANES, R.; PEREZ, M.; SOLERA, R. Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and a lixiviation of sugar beet pulp: optimisation of the semi-continuous process. **Bioresour Technol**, v. 142, p. 655-62, Aug 2013.

MONTAÑÉS, R.; PÉREZ, M.; SOLERA, R. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of pH control. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 492-499, 2014.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888-903, 2015.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 1-14, Jan 2006.

NATHAO, C.; SIRISUKPOKA, U.; PISUTPAISAL, N. Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15764-15769, 2013.

PERERA, K. R. J. et al. Fermentative biohydrogen production II: Net energy gain from organic wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 167-178, 2012.

PETRUCCIOLI, M. et al. 6.42 - Agriculture and Agro-Industrial Wastes, Byproducts, and Wastewaters: Origin, Characteristics, and Potential in Bio-Based-Compounds Production. In: MOO-YOUNG, M. (Ed.). **Comprehensive Biotechnology (Second Edition)**. Burlington: Academic Press, 2011. p.531-545. ISBN 978-0-08-088504-9.

PROCHAZKA, J. et al. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 93, n. 1, p. 439-47, Jan 2012.

RAS, M. et al. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 200-206, 2011.

RATANATAMSKUL, C.; ONNUM, G.; YAMAMOTO, K. A prototype single-stage anaerobic digester for co-digestion of food waste and sewage sludge from high-rise building for on-site biogas production. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 176-180, 2014.

RIBAS, F. M. M. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2006.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 6, p. 2481-2488, 2014.

SAEED, M. O.; HASSAN, M. N.; MUJEEBU, M. A. Assessment of municipal solid waste generation and recyclable materials potential in Kuala Lumpur, Malaysia. **Waste Manag**, v. 29, n. 7, p. 2209-13, Jul 2009.

SANTOS, S. C. et al. Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9000-9011, 2014.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. **Bioresource Technology**, Barking, v. 98, n. 14, p. 2629-2635, 2007.

SCANO, E. A. et al. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 22-30, 2014.

SHAH, F. A. et al. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 627-642, 2015.

SHEWANI, A. et al. Assessment of percolation through a solid leach bed in dry batch anaerobic digestion processes. **Bioresour Technol**, v. 178, p. 209-16, Feb 2015.

SHOW, K. Y.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Bioreactor and process design for biohydrogen production. **Bioresour Technol**, v. 102, n. 18, p. 8524-33, Sep 2011.

SHOW, K. Y. et al. Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 20, p. 15616-15631, 2012.

SIALVE, B.; BERNET, N.; BERNARD, O. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. **Biotechnol Adv**, v. 27, n. 4, p. 409-16, Jul-Aug 2009.

SIGNORINI, V. B.; VIANNA, S. D.; SALAMONI, I. Análise do potencial de geração de energia solar fotovoltaica em um sistema integrado à edificação e interligado à rede-estudo de caso no prédio administrativo do campus porto da UFPEL. **Revista de Arquitetura IMED**, v. 3, n. 2, 2015.

SINHA, P.; PANDEY, A. An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7460-7478, 2011.

SIQUEIRA, M. M.; MORAES, M. S. D. Saúde coletiva, resíduos sólidos urbanos e os catadores de lixo. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 14, p. 2115-2122, 2009.

SOLTANI, R.; ROSEN, M. A.; DINCER, I. Assessment of CO<sub>2</sub> capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20266-20275, 2014.

SOOKKUMNERD, C.; ITO, N.; KITO, K. Financial viabilities of husk-fueled steam engines as an energy-saving technology in Thai rice mills. **Applied Energy**, v. 82, n. 1, p. 64-80, 2005.

STEMPIEN, J. P. et al. Production of sustainable methane from renewable energy and captured carbon dioxide with the use of Solid Oxide Electrolyzer: A thermodynamic assessment. **Energy**, v. 82, p. 714-721, 2015.

STIEGEL, G. J.; RAMEZAN, M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3-4, p. 173-190, 2006.

SUBAN, M.; TUSEK, J.; URAN, M. Use of hydrogen in welding engineering in former times and today. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 119, n. 1-3, p. 193-198, 2001.

TÄHTI, H.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Hydrogen and methane production in extreme thermophilic conditions in two-stage (upflow anaerobic sludge bed) UASB reactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4997-5002, 2013.

TAMBONE, F. et al. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. **Bioresour Technol**, v. 100, n. 12, p. 3140-2, Jun 2009.

The Economist. A Rubbish Map. Imagem digital. The Economist: Daily Chart. N.p., 7 June 2012. Disponível em: <http://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2012/06/daily-chart-3> Acesso em 19/05/2015.

TRZCINSKI, A. P.; STUCKEY, D. C. Treatment of municipal solid waste leachate using a submerged anaerobic membrane bioreactor at mesophilic and psychrophilic temperatures: analysis of recalcitrants in the permeate using GC-MS. **Water Res**, v. 44, n. 3, p. 671-80, Feb 2010.

UENO, Y. et al. Production of hydrogen and methane from organic solid wastes by phase-separation of anaerobic process. **Bioresour Technol**, v. 98, n. 9, p. 1861-5, Jul 2007.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbico de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo da carga orgânica**. 2006. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

WANG, B.; LI, Y.; REN, N. Biohydrogen from molasses with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4361-4367, 2013.

WANG, Q. et al. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5781-5792, 2014.

WANG, W. et al. Enhanced fermentative hydrogen production from cassava stillage by co-digestion: The effects of different co-substrates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 17, p. 6980-6988, 2013.

WANG, X.; ZHAO, Y. A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 245-254, 2009.

WANG, Z.; XU, F.; LI, Y. Effects of total ammonia nitrogen concentration on solid-state anaerobic digestion of corn stover. **Bioresour Technol**, v. 144, p. 281-7, Sep 2013.

WARD, A. J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 17, p. 7928-40, Nov 2008.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

WUKOVITS, W.; SCHNITZHOFFER, W. FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Biomass: Fermentation. In: GARCHE, J. (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**. Amsterdam: Elsevier, 2009. p.268-275. ISBN 978-0-444-52745-5.

YAN, Z. et al. The effects of initial substrate concentration, C/N ratio, and temperature on solid-state anaerobic digestion from composting rice straw. **Bioresour Technol**, v. 177, p. 266-73, Feb 2015.

YE, J. et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Manag**, v. 33, n. 12, p. 2653-8, Dec 2013.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5-6, p. 901-911, 2013.

YONG, Z. et al. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. **Renewable Energy**, v. 78, p. 527-530, 2015.

YU, D. et al. Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. **J Environ Manage**, v. 143, p. 54-60, Oct 1 2014.

ZHAI, N. et al. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure. **Waste Manag**, Jan 24 2015.

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.

ZHU, H. et al. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 11, p. 5078-84, Jul 2008.

ZHU, H. et al. Hydrogen production from tofu wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized in agar gels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 24, n. 4, p. 305-310, 4// 1999.

## 9 APÊNDICE

### APÊNDICE A – Análise de ST, SFT, SVT, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e DQO do reator de armazenamento de inóculo durante a fase de estabilização.

Dias	pH	ST (g/kg)	SFT (g/kg)	SVT (g/kg)	Nitrogênio amoniacoal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	DQO (g/L)
1	7,88	26,61 ±0,22	9,72 ±0,05	16,89 ±0,22	308,00 ±3,60	660,53 ±3,72	10,68 ±0,25
3	7,56	23,49 ±0,29	8,31 ±0,13	15,18 ±0,19	406,00 ±9,80	353,64 ±1,29	10,34 ±0,63
5	7,37	28,32 ±0,23	8,99 ±0,11	19,32 ±0,33	394,80 ±3,96	341,87 ±0,05	15,76 ±1,01
7	6,67	18,98 ±0,10	7,50 ±0,08	11,49 ±0,05	266,00 ±9,80	292,73 ±2,57	17,43 ±1,98
9	6,63	21,15 ±0,70	7,24 ±0,45	13,91 ±1,10	364,00 ±3,60	283,64 ±10,29	15,40 ±1,80
11	6,87	20,27 ±0,43	5,51 ±0,96	14,76 ±1,39	224,28 ±0,40	285,30 ±2,79	13,76 ±1,26
13	6,60	20,10 ±0,20	4,31 ±0,66	15,79 ±0,72	280,28 ±0,40	251,82 ±1,29	18,26 ±0,72
15	6,37	19,87 ±0,32	7,06 ±0,12	12,81 ±0,36	168,84 ±1,19	260,91 ±14,14	27,18 ±1,39
17	6,24	18,78 ±0,37	6,44 ±0,26	12,34 ±0,57	84,00 ±9,60	196,36 ±2,57	22,43 ±5,57
19	5,84	18,14 ±0,10	5,80 ±0,42	12,34 ±0,49	84,00 ±9,60	236,36 ±12,86	18,43 ±1,32
21	7,62	17,83 ±0,13	6,25 ±0,16	11,58 ±0,16	112,00 ±1,00	209,10 ±1,23	19,43 ±1,64
23	8,26	16,72 ±0,16	6,15 ±0,18	10,57 ±0,34	168,56 ±0,79	194,55 ±7,71	15,18 ±0,66
25	7,02	18,60 ±0,21	7,38 ±0,25	11,22 ±0,04	140,00 ±9,60	311,82 ±3,86	17,09 ±0,63
29	7,20	18,26 ±0,19	7,66 ±0,17	10,60 ±0,33	168,00 ±7,20	262,73 ±11,57	17,26 ±2,31
32	7,00	17,98 ±0,20	7,27 ±0,07	10,71 ±0,15	56,56 ±0,79	317,27 ±14,14	18,84 ±0,63

**APÊNDICE B – Análise de ST, SFT, SVT, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e DQO do reator acidogênico durante a fase de estabilização.**

Dias	pH	ST (g/kg)		SFT (g/kg)		SVT (g/kg)		Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		DQO (g/L)	
1	6,74	150,60	±14,89	31,25	±0,41	119,35	±14,48	1092,00	39,60	1099,09	±6,43	119,68	±1,42
3	8,87	134,05	±1,79	31,67	±0,57	102,38	±1,68	1148,00	39,60	1312,73	±18	110,18	±1,38
5	6,90	137,15	±1,02	34,38	±0,13	102,77	±1,09	1414,00	98,99	1263,68	±0,06	110,52	±1,63
7	7,54	121,18	±0,65	37,76	±0,32	83,42	±0,67	1540,00	39,60	1430,00	±68,14	111,68	±1,04
9	6,59	115,55	±1,01	30,00	±0,03	85,54	±1,05	1946,00	59,40	1473,64	±1,29	110,99-	±1,03
11	6,51	139,04	±18,78	100,18	±16,98	38,85	±35,75	1876,00	39,60	1700,91	±1,29	110,18	±0,52
13	6,71	105,59	±1,93	28,00	±0,37	77,60	±2,15	1974,00	98,99	1584,55	±3,86	126,85	±1,52
15	6,59	104,81	±0,77	35,61	±0,71	69,20	±0,43	2072,56	0,79	1600,18	±0,26	117,18	±1,13
17	6,53	103,13	±1,38	34,06	±0,20	69,08	±1,57	2128,00	79,20	1547,27	±2,57	110,68	±1,61
19	6,53	98,24	±0,79	33,11	±1,55	65,13	±2,20	2100,00	39,60	1598,18	±23,14	148,52	±1,63
21	6,36	92,63	±0,79	33,15	±1,55	59,48	±2,20	2380,00	39,60	1601,82	±2,57	149,35	±0,50
23	6,20	88,37	±0,38	30,77	±0,83	57,60	±1,02	2352,28	0,40	1637,27	±1,29	132,35	±0,87
25	6,36	85,22	±0,72	31,22	±0,66	54,01	±0,49	2380,00	39,60	1563,64	±25,71	92,18	±1,77
29	6,30	84,81	±1,13	31,45	±0,91	53,36	±0,72	2352,28	0,40	1559,09	±19,28	99,52	±0,72
32	6,30	82,68	±1,38	29,93	±0,84	52,75	±2,22	2380,00	39,60	1568,18	±6,43	104,18	±0,80

**APÊNDICE C – Análise de ST, SFT, SVT, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e DQO do reator metanogênico durante a fase de estabilização.**

Dias	pH	ST (g/kg)		SFT (g/kg)		SVT (g/kg)		Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		DQO (g/L)	
1	4,41	203,80	±1,23	24,53	±3,23	179,27	±2,75	450,80	±3,96	41,67	±2,36	115,68	±1,42
3	6,70	165,27	±1,50	29,27	±0,37	136,00	±1,71	563,36	±4,75	271,82	±1,29	115,18	±1,38
5	6,53	160,65	±3,14	39,78	±0,26	120,87	±3,17	574,00	±19,80	894,55	±56,57	119,68	±1,66
7	8,22	158,04	±0,65	44,34	±1,65	113,70	±2,12	548,80	±15,84	960,91	±14,14	111,85	±2,65
9	7,35	294,04	±0,76	181,14	±2,45	112,90	±3,21	985,60	±31,68	1456,36	±2,57	110,43-	±2,13
11	7,49	111,64	±9,49	29,15	±6,86	82,49	±2,62	1377,60	±31,68	1662,73	±3,86	126,85	±1,00
13	7,41	137,28	±1,32	33,59	±1,19	103,69	±2,51	1708,00	±39,60	1999,09	±1,29	129,02	±0,58
15	7,53	130,95	±0,14	39,13	±0,76	91,82	±0,88	2212,00	±39,60	2182,00	±0,26	167,68	±1,38
17	7,80	123,67	±0,14	39,74	±0,43	83,93	±0,31	2394,00	±19,80	2347,27	±2,57	127,68	±1,61
19	7,02	117,28	±0,40	117,28	±0,47	80,49	±0,07	2506,00	±19,80	2186,36	±6,43	157,18	±0,88
21	6,93	109,07	±0,40	109,07	±0,47	70,96	±0,07	3007,20	±23,76	2200,91	±1,29	141,68	±0,60
23	6,89	103,20	±1,22	103,20	±1,85	64,86	±0,63	2996,00	±39,60	2344,55	±1,29	149,02	±1,59
25	7,01	96,82	±0,76	96,82	±0,49	62,57	±1,02	3094,00	±19,80	2290,91	±25,71	137,35	±0,25
29	6,91	94,22	±0,79	94,22	±0,32	59,64	±1,02	3309,60	±7,92	2170,91	±10,29	132,68	±2,13
32	9,90	83,11	±0,12	83,11	±1,62	49,39	±1,71	3332,00	±39,60	1810,42	±10,97	116,18	±0,14

**APÊNDICE D – Análise de pH dos reatores de armazenamento, acidogênico e metanogênico.**

Dias	pH		
	Reator armazenamento	Reator acidogênico	Reator metanogênico
1	8,88	6,08	6,63
3	8,59	6,12	6,36
4	8,52	6,08	6,56
5	8,41	6,03	6,48
7	7,97	5,96	6,50
8	7,68	5,96	6,35
9	7,80	5,85	8,44
10	7,45	5,94	7,22
13	8,06	5,98	6,90
14	7,51	5,67	6,77
15	7,86	5,70	8,56
16	7,45	5,68	8,08
17	7,56	5,66	7,70
20	7,78	5,36	7,68
21	7,38	5,3	7,03
22	7,80	5,64	7,20
23	7,27	5,25	6,64
24	7,44	5,42	7,42
25	7,55	5,30	7,00
27	7,77	5,34	6,99
28	7,23	5,34	6,81
29	7,31	5,33	7,13
30	7,18	5,33	6,91
31	7,61	5,43	6,82
32	7,28	5,36	6,65
34	7,65	5,13	7,14
35	7,24	5,35	6,79
36	7,42	6,53	7,11
37	7,11	6,44	7,08
38	7,15	6,33	7,17
41	7,55	6,49	6,88
43	7,02	6,39	6,72
44	6,71	6,36	6,74
45	7,95	6,26	6,95
48	7,23	6,09	6,73
49	7,57	6,13	7,07
50	7,31	5,77	6,92
55	7,42	6,0	7,25

Continuação

Dias	pH		
	Reator armazenamento	Reator acidogênico	Reator armazenamento
56	6,53	5,80	7,05
59	7,00	5,79	6,90
65	7,02	5,93	7,20
67	7,35	5,90	6,98
68	7,29	5,73	6,87
69	7,19	5,68	6,79
70	7,14	5,65	6,82
72	7,15	5,55	6,90
73	7,09	5,56	6,93
75	7,05	5,70	6,92
76	7,07	5,74	7,03
77	7,02	5,80	7,00

**APÊNDICE E – Análise de ST SFT e SVT dos reatores de armazenamento, acidogênico e metanogênico.**

Dia	Reator armazenamento					Reator acidogênico					Reator metanogênico				
	ST (g/kg)	SFT (g/kg)	SVT (g/kg)	ST (g/kg)	SFT (g/kg)	SVT (g/kg)	ST (g/kg)	SFT (g/kg)	SVT (g/kg)	ST (g/kg)	SFT (g/kg)	SVT (g/kg)			
1	13,38 ±0,17	6,30 ±0,45	7,08 ±0,59	137,16 ±0,55	32,02 ±0,69	105,13 ±0,69	155,76 ±1,9	34,27 ±0,04	121,49 ±1,87						
7	13,29 ±0,21	7,03 ±0,56	6,26 ±0,74	119,60 ±0,55	31,39 ±0,67	88,21 ±0,67	148,28 ±0,6	41,30 ±1,42	106,98 ±0,83						
9	14,08 ±0,28	6,60 ±0,34	7,48 ±0,60	112,77 ±0,16	28,70 ±0,57	84,08 ±0,57	151,95 ±0,06	47,94 ±0,39	102,93 ±0,32						
13	12,21 ±0,15	6,76 ±0,14	5,45 ±0,07	105,75 ±0,59	28,71 ±0,37	77,04 ±0,37	147,98 ±0,18	46,01 ±0,11	101,97 ±0,29						
15	14,54 ±0,07	6,86 ±0,34	7,68 ±0,40	110,90 ±0,27	29,21 ±0,77	81,69 ±0,51	152,89 ±1,68	51,84 ±0,21	101,05 ±1,78						
17	12,36 ±0,84	5,49 ±0,28	6,87 ±0,90	109,23 ±0,59	27,20 ±1,7	82,03 ±1,25	145,68 ±0,63	52,51 ±0,44	93,17 ±0,19						
20	13,53 ±0,41	5,95 ±0,96	7,58 ±0,79	102,74 ±0,1	25,81 ±0,99	76,93 ±1,18	144,99 ±0,38	51,14 ±1,50	93,85 ±1,12						
22	15,27 ±0,84	5,97 ±0,87	9,30 ±0,48	100,44 ±0,09	27,68 ±0,86	72,76 ±0,4	143,94 ±0,38	48,82 ±0,12	95,12 ±0,26						
27	12,29 ±0,22	6,24 ±0,65	6,05 ±0,81	100,67 ±1,27	35,63 ±0,87	65,04 ±0,77	141,04 ±1,39	48,30 ±1,11	91,88 ±2,51						
29	12,23 ±0,17	5,79 ±0,24	6,43 ±0,12	109,79 ±0,17	23,78 ±2,34	86,02 ±1,75	135,44 ±1,87	49,36 ±1,80	86,08 ±0,07						
31	12,54 ±0,11	5,98 ±0,08	6,56 ±0,19	96,13 ±0,95	26,98 ±0,27	69,15 ±0,68	138,77 ±0,61	49,09 ±1,30	89,68 ±1,91						
34	11,00 ±0,29	5,24 ±0,13	5,76 ±0,74	80,30 ±0,7	30,41 ±0,03	49,90 ±0,66	108,17 ±0,98	35,52 ±0,44	72,65 ±1,39						
36	6,09 ±0,01	3,16 ±0,03	2,93 ±0,04	87,33 ±0,77	25,51 ±1,76	61,82 ±0,99	108,32 ±1,04	40,88 ±1,81	67,44 ±1,77						
38	4,63 ±0,12	2,38 ±0,03	2,25 ±0,09	70,25 ±0,28	29,01 ±1,26	41,24 ±1,26	116,09 ±0,55	39,58 ±2,07	76,51 ±2,62						
41	7,74 ±0,02	3,21 ±0,17	4,53 ±0,19	72,25 ±0,45	20,51 ±0,55	51,75 ±0,1	115,40 ±0,22	40,30 ±1,68	75,10 ±1,79						
43	12,53 ±0,30	5,84 ±0,46	6,69 ±0,72	67,33 ±0,63	21,48 ±0,43	45,85 ±0,12	114,73 ±1,11	41,88 ±2,28	72,85 ±1,16						
45	14,07 ±0,36	4,95 ±0,65	9,12 ±0,34	68,73 ±0,21	25,47 ±2,1	43,26 ±3,41	115,42 ±1,09	42,42 ±1,58	73,00 ±1,17						
48	13,90 ±0,46	4,87 ±0,55	9,03 ±0,18	67,30 ±0,31	30,11 ±1,9	37,18 ±2,53	101,83 ±1,07	36,52 ±1,11	65,31 ±1,85						
50	11,23 ±0,29	4,74 ±0,99	6,50 ±1,28	66,92 ±0,04	30,39 ±0,42	37,19 ±0,38	123,16 ±1,11	41,51 ±1,11	81,65 ±1,85						
55	14,74 ±2,96	4,00 ±5,92	10,75 ±4,24	62,48 ±1,66	25,10 ±0,38	37,37 ±2,03	105,88 ±0,96	42,14 ±2,37	63,73 ±1,43						
77	8,91 ±0,09	4,80 ±0,58	4,11 ±0,49	65,71 ±0,38	28,08 ±0,13	37,63 ±0,52	93,94 ±0,6	34,92 ±0,52	59,02 ±1,12						

**APÊNDICE F – Análise de DQO dos reatores de armazenamento, acidogênico e metanogênico.**

Dias	Reator armazenamento		Reator acidogênico		Reator metanogênico	
	DQO (g/L)		DQO (g/L)		DQO (g/L)	
1	13,25	±0,18	137,25	±7,63	185,65	±5,62
7	13,25	±1,43	132,04	±1,75	181,95	±2,67
9	14,93	±1,89	131,71	±0,77	182,29	±1,05
13	12,16	±1,14	130,70	±1,91	166,66	±1,27
15	11,82	±1,43	130,70	±0,58	173,05	±3,54
17	11,66	±0,15	130,70	±3,54	173,72	±0,58
20	9,22	±1,14	134,23	±9,02	172,54	±2,91
22	11,57	±1,76	111,20	±8,91	173,72	±0,77
27	11,24	±0,73	110,53	±2,04	166,33	±2,02
29	11,91	±1,14	106,67	±2,1	164,81	±2,2
31	10,82	±0,87	109,02	±4,55	160,95	±9,25
34	10,23	±0,77	121,62	±5,1	145,82	±5,1
36	10,65	±0,58	114,73	±1,62	139,94	±1,16
38	10,23	±0,52	109,69	±1,27	148,68	±6,42
41	9,22	±0,71	96,75	±0,5	144,98	±1,05
43	8,04	±0,67	96,41	±2,59	135,24	±3,58
45	7,79	±1,76	96,44	±1,02	99,04	±0,67
48	7,12	±0,52	97,36	±2,87	98,54	±2,15
50	6,87	±1,77	96,02	±1,01	96,44	±0,52
55	5,52	±0,71	96,77	±1,07	97,62	±0,81
77	4,64	±0,18	84,42	±2,24	95,77	±2,85

**APÊNDICE G – Análise de alcalinidade dos reatores de armazenamento, acidogênico e metanogênico.**

Dias	Reator armazenamento		Reator acidogênico		Reator metanogênico	
	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	
1	610,10	±1,43	1474,93	±5,11	2223,15	±1,31
7	390,81	±2,71	1537,96	±1,31	2780,56	±3,93
9	532,50	±7,40	1537,04	±0	3391,47	±6,62
13	434,78	±3,07	1400,96	±1,36	1000,17	±5,90
15	410,33	±8,96	1315,00	±7,07	3804,00	±5,66
17	428,61	±9,04	1403,60	±1,64	3801,28	±1,81
20	360,16	±17,45	993,75	±8,84	3378,10	±2,69
22	365,60	±9,76	901,25	±1,77	3570,19	±63,91
27	349,28	±2,52	860,57	±4,34	3253,86	±8,68
29	390,87	±4,76	876,39	±1,96	3330,83	±5,89
31	302,17	±3,07	816,25	±5,30	3227,64	±13,95
34	329,17	±5,89	616,12	±5,48	2701,25	±1,77
36	394,44	±7,86	1339,17	±8,25	2805,56	±7,86
38	301,16	±1,64	1501,25	±1,77	2918,38	±9,36
41	308,42	±1,56	1654,79	±6,77	2785,23	±14,46
43	255,68	±8,04	1621,13	±4,82	2696,59	±16,08
45	358,33	±5,89	1673,89	±5,50	2891,31	±8,92
48	268,15	±8,00	1540,31	±13,71	2621,91	±7,90
50	299,96	±0,05	1402,38	±3,37	2691,46	±12,07
55	248,81	±1,68	1400,42	±18,27	2683,33	±23,57
77	238,41	±9,32	1396,25	±1,77	2644,51	±7,00

**APÊNDICE H – Dados para a montagem das curvas para análise dos AGV.**

<b>Ácido Acético</b>						
Concentração (mg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio Padrão	CV %
50	229937	258474	213669	234026,67	22680,74	9,69
100	436107	416620	461477	438068,00	22492,70	5,13
200	1239762	1234922	1355028	1276570,67	67989,13	5,33
400	2763250	2410457	2444637	2539448,00	194570,22	7,66
800	6666570	6012531	7591379	6756826,67	793284,28	11,74
1000	9740329	9649569	10414435	9934777,67	417866,86	4,21

<b>Ácido Acético</b>						
Concentração (mg/L)	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Média	Desvio Padrão	CV%
50	84124	91470	70479	82024,33	10651,85	12,99
100	137185	135929	142416	138510,00	3440,50	2,48
200	361326	357127	386227	368226,67	15729,49	4,27
400	708571	643639	653055	668421,67	35087,63	5,25
800	1573326	1431955	1744948	1583409,67	156739,96	9,90
1000	2106866	2102869	2275827	2161854,00	98723,74	4,57

<b>Ácido Propiônico</b>						
Concentração (mg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio Padrão	CV %
50	718683	663697	545802	642727,33	88327,55	13,74
100	1203148	1179939	1297296	1226794,33	62149,24	5,07
200	3077484	2980635	3096027	3051382,00	61966,23	2,03
400	6405873	5718586	5830248	5984902,33	368821,54	6,16
800	14971678	13369239	16806649	15049188,67	1720015,35	11,43
1000	17264479	17307012	18509536	17693675,67	706875,75	4,00

<b>Ácido Propiônico</b>						
Concentração (mg/L)	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Média	Desvio Padrão	CV%
50	256574	249111	223736	243140,33	17213,95	7,08
100	434947	431050	473409	446468,67	23412,24	5,24
200	1028937	1007554	1053791	1030094,00	23140,20	2,25
400	1968225	1802949	1884870	1885348,00	82639,04	4,38
800	4049148	3715322	4496419	4086963,00	391919,14	9,59
1000	4613557	4531386	4836273	4660405,33	157750,10	3,38

**APÊNDICE H – Dados para a montagem das curvas para análise dos AGV  
(continuação).**

<b>Ácido Butírico</b>						
Concentração (mg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio Padrão	CV %
50	1155735	950351	1103746	1069944,00	106782,86	9,98
100	1880241	1969412	1831969	1893874,00	69728,32	3,68
200	4072201	4184977	4027256	4094811,33	81255,15	1,98
400	8842267	7918181	7830071	8196839,67	560689,91	6,84
800	19601579	21497996	17539095	19546223,33	1980030,93	10,13
1000	21799479	21755664	23211878	22255673,67	828386,98	3,72

<b>Ácido Butírico</b>						
Concentração (mg/L)	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Média	Desvio Padrão	CV%
50	462912	423378	378174	421488,00	42400,60	10,06
100	736647	731470	770678	746265,00	21300,15	2,85
200	1560790	1517301	1532313	1536801,33	22089,19	1,44
400	2991622	2775396	2806789	2857935,67	116834,96	4,09
800	6284225	5569820	6755165	6203070,00	596825,18	9,62
1000	6862864	6835752	7214015	6970877,00	210999,60	3,03

<b>Ácido Valérico</b>						
Concentração (mg/L)	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio Padrão	CV %
50	1410442	1197806	1344458	1317568,67	108838,39	8,26
100	2388066	2489434	2353752	2410417,33	70548,48	2,93
200	5054491	5343415	5003999	5133968,33	183134,62	3,57
400	11078376	10132087	9967904	10392789,00	599383,99	5,77
800	24293213	25873545	22022417	24063058,33	1935852,55	8,04
1000	26802146	28364727	26875807	27347560,00	881662,08	3,22

<b>Ácido Valérico</b>						
Concentração (mg/L)	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Média	Desvio Padrão	CV%
50	609077	572490	523921	568496,00	42718,26	7,51
100	974223	977984	1053530	1001912,33	44741,75	4,47
200	2022941	2093635	2134213	2083596,33	56311,15	2,70
400	4226017	3810104	3998576	4011565,67	208260,54	5,19
800	9009240	8330598	9792392	9044076,67	731519,39	8,09
1000	10180069	10057669	10530972	10256236,67	245672,68	2,40

**APÊNDICE I – Tabela das áreas e concentrações obtidas na análise de AGV das amostras do reator acidogênico.**

Dias	Áreas				Concentrações (mg/L)			
	Acido Acético	Ácido Propiônico	Acido Butírico	Ácido Valérico	Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácido Butírico	Ácido Valérico
1	2387650	2804672	36382519	956752	383,46	185,39	1573,73	47,85
7	1657387	1942450	28736972	506969	288,97	139,17	1246,91	32,17
9	2271621	2820120	45532689	629612	369,35	186,21	1964,87	36,45
13	1802797	2692439	50123989	596450	308,97	179,37	2161,13	35,29
15	1242754	1938916	39398417	487213	227,74	138,98	1702,65	31,48
17	1202682	1873515	37596094	427110	221,44	135,47	1625,61	29,39
20	1249465	1912100	39066854	460650	228,79	137,54	1688,48	30,56
22	2016300	3150885	57804865	713415	337,19	203,94	2489,46	39,37
27	1218271	2040227	40814260	522009	223,90	144,41	1763,17	32,69
29	801743	1299072	26933463	353507	153,50	104,68	1169,81	26,82
31	1262822	2015213	38154154	467083	230,87	143,07	1649,46	30,78
34	873152	1465307	28936593	344485	166,34	113,59	1255,44	26,51
36	915413	1552183	30688602	377237	173,77	118,25	1330,33	27,65
38	406942	2028595	52182022	693861	74,54	143,79	2249,11	38,68
41	806754	4974762	52534395	723740	154,42	301,71	2264,17	39,73
45	1174276	6170032	64553921	930052	216,93	365,78	2777,96	46,92
48	729778	3676678	42416959	647860	140,18	232,13	1831,68	37,08
50	864962	441767	49604980	691965	164,89	58,73	2138,95	38,62
55	606792	3682554	44684132	692180	116,42	232,44	1928,60	38,63
77	553557	3778802	45174202	763260	105,69	237,60	1949,55	41,10

**APÊNDICE J – Tabela das áreas e concentrações obtidas na análise de AGV das amostras do reator metanogênico.**

Dias	Áreas				Concentrações ( mg/L)			
	Acido Acético	Ácido Propiônico	Acido Butírico	Ácido Valérico	Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácido Butírico	Ácido Valérico
1	1880824	4197207	28448999	676106	319,43	260,03	1234,60	38,07
7	2357869	5428052	52062833	899164	379,87	326,01	2244,01	45,84
9	2845788	6153580	61479193	962560	436,53	364,90	2646,53	48,05
13	3075133	5621877	56901499	835950	461,69	336,40	2450,85	43,64
15	3367353	6058009	61257031	965893	492,58	359,78	2637,03	48,17
17	3911257	6786116	69538016	1043899	547,07	398,81	2991,02	50,89
20	2923059	4677489	51338374	769315	445,10	285,78	2213,04	41,31
22	3342567	5238464	57154307	853772	490,01	315,85	2461,65	44,26
27	3371419	4962440	53602343	786443	493,01	301,05	2309,82	41,91
29	3267242	4744613	52503586	792024	482,14	289,37	2262,85	42,11
31	5228642	7044179	71837198	1031454	666,30	412,64	3089,30	50,45
34	3198166	4231460	49171466	729121	474,85	261,87	2120,41	39,91
36	3026946	4400640	47293897	770297	456,47	270,94	2040,15	41,35
38	2873646	5528638	45742792	651099	439,63	331,40	1973,85	37,19
41	4136277	7870143	62629770	911163	568,60	456,91	2695,71	46,26
43	3497712	6587586	52776124	754801	505,98	388,16	2274,50	40,81
45	3188430	6078024	48667208	698352	473,82	360,85	2098,86	38,84
48	3341723	6474771	52464012	766998	489,92	382,12	2261,16	41,23
50	3253059	6317669	51347892	758117	480,65	373,70	2213,45	40,92
55	3399876	6448484	52159055	775813	495,95	380,71	2248,12	41,54
77	3037572	5742385	47269943	719561	457,63	342,86	2039,13	39,58

**APÊNDICE K – Tabela do volume acumulado e rendimento do biogás nos reatores acidogênico e metanogênico.**

Dias	Reator acidogênico				Reator metanogênico			
	Vol. (mL)	Vol. Acumul. (mL)	SVT add (g/Kg)	Rendimento (mL/gSVad d)	Vol. (mL)	Vol. Acumul. (mL)	SVT add (g/Kg)	Rendimento (mL/gSVad d)
1	100	100	670,84	5,32	0	0	121,49	0
2	360	460	670,84	24,49	0	0	106,98	0
3	400	860	670,84	45,78	0	0	106,98	0
4	150	1010	670,84	53,77	0	0	102,93	0
5	180	1190	670,84	63,35	0	0	102,93	0
6	60	1250	670,84	66,55	0	0	102,93	0
7	70	1320	670,84	70,27	0	0	102,93	0
8	70	1390	670,84	74,00	180	180	101,97	15,09
9	50	1440	670,84	76,66	180	360	101,97	30,17
10	70	1510	670,84	80,39	0	360	101,05	30,45
11	70	1580	670,84	84,12	0	360	101,05	30,45
12	15	1595	670,84	84,91	0	360	93,17	33,02
13	42	1637	670,84	87,15	0	360	93,17	33,02
14	74	1711	670,84	91,09	0	360	93,17	33,02
15	60	1771	670,84	94,28	0	360	93,85	32,79
17	63	1834	670,84	97,64	0	360	95,12	32,35
18	0	1834	670,84	97,64	0	360	95,12	32,35
19	0	1834	670,84	97,64	0	360	95,12	32,35
20	0	1834	670,84	97,64	0	360	95,12	32,35
21	0	1834	670,84	97,64	0	360	95,12	32,35
22	70	1904	670,84	101,37	26	206	91,88	19,16
23	86	1990	670,84	105,94	34	240	91,88	22,33
24	50	2040	670,84	108,61	0	240	86,08	23,83
25	114	2154	670,84	114,67	0	240	86,08	23,83
26	0	2154	670,84	114,67	0	240	89,68	22,87
27	0	2154	670,84	114,67	0	240	89,68	22,87
28	0	2154	670,84	114,67	30	270	89,68	25,73
29	0	2154	670,84	114,67	110	380	72,65	44,70
30	50	2204	670,84	117,34	100	480	72,65	56,47
31	70	2274	670,84	121,06	320	800	67,44	101,39
32	500	2774	670,84	147,68	250	1050	67,44	133,07
33	750	3524	670,84	187,61	230	1280	76,51	142,99
34	120	3644	670,84	194,00	230	1510	76,51	168,68
35	125	3769	670,84	200,65	96	1606	76,51	179,41
36	125	3894	670,84	207,31	82	1688	75,10	192,11
37	25	3919	670,84	208,64	80	1768	75,10	201,21
38	52	3971	670,84	211,41	250	2018	72,85	236,76
39	80	4051	670,84	215,67	250	2268	72,85	266,09
40	150	4201	670,84	223,65	54	2322	73,00	271,87

continuação

Dias	Reator Acidogênico				Reator metanogênico			
	Volum e (mL)	Volume Acumulad o (mL)	SVTad d (g/Kg)	Rendimento (mL/gSVTa dd)	Volume (mL)	Volume Acumulad o (mL)	SVTad d (g/Kg)	Rendimento (mL/gSVTa dd)
41	0	4201	670,84	223,65	0	2322	73,00	271,87
42	0	4201	670,84	223,65	0	2322	73,00	271,87
43	350	4551	670,84	242,29	0	2322	65,31	303,88
44	300	4851	670,84	258,26	0	2322	65,31	303,88
45	74	4925	670,84	288,62	0	2322	81,65	243,06
46	500	5425	670,84	294,78	0	2322	81,65	243,06
47	112	5537	670,84	294,78	0	2322	81,65	243,06
48	0	5537	670,84	294,78	0	2322	81,65	243,06
49	0	5537	670,84	294,78	0	2322	81,65	243,06
50	0	5537	670,84	294,78	0	2322	81,65	243,06
51	0	5537	670,84	294,78	0	2322	63,73	311,41
52	0	5537	670,84	294,78	0	2322	63,73	311,41
53	0	5537	670,84	294,78	0	2322	63,73	311,41
54	0	5537	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
55	110	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
56	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
57	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
58	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
59	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
60	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
61	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
62	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
63	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
64	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
65	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
66	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
67	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
68	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
69	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
70	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
71	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
72	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
73	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41
74	0	5647	670,84	300,64	0	2322	63,73	311,41

**APÊNDICE L – Análise da composição do biogás produzido no reator acidogênico.**

Dias	H <sub>2</sub> (%)		CO <sub>2</sub> (%)	
7	72,43	±0,22	27,57	±0,22
8	76,54	±0,59	23,46	±0,59
9	71,49	±0,16	28,51	±0,16
10	62,13	±0,74	37,87	±0,74
11	69,47	±0,78	30,53	±0,78
14	63,88	±1,66	36,12	±1,66
15	67,02	±1,54	32,98	±1,54
16	54,62	±1,56	45,38	±1,56
17	52,42	±1,11	47,58	±1,11
18	53,89	±0,22	46,11	±0,22
21	59,42	±3,25	40,58	±3,25
22	45,82	±3,92	54,18	±3,92
23	24,51	±1,48	75,49	±1,48
25	21,77	±0,16	78,23	±0,16
29	15,69	±0,14	84,31	±0,14
37	12,14	±0,18	87,86	±0,18
38	13,47	±0,78	86,53	±0,78
39	13,74	±1,18	86,26	±1,18
41	13,42	±0,18	86,58	±0,18
42	11,77	±0,62	88,23	±0,62
43	5,34	±0,36	94,66	±0,36
64	3,57	±0,41	96,43	±0,41
65	1,36	±0,02	98,64	±0,02
66	0,56	±0,02	99,44	±0,02
67	0,33	±0,03	99,67	±0,03
70	1,00	±0,01	99,00	±0,01
73	4,46	±0,04	95,54	±0,04

**APÊNDICE M – Análise da composição do biogás produzido no reator metanogênico.**

Dias	%H <sub>2</sub>		%CO <sub>2</sub>		%CH <sub>4</sub>	
8	19,40	±0,38	80,60	±0,38	0,00	-
9	8,32	±0,59	91,68	±0,59	0,00	-
10	17,49	±1,40	82,51	±1,40	0,00	-
11	37,74	±1,37	62,26	±1,37	0,00	-
14	5,22	±1,01	94,78	±1,01	0,00	-
15	16,30	±0,18	83,70	±0,18	0,00	-
16	23,65	±0,24	76,35	±0,24	0,00	-
17	25,87	±0,69	74,13	±0,69	0,00	-
18	30,04	±0,56	69,96	±0,56	0,00	-
21	7,42	±0,02	92,58	±0,02	0,00	-
22	0,51	±0,04	99,49	±0,04	0,00	-
23	5,34	±0,15	94,66	±0,15	0,00	-
25	2,70	±0,28	97,30	±0,28	0,00	-
29	7,81	±0,32	92,19	±0,32	0,00	-
32	5,12	±0,36	94,88	±0,36	0,00	-
35	7,69	±0,23	92,31	±0,23	0,00	-
36	6,20	±0,61	93,80	±0,61	0,00	-
37	4,37	±1,11	95,63	±1,11	0,00	-
38	1,68	±0,10	95,97	±0,25	0,00	-
39	2,66	±0,44	86,47	±0,78	0,00	-
41	0,00	-	70,19	±0,73	29,81	±0,73
42	0,00	-	60,73	±1,08	39,27	±1,08
43	0,00	-	50,37	±2,88	49,63	±2,88
44	0,00	-	49,51	±10,62	50,49	±10,62
49	0,00	-	40,51	±1,58	59,49	±1,58
51	0,00	-	45,78	±0,52	54,22	±0,52
56	0,00	-	40,12	±1,53	59,88	±1,53
58	0,00	-	39,55	±1,00	60,45	±1,00
60	0,00	-	41,52	±0,66	58,48	±0,66
64	0,00	-	39,10	±0,29	60,90	±0,29
65	0,00	-	38,04	±1,09	61,96	±1,09
66	0,00	-	36,19	±1,17	63,81	±1,17
67	0,00	-	28,29	±0,71	69,80	±0,71
70	0,00	-	27,30	±1,87	72,70	±1,87
73	0,00	-	32,98	±0,10	67,02	±0,10
74	0,00	-	35,25	±0,06	64,75	±0,06