

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

LUÍS EDUARDO KRÄMER

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIROS E RESÍDUO DE
LODO ATIVADO**

São Leopoldo

2019

Luís Eduardo Krämer

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIROS E RESÍDUO DE
LODO ATIVADO

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil, pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda

São Leopoldo

2019

K89a

Krämer, Luís Eduardo.

Avaliação da produção de biogás através da co-digestão anaeróbia de resíduos de hortifrutigranjeiros e resíduos de lodo ativado / Luís Eduardo Krämer. – 2019.
109 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

“Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda.”

1. Biogás. 2. Digestão anaeróbia. 3. Resíduo de lodo ativado. 4. Resíduos de hortifrutigranjeiro. I. Título.

CDU 624

LUÍS EDUARDO KRÄMER

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIROS E RESÍDUO DE
LODO ATIVADO

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Aprovado em 02 de julho de 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
– UNISINOS

Prof^a. Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Prof^a. Dra. Lisete Celina Lange – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

Dedico a meus pais Waldir Krämer e Maria Lurdes
Krämer.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, meu agradecimento é para o Professor Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda, pois foi o responsável por incentivar-me a entrar no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), bem como auxiliou-me em diversas dúvidas durante todas as etapas referentes ao mestrado.

À toda a equipe do Laboratório de Saneamento Ambiental e em especial ao laboratorista Luciano Rosa e ao bolsista Marchello Grando que auxiliaram com seus conhecimentos e tempo para análises.

Meu agradecimento especial vai para meu amigo e colega, estudante de Engenharia Civil, Ariel Möller (*in memoriam*). Foi meu braço direito durante mais da metade de todo o período experimental, ajudando em tudo o que fosse necessário.

Agradeço também a todos aqueles que não foram citados acima, mas que de alguma forma ajudaram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) apresenta-se como uma alternativa para o tratamento de resíduos orgânicos, onde a matéria orgânica é convertida através de uma série de reações bioquímicas em biogás, tendo o metano como principal componente. A possibilidade de aumento da conversão de matéria orgânica em biogás através da co-digestão é uma questão primordial referida neste estudo. Resíduos de hortifrutigranjeiros (RHF) apresentam elevado potencial de produção de biogás. No entanto, devido às suas características, denotam tendência à acidificação do processo de DA. O resíduo de lodo ativado (RLA) apresenta taxa de produção de biogás baixa, em função da dificuldade de os microrganismos anaeróbios acessarem o conteúdo orgânico intracelular que compõe o RLA. Este estudo buscou estabelecer a melhor relação entre RLA e RHF, que promova a maior produção de biogás somada à estabilidade operacional. O volume útil do biodigestor utilizado foi de 40L, a temperatura foi mantida fixa em $35\pm 5^{\circ}\text{C}$, bem como a rotação mecânica de 29 rpm. Optou-se pelo regime de operação em bateladas. Foram realizadas cinco bateladas distintas. Definiu-se como parâmetro fixo em todas as bateladas a relação entre substrato/inóculo (S/I) de 1/3 em termos de massa de sólidos totais voláteis (STV). A batelada 1 operou apenas com RLA e a batelada 5 apenas com RHF. As bateladas 2, 3 e 4 operaram com relações de RLA/RHF (massa de STV), respectivamente de 3/1, 1/1 e 1/3. O monitoramento do processo foi realizado através de série de sólidos, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, pH, volume de metano e caracterização do biogás. Para a caracterização dos substratos, inóculo e digestato, somaram-se os ensaios de nitrogênio amoniacal e total, e fósforo. As bateladas 4 e 5 apresentaram acidificação do processo, caracterizado pela queda de pH, de 5,66 e 5,43, e pela concentração de AGV, de 4116,87 mgHAc/l e 6501,54 mgHAc/L, respectivamente. O rendimento para as bateladas que operaram apenas com RLA e RHF foi de 306,58 NLCH₄/kgSTV e de 146,83 NLCH₄/kgSTV, respectivamente. A Batelada 3 apresentou o melhor rendimento de metano, com 643,56 NLCH₄/kgSTV e teor de metano no biogás de 79,50%.

Palavras-chave: Biogás. Digestão anaeróbia. Resíduo de lodo ativado. Resíduos de hortifrutigranjeiro.

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is an alternative for the treatment of organic waste, where organic matter is converted through a series of biochemical reactions in biogas, with methane as the main component. The possibility of increasing the conversion of organic matter to biogas by co-digestion of different residues, parallel to the improvement in the process stability, is a primary issue mentioned in this study. Fruit and vegetable wastes (FVW) present high biogas production potential. However, due to their characteristics, they tend to acidify the AD process. Waste activated sludge (WAS) presents a low biogas production rate, due to the difficulty of the anaerobic microorganisms to access the intracellular organic content that makes up the ASR. This study sought to establish the best relationship between WAS and FVW, which promotes higher biogas production, together with operational stability. The useful volume of the biodigester used was 40L, the reactor temperature was kept fixed at 35°C, as well as the rotation of the mixing system at 29 rpm. Was opted for the batch operation regime. Five different batches were performed. The ratio between substrate/inoculum (S/I) of 1/3, in terms of mass of volatile solids (VS), was defined as a fixed parameter in all batch. The batch number 1 operated only with WAS and the batch 5 only with FVW. Batch 2, 3 and 4 operated with WAS/FVW ratios, respectively of 3/1, 1/1 and 1/3. The WAS/FVW ratios were defined based on the mass of VS characteristic of each residue. The process monitoring was carried out through a series of solids, total alkalinity, volatile fatty acids, pH, methane volume and biogas characterization. For the characterization of the substrates, inoculum and digestate, total and ammoniacal nitrogen and phosphorus tests were added. Batch 4 and 5 presented acidification of the process, characterized by the pH drop of 5.66 and 5.43, and by the VFA concentration, from 4116.87 mgHAc/L and 6501.54 mgHAc/L, respectively, for reactors 4 and 5. The methane yield for both residues used when co-digested was higher than the yield obtained individually for each residue, yielding 306.58 NLCH₄/kgVS and 146.83 NLCH₄/kgVS, for WAS and FVW, respectively. The batch 3 presented the highest methane yield in relation to the others, with a production of 643.56 NLCH₄/kgVS and methane content of 79.50%.

Key words: Biogas. Anaerobic digestion. Waste activated sludge. Fruit and vegetable wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma das principais etapas do processo de DA	27
Figura 2 – Enzimas e produtos gerados a partir dos substratos especificados.....	28
Figura 3 – Alternativa de rota metabólica (sulfetogênese)	36
Figura 4 – Relação da temperatura e pH com a representatividade da amônia	40
Figura 5 – Composição gravimétrica dos RSU no Brasil.....	44
Figura 6 – Fluxograma dos processos metodológicos empregados	56
Figura 7 – Armazenamento do inóculo.....	57
Figura 8 – Forma de armazenamento do RLA	58
Figura 9 – Triturador manual utilizado.....	59
Figura 10 – RHF triturado.....	59
Figura 11 – Armazenamento do RHF em congelador	60
Figura 12 – Esquema do biodigestor anaeróbico empregado.....	61
Figura 13 – Biodigestor utilizado	61
Figura 14 – Equipamento de medição de metano.....	66
Figura 15 – Rendimento médio de metano da batelada 1	74
Figura 16 – Rendimento médio de metano da batelada 2.....	76
Figura 17 – Rendimento médio de metano da batelada 3.....	79
Figura 18 – Rendimento médio de metano na batelada 4.....	82
Figura 19 – Rendimento médio de metano na batelada 5.....	84
Figura 20 – Rendimento médio de metano acumulado para todas bateladas	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de ganhos energéticos dos microrganismos para reações em processos de DA.	32
Tabela 2 – Proporção de cada componente presente no RHF empregado	59
Tabela 3 – Proporção de resíduos a cada batelada.....	63
Tabela 4 – Frequência dos parâmetros de monitoramento do sistema.....	64
Tabela 5 – Caracterização do inóculo e substratos.....	68
Tabela 6 – Massa de inóculo e resíduos aplicados a cada batelada	72
Tabela 7 – Parâmetros de controle da batelada 1.....	75
Tabela 8 – Parâmetros de controle da batelada 2.....	77
Tabela 9 – Parâmetros de controle da batelada 3.....	80
Tabela 10 – Parâmetros de controle da batelada 4.....	82
Tabela 11 – Parâmetros de controle da batelada 5.....	84
Tabela 12 – Eficiência na produção de CH ₄ e remoção de STV nas diferentes bateladas.....	87
Tabela 13 – Valores finais de nitrogênio amoniacal e total e de fósforo total verificados no digestato em cada batelada.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Exemplos de produtos do processo de fermentação/acidogênese	31
Quadro 2 – Características do biodigestor	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 TEMA	25
1.2 PROBLEMA	25
1.3 OBJETIVOS	25
1.3.1 Objetivo Geral	25
1.3.2 Objetivos Específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 MICROBIOLOGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	27
2.1.1 Hidrólise	28
2.1.2 Acidogênese	30
2.1.3 Acetogênese (oxidação anaeróbia)	32
2.1.4 Metanogênese	34
2.1.5 Sulfetogênese	36
2.2 BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR PERTINÊNCIA	37
2.2.1 Materiais orgânicos ricos em carboidratos	38
2.2.2 Materiais orgânicos ricos em proteínas	39
2.2.3 Materiais orgânicos ricos em lipídeos.....	40
2.3 RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA)	41
2.4 RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)	43
2.5 CO-DIGESTÃO DE RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA) E RESÍDUO DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)	46
2.6 PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CONTROLE E OTIMIZAÇÃO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA	48
2.6.1 Temperatura.....	48
2.6.2 pH	49
2.6.3 Taxa de carregamento orgânico	50
2.6.4 Inóculo.....	51
2.6.5 Relação entre carbono e nitrogênio (C/N).....	52
2.6.6 Fósforo e enxofre	53
2.6.7 Ácidos graxos voláteis (AGV)	53
2.6.8 Alcalinidade e capacidade de tamponamento	54
2.6.9 Agitação e homogeneização da mistura	55

3 METODOLOGIA.....	56
3.1 INÓCULO	57
3.2 RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA)	58
3.3 RESÍDUO DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)	59
3.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO BIODIGESTOR	60
3.5 PADRÃO DE OPERAÇÃO DO BIODIGESTOR	62
3.6 RELAÇÃO SUBSTRATO/INÓCULO (S/I).....	62
3.7 SUBSTRATOS APLICADOS A CADA BATELADA.....	63
3.8 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO E SUAS FREQUÊNCIAS.....	64
3.8.1 Série de sólidos (ST, STF e STV).....	64
3.8.2 Nitrogênio total (N_T) e Nitrogênio amoniacal (NH₄⁺)	65
3.8.3 Fósforo total (P_T).....	65
3.8.4 Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGV).....	65
3.8.5 pH.....	65
3.9 EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DE METANO	66
3.10 CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS.....	67
3.11 TRATAMENTO DOS RESULTADOS	67
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	68
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO E SUBSTRATOS.....	68
4.1.1 Caracterização do inóculo	68
4.1.2 Caracterização do RHF.....	69
4.1.3 Caracterização do RLA.....	70
4.2 CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE CADA BATELADA.....	72
4.3 BATELADA 1	73
4.4 BATELADA 2	75
4.5 BATELADA 3.....	78
4.6 BATELADA 4	81
4.7 BATELADA 5.....	83
4.8 RESUMO COMPARATIVO ENTRE AS BATELADAS.....	86
4.8.1 Produção de biogás.....	86
4.8.2 Parâmetros físico-químicos	88
5 CONCLUSÕES	90
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	92
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

A partir da segunda revolução industrial a necessidade de energia tem crescimento exponencial representada pela matriz fóssil. Atualmente, a matriz fóssil ainda é a principal fonte energética global, no entanto, previsões de esgotamento já foram estabelecidas nas últimas décadas. (JAIGANESH; NAGARAJAN; GEETHA, 2014). O desenvolvimento socioeconômico de uma sociedade é paralelo ao crescimento do consumo de energia.

A matriz de energia elétrica do Brasil é representada em mais de 60% por hidrelétricas, que, apesar de serem consideradas formas renováveis de energia, são dependentes do clima, que caso não seja favorável, acaba por demandar o acionamento de termoeletricas para suprir a demanda de consumo excedente. (ANEEL, 2015).

As políticas governamentais de créditos e isenções fiscais para a produção de energia limpa, além do portfólio propiciado à indústria interessada em investir na área, são alguns dos fatores que impulsionam o desenvolvimento de novas alternativas energéticas. (BILGEN, 2014). Dentro do contexto global, de uma sociedade cada vez mais preocupada com os impactos ao meio ambiente e a crise energética eminente, processos de obtenção energética limpa, considerados inviáveis para a sociedade de 40 a 50 anos atrás, novamente tem possibilidades de aplicação. (APERGIS; PAYNE, 2010).

A biodigestão anaeróbia é uma alternativa de obtenção energética, somada ao tratamento de despejos orgânicos de qualquer natureza. (APPELS *et al.*, 2011). A redução de emissões de gases do efeito estufa, tratamento de lixiviados responsáveis pela contaminação de águas superficiais e subterrâneas e a possibilidade de aumento da vida útil de aterros sanitários, somados à produção de energia, são fatores que corroboram para o tratamento de resíduos orgânicos através de processos de DA. (GE *et al.*, 2014; OGEJO *et al.*, 2018; SCHNÜRER; JARVIS, 2010; SEADI *et al.*, 2008).

Diversos sistemas de tratamento de esgoto apresentam demanda energética em função da necessidade de operação de inúmeros equipamentos, o processo de lodos ativados é um exemplo. (CHERNICHARO, 2007). Sistemas modernos de DA, que almejam altas produções de metano (CH₄), possuem equipamentos de aquecimento que controlam a temperatura dentro de faixas adequadas,

especialmente em locais de clima frio. (FRICKE *et al.*, 2007 e SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Equipamentos desta natureza consomem grandes quantidades de energia, no entanto, com perdas energéticas controladas e substratos adequados, é possível que haja superávit energético.

O resíduo de hortifrutigranjeiro (RHF) é gerado durante a produção, transporte e varejo, além do próprio consumidor final. (NAÇÕES UNIDAS, 2017). Do total desperdiçado pelo comércio varejista de supermercados, 6,09% representa o setor de frutas, verduras e vegetais. (ABRAS, 2016). Centrais de distribuição como as CEASA também são responsáveis por grandes volumes de RHF.

O potencial de produção de biogás do RHF é evidente em detrimento da alta quantidade de STV presentes. (JAIGANESH; NAGARAJAN; GEETHA, 2014; WU *et al.*, 2016). O problema deste resíduo como mono substrato é a rápida acidificação do meio, em função da biodegradação dos açúcares simples, ou seja, o RHF é um substrato facilmente hidrolisado e consumido pelos microrganismos acidogênicos, o que acaba por ocasionar a queda do pH, inibindo os microrganismos metanogênicos. (SCANO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Para evitar a acidificação, uma alternativa é a co-digestão anaeróbia, proporcionando maior segurança à estabilidade do sistema. (AGDAG; SPONZA, 2007).

ETE são as principais formas de tratamento de águas residuárias em grandes centros urbanos, no entanto, o lodo residual gerado pelas ETE ainda não apresenta forma ambientalmente consolidada de tratamento e disposição. (METCALF e EDDY 2004). Estima-se que no Brasil haja produção de 150 a 220 mil toneladas de lodo seco por ano. (PEDROZA *et al.*, 2010).

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado a nível mundial, contudo, apresenta volumes elevados de lodos excedentes, estes com estabilização insuficiente. (CHERNICHARO, 2007; ZHANG *et al.*, 2017a). Segundo Chernicharo (2007), a estabilização da biomassa excedente do sistema de lodos ativados pode ser tratada com processos de DA, mas para Chen *et al.* (2016), a produção de biogás é baixa, da ordem de 0,10 m³ CH₄/kgSTV. Borowski e Szopa (2007) e Khan *et al.* (2016), mencionam a dificuldade de digerir resíduo de lodo ativado (RLA) em função da difícil quebra da membrana celular dos microrganismos. Já Zhang *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2012) afirmam que mesmo que a membrana celular seja rompida, o material intracelular dos microrganismos aeróbios é de difícil biodigestão anaeróbia.

Diante da disponibilidade de RLA e RHF, tidos como um problema por seus produtores, em detrimento da necessidade de tratamentos de estabilização e dos posteriores custos de disposição, almeja-se co-digerir os dois resíduos, estabilizando-os e agregando valor ao sistema de tratamento através do metano contido no biogás. A estabilização dos resíduos e as possibilidades de ganhos energéticos através do metano, justificam a escolha do tema. Todos os inúmeros aspectos ambientais que implicam na não disposição ou na redução dos resíduos diretamente dispostos em aterros sanitários ou mesmo em lixões ou aterros controlados, corroboram para aumentar o interesse no assunto.

1.1 TEMA

O tema abordado neste trabalho é a co-digestão anaeróbia de resíduo de lodo ativado (RLA) e resíduo de hortifrutigranjeiro (RHF) e as possibilidades de melhorar a produção de biogás com a variação das proporções de cada substrato.

1.2 PROBLEMA

Como garantir uma operação estável do biodigestor com a máxima produção de biogás?

1.3 OBJETIVOS

A fim de esclarecer os motivos desta pesquisa, estabelecem-se os objetivos a seguir.

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a produção de biogás através da co-digestão anaeróbia de resíduo de lodo ativado (RLA) e resíduo de hortifrutigranjeiro (RHF).

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar o resíduo de lodo ativado (RLA) e o resíduo de hortifrutigranjeiro (RHF);
- b) Avaliar a co-digestão dos resíduos mediante diferentes proporções (massa de STV) de RLA e RHF, que propiciem a maior produção de biogás;
- c) Correlacionar as características dos resíduos com a avaliação qualitativa e quantitativa do biogás.
- d) Avaliar a estabilidade do processo de digestão anaeróbia com relação à produção quali-quantitativa do biogás, estabilidade do pH, geração de alcalinidade e AGV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os conhecimentos prévios necessários à realização do presente trabalho. Em termos gerais, são exemplificados os processos de DA e suas peculiaridades.

Ademais, características de materiais ricos em gorduras, carboidratos e proteínas são mencionados e atrelados aos substratos utilizados. Os substratos utilizados, bem como o inóculo, apresentam itens específicos com objetivo de verificar suas características e possibilidades de ganhos de biogás. Os fatores limitantes do processo de co-digestão anaeróbia com características semelhantes ao do presente trabalho serão discutidos, contribuindo para que a metodologia possa atender os objetivos propostos.

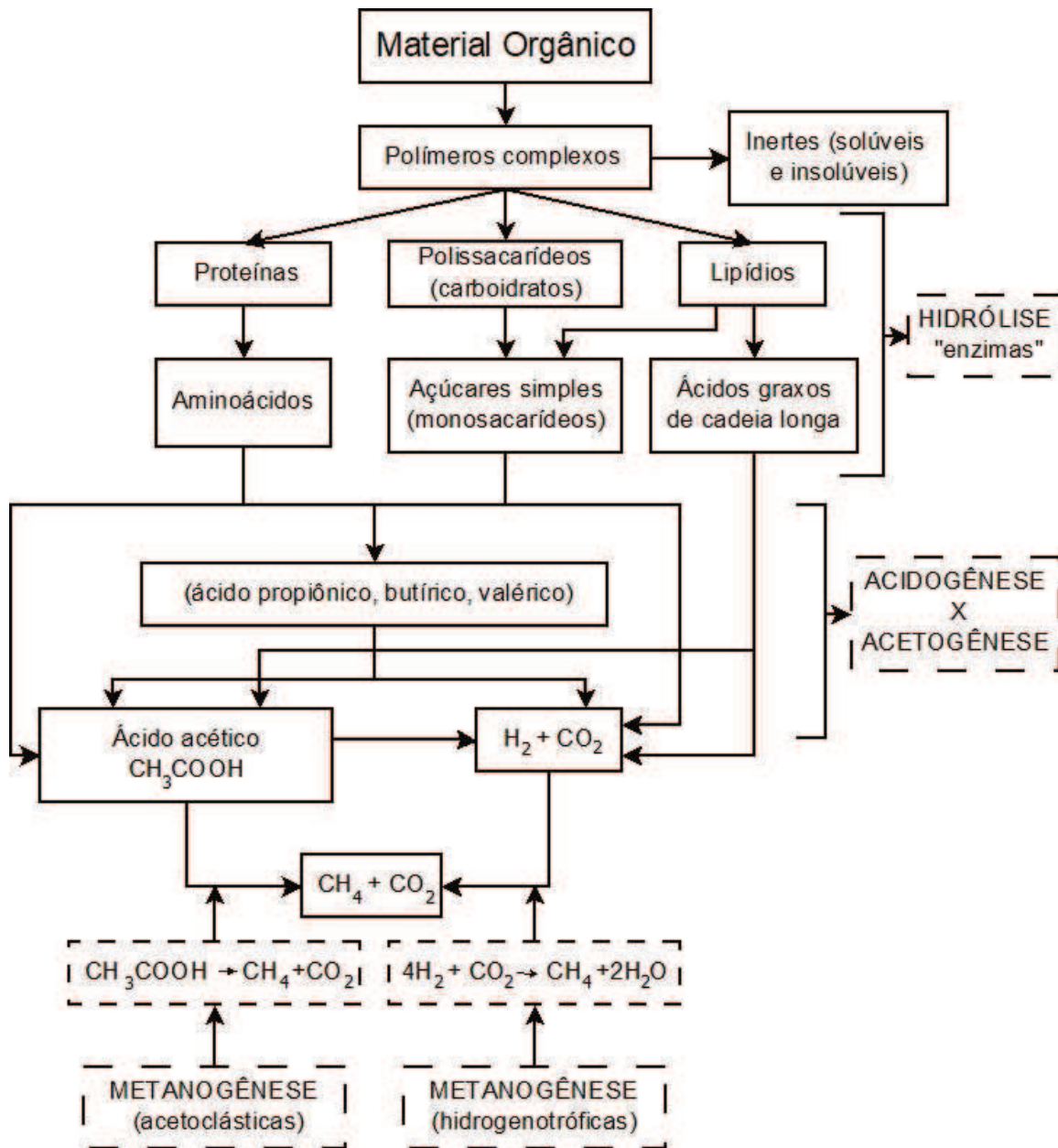
O capítulo de revisão bibliográfica ilustra que a DA ganha cada vez mais espaço no cenário de tratamento de resíduos orgânicos, em detrimento de suas vantagens diante dos métodos aeróbios tradicionais. A capacidade de degradar substratos de difícil degradação, tempo de retenção hidráulica curto, baixa produção de lodo, necessidade energética baixa e potencial de recuperação energética através da queima de metano, são alguns dos motivos pelos quais processos de DA se destacam. (AGUILAR-GARNICA *et al.*, 2009; SEADI *et al.*, 2008; HAGOS *et al.*, 2017).

2.1 MICROBIOLOGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Existem inúmeros microrganismos facultativos ou estritamente anaeróbios envolvidos em um processo de DA. Os microrganismos estritamente anaeróbios apresentam espécies tolerantes ao oxigênio, mas, que na presença deste, cessam suas atividades celulares. Já a outra parcela estritamente anaeróbia, não é tolerante ao oxigênio e acaba por morrer em sua presença. (PRATAS, 2011).

Conceitualmente, pode-se definir a DA em quatro etapas sequenciais, sendo a primeira a hidrólise, seguida pela acidogênese, acetogênese e metanogênese, além de uma quinta etapa, que em detrimento das condições oferecidas pelo meio anaeróbio eventualmente pode substituir a metanogênese, sendo esta chamada de sulfetogênese. Todas estas etapas são descritas nos itens a seguir e podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma das principais etapas do processo de DA

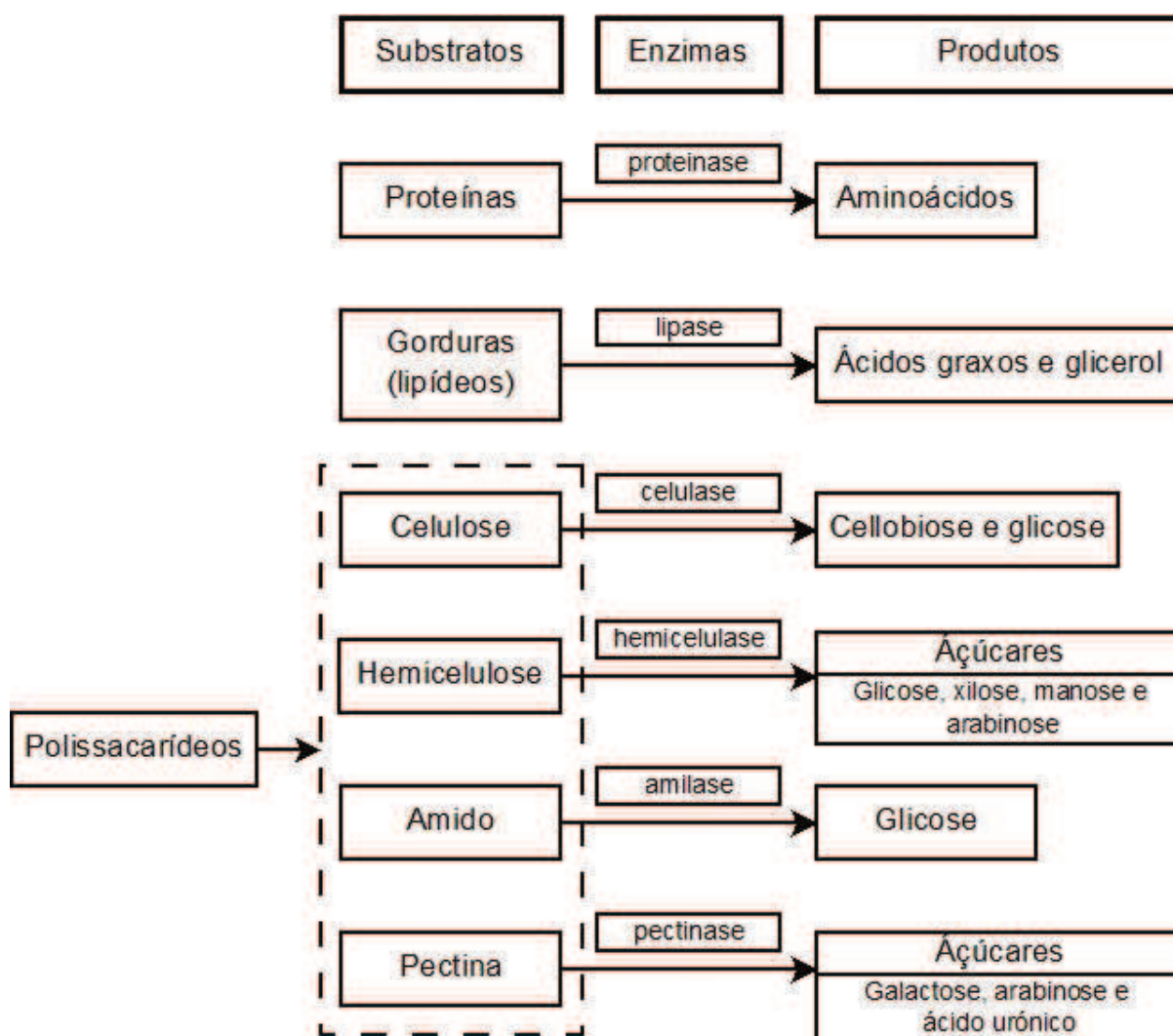


Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007); Divya; Gopinath; Christy (2015); Hagos *et al.* (2017); Schnürer; Jarvis (2010); Seadi *et al.* (2008).

2.1.1 Hidrólise

A hidrólise é o primeiro processo em um sistema de DA, seja qual for o material a ser digerido. Durante a hidrólise, a matéria orgânica complexa é decomposta em moléculas de menor tamanho, solúveis no meio, tal como demonstra a Figura 2. (SEADI *et al.*, 2008).

Figura 2 – Enzimas e produtos gerados a partir dos substratos especificados



Fonte: Adaptado de Schnürer e Jarvis (2010); Seadi *et al.* (2008).

A “quebra” das moléculas ocorre por exoenzimas hidrolíticas excretadas pelos microrganismos hidrolíticos. (CHERNICHARO, 2007; SEADI *et al.*, 2008). Tais enzimas extracelulares segregam as moléculas em pedaços menores que garantem a biodisponibilidade do substrato aos microrganismos subsequentes, ou seja, possibilitam a metabolização dos substratos. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Para Pratas (2011) os microrganismos degradam substratos através de enzimas localizadas no interior das células, no entanto, caso o substrato apresente-se na forma coloidal, ou em suspensão, é necessária a degradação dos compostos por exoenzimas com o intuito de solubilizá-los e posteriormente assimilá-los internamente à célula.

Para Schnürer e Jarvis (2010), existem microrganismos que excretam diferentes exoenzimas, o que lhes confere a capacidade de romperem inúmeros materiais orgânicos, já outros são capazes de secretarem apenas um tipo de

exoenzimas. Pratas (2011) concorda com o que foi apresentado por Schnürer e Jarvis (2010), e complementa dizendo que todos os microrganismos anaeróbios tem a capacidade de assimilarem matéria orgânica com auxílio de enzimas intracelulares, contudo, nem todos os microrganismos tem a capacidade de secretarem enzimas e cada microrganismo, de modo geral, apresenta exoenzimas específicas para determinados substratos, condicionando então, a necessidade de inúmeras espécies envolvidas para substratos com compostos variados.

A etapa de hidrólise pode ser o fator limitante do processo de DA, pois os microrganismos subsequentes dependem da solubilização das partículas. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). A taxa de hidrólise é relativa à natureza do substrato e, conceitualmente, substratos como celulose tem baixas taxas de hidrólise, acabando por tornar o processo de DA extremamente lento e inviável. (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014; LI; PARK; ZHU, 2011). Diversos autores estabeleceram métodos de pré-tratamento que facilitam a hidrólise da celulose, no entanto, estes ainda são extremamente onerosos para emprego em larga escala. (YANG *et al.*, 2015).

2.1.2 Acidogênese

Durante o processo de acidogênese ou fermentação, os produtos oriundos da hidrólise são convertidos em produtos intermediários que já podem ser utilizados pelos microrganismos metanogênicos, ou ainda terão de passar pelos microrganismos acetogênicos, para que posteriormente possam ser assimilados pelos microrganismos metanogênicos. (CHERNICHARO, 2007; SEADI *et al.*, 2008).

Os microrganismos acidogênicos assimilam os produtos da hidrólise convertendo-os principalmente em ácido acético, propiônico e butírico, além de álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. (CHERNICHARO, 2007). Estes microrganismos apresentam a maior taxa de crescimento do consórcio microbiano. A velocidade de crescimento dos microrganismos acidogênicos está condicionada ao fato destes serem os microrganismos mais beneficiados energeticamente, conforme demonstrado posteriormente na Tabela 1. (CHERNICHARO, 2007).

Existem muitos microrganismos capazes de realizar a acidogênese. A existência de determinadas bactérias fermentativas esta condicionada ao substrato fornecido, bem como a temperatura de operação, ao pH, dentre outros critérios.

Muitos microrganismos que realizam a hidrólise também são capazes de realizar a acidogênese. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A obtenção de um produto através da fermentação de um mesmo substrato pode seguir rotas metabólicas distintas, ou seja, um determinado substrato é fermentado por dois microrganismos acidogênicos diferentes e acabam por gerar dois produtos distintos. Existe também a possibilidade de haver o mesmo substrato, com o mesmo gênero ou espécie de microrganismo e a formação de dois ou mais produtos distintos, condicionados às condições oferecidas no meio anaeróbio. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Em processo de DA, operados com $\text{pH} \geq 7$, a maioria dos ácidos formados estão na forma carregada (ânion), ou seja, ao invés de ácido acético, tem-se acetato. A Quadro 1 e a Tabela 1 apresentam com mais detalhes alguns produtos da etapa de acidogênese.

Quadro 1 – Exemplos de produtos do processo de fermentação/acidogênese

Nome do ácido	Ânion	Estrutura química (ácido)
Ácido fórmico	Formato	HCOOH
Ácido acético	Acetato	$\text{CH}_3 \text{COOH}$
Ácido propiônico	Propionato	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{COOH}$
Ácido butírico	Butirato	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$
Ácido valérico	Valerato	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$
Ácido caprílico	Caprilato	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$
Álcool (etanol)	-----	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH}$
Cetonas (acetona)	-----	$\text{CH}_3 \text{CO CH}_3$
Dióxido de carbono	-----	CO_2
Hidrogênio	-----	H_2

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007); Schnürer e Jarvis (2010).

Os ácidos graxos voláteis liberados após a quebra das moléculas de lipídeos não são utilizados no processo de acidogênese. Estes são utilizados na etapa seguinte de acetogênese. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

2.1.3 Acetogênese (oxidação anaeróbia)

Até esta etapa da DA, a matéria orgânica ainda não foi removida. Houve apenas a transformação de determinados produtos em substratos adequados aos microrganismos que virão na sequência. Nesta etapa, ocorre a conversão dos produtos oriundos da acidificação em ácido acético, H₂ e CO₂, para que então possam ser utilizados pelas bactérias metanogênicas, na última etapa do processo de DA. (KONDUSAMY e KALAMDHAD, 2014).

De acordo com Pratas (2011) e Schnürer e Jarvis (2010), e a acetogênese requer cooperação simbiótica entre os microrganismos acetogênicos e os metanogênicos. Chernicharo (2007) concorda com os apontamentos de Schnürer e Jarvis (2010), sugerindo que as equações 5, 6, 7 e 8, da Tabela 1, não são energeticamente favoráveis, no entanto, ocorrem em virtude da interação dos microrganismos acetogênicos e metanogênicos através do compartilhamento energético, citando como exemplo a cooperação entre os microrganismos envolvidos nas reações 5, 10 e 11, da Tabela 1. A pequena quantidade energética obtida na soma das três reações citadas, como exemplificado por Chernicharo (2007), e a necessidade de divisão entre os diferentes microrganismos envolvidos, pode ser um dos motivos pelos quais as bactérias acetogênicas apresentam taxas de crescimento inferiores às acidogênicas. Pratas (2011) menciona três ou mais dias como o tempo de duplicação dos microrganismos acetogênicos.

A produção de acetado no processo acetogênico, conforme demonstra a Tabela 1, resulta em grandes quantidades de hidrogênio, contudo, caso as concentrações de acetato e hidrogênio dissolvidos não forem mantidas baixas, esta etapa do processo de DA é termodinamicamente inibida. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). A pressão parcial de hidrogênio não deve exeder 10⁻⁴, no entanto, comumente encontra-se próximo a 10⁻⁶. (CHERNICHARO, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A redução de hidrogênio no meio também pode ser realizada pelos microrganismos sulforedutores, tendo como produto final o sulfeto de hidrogênio. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Tabela 1– Exemplos de ganhos energéticos dos microrganismos para reações em processos de DA.

Nº.	Reação	$\Delta G_o'$ (KJ/reação)
Acidogênese		
1	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ Glicose \rightarrow Acetato	-206
2	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$ Glicose \rightarrow Propionato	-358
3	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$ Glicose \rightarrow Butirato	-255
Acetogênese		
4	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$ Bicarbonato \rightarrow Acetato	-104,6
5	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ Propionato \rightarrow Acetato	+76,1
6	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCO_3^-$ Propionato \rightarrow Acetato	+72,2
7	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ Butirato \rightarrow Acetato	+48,1
8	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ Etanol \rightarrow Acetato	+9,6
9	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$ Lactato \rightarrow Acetato	-4,2
Metanogênese / Sulfetogênese		
10	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ Acetato \rightarrow Metano	-31
11	$H_2 + 1/4 HCO_3^- + 1/4 H^+ \rightarrow 1/4 CH_4 + 3/4 H_2O$ Hidrogênio \rightarrow Metano	-33,9
12	$HCOO^- + 1/4 H_2O + 1/4 H^+ \rightarrow 1/4 CH_4 + 3/4 HCO_3^-$ Formiato \rightarrow Metano	-32,6
13	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$ Bicarbonato \rightarrow Metano	-135,6
14	$SO_4^{2-} + 4H_2 + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$ Sulfato \rightarrow Sulfeto	-151,9

Fonte: Adaptado de Aquino e Chernicharo (2005); Foresti (1994) apud Chernicharo (2007); Lettinga *et al.* (1996) apud Chernicharo (2007).

2.1.4 Metanogênese

A metanogênese consiste na etapa final do processo de conversão de matéria orgânica em metano e dióxido de carbono. As etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese foram apenas processos de adequação do substrato a um produto que seja apropriado para os microrganismos metanogênicos, sendo estes ao final do processo os responsáveis por remover a matéria orgânica. (CHERNICHARO, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Os microrganismos metanogênicos fazem parte do grupo arquea e são estritamente anaeróbios. Na natureza, são encontrados desde que o ambiente a eles conferido não possua aceptores de elétrons, tais como O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} e SO_4^{4-} . Outra restrição deste grupo é sua limitada capacidade de utilização de substratos, sendo os principais: ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, além de ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. (CHERNICHARO, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Os microrganismos metanogênicos são os responsáveis pelo consumo do hidrogênio presente no meio anaeróbio, portanto, controlam a pressão parcial de hidrogênio dentro dos limites para a efetivação das reações acetogênicas. (CHERNICHARO, 2007).

Assim como nas outras etapas do processo de DA existem diversos microrganismos envolvidos na fase metanogênica. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Chernicharo (2007) divide as bactérias metanogênicas em dois grupos, sendo um dos grupos chamado de metanogênico acetoclástico e outro de metanogênico hidrogenotrófico. Os microrganismos metanogênicos acetoclásticos utilizam acetato como substrato, obtendo metano e dióxido de carbono como produtos. Já os microrganismos hidrogenotróficos utilizam dióxido de carbono e hidrogênio como substratos.

Para Schnürer e Jarvis (2010), os microrganismos metanogênicos acetoclásticos são os predominantes em um processo de DA estável, paralelamente, Chernicharo (2007) afirma que estes são responsáveis por 60% a 70% de toda a produção de metano.

Chernicharo (2007) destaca duas famílias de microrganismos metanogênicos acetoclásticos:

- a) Família *Methanosaetaceae*: apresenta grande afinidade com acetato (substrato exclusivo), porém seu desenvolvimento é lento (3,5 a 9 dias). Possui um único gênero chamado de *Methanosaeta*, o qual apresenta-se na forma de filamentos, os quais são de grande valia para a formação da trama bacteriana;
- b) Família *Methanosarcinaceae*: apresenta baixa afinidade com acetato (dificuldade de utilizar acetato em baixas concentrações). Utiliza hidrogênio e metilaminas como substrato. Seu desenvolvimento é mais rápido, da ordem de 24 horas (quando o substrato é acetato).

A predominância de determinada família (*Methanosaetaceae* ou *Methanosarcinaceae*) esta condicionada à quantidade de acetato presente no meio. Caso exista uma baixa concentração de acetato, a família *Methanosaetaceae* será favorecida, já em concentrações superiores, a família *Methanosarcinaceae* apresenta predominância. Processos de partida de reatores, ou reatores mal operados apresentam maiores taxas de acetato no meio, o que acaba por definir a família de microrganismos predominante. (CHERNICHARO, 2007).

Microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos contrariamente dos acetoclásticos, compreendem boa parte das espécies de arqueas metanogênicas, ou seja, grande parte dos microrganismos metanogênicos são capazes de assimilar hidrogênio e gás carbônico. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). A produção de metano a partir de hidrogênio e gás carbônico apresenta maior liberação de energia, o que acaba por favorecer os microrganismos envolvidos. (CHERNICHARO, 2007).

Schnürer e Jarvis (2010) falam sobre uma nova via de formação de metano, onde o acetato é convertido primeiramente em hidrogênio e dióxido de carbono, para que posteriormente o hidrogênio e o dióxido de carbono sejam convertidos em metano. Segundo o mesmo autor, existe uma necessidade de interação entre estes microrganismos para que seja possível o processo. Este novo caminho de formação de metano é mais lento que o tradicional, além de estar condicionado a outros inúmeros fatores, tais como a presença de amônia, quantidades de acetato, tipos de metanogênicos ativos, temperatura, tempo de retenção e pressão parcial de hidrogênio. (SCHNÜRER e JARVIS, 2010).

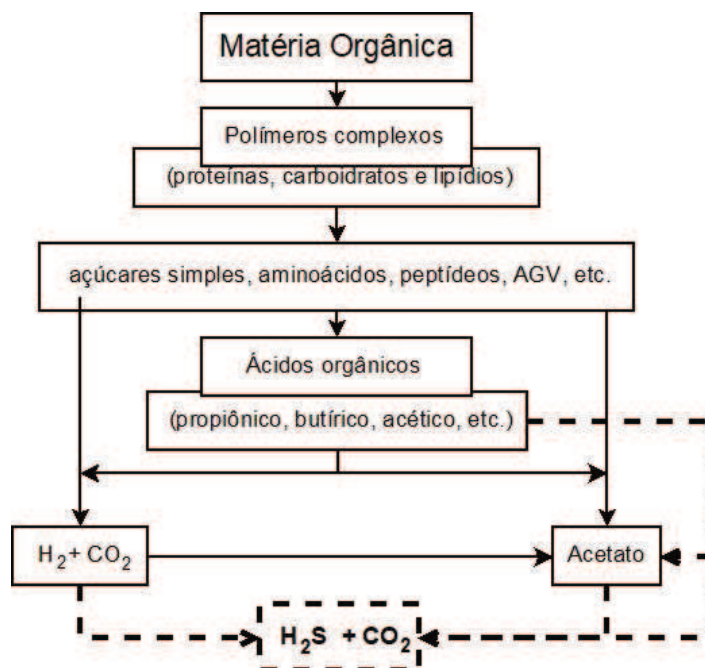
O tempo de duplicação dos microrganismos metanogênicos está entre 1 a 12 dias, o que acaba por definir um tempo de retenção mínimo, pois caso o contrário, os microrganismos metanogênicos podem ser eliminados do sistema, em função de não terem tempo o suficiente para se duplicarem na mesma velocidade que o material é bombeado para fora do reator, caso o sistema operado seja contínuo. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

2.1.5 Sulfetogênese

Na presença de sulfatos, dentre outros compostos a base de enxofre, é estabelecida nova rota metabólica por um novo grupo de bactérias anaeróbias, denominadas sulforedutores, assim como demonstra o fluxograma da Figura 3.

Os microrganismos sulforedutores utilizam como substratos todos os ácidos orgânicos voláteis, inúmeros ácidos aromáticos, metanol, etanol, glicerol, hidrogênio, açúcares, aminoácidos, dentre outros inúmeros compostos fenólicos, competindo por substratos com os microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos. (BOCK; PRIEGER-KRAFT; SCHÖNHEIT, 1994).

Figura 3 – Alternativa de rota metabólica (sulfetogênese)



Fonte: Adaptado de Kondusamy e Kalamdhad (2014); Lettinga *et al.* (1996) apud Chernicharo (1997); Schnürer e Jarvis (2010).

A concentração de sulfato (SO_4^{2-}) no meio determinará qual das rotas metabólicas será utilizada, ou seja, se haverá êxito na produção de metano ou se a matéria orgânica será utilizada para a produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), conforme observado no fluxograma da Figura 3. (CHERNICHARO, 2007). Dar *et al.* (2008) propuseram que a relação entre DQO/ SO_4^{2-} , é uma das formas de mensurar qual rota metabólica será predominante, portanto o autor menciona que, quando os valores da relação são superiores a 2,7, os microrganismos predominantes são os formadores de metano, no entanto, quando a relação for inferior a 1,7, os microrganismos sulforetutores são os mais ativos.

A coexistência destes dois microrganismos e a rota metabólica tida como principal é que determinará a qualidade do biossólido, a quantidade de biogás gerado e, sobretudo, a qualidade do biogás. (HULSHOFF POL *et al.*, 1998).

Chernicharo (2007) afirma que a sulfetogênese, apesar de produzir sulfeto de hidrogênio, que contamina o biogás e promove corrosão, mau odor e toxicidade ao meio, tem a capacidade de remoção de matéria orgânica superior à metanogênese.

2.2 BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR PERTINÊNCIA

A biodegradação é um processo de decomposição química, promovido por microrganismos. (HAGOS *et al.*, 2017). A biodegradabilidade de um substrato orgânico é a facilidade com a qual este pode ser consumido pelos microrganismos envolvidos no processo. Diversos fatores do ambiente podem interferir na capacidade de biodegradação de compostos orgânicos, tais como temperatura, pH, umidade, concentrações, biodisponibilidade e bioacessibilidade, bem como pré-tratamentos aplicados ao substrato que podem alterar características físico-químicas dos mesmos. (MOTTET *et al.*, 2013). A biodegradabilidade anaeróbia é um processo complexo, onde inúmeros fatores são limitantes, no entanto, de modo geral, o principal fator limitante é a hidrólise. (APPELS *et al.*, 2008; MOTTET *et al.*, 2013).

Existe grande dificuldade de especificar a exata composição química dos substratos utilizados em processos de DA, pois há inúmeros materiais orgânicos distintos, cada um com suas características de biodegradabilidade, que podem apresentar variações estruturais em decorrência de inúmeros fatores a que foram submetidos. As características dos substratos são úteis para avaliar a capacidade e

velocidade de biodegradabilidade, assim como a forma de interação dos microrganismos com o substrato. (HAGOS *et al.*, 2017). De acordo com Schnürer e Jarvis (2010), há três substratos orgânicos e um inorgânico de maior pertinência, sendo os orgânicos basicamente açúcares, gorduras e proteínas e o inorgânico, o hidrogênio. Pode-se elencar vantagens e desvantagens de cada um dos três grupos de materiais orgânicos, as quais são abordadas nos itens a seguir.

2.2.1 Materiais orgânicos ricos em carboidratos

Carboidratos são compostos por vários açúcares, como glicose, dissacarídeos e polissacarídeos. Polissacarídeos são cadeias de açúcares interligados. Os mais comuns são celulose, hemicelulose, amido, pectina e glicogênio. A celulose e a hemicelulose são encontradas em vegetais, frutas, grãos, raízes, dentre outros. O glicogênio é basicamente uma reserva de açúcar presente em animais, já a pectina é encontrada em frutas. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

O arranjo molecular dos carboidratos é extremamente distinto para cada um de seus componentes, conseqüentemente, a capacidade de biodegradação de cada um dos componentes é variada. Açúcares simples e dissacarídeos são componentes de fácil degradação por parte dos microrganismos anaeróbios, ou seja, eventualmente podem ocasionar o acúmulo de AGV. (HAGOS *et al.*, 2017). O acúmulo dos AGV, neste caso, ocorre em detrimento da maior capacidade de produção de ácidos por parte dos microrganismos acidogênicos do que da capacidade de consumo por parte dos microrganismos acetoclásticos e metanogênicos. (HAGOS *et al.*, 2017, SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Resíduos alimentares e RHF, de forma geral, são ricos em açúcares de fácil biodegradação. O amido é um exemplo de polisacarídeo comum, consistido basicamente de cadeias de glicose de fácil digestão por parte dos microrganismos anaeróbios e presente em inúmeros alimentos como arroz, massas e batatas. (HAGOS *et al.*, 2017; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A celulose também faz parte do grupo dos polissacarídeos, sendo o composto orgânico mais comum na terra, o que pode representar um grande potencial de produção de biogás, porém, é de difícil degradação através de processos de DA, devido a sua estrutura complexa de difícil hidrólise. (SCHNÜRER, JARVIS, 2010). No caso de materiais ricos em celulose, a hidrólise passa a ser a etapa limitante da DA,

tornando-se necessários pré-tratamentos, a fim de melhorar a taxa de degradabilidade. (YANG *et al.*, 2015). Vários processos de pré-tratamento já foram desenvolvidos, através de intervenções físicas (explosão de vapor, hidrotérmólise, extrusão e irradiação), químicas (ácido, álcali e líquidos iônicos) ou biológicas (fungos). (YANG *et al.*, 2015).

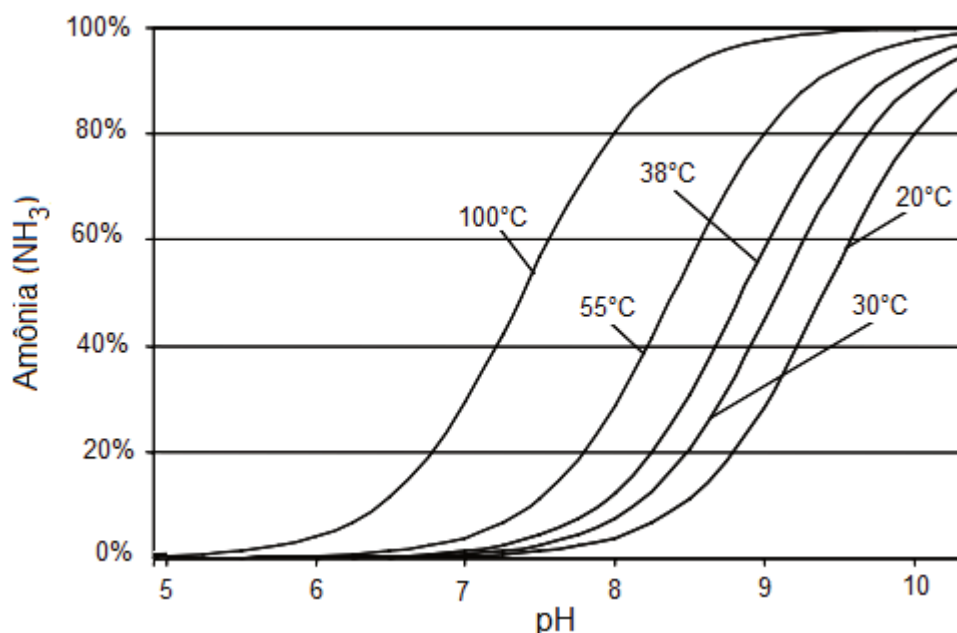
2.2.2 Materiais orgânicos ricos em proteínas

Proteínas, de modo geral, são cadeias com mais de 50 aminoácidos, presentes em inúmeros substratos de origem orgânica. Resíduos de matadouro, estrume de suínos e aves, são alguns dos resíduos com alto teor de proteínas. Por outro lado, os resíduos de origem alimentar, tal como resíduos de restaurantes e RHF, contêm proteínas em menor quantidade. (HAGOS *et al.*, 2017). Substratos ricos em proteínas proporcionam valores altos de metano no biogás, contudo, a liberação de íons de amônia (NH_4^+) e amônia livre (NH_3), podem inibir os microrganismos metanogênicos. (CHERNICHARO, 2007; HAGOS *et al.*, 2017; WAGNER *et al.*, 2013).

Schnürer e Jarvis (2010) acreditam que o motivo pelo qual a amônia (NH_3) inibe o processo de DA, está relacionado à sua capacidade de interagir com as células, especialmente dos microrganismos metanogênicos, causando uma série de alterações, que acabam por mudar seu comportamento. Segundo o autor, as porcentagens de amônia (NH_3) que podem inibir o processo de DA são muito relativas à capacidade de adaptação da biota envolvida no processo, pois existem relatos de valores significativamente distintos de amônia, que inibiram processos de DA. O autor também menciona que os microrganismos metanogênicos serão inibidos se os valores de NH_3 presentes no meio apresentarem acelerada elevação, no entanto, se os valores subirem lentamente, é possível que a biota se adapte. Esta capacidade de adaptação pode proporcionar novas rotas metabólicas, tal como a produção de hidrogênio e dióxido de carbono a partir de acetato.

À medida que os valores de pH e temperatura subirem, a amônia no meio tende a crescer em relação ao íon amônia (NH_4^+), conforme a Figura 4, e a capacidade de inibição do processo também tende a ser maior. (FRICKE *et al.*, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Figura 4 – Relação da temperatura e pH com a representatividade da amônia



Fonte: Adaptado Fricke *et al.* (2007)

Segundo Chernicharo (2007), concentrações de NH_3 acima de 150 mg/L podem vir a inibir o processo, enquanto que o limite do NH_4^+ pode chegar até 3000 mg/L. Para Schnürer e Jarvis (2010), entre 128 e 330 mg/L de amônia, os microrganismos metanogênicos passam a utilizar novas rotas metabólicas para a produção de metano.

Pavi (2016), relatou valores de nitrogênio amoniacal da ordem de 3096,2 mg N-NH_4^+ /L em seu inóculo, e não apresentou quaisquer sinais de falha durante as bateladas operadas.

2.2.3 Materiais orgânicos ricos em lipídeos

Lipídeos ou gorduras apresentam composições muito distintas, que variam de acordo com o processo pelo qual foram produzidas. De modo geral, são constituídas basicamente de glicerol, ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e polisaturados) e triglicerídeos. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Resíduos da indústria de processamento de alimentos, de matadouros, de óleos e da indústria láctea são alguns dos exemplos de resíduos ricos em gorduras. (HAGOS *et al.*, 2017).

Substratos orgânicos ricos em lipídeos apresentam uma carga orgânica alta e tendem a produzir grandes quantidades de biogás. (FERNÁNDEZ; SÁNCHEZ; FONT,

2005; HAGOS *et al.*, 2017; SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Concentrações demasiadas causam o colapso do processo de DA em detrimento da baixa adsorção (queda na capacidade dos microrganismos de transferir massa), ocasionando o acúmulo de AGV e a queda na produção de metano. (CHERNICHARO, 2007; HAGOS *et al.*, 2017). Assim como na presença de amônia, é possível que o processo de DA não seja completamente inibido, no entanto, mesmo que haja a adaptação dos microrganismos, a velocidade com que a degradação ocorre será reduzida. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A presença de gorduras no processo de DA pode gerar espuma, ocasionada pelas propriedades da superfície dos produtos da hidrólise de compostos gordurosos. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

2.3 RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA)

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado a nível mundial, especialmente no tratamento de esgoto sanitário doméstico. Seus processos garantem elevada qualidade do efluente, entretanto, apresentam nível de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento e, conseqüentemente, maior consumo energético. (CHERNICHARO, 2007).

Grandes quantidades de material excedente são geradas em ETE operadas com este sistema, representando alto custo de disposição. (ZHANG *et al.*, 2017a). O material excedente do sistema de lodos ativados apresenta estabilização insuficiente, gerando lixiviado e mau odor. (ZHANG *et al.*, 2017a; ZHANG *et al.*, 2012). Portanto, o RLA necessita de um pós-tratamento eficaz, que utilize de maneira adequada o restante da matéria orgânica presente. Segundo Chernicharo (2007) e Khan *et al.* (2016), a DA é uma das alternativas que alia estabilização da matéria orgânica presente, associada à recuperação energética.

Resíduos de lodo ativado são compostos por proteínas e carboidratos de difícil hidrólise, ocasionando baixa remoção de sólidos, pouca produção de biogás e longo período de retenção. (ZHANG *et al.*, 2017a; ZHANG *et al.*, 2012). A baixa taxa de hidrólise dos carboidratos e proteínas ocorre porque estes estão envolvidos pela parede celular dos microrganismos aeróbios. (KHAN *et al.*, 2016; BOROWSKI; SZOPA, 2007).

De acordo com Andreoli, Sperling e Fernandes (2001), os microrganismos aeróbios tendem a romper a parede celular após um período sem alimentação e oxigenação, ou seja, liberam todo o material intracelular para o meio. Para Borowski e Szopa (2007) e Khan *et al.* (2016), lodos aeróbios são substratos de difícil digestão em detrimento da dificuldade em quebrar a membrana celular dos microrganismos, no entanto, como dito por Andreoli, Sperling e Fernandes (2001), após a interrupção da alimentação e da aeração, ocorre a morte dos microrganismos e consequente ruptura da parede celular. Para Zhang *et al.* (2017a) e Zhang *et al.* (2012), mesmo que o material intracelular dos microrganismos aeróbios seja liberado para o meio, existe uma dificuldade por parte dos microrganismos anaeróbios de realizar a digestão deste material.

Quando o RLA é submetido a temperaturas elevadas, tais como 120° a 160°C, compostos orgânicos de elevado rendimento, como carboidratos e proteínas, são solubilizados, acelerando a velocidade com que a DA ocorre e melhorando o rendimento de biogás, assim como demonstra Xue *et al.* (2015).

Para Khan *et al.* (2016), condições alcalinas podem melhorar o processo de hidrólise de RLA, destruindo a parede celular dos microrganismos aeróbios, no entanto, há aumento das possibilidades de colapso do equilíbrio do sistema de DA, em decorrência da redução na atividade dos microrganismos metanogênicos. Chen *et al.* (2016) utilizaram estimulação elétrica no processo de DA de RLA, obtendo taxas de hidrólise superiores, já Cesaro *et al.* (2014) utilizaram ondas ultrassônicas como pré-tratamento, que, segundo os autores, promoveram maior solubilização da matéria orgânica e consequentemente maiores ganhos de produção de biogás.

Inúmeros pré-tratamentos são sugeridos pela literatura para melhorar a taxa de hidrólise em RLA, contudo, segundo Zhang *et al.* (2017a), todos requerem grande quantidade de reagentes químicos ou processos que necessitam de muita energia, tornando-os inviáveis em detrimento de seu alto custo.

Além das questões de difícil hidrólise e seus possíveis pré-tratamentos já mencionados acima, outra questão pode ser um empecílio no tratamento de RLA. Segundo Borowski e Szopa (2007) e Stroot *et al.* (2001), a baixa relação C/N da ordem de 6/1 a 16/1 pode elevar a concentração de amônia a níveis tóxicos.

Borowski e Szopa (2007), utilizando como substrato lodo primário e RLA espedado, sujeitado a pré-tratamento termófilo aerado, obtiveram rendimento de biogás de 0,48 m³/ kgSTV. As concentrações de nitrogênio total atingiram valores

cinco vezes superiores aos valores iniciais, chegando a 3000 mg/L, já o fósforo total chegou a 200 mg/L.

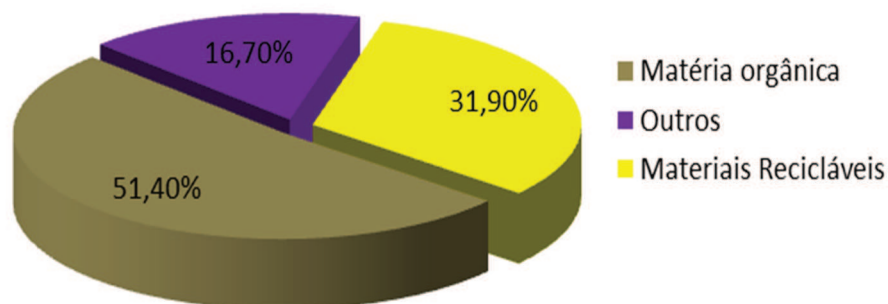
Chen *et al.* (2016) obtiveram um rendimento de metano de 0,10 m³CH₄/kgSTV para RLA, espeçado, retirado do decantador secundário. Os mesmos autores aplicaram tensões elétricas ao biodigestor, obtendo como melhor resultado 0,14 m³CH₄/kgSTV, à uma tenção de 0,6V. Leite *et al.* (2016) estudaram a DA de RLA em biodigestor simples e em sistema de duas fases, operados em temperatura mesofílica, obtendo resultados de rendimento de metano de 0,21 e 0,31 m³CH₄/kgSTV, respectivamente. Bouallagui *et al.* (2009) digerindo apenas RLA como substrato, em escala de bancada, obtiveram rendimento de 0,16 m³CH₄/kgSTV.

2.4 RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)

A produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil atingiu valor de 78,3 milhões de toneladas em 2016, o que corresponde a uma leve queda de 2% em relação ao montante gerado no período de 2015. (ABRELPE, 2017). Do total deste montante, foram coletados 71,3 milhões de toneladas, o que evidencia disposição inadequada de 7 milhões de toneladas, as quais não foram coletadas. Apenas 58,4% do RSU coletado em 2016 foi destinado a aterro sanitário, sendo os outros 29,7 milhões de toneladas dispostos de maneira inadequada em lixões ou aterros controlados. (ABRELPE, 2017).

De acordo com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a composição gravimétrica do RSU apresenta 51,4% de resíduos orgânicos, conforme Figura 5. (BRASIL, 2012). Países em desenvolvimento apresentam tipicamente valores superiores a 50% de matéria orgânica no RSU. (ALVES, 2008). O Paquistão é um exemplo de país em desenvolvimento que apresenta em média 64% de resíduo orgânico presente no RSU. (KORAI; MAHAR; UQAILI, 2018).

Figura 5 – Composição gravimétrica dos RSU no Brasil



Fonte: Brasil (2012)

Para a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), 30% de todo o alimento produzido no planeta é desperdiçado, ou seja, 1,3 bilhões de toneladas. (NAÇÕES UNIDAS, 2017). Do total dos alimentos inutilizados, 46% provém do desperdício e 54% de perdas em fase de produção, transporte e armazenamento. (NAÇÕES UNIDAS, 2017). As perdas de alimentos representam cerca de 3.300 toneladas de dióxido de carbono lançadas à atmosfera por ano. (CAÑAS, 2015).

Relacionando o tipo de alimento e as porcentagens de desperdício, conclui-se que 30% dos cereais, 40% a 50% das culturas de raízes, frutas e leguminosas; 30% de pescado; e aproximadamente 20% das castanhas e derivados de animais, são desperdiçados. (NAÇÕES UNIDAS, 2016). A porcentagem de desperdícios de RHF pode representar parcela significativa da fração orgânica do resíduo sólido urbano (FORSU), ainda que a heterogeneidade dos RSU impere em virtude da sazonalidade, do tipo de coleta oferecido pelo município e da classe social atendida. (REICHERT, 2005).

Segundo a FAO, estima-se que a geração de RHF no Brasil seja de aproximadamente 26,3 milhões de toneladas por ano e que aproximadamente 10% destes são gerados no campo, 50% no transporte e manejo, 30% no varejo e 10% pelo consumidor final. (NAÇÕES UNIDAS, 2013). Diante destes dados, pode-se presumir que as Centrais Estaduais de Abastecimento S/A (CEASA) representem a maior porcentagem dos desperdícios de RHF no Brasil, no entanto, os dados divulgados pela entidade são insuficientes para que seja feita uma mensuração adequada.

Do total desperdiçado pelo comércio varejista de supermercados, 6,09% representa o setor de frutas, verduras e vegetais. (ABRAS, 2016). Esta porcentagem vem caindo ao longo dos anos conforme comparação entre as avaliações de perdas feitas pela Associação Brasileira de Supermercados (ABRAS).

A Alemanha é um exemplo de recolhimento e tratamento de resíduos orgânicos, pois de acordo com Weiland (2000) um total de 8,3 milhões de toneladas de resíduos orgânicos (residenciais e comerciais), são recolhidos por ano, sendo 7,1 milhões de toneladas utilizadas em compostagens e 1,2 milhões de toneladas utilizadas em plantas de DA.

Resíduos de hortifrutigranjeiros apresentam grande quantidade de STV, os quais se encontram em uma faixa de 80% a 90%, o que lhes caracteriza como um substrato com grande facilidade de degradação por DA, conseqüentemente com potencial de produção de metano. (APPELS *et al.*, 2011; FANTOZZI; BURATTI, 2011; JAIGANESH; NAGARAJAN; GEETHA, 2014; WU *et al.*, 2016).

Para Scano *et al.* (2014), resíduos de frutas e vegetais apresentam elevada chance de acidificação se digeridos sem outro substrato que possa melhorar as características de tamponamento do meio anaeróbio. A presença de grandes quantidades de açúcares simples de fácil hidrólise propicia a rápida acidificação do meio e, conseqüentemente, a inibição dos microrganismos metanogênicos. (SCANO *et al.*, 2014; WANG *et al.* 2018).

Ganesh *et al.*, (2014) propõem que cargas orgânicas volumétricas (COV) de RHF superiores a 3,6 kgSTV/m³dia podem ocasionar a acidificação do meio, e conclui que uma das alternativas para aumentar a COV empregada pode ser a implantação de um sistema de DA em duas fases (acidigênico/metanogênico). Outra alternativa para diminuir a possibilidade de acidificação do reator é a utilização de um segundo substrato. (GANESH *et al.*, 2014; PAVI *et al.*, 2017). Para Pavi *et al.* (2017) a DA de RHF com relação S/l de 1/1, em termos de STV, não apresentou acúmulo de AGV, no entanto, segundo os autores, as características do inóculo proporcionaram uma capacidade de tamponamento que pode ter garantido a estabilidade do meio anaeróbio.

Shen *et al.* (2013) implantaram sistemas de DA em uma e duas fases (acidigênico/metanogênicos), e obtiveram rendimentos (LCH₄/kgSTV) de metano superiores quando digerido RHF e resíduos alimentares em única fase (monofásico),

entretanto, a estabilidade operacional frente a maiores COV foram obtidas no processo de DA em duas fases (acidigênico/metanogênico).

Ganesh *et al.*, (2014), utilizando RHF como substrato, com operação de um único reator (monofásico), obtiveram rendimento de metano de 0,45 m³CH₄/kgSTV e remoção de STV de 83%. Já Bouallagui *et al.*, (2005) em processo de DA de duas fases (acidigênico/metanogênico), utilizando como substrato RHF, obtiveram um rendimento médio de metano de 0,42 m³CH₄/kgSTV, e uma remoção de STV de 95%. Scano *et al.* (2014) apresentou rendimento de 0,44 m³CH₄/kgSTV. Pavi *et al.*, (2017) em reatores de bancada, operados em temperatura mesofílica, em monofase, utilizando como substrato apenas RHF, obtiveram um rendimento médio de metano de 0,28 m³CH₄/kgSTV.

2.5 CO-DIGESTÃO DE RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA) E RESÍDUO DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)

A co-digestão anaeróbia é um termo utilizado para descrever quando dois ou mais substratos são digeridos conjuntamente, garantindo assim melhor suplementação de nutrientes necessários ao bom desempenho de um processo de DA. (AGDAG; SPONZA, 2007).

Como já dito, Stroot *et al.* (2001) afirmam que a relação C/N de RLA é da ordem de 6/1 a 16/1. Segundo Wang *et al.* (2012), esta relação não está dentro de uma faixa ideal para a DA, a qual deve estar entre 25/1 a 30/1, portanto, a co-digestão com outro substrato com relação C/N superior seria interessante para melhorar o balanço de nutrientes. O RHF é de fácil biodegradação e apresenta uma relação C/N elevada, assim, a co-digestão destes dois resíduos pode reduzir os riscos de falha do processo, bem como proporcionar maiores ganhos de biogás. (BOUALLAGUI *et al.*, 2003; HABIBA, HASSIB e MOKTAR, 2009).

Diante da alta variabilidade de resíduos de frutas ao longo do ano, em virtude da sazonalidade destes produtos, é evidente que ocorram alterações das características do substrato aplicado a sistemas de DA, operados de forma contínua. (FONOLL *et al.*, 2015). Fonoll *et al.* (2015) utilizaram reatores de bancada em co-digestão de lodo de ETE (60% lodo primário e 40% RLA), com RHF, para estudar as condições transitórias, ou seja, quando o período de uma fruta começa a chegar ao fim, sendo substituída por outra. As frutas utilizadas foram resíduos de pêssigo, maçã

e banana, aplicadas separadamente sem que houvesse problemas de interrupção da produção de metano. A partir do momento que o resíduo de frutas foi adicionado ao biodigestor, notou-se o acúmulo de AGV, porém, a capacidade de tamponamento do sistema manteve a estabilidade operacional, e os valores de AGV anteriores à adição do resíduo de frutas, foram reestabelecidos após 5 dias. (FONOLL *et al.*, 2015).

Wang *et al.* (2018) adicionaram 5% e 1%, em termos de ST de RHF, em uma co-digestão de esterco bovino e palha de milho, observando melhoria na produção de metano. Os autores concluíram que a adição do RHF favoreceu o processo de hidrólise no esterco bovino e na palha de milho, o que acabou por corroborar com o rendimento de metano ($LCH_4/kgSTV$). Também foi verificado que a estrutura da comunidade microbiana mudou em detrimento do desenvolvimento de novos microrganismos distintos dos anteriores.

Bouallagui *et al.* (2009) estudaram a co-digestão de RHF com inúmeros outros substratos, sendo que para a co-digestão com RLA, a uma proporção de 10% de STV, os autores alcançaram incremento de 43,8% na produção de biogás e melhora de 11,7% na remoção de STV. O rendimento de biogás, quando da co-digestão de RHF e RLA, foi de $0,49m^3/kgSTV$.

Liu *et al.* (2012) utilizaram resíduos alimentares obtidos em cantina, RHF obtido em mercado especializado e RLA espezado, à uma proporção em STV de 2:1:1, respectivamente. Empregando diferentes taxas de carregamento orgânico em quatro fases distintas, os autores obtiveram rendimentos de biogás entre 0,66 a $0,72m^3/kgSTV$, e porcentagens de metano entre 56,6% a 58,7%.

Habiba, Hassib e Moktar (2009) utilizaram RLA e RHF em diversas proporções em termos de STV. À medida em que a representatividade do RHF tornou-se mais significativa, a produção de biogás em relação a quantidade de STV adicionados aumentou, no entanto, quando utilizado mais que 70% em termos de STV de RHF aplicado ao substrato, a produção de biogás regrediu gradativamente. A relação entre RLA e RHF de 30% e 70%, respectivamente, apresentou o maior rendimento de biogás, com $0,57 m^3/kgSTV$ e 59% de metano.

2.6 PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CONTROLE E OTIMIZAÇÃO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

2.6.1 Temperatura

A temperatura é um dos fatores que limitam a sobrevivência e a capacidade de reprodução dos microrganismos anaeróbios. (APPELS *et al.*, 2008; CHERNICHARO, 2007; HAGOS *et al.*, 2017). As bactérias não apresentam mecanismos com os quais possam controlar sua temperatura interna, portanto, o meio é quem determina a temperatura dos microrganismos, tornando-se um dos principais fatores de seleção de espécies. (CHERNICHARO, 2007).

A literatura estabelece três limites de temperatura de operação para processos de DA: psicrófila (0 a 20 °C), mesófila (20 a 45°C) e termófila (45 a 70°C). (KWIETNIEWSKA e TYS, 2014; METCALF e EDDY, 2004). Em contrapartida, Hagos *et al.* (2017) estabelecem como faixa psicrófila temperaturas em torno de 25°C, mesófila em torno de 35°C e a termófila em torno de 55°C. Para Pratas (2011), a temperatura mesofílica ótima está entre 30 a 35°C e a termofílica entre 50 e 60°C. O autor menciona que para uma faixa de temperatura entre 40 a 50°C, bactérias metanogênicas podem ser inibidas em detrimento da faixa de temperatura de transição dos microrganismos mesofílicos para termofílicos, que deve ocorrer perto dos 42°C.

À medida que a temperatura aumenta até a faixa termofílica, existe um aumento na taxa de crescimento dos microrganismos. Entretanto, o processo termofílico apresenta maior sensibilidade operacional, que impacta no aumento das possibilidades de acidificação, além da necessidade de maior demanda energética. (APPELS *et al.*, 2008, GOU *et al.*, 2014; HAGOS *et al.*, 2017, MAO *et al.*, 2015). A faixa termofílica pode favorecer o aumento da quantidade de amônia livre, proporcionando efeito inibidor aos microrganismos, conforme explicado no item 2.2.2. (APPELS *et al.*, 2008).

Para Schnürer e Jarvis (2010) a temperatura que apresenta a maior taxa de crescimento dos microrganismos é a mais próxima possível da temperatura máxima suportada por estes. No entanto, cada microrganismo apresenta uma faixa de temperatura ideal, que está relacionada com o habitat natural da espécie, ou seja, é

necessário adequar a temperatura dentro de uma faixa que toda a biota envolvida seja capaz de se adaptar.

Um digestor anaeróbio tem de garantir que as faixas de temperatura sejam mantidas, ou seja, que a variação de temperatura interna do reator seja a menor possível. (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Segundo Schnürer e Jarvis (2010), a temperatura deve ser rigorosamente controlada, pois os microrganismos anaeróbios são muito sensíveis a flutuações de temperatura. Para Seadi *et al.* (2008), as bactérias termofílicas são as mais sensíveis às flutuações de temperatura, suportando variações da ordem $\pm 1^{\circ}\text{C}$, já as mesofílicas suportam flutuações da ordem de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, sem que haja perdas na produção de metano.

Os microrganismos mesofílicos não suportam a faixa de temperatura termofílica, enquanto as bactérias termofílicas sobrevivem na faixa mesofílica, no entanto, com taxas de crescimento mais lentas. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Processos operados na faixa mesofílica apresentam uma diversidade de microrganismos maior do que os operados na faixa termofílica, bem como maior estabilidade. (APPELS *et al.*, 2008). Chernicharo (2007) afirma que a maioria dos reatores são operados dentro da faixa mesofílica, já Seadi *et al.* (2008) dizem que os reatores mais modernos são operados na faixa termofílica.

Processos operados na temperatura termofílica podem ser seguros e vantajosos se a presença de proteínas no substrato não venha a inibir o processo de DA, bem como se os ganhos em biogás possam compensar as despesas extras em energia gasta com o aquecimento dos reatores.

2.6.2 pH

O pH, assim como a temperatura, é um dos principais fatores de operação em um sistema de DA ou co-digestão anaeróbia. (HAGOS *et al.*, 2017). Em processos de DA, há inúmeros microrganismos envolvidos e faixas de pH mais apropriadas para cada uma das espécies. (APPELS *et al.*, 2008; CHERNICHARO, 2007; HAGOS *et al.*, 2017).

O valor do pH influencia no desenvolvimento dos microrganismos bem como na dissociação de alguns compostos (amônia, sulfureto e ácidos orgânicos). A faixa de pH ideal para a DA é a mais próxima possível da neutra. (CHERNICHARO, 2007; HAGOS *et al.*, 2017).

Valores de pH de 6,8 a 7,2 são tidos como os mais apropriados. (APPELS *et al.*, 2008; OGEJO *et al.*, 2018). Para Chernicharo (2007), a formação de metano ocorre em uma faixa ampla de pH de 6,0 a 8,0 mas os valores ideais devem estar entre 6,6 a 7,4. Mao *et al.* 2015 afirmam que o processo de DA vem alcançando exito com pH dentro de uma faixa de 6,8 a 7,4. Valores de pH abaixo de 6 e superiores a 8 devem ser evitados para que não haja problemas com a interferência no desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos. (CHERNICHARO, 2007). Ogejo *et al.* (2018) afirmam que existe crescimento dos microrganismos metagênicos a partir de um pH superior a 6,2, já Lee *et al.* (2009) propõem uma faixa entre 6,5 e 8,2 como aceitável.

Os valores de pH que potencializam o processo de hidrólise e acidogênese estão na faixa de 5 a 6,5. (APPELS *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2009; OGEJO *et al.*, 2018). Já para Chernicharo (2007), estes encontram-se na faixa de pH de 5 a 6, no entanto, o mesmo autor afirma que bactérias acidogênicas ainda apresentam boa atividade em valores de pH iguais a 4,5.

O decréscimo dos valores de pH representa o acúmulo de AGV no sistema de DA, conseqüentemente, a capacidade de tamponamento do sistema é consumida, refletindo na perda do controle de estabilidade do processo de DA. (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014).

2.6.3 Taxa de carregamento orgânico

A taxa de carregamento orgânico ou carga orgânica volumétrica (COV) é a quantidade de STV adicionados por uma unidade de volume e tempo (quando a alimentação do sistema de DA for contínuo). (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014).

A sobrecarga de COV pode causar a acidificação completa de um digestor anaeróbio, inibindo a atividade bacteriana. (RINCÓN *et al.*, 2007). As bactérias, responsáveis pela fermentação, são capazes de produzir AGV de forma mais rápida do que as bactérias acetoclásticas e metanogênicas são capazes de consumi-los, conseqüentemente temos a queda do pH e a falha do processo de DA. (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). A COV deve ser medido em função do teor de sólidos, portanto, um substrato com quantidade de sólidos maior apresenta uma carga orgânica maior. (DIVYA; GOPINATH; MERLIN CHRISTY, 2015).

Pavi (2016), em reatores de bancada, operados em batelada, em condições mesofílicas, com variação de substratos ora compostos apenas por RHF ou pela

fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) e ora na co-digestão destes resíduos utilizou COV de 27,02 kgSTV/m³ sem emprego da unidade de tempo. Já Gou *et al.* (2014), relatam menores taxas de carregamento, da ordem de 5 kgSTV/m³.dia para sistemas mesofílicos e 7 kgSTV/m³.dia para sistemas termofílicos.

2.6.4 Inóculo

Os microrganismos anaeróbios necessitam de um tempo para se proliferarem e o processo de DA realmente começar a ser efetivo. A melhor alternativa para acelerar o processo de partida de um reator é adicionar um inóculo, ou seja, uma determinada quantidade de microrganismos, os quais de preferência já sejam adaptados ao substrato que será adicionado ao reator. Dificilmente se consegue um inóculo plenamente adaptado, que opere nas exatas condições que se pretende operar o biodigestor, tornando necessário um processo de adaptação da biomassa ao resíduo e as condições de operação. (LI; PARK; ZHU, 2011; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

De acordo com Cabbai *et al.* (2013) as características do inóculo podem proporcionar melhora na capacidade de tamponamento e conseqüentemente melhor eficiência em períodos de carregamento. Cabbai *et al.* (2013) utilizaram uma relação entre substrato e inóculo (S/I) de 1/3, no entanto, os autores afirmam que esta alternativa foi utilizada a fim de garantir maior segurança quanto à falha do processo por acidificação.

Hallam (2016) propôs a relação ideal entre substrato/inóculo para a maximização da produção de biogás, associada a estabilidade da DA. O autor utilizou como substrato resíduo alimentar e como inóculo lodo anaeróbio de ETE (UASB UNISINOS), obtendo os melhores resultados com a relação S/I, de 1/2. Já Pavi (2016), utilizou como inóculo lodo proveniente de reator anaeróbio operado com resíduo alimentar, este muito semelhante aos resíduos utilizados pela própria autora, assim como as condições de operação do reator. Valendo-se da peculiar adaptação do inóculo utilizado, bem como da análise das características do inóculo, o autor aplicou uma relação S/I de 1/1, obtendo êxito em seus resultados.

Diante dos dados obtidos pelos autores citados anteriormente, pode-se concluir que a relação entre S/I é relativa às peculiaridades, tanto do substrato quanto do inóculo, bem como da adaptação do inóculo ao meio em que será inserido.

2.6.5 Relação entre carbono e nitrogênio (C/N)

Substratos devem atender a demanda de nutrientes necessários à reprodução dos microrganismos. Também devem incluir em pequenas quantidades oligoelementos e vitaminas necessárias para o funcionamento do sistema enzimático microbiano. (CHERNICHARO, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A relação entre carbono e nitrogênio (C/N), de acordo Schnürer e Jarvis (2010), apresenta valores difíceis de serem mensurados quanto à fração ideal, no entanto, uma relação muito baixa, ou seja, com excesso de nitrogênio, pode proporcionar a formação demasiada de amônia e possível inibição dos microrganismos. Já quantidades baixas de nitrogênio, podem reduzir a capacidade de reprodução dos microrganismos anaeróbios, reduzindo o consumo de carbono. (DIVYA; GOPINATH; MERLIN, 2015; KHALID *et al.*, 2011; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A relação C/N, como dito anteriormente, pode ser ampla e criar uma falsa expectativa sobre a real situação de um substrato composto por um ou mais resíduos. Alguns resíduos são de difícil degradação, conseqüentemente a liberação de ácidos para o meio é lenta e a capacidade de tamponamento da amônia é menos exigida. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010). Outra fração carbônica como a lignina, que em sua forma intacta não se decompõe durante o processo de DA, interfere na relação C/N, contudo, não é efetivamente utilizada. Sendo assim, é necessário que haja um conhecimento de cada componente responsável pela relação C/N para afirmar com segurança uma relação ideal. (GUNASEELAN, 2007; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

A relação C/N apontada como melhor alternativa está entre 15/1 e 30/1. Resíduos alimentares, de modo geral, são ricos em carbono, apresentando valor da relação C/N da ordem de 25/1 a 30/1. RLA possuem valor baixo da relação C/N, tanto pela maior quantidade de nitrogênio presente, bem como, por apresentar quantidade de carbono (STV) menor se comparado a resíduos alimentares. (WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017b; ZHANG; SU; TAN, 2013). Zhang *et al.* (2017b) obtiveram valor da relação C/N em resíduos alimentares igual a 21,5/1 e em RLA de 7,1/1. Muzenda (2014), para resíduos de frutas e vegetais apresentaram a relação C/N entre 7/1 e 35/1 e em resíduos alimentares entre 3/1 a 17/1.

2.6.6 Fósforo e enxofre

De acordo com Chernicharo (2007), fósforo e enxofre são componentes que constituem as macromoléculas das células anaeróbias. A quantidade destes componentes necessários no meio, a fim de garantir a demanda dos microrganismos, apresenta poucos estudos, portanto, é difícil de ser estabelecida.

2.6.7 Ácidos graxos voláteis (AGV)

Para Chernicharo (2007), o termo AGV está incorreto, pois deveria ser restrito a ácidos carboxílicos de no máximo seis átomos de carbono. Corretamente, os ácidos produzidos em um sistema anaeróbio deveriam ser chamados de ácidos orgânicos, pois os mesmos são formados a partir da degradação da matéria orgânica presente. Os principais ácidos formados no processo de degradação anaeróbia são o acético, fórmico, propiônico, butírico, valérico e isovalérico, todos de cadeia curta. Adaptando a nomenclatura utilizada em língua inglesa podemos chamá-los de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC). (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). Já ácidos formados a partir da degradação anaeróbia de gorduras, apresentam cadeia longa e podem ser chamados de ácidos graxos de cadeia longa (AGCL). (CHERNICHARO, 2007). Neste trabalho, será utilizado o termo AGV, porém, deve-se subentender os reais componentes presentes.

Os AGCC não são tóxicos ao meio, entretanto, suas características químicas fazem com que o pH do meio baixe a níveis indesejáveis, caso haja acúmulo. (KWIETNIEWSKA; TYS, 2014). O acúmulo de ácidos reflete o desequilíbrio entre os microrganismos anaeróbios, o que acaba por promover a parcial ou completa interrupção do desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos. (CHERNICHARO, 2007; KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; McCARTY, 1964).

Os AGCL, assim como no caso dos AGCC, causam a queda do pH e a interferência no desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos, no entanto, suas características também ocasionam a adsorção na membrana celular, o que acaba por desorientar os grupos responsáveis pelo transporte, presentes na membrana celular, o que corrobora para reduzir a produção de biogás. (PARK; LI, 2012).

Tipicamente, os períodos de arranque dos biodigestores operados em batelada, ou os momentos de alimentação em reatores operados de forma contínua, são os períodos de maior acúmulo de AGV, assim como pode ser constatado no trabalho de Pavi (2016). Em um biodigestor anaeróbico que não apresente problemas de operação (microbiológicos/físico-químicos) os AGV são consumidos ao longo do tempo. Os valores máximos de AGV encontrados por Pavi (2016) foram de 640 mgHAc/L co-digerindo a fração orgânica do resíduo sólido urbano e RHF.

2.6.8 Alcalinidade e capacidade de tamponamento

A alcalinidade está diretamente ligada com a capacidade de tamponamento, ou seja, a capacidade de resistência à variação do pH. Em processo de DA os íons de bicarbonato, carbonato e o dióxido de carbono são as principais substâncias que contribuem para a alcalinidade do meio. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010; WARD *et al.*, 2008).

Quando a capacidade tampão é excedida, uma grande quantidade de AGV já estão diluídos, fazendo com que o pH sofra mudanças drásticas, o que eventualmente pode vir a inibir os microrganismos anaeróbios por completo. Alternativamente ao pH, pode-se verificar a alcalinidade, constatando a presença de pequenos acúmulos de AGV. (SEADI *et al.*, 2008; WARD *et al.*, 2008).

Valores baixos de alcalinidade são atingidos quando há sobrecarga de matéria orgânica (geralmente no arranque), flutuações de temperatura, ou se os microrganismos estão sujeitados a algum componente tóxico que inibe suas atividades. Já valores muito elevados de alcalinidade também podem inibir o metabolismo dos microrganismos (amônia). (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Substratos ricos em nitrogênio (proteínas e aminoácidos) podem aumentar a capacidade alcalina, pois a amônia reage com o dióxido de carbono dissolvido e forma bicarbonato de amônia. (QIAO *et al.*, 2013; SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Para Schnürer e Jarvis (2010) a alcalinidade a bicarbonato, que representa uma fração da alcalinidade total, pode estar em uma faixa de 3000 a 15000 mgCaCO₃/L. Já Metcalf e Eddy (2004), afirmam que uma faixa de alcalinidade total segura está entre 1000 e 5000 mgCaCO₃/L. De acordo com os dois autores, é evidente a diferença dos valores, pois, mesmo a alcalinidade bicarbonato relatada por Schnürer e Jarvis (2010) sendo apenas uma parcela da alcalinidade total, estrapola os valores relatados

por Metcalf e Eddy (2004), portanto, Schnürer e Jarvis (2010), e Van Haandel e Lettinga (1994) afirmam que os limites de alcalinidade não podem ser facilmente estabelecidos em virtude das características de adaptação dos microrganismos à amônia.

2.6.9 Agitação e homogeneização da mistura

O contato entre os microrganismos e o substrato fornecido ao processo de DA é primordial, portanto, promover a agitação, conseqüentemente a homogeneização entre a biota e o substrato, pode proporcionar maior rendimento de biogás. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Segundo Lindmark *et al.* (2014) os melhores rendimentos de biogás são obtidos com rotações da ordem de 25 rpm. Velocidades excessivas, como 150 rpm são apontadas pelo autor como de menor rendimento. A menor produção de biogás em velocidades maiores pode estar relacionada ao rompimento da trama bacteriana, ou seja, microrganismos que devem estar próximos para que sua interação seja possível são separados pelas forças de cisalhamento promovidas pela agitação em velocidades excessivas. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

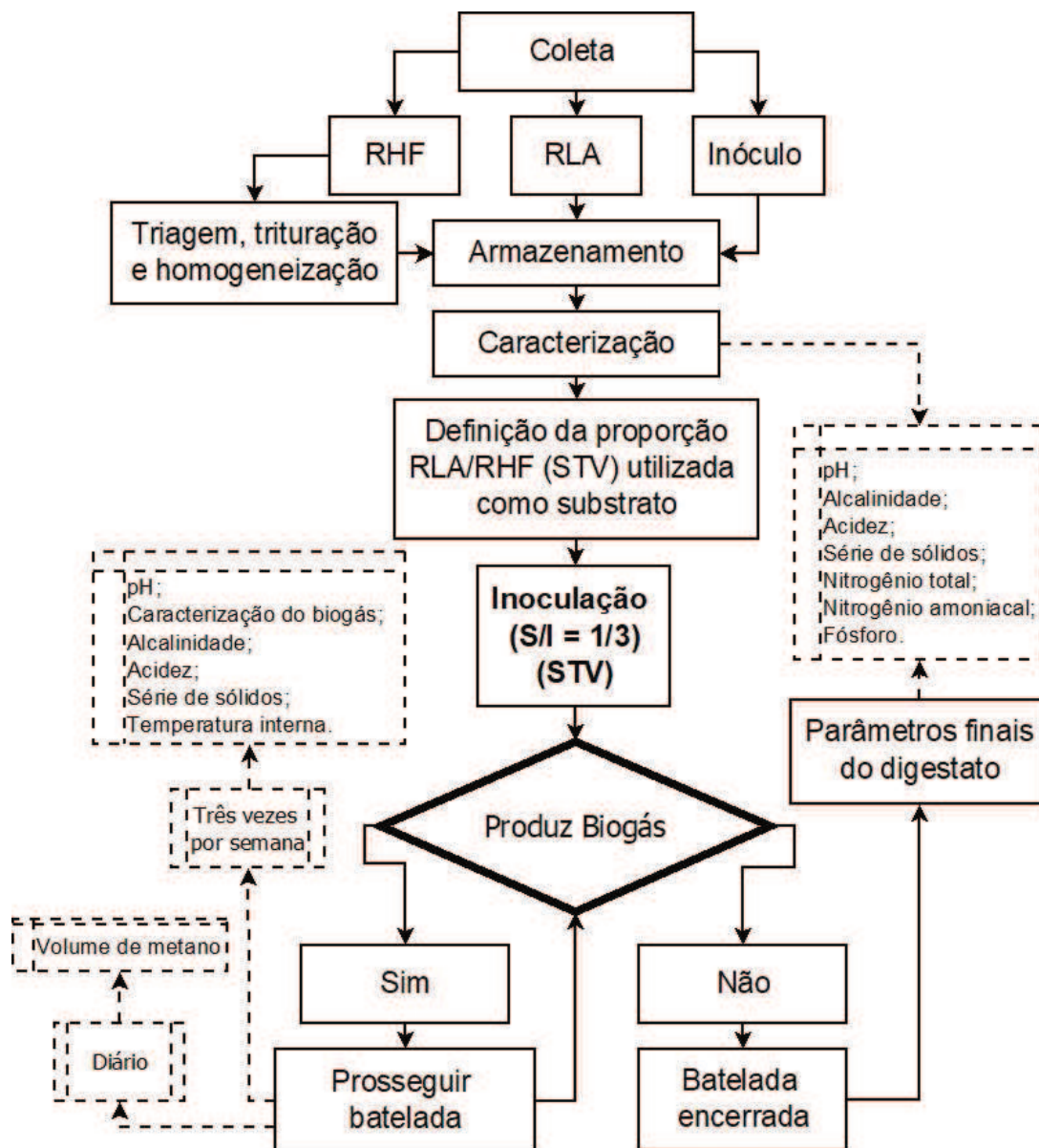
Lindmark *et al.* (2014) relata que a velocidade de mistura mais adequada ainda é uma incógnita e que inúmeras questões devem ser estudadas para esclarecer este questionamento, entretanto, o autor afirma que velocidades mais baixas, da ordem de 25 rpm, são as que garantem maior estabilidade do sistema. Rempel (2014) utilizou intermitência de giro de duas em duas horas, a 29 rpm, aplicadas ao biodigestor utilizado neste estudo

3 METODOLOGIA

Este capítulo aborda os materiais e método utilizados no trabalho. A origem do inóculo, do resíduo de lodo ativado (RLA) e do resíduo de hortifrutigranjeiro (RHF), bem como sua segregação são apresentados. O fluxograma da Figura 6 demonstra os processos metodológicos do presente estudo.

A etapa experimental do trabalho foi realizada nas dependências da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), localizada no campus de São Leopoldo/RS, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Figura 6 – Fluxograma dos processos metodológicos empregados



Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 INÓCULO

O inóculo utilizado foi coletado uma única vez no reator UASB, localizado na ETE da UNISINOS. A fração de inóculo presente na tubulação de saída do reator UASB foi descartada, assim como recomendado por Schnürer e Jarvis (2010). Microrganismos presentes em tubulações de saída de sistemas de tratamento anaeróbio, conceitualmente apresentam menor atividade metanogênica. (SCHNÜRER; JARVIS, 2010).

Após a coleta do inóculo, optou-se por armazená-lo em galões de 200 litros durante dois dias e retirar o material sobrenadante, utilizando apenas a massa sedimentada. Depois de devidamente sedimentado, o inóculo foi armazenado em galões de 20 litros. Os galões foram equipados com sistema de sifão, garantindo a saída do biogás que eventualmente tenha sido gerado e equalizando a pressão interna com a externa, conforme Figura 7. Este procedimento foi realizado visando o aumento da massa de sólidos no lodo de inóculo, pois o lodo, originalmente retirado do reator UASB, tem característica floclulenta. O uso de um lodo com estas características dificultaria a utilização de uma relação entre massas de STV com os substratos.

Figura 7 – Armazenamento do inóculo



Fonte: Registrada pelo autor.

Para que não existissem interferências quantitativas na produção de biogás, em virtude de um excedente de produção gerado pelo inóculo, realizou-se método semelhante ao aplicado por Pavi (2016) e sugerido por Chernicharo (2007). O inóculo foi armazenado durante um período mínimo de 20 dias sem alimentação, constatando-se o cessar da produção de biogás.

Todas as bateladas realizadas neste trabalho utilizaram o mesmo inóculo, portanto será apresentada apenas uma caracterização. Ao final de cada batelada, não foi utilizado o material digerido como inóculo. Adotou-se este método a fim de manter o mais constante possível as características do inóculo e garantir assim maior grau de comparabilidade entre as bateladas.

A caracterização do inóculo foi realizada após os 20 dias de estocagem, conforme detalhado posteriormente no item 3.8, Tabela 4. Para controle de eventuais flutuações de características do inóculo, optou-se por verificar o pH antes das inoculações, mesmo que a caracterização já tenha sido realizada. Caso constatada alteração de pH, a caracterização completa seria refeita.

3.2 RESÍDUO DE LODO ATIVADO (RLA)

O RLA foi coletado na ETE São João Navegantes, localizada no município de Porto Alegre - RS. A ETE trata esgoto sanitário através do processo de lodos ativados. São empregados difusores de ar de bolha fina como forma de aeração, decantador para separação do efluente final do RLA e sistema de recirculação que garante maior idade do lodo, (aproximadamente 15 a 20 dias).

Após a coleta do RLA realizou-se decantação durante um dia, armazenando-o posteriormente em galões, conforme Figura 8. Apenas uma única coleta de RLA foi realizada, empregando-o em todas as bateladas. Foi feita uma única coleta a fim de manter o mais constante possível as características do RLA aplicado a cada batelada. O galões foram mantidos fechados em temperatura ambiente. A caracterização do RLA foi realizada conforme detalhado posteriormente no item 3.8, Tabela 4.

Figura 8 – Forma de armazenamento do RLA



Fonte: Registrada pelo autor.

3.3 RESÍDUO DE HORTIFRUTIGRANJEIRO (RHF)

O RHF foi recolhido em um mercado especializado na comercialização de frutas e verduras, localizado em Lajeado-RS, com centro de distribuição em Estrela-RS, e inúmeras filiais distribuídas pelo Vale do Taquari.

Os funcionários do mercado realizavam o descarte do RHF dentro de baldes sem qualquer segregação. Materiais recicláveis como papelão e componentes plásticos também foram encontrados junto ao RHF. Após realizar triagem, retirando os componentes inertes, estabeleceu-se a proporção de cada resíduo, a fim de aumentar as chances de repetitividade em ensaios futuros, além de melhorar a comparabilidade com ensaios realizados por outros autores. As porcentagens em massa de cada componente no RHF podem ser verificadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Proporção de cada componente presente no RHF empregado

Resíduo	Proporção de cada componente
Batata	25%
Caqui	20%
Banana	20%
Repolho	12,5%
Couve-flor	12,5%
Maçã	10%

Fonte: Elaborado pelo autor.

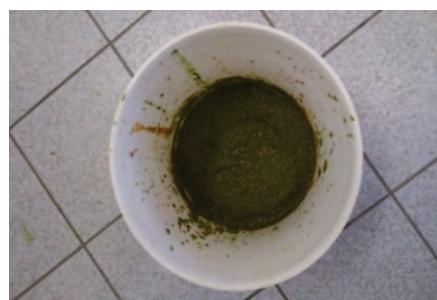
Após a coleta e triagem do RHF, realizou-se a trituração com auxílio de triturador manual, conforme Figura 9. O RHF triturado, com as proporções de cada componente já fracionadas e homogeneizadas, pode ser observado na Figura 10.

Figura 9 – Triturador manual utilizado



Fonte: Registrada pelo autor.

Figura 10 – RHF triturado



Fonte: Registrada pelo autor.

Optou-se por realizar uma única coleta, armazenando o RHF a -4°C , conforme Figura 11. Autores como Ganesh *et al.* (2014), Wang *et al.* (2018) e Wu *et al.* (2016) realizaram a estocagem de RHF em temperaturas negativas sem que houvessem problemas.

Figura 11 – Armazenamento do RHF em congelador



Fonte: Registrada pelo autor.

Após dois dias no freezer e completamente congelado, retirou-se uma quantidade de resíduo suficiente para a caracterização do RHF, conforme detalhado posteriormente no item 3.8, Tabela 4.

3.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO BIODIGESTOR

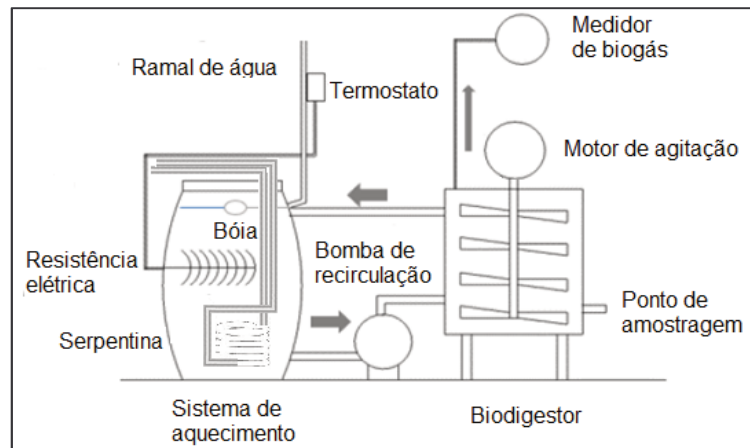
O biodigestor utilizado era cilíndrico, com fundo inclinado em direção à saída. Todo o biodigestor é confeccionado em aço inox, com exceção de alguns componentes do motor, em aço carbono, e algumas borboletas, tal como a de saída de biossólido, fabricada em latão. O volume total do reator, se preenchido completamente é de 50L, porém, foi utilizado um volume útil aproximado de 40L, a fim de evitar problemas com o eventual surgimento de espuma.

O motor do biodigestor foi interligado a um eixo que promoveu a agitação da biomassa e do substrato através de quatro pás misturadoras. O equipamento utilizado pode ser observado no esquema da Figura 12 e na Figura 13.

A serpentina instalada dentro do reservatório de aquecimento de água foi utilizada para aquecimento do efluente utilizado em outro experimental.

As características do biodigestor e de seus componentes são apresentadas no Quadro 2.

Figura 12 – Esquema do biodigestor anaeróbio empregado



Fonte: Adaptado de Rempel (2014).

Figura 13 – Biodigestor utilizado



Fonte: Registrada pelo autor.

Quadro 2 – Características do biodigestor

Parâmetros	Dados técnicos
Volume do reservatório de água quente	50 L
Potência da resistência elétrica de aquecimento	3000 W
Potência da bomba de recirculação de água quente	0,5 cv (monofásica)
Diâmetro do reator	380 mm
Altura do reator	450 mm
Volume total do reator	50 L
Volume útil do reator	40 L
Potência do motor elétrico de agitação	1 cv (monofásico)

Fonte: Adaptado de Rempel (2014).

3.5 PADRÃO DE OPERAÇÃO DO BIODIGESTOR

O biodigestor foi operado em bateladas, com tempo de retenção de sólidos variado, pois cada batelada era dada como encerrada no momento em que a produção de biogás cessou (mínimo três dias sem produção de biogás).

Todas as bateladas foram inoculadas com o mesmo inóculo. Para garantir maior homogeneidade da temperatura interna do reator, optou-se por uma agitação contínua, evitando a formação de gradiente térmico interno. As bateladas preliminares constataram que, quando o sistema de agitação estava em repouso, havia grande heterogeneidade térmica interna do biodigestor, portanto, optou-se por garantir maior homogeneidade térmica interna e, conseqüentemente, a agitação estabelecida foi contínua, com velocidade de 29 rpm.

O sistema de aquecimento instalado era externo, onde uma bombona de água era aquecida com uma resistência elétrica à temperatura $40 \pm 5^\circ\text{C}$, controlados por termostato, detalhes que podem ser observados nas Figuras 12 e 13. A água aquecida na bombona era bombeada continuamente, recirculando pela camisa do reator. O sistema de aquecimento foi inspecionado três vezes por semana através de emprego de termômetro manual, para fins de controle das faixas de temperatura estabelecidas. Nos ensaios preliminares, verificou-se que a temperatura interna do biodigestor operava a aproximadamente 5°C abaixo da temperatura verificada na água do sistema de aquecimento, portanto, como desejava-se trabalhar em uma faixa de temperatura interna de $35 \pm 5^\circ\text{C}$, estabeleceu-se os 5°C a mais no sistema de aquecimento, conforme mencionado anteriormente.

3.6 RELAÇÃO SUBSTRATO/INÓCULO (S/I)

Sempre que a relação entre substrato e inóculo (S/I) for mencionada deve-se entender “S” como a massa de sólidos totais voláteis (STV) do substrato (RLA + RHF) e “I” como a massa de sólidos totais voláteis (STV) do inóculo (lodo anaeróbio).

Dependendo das características do substrato e do inóculo, a relação S/I pode ser alterada a fim de garantir a operação estável do sistema. (CABBAL *et al.*, 2013; LI, PARK e ZHU, 2011; SCHNÜRER e JARVIS, 2010).

Autores como Scano *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2018) constataram grandes possibilidades de acidificação em biodigestores operados com RHF. Hallam (2016)

estudou especificamente a relação S/I ideal, no entanto, utilizou resíduos com características diferentes das aplicadas neste trabalho, concluindo como relação S/I ideal 1/2. Pavi (2016), operando reatores com volume de 2L em bancada, utilizou relação S/I de 1/1, e não verificou acidificação, contudo, apesar dos resíduos utilizados serem semelhantes aos utilizados neste trabalho, o inóculo era adaptado e com características de elevada capacidade de tamponamento.

Diante das afirmações de Hallam (2016), Pavi (2016), Scano *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2018), bem como de ensaios preliminares realizados com diversas relações entre S/I, optou-se em estabelecer a relação S/I de 1/3. Kawai *et al.* (2014) relata que a melhor escolha da relação entre S/I, pra resíduos de fácil biodegradabilidade deve ser igual ou menor que 1/3.

Assim que dada por encerrada a batelada, todo o material digerido foi retirado e caracterizado conforme apresentado no item 3.8, Tabela 4.

3.7 SUBSTRATOS APLICADOS A CADA BATELADA

O período experimental foi dividido em cinco bateladas distintas. Cada batelada teve as proporções de RLA e RHF alteradas conforme Tabela 3. As porcentagens de RLA e RHF, para cada uma das bateladas realizadas, foram proporcionais em termos de STV. As bateladas foram realizadas em duplicata.

Tabela 3 – Proporção de resíduos a cada batelada

Batelada	S/I (% de STV)	Substrato (% de STV)	
		RLA	RHF
Batelada 1	1/3	100%	0%
Batelada 2	1/3	75%	25%
Batelada 3	1/3	50%	50%
Batelada 4	1/3	25%	75%
Batelada 5	1/3	0%	100%

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.8 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO E SUAS FREQUÊNCIAS

A frequência com que se realizou o monitoramento dos parâmetros durante as bateladas pode ser visualizada na Tabela 4. Todos parâmetros foram realizados em duplicata, com exceção da série de sólidos que foi realizada em triplicata.

Parâmetros relacionados à operação do biodigestor foram realizados três vezes por semana. A leitura do volume de metano foi realizada diariamente.

Tabela 4 – Frequência dos parâmetros de monitoramento do sistema

PARÂMETRO	MÉTODO ANÁLISE	REFERÊNCIA	FREQUÊNCIA		
			Biodigestor	Substratos e Inóculo	Digestato
ST (%m/m) STV (% ST)	Gravimétrico	APHA(2012)2540-B APHA(2012)2540-E	3X semana		
Alcal. Total (mg CaCO ₃ / L)	Titulométrico	DILALLO E ALBERTSON (1961)	3X semana		
AGV (mg HÁc/ L)	Titulométrico	DILALLO E ALBERTSON (1961)	3X semana		
N _T (mg N _T /L)	Titulométrico	APHA (2012)4500- NH ₃ C	-	Caracteri- zação	Caracteri- zação
NH ₄ ⁺ (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	Titulométrico	APHA(2012)4500- NH ₃ C	-		
P _T (% de ST)	Colorimétrico	APHA (2012)4500-B MAPA (2014)	-		
pH	Potenciométrico	APHA(2012)4500-H ⁺	3X semana		
Temperatura Interna(°C)	Termômetro	-	3X semana	-	-
Metano (mL)	Volumétrico	-	Diário	-	-
Caracterização do biogás	Detector de Gases Eagle 2	-	3X semana	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.8.1 Série de sólidos (ST, STF e STV)

A série de sólidos seguiu o método apresentado na Tabela 4. Para todos os ensaios de sólidos realizados no RLA, RHF, inóculo e material digerido, utilizou-se de 25 a 26g a fim de melhorar a representatividade da amostra, conforme empregado por outros autores como Hallam (2016), Pavi (2016), Rempel (2014) e Schulz (2015).

3.8.2 Nitrogênio total (N_T) e Nitrogênio amoniacal (NH₄⁺)

A metodologia utilizada está descrita na Tabela 4. Foi necessária uma adaptação ao método, assim como realizado por Pavi (2016). A adaptação consistiu na diluição de 1/40 utilizada para os compostos oriundos de processos de DA (inóculo e material digerido) e para o RLA. Para o RHF optou-se por realizar uma diluição em menor escala, de 1/20, pois conceitualmente este material apresenta valor de nitrogênio baixo, o que poderia comprometer o resultado em função do limite de detecção do método.

3.8.3 Fósforo total (P_T)

A metodologia utilizada está de acordo com a Tabela 4. Foi necessária a adaptação dos resíduos utilizados para realização deste ensaio. A adaptação refere-se à secagem dos resíduos a 65°C em estufa e posterior moagem. Esta adaptação é utilizada em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais, de acordo com a Instrução Normativa nº 28 de 2015, do MAPA.

3.8.4 Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGV)

O método utilizado e sua referência podem ser observados na Tabela 4. Para as amostras de RHF, inóculo, RLA e material digerido foi necessária adaptação conforme sugerido por Carneiro (2005).

O RHF foi triturado com auxílio de triturador mecânico, sendo então diluído com água deionizada a uma relação de 1/10. Os demais compostos (inóculo, RLA, e material digerido) também foram diluídos com água deionizada a proporção de 1/10. Posteriormente, a diluição manteve-se a agitação magnética durante um período de duas horas. Após 30 minutos sem agitação, o material sobrenadante foi utilizado para a realização dos ensaios.

3.8.5 pH

O valor de pH foi determinado com pHmetro modelo Tecnal, provido de equalizador de temperatura. O método utilizado é apresentado na Tabela 4.

Para o RHF, realizou-se uma adaptação semelhante à sugerida por Carneiro (2005). Optou-se por triturar o RHF, diluindo-o em água deionizada a uma proporção de 1/10. Após um período de agitação de 2 horas, foi realizada a leitura do valor do pH.

3.9 EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DE METANO

O equipamento utilizado para a medição de metano foi do tipo Hyde, o qual funciona através do deslocamento de coluna d'água, controlado por sensor infravermelho. A cada momento em que o metano desloca 20mL de água, um novo pulso é gerado no equipamento. Ao final de cada batelada, obteve-se o total de pulsos gerados no equipamento, sendo estes multiplicados por 20ml para determinação do valor de metano produzido durante a batelada.

A Figura 14 apresenta o equipamento utilizado para as medições. Foram necessárias algumas adaptações para garantir a integridade do equipamento, evitando assim o meio agressivo da ETE da UNISINOS. O enclausuramento do equipamento, em caixa plástica, foi realizado conforme pode ser observado na Figura 14. Outra adaptação necessária foi a remoção de CO₂ e H₂S através da passagem do biogás por uma solução de 10% de hidróxido de sódio, portanto, o equipamento realizava a medição apenas de metano. Di maria e Barratta (2015) realizaram um procedimento semelhante para a retirada de CO₂.

Figura 14 – Equipamento de medição de metano



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.10 CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

A caracterização do biogás produzido pelo biodigestor (determinação da porcentagem de CH₄) foi realizada através do detector de gases da empresa Nakayama, modelo Eagle 2². O biogás foi retirado por um ponto de coleta separado do sistema de medição evitando sua passagem pela solução de 10% de hidróxido de sódio.

3.11 TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Todos os ensaios e parâmetros de monitoramento foram realizados em duplicata, com exceção da série de sólidos, que foi realizada em triplicata. Realizou-se o cálculo da média e do desvio padrão com o software Excel.

Os valores de metano apresentados foram normalizados de acordo com as condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresentará e discutirá os resultados obtidos através dos métodos propostos. Os resultados estão elencados primeiramente através da caracterização de substratos e inóculo e posteriormente das bateladas operadas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO E SUBSTRATOS

4.1.1 Caracterização do inóculo

As características do substrato, composto por RLA e RHF assim como do inóculo são apresentados na Tabela 5. Os valores apresentados referem o valor médio de duas repetições.

Tabela 5 – Caracterização do inóculo e substratos

Parâmetro	Inóculo	RLA	RHF
pH	6,50	6,76	5,33
ST (%)	9,34 (0,13)	1,50 (0,01)	15,94 (0,11)
STV (%ST)	51,02 (0,48)	69,28 (0,01)	93,88 (0,48)
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	1704,00 (33,94)	486,40 (117,57)	1070,08 (51,99)
AGV (mg HÁc/L)	550,68 (155,76)	651,38 (0,00)	2714,10 (153,53)
Nitrogênio Total (mg/L)	1943,76 (171,12)	1006,75 (26,31)	1507,02 (170,45)
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	529,22 (140,33)	47,55 (2,92)	97,16 (2,26)
P _T (%ST)	1,32 (0,01)	2,04 (0,01)	0,85 (0,01)

Nota: os valores entre parêntesis referem-se ao desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O volume suficiente de inóculo, RLA e RHF foi coletado para utilização durante todo o trabalho experimental e foram caracterizados conforme apresentado na Tabela 5.

Diversos autores (Gou *et al.*, 2014; Koch *et al.*, 2016; Xie, Wickham e Nghiem, 2017), utilizaram lodo anaeróbio de ETE como inóculo, assim como realizado no presente estudo. O inóculo (lodo anaeróbio) apresentou um percentual de ST de 9,34%, após o processo de sedimentação, conforme descrito na metodologia. Koch *et al.* (2016), Xie, Wickham e Nghiem (2017) e Gou *et al.* (2014), obtiveram respectivamente 2,35%, 2,4% e 2% de ST, contudo, não realizaram processos de

adensamento. Os mesmos autores apresentam respectivamente 61,3%, 58,3% e 58% de STV, que se assemelham aos 51,02% de STV encontrados no presente estudo.

A concentração de AGV no inóculo foi de 550,68 mg/L, inferior ao valor de 860 mg/L, relatado por Gou *et al.* (2014).

A alcalinidade total encontrada no inóculo foi de 1704,00 mg CaCO₃/L, conforme Tabela 5. Gou *et al.* (2014) e Cabbai *et al.* (2013) relatam respectivamente alcalinidade total de 212 mg CaCO₃/L e 2108,00 mg CaCO₃/L em inóculo proveniente de reator anaeróbio que promove o tratamento de esgoto sanitário. A maior concentração de alcalinidade é benéfica para o tamponamento do sistema de DA, tendo em vista o pH dos resíduos utilizados e as características propícias a acidificação do RHF.

O pH do inóculo foi de 6,5, conforme Tabela 5. Trabalhos anteriores (Hallam (2016), Schulz (2015), Pavi (2016) e Rempel (2014)) utilizando o lodo do mesmo reator (ETE UNISINOS), apresentaram valores semelhantes. Cabbai *et al.* (2013), Gou *et al.* (2014), Xie, Wickham e Nghiem (2017) e Koch *et al.* (2016) obtiveram valores de pH respectivamente de 7,15, 7,8, 7,5 e 7,4, para inóculos retirados de reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário. Conforme é verificado na literatura, a maioria dos lodos anaeróbios utilizados como inóculo apresentaram valores de pH superiores a faixa neutra, no entanto, o inóculo utilizado neste trabalho apresentou pH de 6,5.

Obteve-se a concentração de nitrogênio amoniacal de 529,22 mg/L e de nitrogênio total de 1943,76 mg/L. Valores semelhantes aos 465,27 mg/L e 1292,20 mg/L encontrados por Cabbai *et al.* (2013).

4.1.2 Caracterização do RHF

O RHF apresentou pH de 5,33, de acordo com a Tabela 5. Vários autores relatam valores de pH até mais baixos, como 4,2, 3,81, 4,66 e 3,68 a 4,13, respectivamente encontrados por Bouallagui *et al.* (2009), Di Maria e Barratta (2015), Pavi (2016) e Cabbai *et al.* (2013). O pH é uma das características que depende da composição do RHF estudado.

A concentração de 2714,10 mg/L de AGV encontrados no RHF deste trabalho são superiores aos 1162,39 mg/L mencionados por Cabbai *et al.* (2013). Cabbai *et al.* (2013), estudando RHF, empregou cromatografia para realizar a identificação dos AGV (ácido acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico) presentes

no resíduo, constantando a maior representatividade do ácido acético frente aos demais. O autor pesquisou dois substratos de RHF coletados em supermercados diferentes, observando concentrações de ácido acético de 1162,39 mg/L e 311,38 mg/L. Diante dos dados de Cabbai *et al.* (2013), é possível verificar que há grande variabilidade nas concentrações de AGV em RHF. A variabilidade pode estar correlacionada com os componentes presentes no resíduo, bem como, pelo estado de decomposição que o mesmo apresenta no momento da realização do ensaio analítico.

Neste trabalho, o RHF foi coletado em um mercado especializado na comercialização de frutas e verduras. O RHF apresentava um estado de decomposição em andamento. O processamento e posterior congelamento impediu que o processo de decomposição prosseguisse, fazendo com que a concentração de AGV permanecesse estável a partir do ponto de coleta.

A concentração de ST no RHF foi de 15,68%. A literatura menciona diversos valores (Pavi (2016): 19,54%; Cabbai *et al.* (2013): 4,40% a 4,50%; Ganesh *et al.* (2014): 12,70%). Em todos os casos, deve-se ressaltar que os valores encontrados são função da composição dos resíduos.

O RHF utilizado neste estudo apresentou 93,88% de STV. Ganesh *et al.* (2014) relata valor de STV de 86,61%; Cabbai *et al.* (2013) de 89,31% a 89,10%; e Pavi (2016) de 96,21%. Estes valores estão relacionados à composição de cada RHF empregado pelos autores.

A concentração de nitrogênio amoniacal do RHF deste estudo foi de 97,16 mg/L. Pavi (2016) encontrou, em RHF, nitrogênio amoniacal de 7,36 mg/L. Para Cabbai *et al.* (2013), os valores de nitrogênio amoniacal em RHF foram de 130,40 mg/L e 196,40 mg/L. O nitrogênio total encontrado por Pavi (2016) e Cabbai *et al.* (2013), respectivamente, foi de 904,78 mg/L e faixa de 1026 mg/L à 1108mg/L, que se assemelham aos 1507,02mg/L apresentados neste estudo.

4.1.3 Caracterização do RLA

O sistema de tratamento de esgoto através de lodos ativados apresenta grande flexibilidade de operação, podendo alterar inúmeras questões para acelerar o processo, melhorar a remoção de algum nutriente, dentre outras questões que o tornam flexível, se comparado aos demais processos de tratamento de esgoto.

(CHERNICHARO, 2007). O afluente de ETE também apresenta grandes variações, especialmente de carga volumétrica em horários de pico, o que acaba por demandar maior recirculação e conseqüente maior aeração. Esta capacidade de flexibilizar a operação da ETE, pode ser uma das causas de variações entre os resultados obtidos com a caracterização do RLA deste estudo, em comparação aos apresentados pela literatura. Os resultados da caracterização do RLA são apresentados na Tabela 5.

O percentual de ST do RLA encontrado neste estudo foi de 1,50%. Os valores da porcentagem de ST relatados em RLA estão atrelados a diversas questões, entre as quais podemos destacar as operações de adensamento. Diversos autores como Cavinato *et al.* (2013); Gaur e Suthar (2017); e Zhang *et al.* (2017b) apresentaram respectivamente porcentagens de ST de 3,75%, 3,77% e 17,70%, contudo, procedimentos de adensamento distintos foram empregados pelos autores.

A porcentagem de STV encontrada neste estudo foi de 69,28%. Zhang *et al.* (2017b); Gaur e Suthar (2017); Liu *et al.* (2013); e Cavinato *et al.* (2013), encontraram respectivamente porcentagens de STV de 75,14%, 45,39%, 67,74% e 61,87%. Cada valor relatado é característico à operação da ETE estudada.

O valor de pH observado no RLA deste estudo foi de 6,76, o qual pode ser atribuído às características de operação do sistema de lodos ativados no momento da coleta das amostras. Valores semelhantes ao deste estudo são relatados por Zhang *et al.* (2017b), Gaur e Suthar (2017) e Liu *et al.* (2013).

Os valores de alcalinidade total (486,40 mgCaCO₃/L), AGV (651,38 mg/L) e pH (6,76) encontrados no RLA não permitem estabelecer uma maior ou menor capacidade de tamponamento que possa se refletir nos resultados deste estudo. Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015), estudando a digestão anaeróbia de resíduos alimentares com RLA (decantador secundário) em processo de DA de dois estágios, não constatou problemas operacionais, apresentando concentração de alcalinidade total de 115,8 mgCaCO₃/L, AGV de 594,3 mg/L e pH de 6,7 no RLA.

A concentração de nitrogênio total observada para o RLA foi de 1006,75 mg/L e deve ser relacionada à composição do resíduo, o que justifica as diferenças entre os valores encontrados na literatura. Por exemplo, Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015) e Naran, Toor e Kim (2016) encontraram respectivamente 1254 mg/L e 472 mg/L de nitrogênio total em RLA. Outros autores como Gaur e Suthar (2017) e Cavinato *et al.* (2013) determinaram nitrogênio de forma

distinta, ou seja, os valores de nitrogênio total foram determinados em função da concentração de ST do resíduo, obtendo respectivamente 2,3 g N_T/kgST e 1,7 g N_T/kgST.

4.2 CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE CADA BATELADA

Como já mencionado na metodologia, este trabalho foi composto por cinco bateladas realizadas em duplicata. Os resíduos e inóculo aplicados a cada batelada são apresentados na Tabela 6. A relação entre substrato e inóculo em termos de STV foi mantida fixa para todas as bateladas, bem como estabeleceu-se que o biodigestor operaria com aproximadamente 80% de seu volume, ou seja, 40L.

A operação do biodigestor com 40L foi mantida fixa para permitir que o eixo transversal superior que compunha a pá misturadora não ficasse acima do nível de substrato o que poderia trazer algum prejuízo para a mistura dentro do reator.

Conforme pode ser observado na Tabela 6, manteve-se fixa a relação S/I em termos de massa de STV. A variação observada na carga orgânica volumétrica (COV), nas diferentes bateladas, decorre da relação de STV de cada resíduo utilizado.

Tabela 6 – Massa de inóculo e resíduos aplicados a cada batelada

Nº	S/I	Massa (kg)				Massa de STV (g)				COV*	C/N
		Inóculo	RHF	RLA	Total	Inóculo	RHF	RLA	Total		
B1	1/3	16,00	0,00	24,38	40,38	762,78	0,00	254,26	1017,04	6,30	18,28
B2	1/3	18,50	0,50	21,15	40,15	881,96	73,50	220,49	1175,95	7,32	20,27
B3	1/3	22,10	1,19	16,84	40,13	1053,59	175,60	175,60	1404,79	8,75	22,77
B4	1/3	27,40	2,22	10,44	40,06	1306,26	326,56	108,85	1741,68	10,87	25,95
B5	1/3	36,10	3,90	0,00	40,00	1721,02	573,67	0,00	2294,69	14,34	30,17

Nota: * kg STV/m³; "B" refere-se a batelada

Fonte: Elaborado pelo autor.

Bouallagui *et al.* (2003) e Lin *et al.* (2011) afirmam que na biodigestão anaeróbia de RHF, a COV máxima a ser utilizada deve ser de 3,6 kgSTV/m³dia, ou seja, valor inferior ao aplicado neste trabalho, especialmente na Batelada 5, que apresenta como substrato apenas RHF. Diferente destes autores, Pavi *et al.* (2017), estudando a digestão anaeróbia de RHF em reatores em escala de bancada, empregou COV de 25 kgSTV/m³ e não verificou a acidificação do sistema. É importante salientar que a acidificação do reator está relacionada com a capacidade de tamponamento que os

resíduos e o inóculo possam proporcionar. Neste sentido, Habiba, Hassib e Moktar (2009) e Zhang *et al.* (2017b), afirmam que a capacidade de tamponamento do RLA pode melhorar a estabilidade da co-digestão anaeróbia, possibilitando maiores COV.

A relação entre C/N foi determinada considerando a concentração de STV em relação à concentração de nitrogênio total do inóculo e do substrato aplicado em cada batelada. De acordo com a Tabela 6, observa-se o aumento da relação C/N em virtude do aumento da representatividade de RHF, o qual apresenta maior concentração de carbono biodegradável se comparado ao inóculo e ao RLA.

A relação C/N apontada por Wang *et al.* (2012), como a melhor alternativa, está entre 15/1 a 30/1, ou seja, as relações relatadas neste estudo apresentaram-se dentro da faixa apontada como a ideal. Para Schnürer e Jarvis (2010) e Gunaseelan (2007), a relação C/N ideal deve levar em conta a biodisponibilidade de ambos os compostos, para que então seja estipulada a fração ideal de cada componente.

4.3 BATELADA 1

A batelada 1 foi realizada em duplicata empregando como substrato apenas RLA, e objetivou verificar a produção de biogás somente pelo RLA, além de permitir observar o comportamento do sistema frente aos demais parâmetros de controle, observados nas demais bateladas.

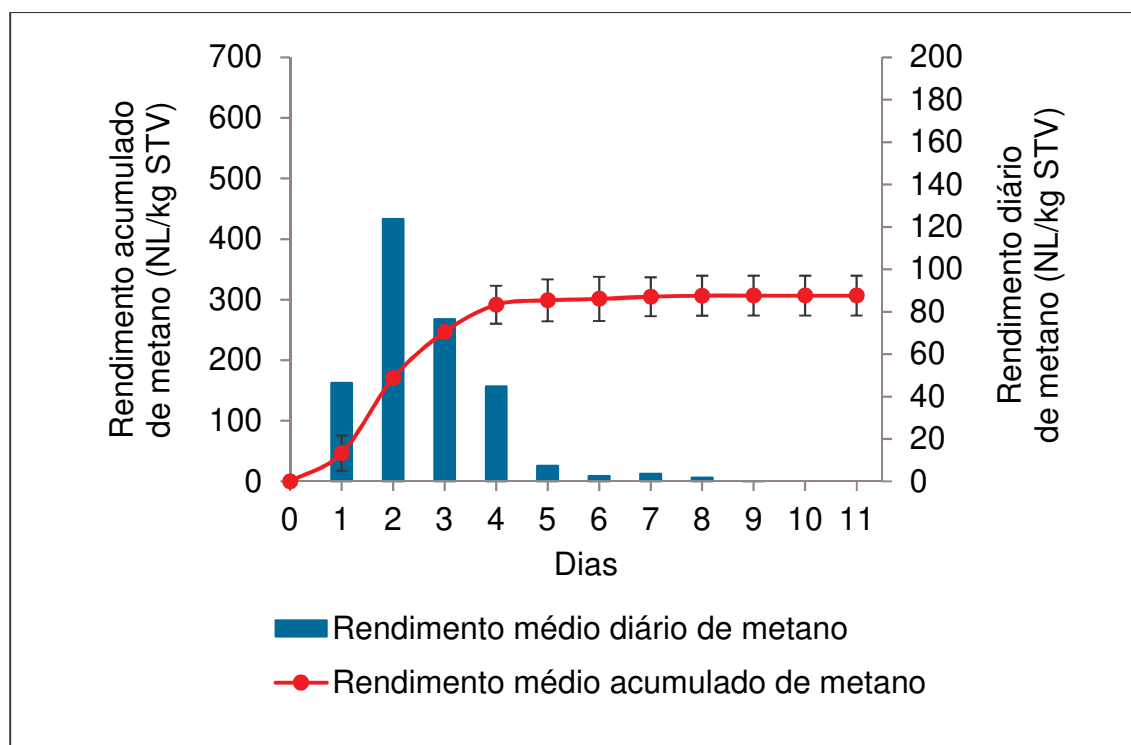
Segundo Liu *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016), a hidrólise é limitante em processos de DA de RLA, no entanto, conforme pode ser observado na Figura 15, os maiores rendimentos de metano (NLCH₄/kgSTV) ocorreram nos primeiros quatro dias de operação. Este comportamento pode ser atribuído à digestão da fração rapidamente biodegradável do resíduo, e a possível presença de DBO residual no RLA, proveniente do sistema de tratamento de esgoto sanitário de origem do resíduo. Entretanto, é sabido que o RLA apresenta uma baixa taxa de hidrólise, o que é limitante em processos de DA.

Se for observada a produção de biogás relatada por Zhang *et al.* (2016), na batelada que realiza a DA de RLA, verifica-se que o rendimento diário de metano, obtido pelo autor, apresenta valores semelhantes durante os primeiros 15 dias de operação, com rendimento total acumulado de metano de 142,70 LCH₄/kgSTV. O rendimento de metano, neste trabalho, foi de 306,58 NLCH₄/kgSTV, com pico máximo

de produção de metano no segundo dia de operação, distinguindo-se dos dados da literatura, como referido por Zhang *et al.* (2016).

Uma das possibilidades para a maior e mais rápida produção de metano observada neste trabalho, se comparada a Zhang *et al.* (2016), está relacionada à possível presença de DBO residual no RLA. Entretanto, Wang *et al.* (2013) e Davidsson *et al.* (2008), digerindo RLA, apresentaram resultados semelhantes aos do presente estudo, com relação ao rendimento de metano, os quais foram de 268,23 LCH₄/kgSTV e 325,00 LCH₄/kgSTV, respectivamente. Da mesma forma, o percentual de metano no biogás relatado pelos autores foi de 55,53% e 71%, respectivamente.

Figura 15 – Rendimento médio de metano da batelada 1



Fonte: Elaborado pelo autor.

A batelada 1 não apresentou acúmulo de AGV, conseqüentemente o valor de pH encontrado também não apresentou flutuações que pudessem prejudicar o processo, conforme pode ser observado na Tabela 7. Zhang *et al.* (2016), digerindo RLA, verificou o acúmulo de aproximadamente 1000 mgHAc/L até o quinto dia de operação do reator, o que não foi constatado durante a batelada 1, conforme Tabela 7. Neste trabalho, a concentração final de AGV medido como ácido acético foi de 206,27 mgHAc/L, ao passo que Zhang *et al.* (2016) verificou a concentração de 149,80 mgHAc/L.

A remoção de STV ao final da batelada foi de 31,77%. Revisando a literatura (Davidsson *et al.* (2008); Wang *et al.* (2013); Zhang *et al.* (2012); Zhang *et al.*, (2016); Zhang *et al.* (2017)), é possível observar valores conflitantes com relação à remoção de STV na DA de RLA. As diferenças observadas na remoção de STV deste trabalho com relação aos valores observados na literatura, podem ser decorrentes de particularidades metodológicas adotadas em cada trabalho, das características do RLA e do inóculo, bem como das suas relações.

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros monitorados na batelada 1. Deve-se salientar nesta tabela o aumento no percentual de metano presente no biogás ao longo do tempo. A menor concentração de metano verificada entre o primeiro e o quarto dia de operação do reator sugerem que outras rotas metabólicas são favorecidas nos primeiros dias, enquanto ocorre a aclimatação da biomassa anaeróbia frente ao substrato disponível. Tal comportamento também foi observado nas demais bateladas que não apresentaram problemas de acidificação.

Tabela 7 – Parâmetros de controle da batelada 1

Dia	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc _{eq} /L)	pH	CH ₄ (%)	ST (%m/m)	STV (%ST)
1	997,12 (93,14)	515,68 (54,28)	7,8 (0,23)	27,50 (5,04)	4,77 (0,08)	55,55 (0,94)
4	1264,64 (79,43)	477,68 (77,28)	7,90 (0,11)	58,50 (6,57)	4,20 (0,08)	53,65 (3,01)
6	1580,80 (93,14)	309,41 (32,57)	7,82 (0,12)	76,00 (12,06)	3,73 (0,04)	50,76 (1,65)
8	1799,68 (97,28)	217,13 (0,00)	7,85 (0,18)	80,50 (9,48)	3,66 (0,11)	50,65 (0,62)
11	1896,96 (186,28)	206,27 (21,71)	7,82 (0,03)	85,00 (10,92)	3,57 (0,05)	50,64 (1,44)

Nota: valores médios (desvio padrão)

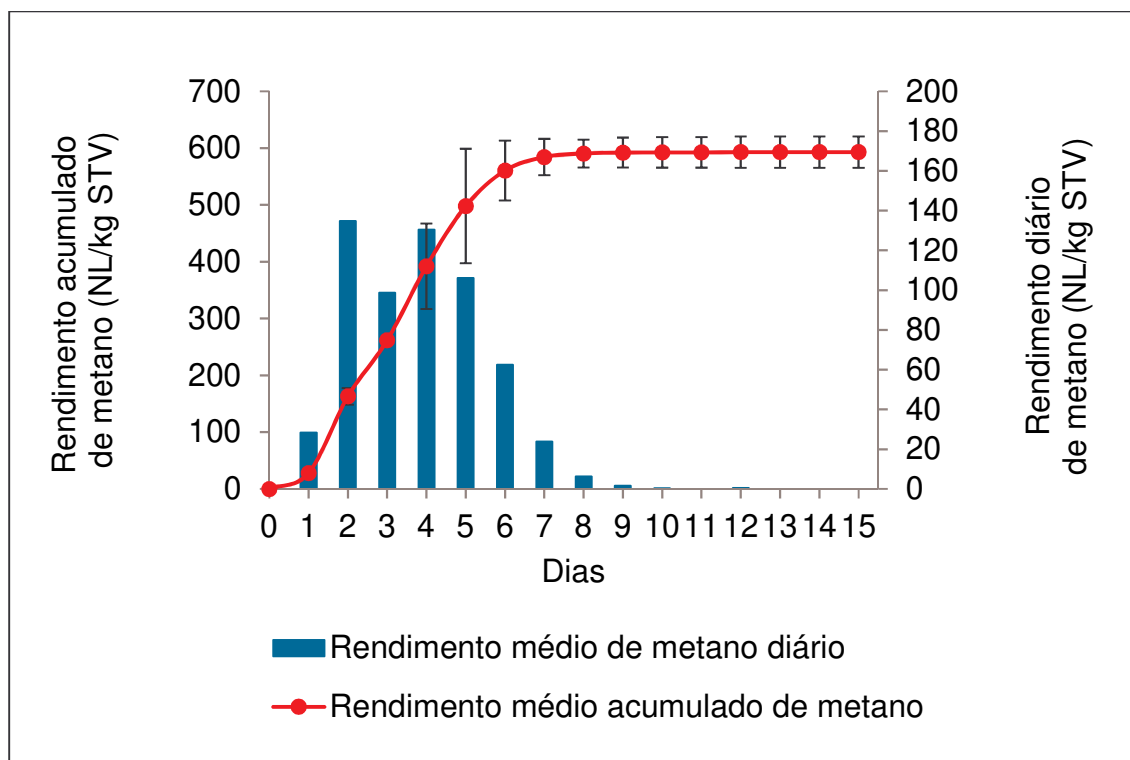
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 BATELADA 2

A batelada 2 utilizou como substratos 75% de RLA e 25% de RHF em massa de STV.

O rendimento acumulado de metano da batelada 2 foi de 592,95 NLCH₄/kgSTV, conforme Figura 16. Zhang *et al.* (2017b) obtiveram rendimento de metano de 463,16 LCH₄/kgSTV, com COV de 7,31 kgSTV/m³, digerindo resíduos alimentares em co-digestão com RLA. Habiba, Hassib e Mokta, (2009), estudando digestão anaeróbia de RHF e RLA, com características metodológicas semelhantes a deste estudo, apresentaram rendimento de metano de aproximadamente 277,30 LCH₄/kgSTV.

Figura 16 – Rendimento médio de metano da batelada 2



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de pH observados durante a batelada 2 variaram de 7,08 a 7,57, conforme pode ser observado na Tabela 8. Não foi constatada a acidificação do sistema e os pequenos acúmulos de AGV no período inicial de operação não interferiram na manutenção de um pH adequado para o processo. A tendência de aumento gradativo do valor de pH ao longo do período experimental, conforme apresentado na Tabela 8, também foi observado por Pavi *et al.* (2017), Liu *et al.* (2012b) e Zhang *et al.* (2017b), e encontra-se dentro da faixa normal para DA, o que segundo Mao *et al.* (2015), deve situar-se entre 6,8 a 7,4.

A concentração de AGV e alcalinidade total encontrados ao final da batelada 2 foram respectivamente de 379,97 mgHAc/L e 2856,12 mgCaCO₃/L. Habiba, Hassib e Moktar (2009), obtiveram valores semelhantes aos relatados neste trabalho, respectivamente 560,00 mgHAc/L e 2698,00 mgCaCO₃/L.

O acúmulo de AGV nos períodos iniciais de operação do biodigestor e o acréscimo de alcalinidade total no decorrer da DA, são apresentados na Tabela 8. Diversos autores, (Habiba, Hassib e Moktar (2009); Zhang *et al.* (2017b); Li *et al.* (2017); e Pavi *et al.* (2017)), também verificaram tal comportamento. Para Zhang *et al.* (2019) a medida em que a proporção de resíduo alimentar aumenta em uma co-

digestão anaeróbia, há tendência de aumento na produção de AGV, contudo, estes são consumidos ao longo do período experimental, se as condições ambientais (microbiológicas e físico-químicas) do reator forem favoráveis.

A concentração de metano média de 76,11% encontrada na batelada 2 é superior ao que normalmente é relatado em experimentos em escala piloto. Habiba, Hassib e Moktar (2009), obtiveram 59%, enquanto Liu *et al* (2012b) obteve valor máximo de 63,4%. As discrepâncias nos valores observados podem estar relacionadas à metodologia utilizada para medição da concentração de metano presente no biogás e a condições operacionais dos reatores utilizados.

A remoção de STV foi de 29,16%, inferior ao valor aproximado de 68,71%, relatado por Zhang *et al.* (2017b). Não é possível estabelecer uma relação entre os diferentes trabalhos já citados e o resultado desta pesquisa, pois há muitas variáveis metodológicas que podem interferir nos resultados obtidos. Por exemplo: nesta pesquisa os RHF foram selecionados, triturados e congelados. É sabido que o congelamento e o posterior descongelamento deste tipo de resíduo pode facilitar o acesso microbiano a componentes do substrato, a medida que, no descongelamento, ocorre a ruptura dos tecidos celulares com a consequente liberação de substâncias solúveis para o meio.

Gou *et al.* (2014) notou que a medida que a COV aplicada ao reator foi aumentando, a remoção de STV tendeu a decair. A menor remoção observada foi de 30% com uma COV de 8 kgSTV/m³dia, contudo os autores empregaram biodigestores de bancada operados de forma contínua.

Tabela 8 – Parâmetros de controle da batelada 2

Dia	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc _{eq} /L)	pH	CH ₄ (%)	ST (%m/m)	STV (%ST)
1	1580,80 (121,42)	461,40 (103,94)	7,08 (0,25)	43,00 (7,07)	5,18 (0,58)	53,78 (1,89)
3	2067,20 (101,15)	542,82 (88,64)	7,45 (0,06)	81,00 (2,12)	4,98 (0,32)	47,78 (0,95)
5	2407,68 (215,70)	651,38 (44,32)	7,47 (0,24)	82,50 (3,54)	5,00 (0,98)	44,41 (2,06)
8	2717,67 (151,24)	610,89 (48,87)	7,50 (0,05)	85,00 (1,41)	4,77 (0,25)	42,09 (3,22)
10	2772,48 (186,28)	608,53 (40,98)	7,45 (0,19)	80,25 (2,47)	4,81 (0,21)	41,18 (0,81)

12	2748,16 (48,64)	509,96 (24,07)	7,57 (0,09)	80,00 (0,00)	4,72 (0,15)	40,64 (0,94)
15	2856,12 (49,50)	379,97 (76,77)	7,49 (0,16)	81,00 (1,71)	4,84 (0,18)	40,77 (1,22)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

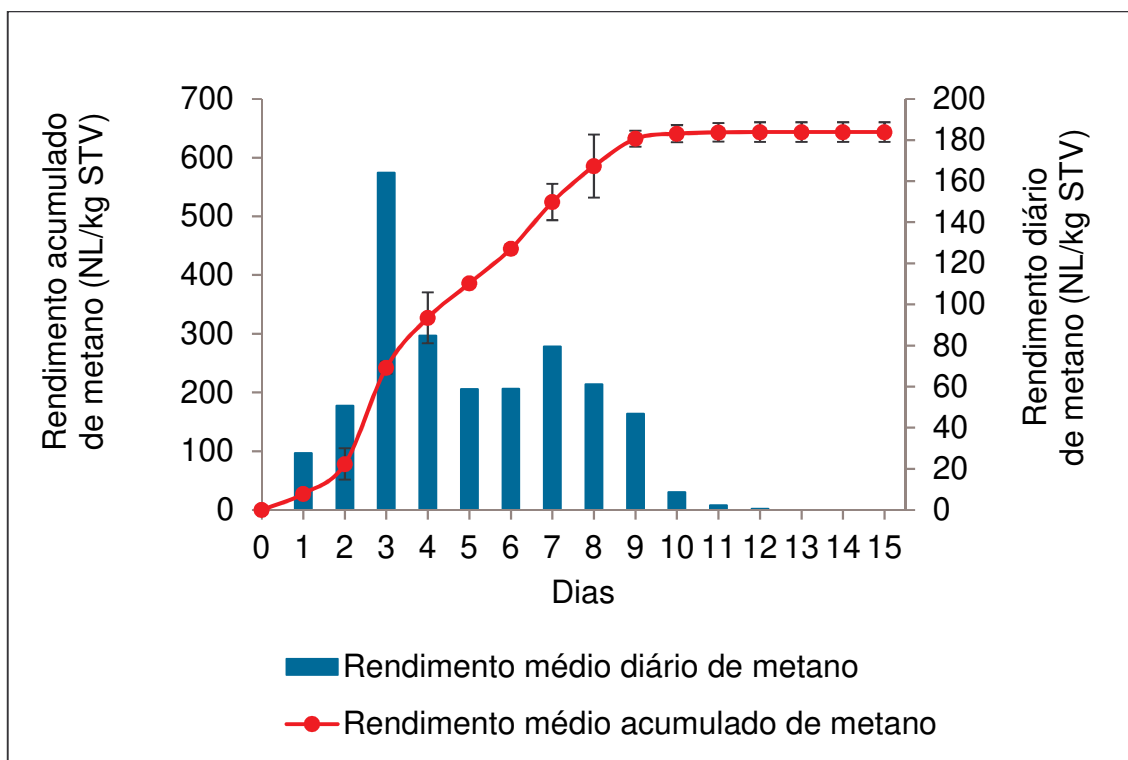
4.5 BATELADA 3

A batelada 3 foi realizada em duplicata, utilizando-se como substratos 50% de RLA e 50% de RHF em termos de massa de STV.

O rendimento de metano atingido por esta batelada foi de 643,56 NLCH₄/kgSTV, conforme Figura 17, ou seja, mais que o dobro do valor (296,75 LCH₄/kgSTV) relatado por Zhang *et al.* (2016), obtido na co-digestão de resíduo alimentar e lodo misto (lodo primário + lodo secundário) de ETE. Como já mencionado no item 4.3, umas das possibilidades para a maior produção de metano está condicionada às características do RLA. As diferenças entre o RHF e o resíduo alimentar empregado por Zhang *et al.* (2016), também podem corroborar para proporcionar tamanha variação dos rendimentos propostos pelo autor, se comparados ao deste estudo.

Liu *et al.* (2012b), utilizando substrato com 50% de resíduo alimentar, 25% de RHF e 25% de RLA, avaliou a digestão anaeróbia com diferentes COV. Com COV de 8 kgSTV/m³dia, semelhante aos 8,75 kgSTV/m³ aplicados nesta batelada, o autor obteve rendimentos de biogás de 689,00 L/kgSTV. A porcentagem média de metano presente no biogás, mencionada por Liu *et al.* (2012b) foi de 55,6%, o que corresponde a um rendimento de metano de aproximadamente 383,08 LCH₄/kgSTV. Portanto, da mesma forma como relatado no estudo de Zhang *et al.* (2016), o rendimento de metano obtido pelos autores é inferior ao rendimento observado neste estudo.

Figura 17 – Rendimento médio de metano da batelada 3



Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização do biogás referente à batelada 3 é apresentado na Tabela 9. Este comportamento se assemelha ao observado na batelada 2, que também está de acordo com o que Liu *et al.* (2012b) apresenta em seu trabalho. O autor caracterizou o biogás produzido pelos seus reatores a cada hora de operação, com seis COV diferentes. Em um primeiro momento (entre a 1ª hora e a 4ª hora), a porcentagem de metano presente no biogás é menor. A partir da quarta hora a porcentagem de metano passa a aumentar, estabilizando-se à aproximadamente nove horas de operação dos reatores.

A caracterização do biogás neste estudo foi feita em períodos maiores do que os relatados por Liu *et al.* (2012b), mas a primeira caracterização consiste do biogás produzido durante a primeira e segunda hora após a inoculação. Portanto, dentro do período inicial de quatro horas que caracteriza a menor quantidade de metano presente no biogás, o que pode ser constatado na Tabela 9.

A média de metano presente no biogás foi de 79,50%, valor superior aos 50,20% relatados por Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015), em condições de temperatura, alimentação e COV semelhantes ao deste estudo, no entanto, com DA em dois estágios (acidogênico/metanogênico).

Tabela 9 – Parâmetros de controle da batelada 3

Dia	Alcalinidade (mgCaCO₃/L)	AGV (mgHAc_{eq}/L)	pH	CH₄ (%)	ST (%m/m)	STV (%ST)
1	1507,84 (193,15)	542,82 (12,5)	7,15 (0,11)	42,00 (6,36)	5,54 (0,22)	56,09 (0,99)
3	1775,36 (215,70)	1601,32 (109,78)	7,18 (0,04)	87,00 (14,14)	5,37 (0,23)	48,56 (4,27)
5	2276,32 (140,47)	1632,91 (71,63)	7,33 (0,21)	82,25 (11,67)	5,83 (0,26)	44,91 (2,35)
8	2373,60 (23,29)	586,23 (28,11)	7,54 (0,12)	83,75 (8,84)	5,01 (0,36)	43,34 (1,43)
10	2407,68 (93,14)	515,68 (162,85)	7,67 (0,27)	87,50 (6,36)	5,06 (0,19)	43,84 (0,94)
12	2480,64 (202,50)	488,54 (98,16)	7,70 (0,19)	87,25 (5,30)	4,57 (0,17)	43,89 (1,27)
15	2748,16 (122,41)	450,54 (19,82)	7,76 (0,32)	86,75 (6,72)	4,60 (0,49)	43,32 (0,83)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A remoção de STV de 35,82% encontrada nesta batelada foi inferior aos valores de aproximadamente 60% relatados por Liu *et al.* (2012b) e Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015). Gunaseelan (1997) menciona que processos de DA eficientes apresentam taxas de remoção de STV superiores a 60%.

A remoção de STV constatada neste estudo é inferior ao que é relatado pela literatura, contudo, mesmo apresentando baixa remoção de STV a eficiência da codigestão anaeróbia da batelada 3 não pode ser considerada insatisfatória, pois o rendimento de metano, se comparado aos casos apresentados pela literatura foi superior.

A observação dos diferentes resultados relatados na literatura, demonstram que estudos comparativos com outros autores devem ser feitos com cautela, em função das diferentes possibilidades de operação dos reatores. As características dos substratos, potencial metanogênico do inóculo, técnicas de monitoramento e medição do biogás, teor de metano e frequência de amostragem são fatores que podem influir nos resultados observados.

Os parâmetros de AGV, alcalinidade e pH demonstram uma operação estável do reator durante esta batelada. Entretanto, houve o acúmulo de AGV até o quinto dia de operação, sendo então consumidos. Zhang *et al.* (2019) observou comportamento semelhante, verificando o acúmulo de AGV até o décimo dia de operação do reator.

Neste trabalho observou-se a presença de AGV no biossólido em concentração de 450,54 mgHAc/L. Esse valor é semelhante ao relatado por Liu *et al.* (2012b) e Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015), que constataram respectivamente 570,00 mgHAc/L e 344,00 mgHAc/L.

A alcalinidade total verificada ao término da batelada foi de 2748,16 mgCaCO₃/L, o que é inferior aos 13000,00 mgCaCO₃/L relatados por Liu *et al.* (2012b). Ratanatamskul, Wattanayommanaporn e Yamamoto (2015) obtiveram alcalinidade total de 1092,00 mgCaCO₃/L, o que representa menos de 10% do valor relatado por Liu *et al.* (2012b) e se assemelha com o resultado obtido neste estudo.

4.6 BATELADA 4

A batelada 4 foi conduzida em duplicata, utilizando-se como substratos 25% de RLA e 75% de RHF, em termos de massa de STV.

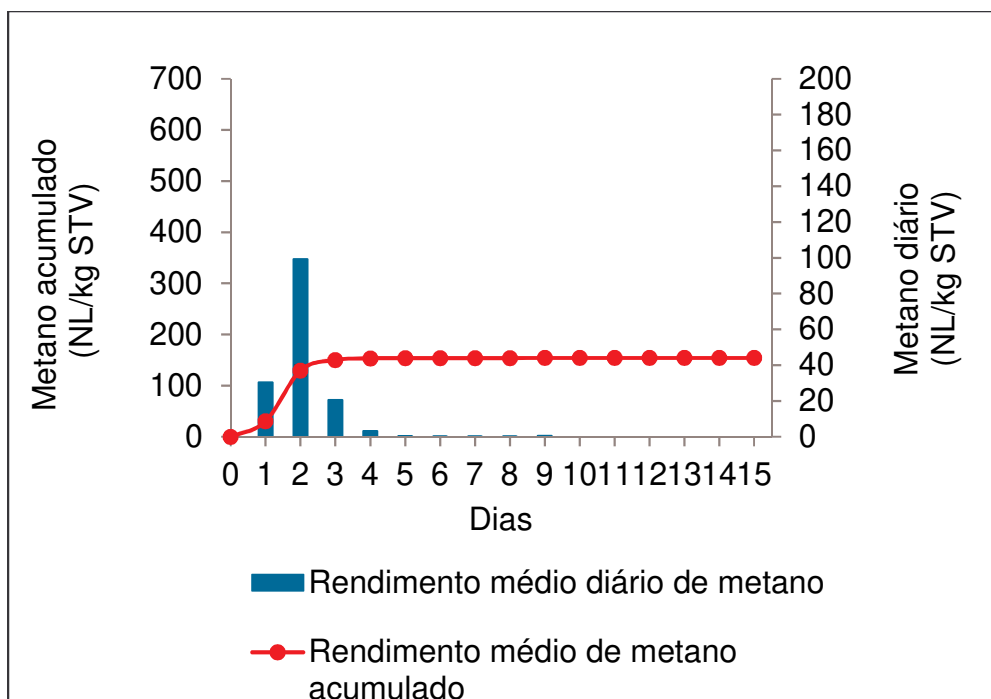
Habiba, Hassib e Moktar (2009) e Jang *et al.* (2015) relatam que a medida em que o RHF ou o resíduo alimentar tornam-se mais significativos, em co-digestão com RLA, as possibilidades de instabilidades causadas em função do acúmulo de AGV tendem a aumentar. Como pode-se verificar na Figura 18, a produção de metano ocorreu até o segundo e terceiro dia, sendo então interrompida em função do ambiente ácido causado pelo acúmulo gradativo de AGV, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Habiba, Hassib e Moktar (2009), co-digerindo RLA e RHF, não chegaram a verificar a acidificação de seu experimental, no entanto, notaram uma menor produção de biogás a partir do momento em que a representatividade do RHF foi maior ou igual 70% do total de substrato em digestão.

A acidificação observada nesta batelada, possivelmente não teria ocorrido caso a COV aplicada ao reator fosse menor (3,45 kg/m³dia), assim como utilizado por Habiba, Hassib e Moktar (2009) quando digeriram apenas RHF. Habiba, Hassib e Moktar (2009) com 30% de RLA e 70% de RHF e COV de 1,03 kg/m³dia, observaram no efluente do reator 690,00 mgHAc/L e pH de 7,27, enquanto a concentração de AGV observada ao final desta batelada foi de 4116,87 mgHAc/L e pH de 5,66, comprovando a acidificação do reator.

O rendimento de metano obtido na batelada 4 foi de 154,25 NLCH₄/kgSTV. Conforme Figura 18, observa-se que o maior rendimento de metano ocorreu até o segundo dia de operação. A partir do terceiro dia observou-se o acúmulo de AGV (2659,82 mgHAc/L), conduzindo a inibição do processo.

Figura 18 – Rendimento médio de metano na batelada 4



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 – Parâmetros de controle da batelada 4

Dia	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc _{eq} /L)	pH	CH ₄ (%)	ST (%m/m)	STV (%ST)
1	1726,72 (140,90)	922,79 (188,04)	7,13 (0,01)	23,75 (2,47)	7,65 (0,58)	51,78 (1,36)
3	2067,20 (145,92)	2659,82 (273,21)	6,25 (0,21)	58,75 (20,86)	7,76 (0,36)	52,20 (0,84)
5	2359,04 (166,14)	3446,91 (65,36)	5,94 (0,13)	57,75 (6,72)	7,68 (0,25)	52,49 (1,42)
8	2602,24 (93,14)	3799,74 (51,69)	5,82 (0,20)	54,75 (10,96)	8,09 (0,16)	52,10 (1,39)
10	2504,96 (100,55)	3799,74 (185,77)	5,70 (0,37)	41,00 (1,48)	7,49 (0,12)	52,66 (2,05)
12	2773,84 (70,71)	4041,87 (173,06)	5,64 (0,27)	34,00 (2,83)	7,48 (0,21)	52,31 (0,83)
15	2876,56 (59,17)	4116,87 (160,98)	5,66 (0,12)	31,50 (9,19)	6,77 (0,43)	48,34 (1,09)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor do pH está condicionado ao acúmulo de AGV e a capacidade de tamponamento do sistema, o qual é dependente das características do inóculo e das características do substrato. Pavi *et al.* (2017), com reatores anaeróbios operados apenas com RHF como substrato e COV de 27,02 kgSTV/m³, não observou o acúmulo de AGV que conduzissem a acidificação do reator, obtendo rendimento de metano de 275,18 NLCH₄/kgSTV. O comportamento observado por Pavi *et al.* (2017)

provavelmente deve estar relacionado às características e ao potencial de tamponamento do inóculo utilizado.

Inúmeras questões influenciam para que a estabilidade operacional durante a digestão anaeróbia de resíduos seja mantida. As principais questões que devem ser consideradas são a COV aplicada, utilização de reatores de duas fases, adição de substâncias para controlar pH e alcalinidade e inóculos com maior capacidade de tamponamento.

Para Kondusamy e Kalamdhad (2014) concentrações de AGV acima de 2000,00 mgHAc/L causam a inibição dos microrganismos metanogênicos, enquanto Banks *et al.* (2011) observou valores de AGV próximos a 15000,00 mgHAc/L sem que houvessem problemas no rendimento de biogás. As diferenças relatadas pelos dois autores demonstram que apenas o acúmulo de AGV não pode ser utilizado como o único parâmetro para afirmar que um processo de DA falhou.

O acúmulo de 4116,87 mgHAc/L observado ao final desta batelada, associado ao baixo rendimento metano e ao pH, demonstram a falha do processo de DA nas condições deste experimento (batelada 4). Este comportamento foi atribuído a inibição dos microrganismos metanogênicos pelas condições ambientais do reator, refletindo-se na queda do rendimento de metano.

A remoção de sólidos de 83,8%, apresentada por Habiba, Hassib e Moktar (2009) é superior aos 17,41% observados neste trabalho, conforme Tabela 10. Este efeito pode ser atribuído a falha no processo de DA decorrente da acidificação do reator.

4.7 BATELADA 5

A batelada 5 foi realizada em duplicata, empregando como substrato apenas RHF, visando observar o comportamento em relação às demais bateladas.

O rendimento de metano durante a batelada 5 ocorreu até o segundo dia de operação do reator, conforme pode ser observado na Figura 19. A partir deste momento constatou-se a acidificação do processo e a consequente queda no rendimento de metano, conforme apresentado na Tabela 11 e Figura 19.

Figura 19 – Rendimento médio de metano na batelada 5

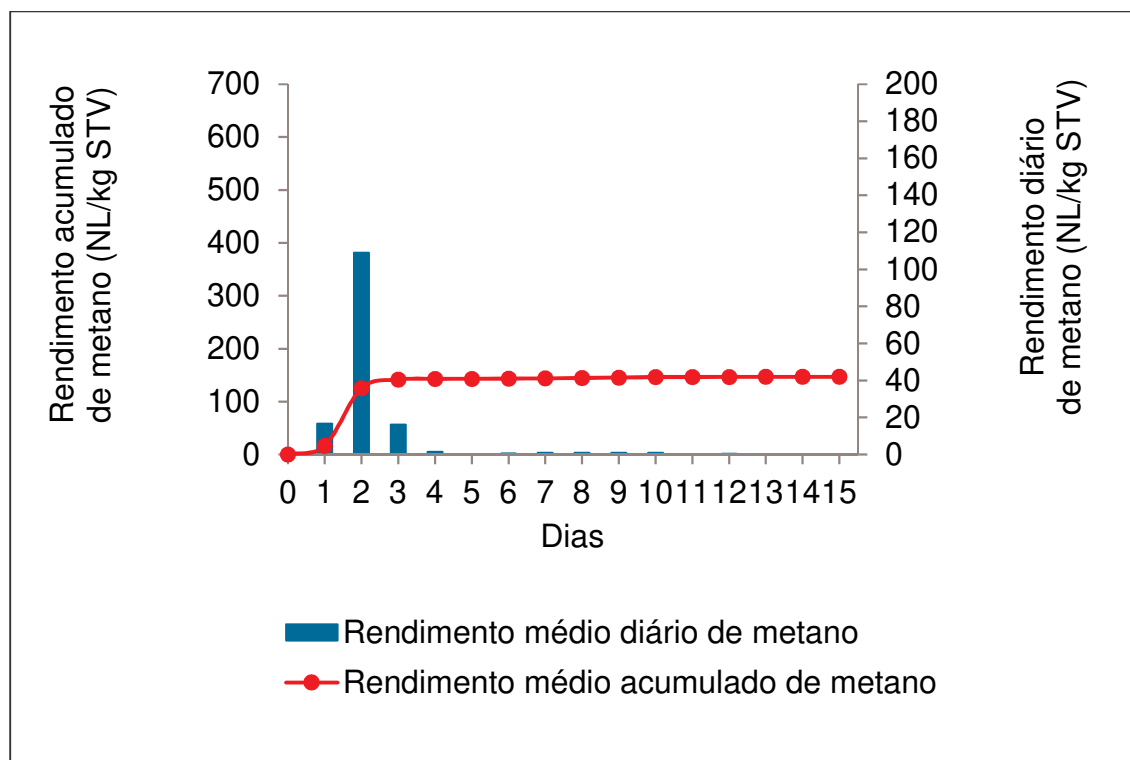


Tabela 11 – Parâmetros de controle da batelada 5

Dia	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc _{eq} /L)	pH	CH ₄ (%)	ST (%m/m)	STV (%ST)
1	2626,56 (94,56)	2225,56 (207,88)	6,68 (0,04)	28,50 (2,12)	9,27 (0,09)	54,15 (0,95)
3	2772,48 (86,28)	3881,16 (136,08)	6,07 (0,09)	94,50 (3,54)	9,28 (0,12)	54,22 (2,50)
5	3064,32 (97,28)	5265,35 (207,88)	5,93 (0,14)	15,75 (1,06)	9,14 (0,15)	54,54 (8,32)
8	3137,28 (48,64)	5473,23 (87,82)	5,87 (0,22)	22,50 (1,51)	9,31 (0,28)	54,38 (0,81)
10	3283,20 (48,64)	5808,17 (62,68)	5,74 (0,06)	23,00 (0,00)	8,82 (0,08)	54,73 (3,27)
12	3891,20 (58,86)	6432,42 (162,85)	5,59 (0,26)	34,00 (4,24)	8,60 (0,13)	54,80 (1,17)
15	3921,42 (98,87)	6501,54 (189,36)	5,43 (0,18)	22,50 (4,52)	8,75 (0,21)	54,69 (1,01)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Di Maria *et al.* (2015) observaram a produção de metano a partir de diversas COV (1,46 à 2,80 kgSTV/m³dia), utilizando apenas RHF como substrato. No entanto, o autor operou um biodigestor com alimentação contínua. Os valores de alimentação diários mencionados por Di Maria *et al.* (2015) são inferiores aos 14,34 kgSTV/m³ aplicados neste experimento (batelada 5). Os autores constataram que, a partir de 2,1 kgSTV/m³.dia de COV, o rendimento de metano decaiu.

O rendimento de metano obtido nesta batelada foi de 146,83 NLCH₄/kgSTV, conforme Figura 19. Di Maria *et al.* (2015) obtiveram rendimento de metano de 430,00 NLCH₄/kgSTV, para a COV de 2,1 kgSTV/m³dia.

Diante dos dados de AGV (80 a 270 mgHAc/L) e pH (7 a 7,4) obtidos por Di Maria *et al.* (2015), pode-se afirmar que a baixa produção de metano na Batelada 5 foi decorrente do acúmulo de AGV, que conseqüentemente ocasionou a queda do pH e a inibição do processo de DA. Outros autores como Ganesh *et al.* (2014) também observaram efeito semelhante em seus estudos quando utilizaram COV superiores a 3,6 kgSTV/m³dia na digestão de RHF.

O acúmulo de AGV observado ao final da Batelada 5 foi de 6501,54 mgHAc/L conforme apresentado na Tabela 11. Estes valores são similares ao observado por Zhang *et al.* (2019) na biodigestão de resíduos alimentares. Os autores observaram o acúmulo gradativo de AGV ao longo do tempo, sendo que aos 22 dias de operação foi constatado aproximadamente 6000,00 mgHAc/L.

O valor de pH observado nesta batelada permaneceu abaixo de 6,0 durante grande parte do período operacional. Este comportamento também foi constatado por Ganesh *et al.* (2014) para COV de 10 kgSTV/m³dia (queda até pH 4,5). Zhang *et al.* (2019) também relataram comportamento semelhante na digestão de resíduos alimentares, no qual verificou pH de 4,62 ao final da batelada.

A porcentagem de metano presente no biogás tende a decair a partir do momento em que o acúmulo de AGV promove a acidificação do reator, da mesma forma que ocorre o aumento no percentual de CO₂. Segundo Ganesh *et al.* (2014), o percentual de CO₂ em reatores operados sob acidificação pode exceder 80%. Este comportamento também foi verificado nesta batelada, conforme pode ser observado na Tabela 11.

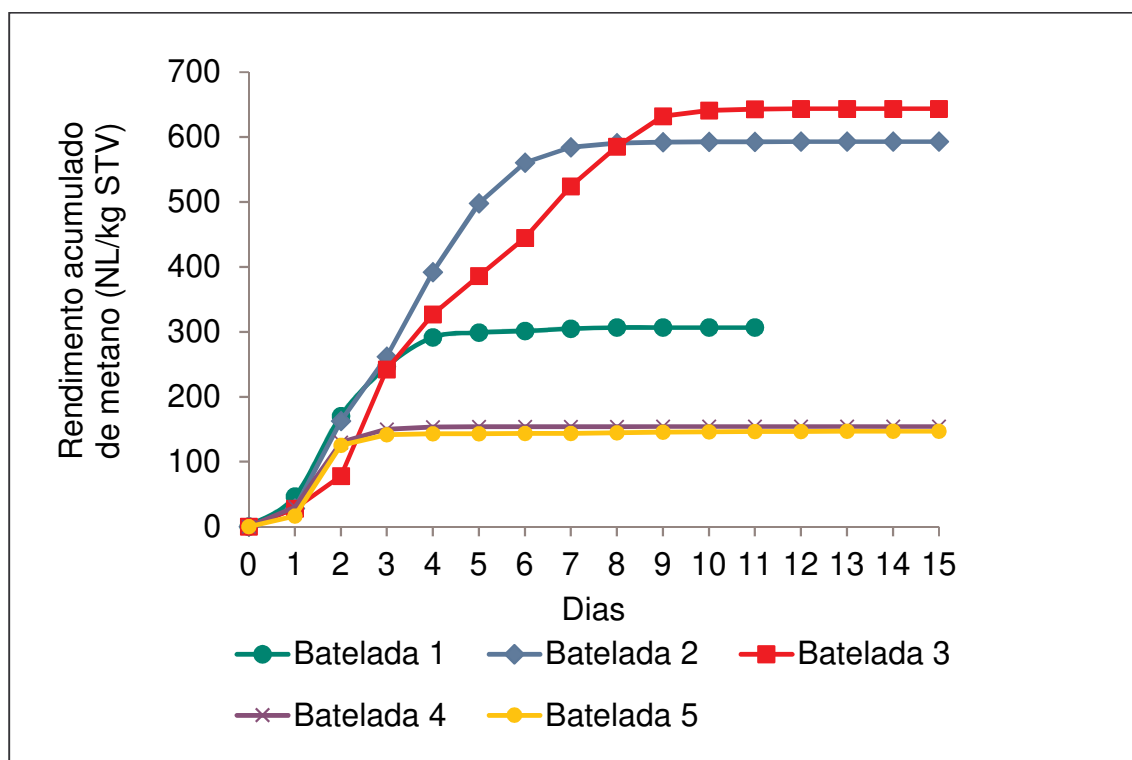
A remoção de STV foi de 4,67%, valor abaixo do relatado por autores como Di Maria *et al.* (2014) e Bouallagui *et al.* (2005), que apresentaram respectivamente remoção de STV de 34% e 95%. A baixa remoção de STV observada nesta batelada foi decorrente da falha no sistema de digestão anaeróbia, configurada pela acidificação do processo.

4.8 RESUMO COMPARATIVO ENTRE AS BATELADAS

4.8.1 Produção de biogás

A Figura 20 apresenta os rendimentos de metano médios acumulados para todas as cinco bateladas realizadas durante o período experimental. Salienta-se que cada batelada foi executada em duplicata, optando-se por apresentar os valores médios.

Figura 20 – Rendimento médio de metano acumulado para todas bateladas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os menores rendimentos de metano foram encontrados nas bateladas 4 e 5, ou seja, onde a representatividade do RHF foi maior, respectivamente correspondendo à 75% e 100% do total de substrato em massa de STV. A maior COV aplicada nestas bateladas contribuiu para o menor rendimento na produção de biogás e conseqüente percentual de metano. Este efeito foi decorrente da acidificação observada nestas bateladas.

As bateladas 1, 2 e 3 não apresentaram problemas de acidificação, conforme anteriormente relatado. A batelada 3 acumulou o maior rendimento de metano,

atingindo 643,56 NLCH₄/kgSTV, seguida pela batelada 2 e 1, respectivamente com 592,95 NLCH₄/kgSTV e 306,58 NLCH₄/kgSTV.

De acordo com Krupp, Schubert e Widmann (2005) é provável que o maior rendimento de metano encontrado na co-digestão se deva ao melhor balanço de nutrientes e de substâncias orgânicas, que aumentam a flora anaeróbia e o grau de degradação. Enquanto Zhang *et al.* (2017b) mencionam que a hidrólise de resíduos alimentares proporciona um ambiente ácido que potencializa a decomposição do RLA, onde os compostos alcalinos produzidos pela digestão do RLA tamponam o meio potencializando, assim, a produção de metano.

O incremento no rendimento médio de metano observado nas bateladas 2 e 3 em relação à batelada 1 foi, respectivamente, de 93,41% e 109,92%, conforme observa-se na Figura 20. Este efeito foi atribuído ao acréscimo do RHF, comprovando que a co-digestão atuou positivamente sobre o rendimento do processo.

Os valores médios de rendimento de metano, teor de metano no biogás e remoção de STV de todas as bateladas são apresentados na Tabela 12. Observa-se que a batelada 3 foi a que apresentou melhor rendimento de metano, remoção de STV e maior percentual de metano no biogás.

Tabela 12 – Eficiência na produção de CH₄ e remoção de STV nas diferentes bateladas

Etapa	Rendimento CH₄ (NL/kgSTV)	Teor de CH₄ no biogás (%)	Remoção de STV (%)
Batelada 1	306,58 (32,98)	65,50 (8,60)	31,77 (2,13)
Batelada 2	592,95 (27,52)	76,11 (2,62)	29,16 (3,48)
Batelada 3	643,56 (16,67)	79,50 (8,49)	35,82 (1,84)
Batelada 4	154,25 (3,82)	43,07 (7,78)	17,41 (2,37)
Batelada 5	146,83 (3,03)	34,39 (2,41)	4,67 (1,22)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8.2 Parâmetros físico-químicos

Neste trabalho não foram observadas concentrações de nitrogênio amoniacal que pudessem inibir o processo. Os valores entre as bateladas oscilaram entre 487,87 e 874,44 mg/L de N-NH₃. A concentração de amônia livre no meio reacional é dependente do pH e ocorre especificamente em pH acima de 8,0. No entanto, neste caso, a inibição ocorre por um efeito conjugado entre o elevado pH e a presença de amônia livre. Salienta-se que este efeito não foi observado neste estudo.

Diante das condições de temperatura e pH constatadas em todas as bateladas, a representatividade de amônia livre no meio tende a ser baixa, sendo o íon amônia (NH₄⁺) o mais representativo. Segundo Chernicharo (2007) e Schnürer e Jarvis (2010), concentrações de amônia livre acima de 150 mg/L podem inibir o processo, enquanto que o limite de inibição do íon amônia (NH₄⁺) pode chegar até 3000 mg/L. Conforme a Tabela 13, nenhuma das bateladas atingiu valores suficientes para inibir o processo de DA.

Tabela 13 – Valores finais de nitrogênio amoniacal e total e de fósforo total verificados no digestato em cada batelada.

Etapa	Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Nitrogênio total (mg/L)	Fósforo total (%ST)
Batelada 1	487,87 (39,37)	2154,06 (243,10)	1,37 (0,01)
Batelada 2	759,77 (22,24)	2088,08 (16,16)	1,35 (0,01)
Batelada 3	724,60 (24,28)	2198,59 (530,77)	1,31 (0,01)
Batelada 4	839,83 (50,38)	3104,83 (666,82)	1,29 (0,01)
Batelada 5	874,44 (44,47)	3573,22 (146,85)	1,32 (0,01)

Nota: Valores médios (desvio padrão)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Möller e Müller (2012), o biossólido produzido em processos de DA apresenta grande potencial para ser utilizado como biofertilizante, pois o nitrogênio e o fósforo não são consumidos no processo de DA. Como pode ser observado na Tabela 13, o digestato apresentou concentrações de NT entre 2088,08 e 3573,22 mg/L. O teor de fósforo total observado no digestato oscilou entre 1,29 e 1,37%, em relação aos ST.

5 CONCLUSÕES

Os resultados observados ao longo de todo período experimental, tendo a literatura estudada como apoio para fundamentação dos efeitos observados, permite que se possa concluir:

- a) Os STV apresentados pelo RHF o caracterizam como um resíduo facilmente biodegradável. O pH e a concentração de alcalinidade e AGV apresentados pelo RHF reforçam a tendência de acidificação. A acidificação foi verificada na batelada 4 com relações de RLA/RHF de 1/3, e na batelada 5 apenas com RHF como substrato. Este efeito foi atribuído à maior proporção de RHF e a maior COV;
- b) O RHF demonstrou influir fortemente para acidificação do sistema quando a relação entre RLA/RHF foi inferior a 1/3 mesmo que mantida a proporcionalidade em massa de STV entre inóculo e substrato;
- c) O RLA não apresentou a hidrólise como fator limitante para o desempenho do processo, pois os picos de produção de metano ocorreram até o terceiro dia de digestão. Este efeito não ocorreria se a hidrólise fosse o fator limitante no processo;
- d) Quando encerradas, as batelada 4 (25%RLA+75%RHF) e 5 (100%RHF) apresentaram concentração de AGV de 4116,87 e 6501,54 mgHAc/L, respectivamente, o que comprova sua acidificação;
- e) Ao terceiro dia de operação da batelada 4 (25%RLA+75%RHF) , com concentração de AGV de 2659,82 mgHAc/L e pH de 6,25, ocorreu a inibição dos microrganismos metanogênicos. O rendimento de metano foi de 154,25 NLCH₄/kgSTV, e está relacionado com o acúmulo de AGV observado;
- f) Ao terceiro dia de operação da batelada 5 (100%RHF), com concentração de AGV de 3881,16 mgHAc/L e pH de 6,07, ocorreu a inibição dos

microrganismos metanogênicos. O menor rendimento de metano foi constatado nesta batelada. O rendimento de metano foi de 146,83 NLCH₄/kgSTV, e está relacionado com o acúmulo de AGV observado;

- g) A batelada 3 empregou 50% de RHF e 50% de RLA em massa de STV e apresentou o maior rendimento em metano. O rendimento de metano obtido foi de 643,56 NL/kgSTV;
- h) Os teores de nitrogênio e fósforo observados no digestato comprovam que não houve limitação nutricional para o desempenho do processo de DA.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar bateladas operadas com agitação, sem agitação ou com agitação intermitente e verificar o rendimento de metano, mantendo-se os demais parâmetros fixos;
- b) Realizar bateladas em fase mesofílica e termofílica, comparando dados de produção de biogás, AGVs e capacidade de tamponamento do sistema;
- c) Avaliar a influência do nitrogênio amoniacal, sob temperaturas termofílicas;
- d) Comparar diferentes composições de substratos de RHF e os impactos no processo das diferentes composições;
- e) Verificar a variabilidade de resultados, se os substratos forem submetidos a processo de congelamento ou não;
- f) Caracterizar os AGV presentes de acordo com as condições operacionais do reator;
- g) Caracterizar o biogás com relação ao teor dos diferentes gases que o compõem.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Supermercados (ABRAS). **16ª Avaliação de Perdas no Varejo Brasileiro Supermercados**: Apresentação. São Paulo, 2016. p. 19.

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2016**. São Paulo, 2017. p. 64.

AĞDAĞ, O. N.; SPONZA, D. T. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 75–85, 2007.

AGUILAR-GARNICA, E.; DOCHAINB D.; ALCARAZ-GONZÁLEZ V.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, V. A multivariable control scheme in a two-stage anaerobic digestion system described by partial differential equations. **Journal of Process Control**, v. 19, n. 8, p. 1324–1332, 2009.

ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos**. 2008. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

ANDERSON, E.; ADDY, M.; MA, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Economic screening of renewable energy technologies: incineration, anaerobic digestion, and biodiesel as applied to wastewater scum. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 202–209, 2016.

ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 1ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, v. 6, 2001. 484 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Banco de Informações de Geração (BIG)**. 2015. Disponível em:

<<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>.

Acesso: 02 abr. 2018.

- APERGIS, N.; PAYNE, J. E. Renewable energy consumption and economic growth: Evidence from a panel of OECD countries. **Energy Policy**, v. 38, n. 1, p. 656–660, 2010.
- APPELS, L.; LAUWERS, J.; DEGRÈVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295–4301, 2011.
- APPELS, L.; BAEYENS, J. DEGRÈVE, J. DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- ARIUNBAATAR, J.; PANICO, A.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. **Applied Energy**, v. 123, p. 143–156, 2014.
- BANKS, C. J.; CHESSHIRE, M.; HEAVEN, S.; ARNOLD, R. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 612–620, 2011.
- BILGEN, S. Structure and environmental impact of global energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 890–902, 2014.
- BOCK, A.; PRIEGER-KRAFT, A.; SCHONHEIT, P. Pyruvate – A novel substrate for growth and methane formation in *Methanosarcina barkeri*. **Archives of Microbiology**, v. 161, p. 33-46, 1994.
- BOROWSKI, S.; SZOPA, J. S. Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1199–1207, 2007.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; BEN CHEIKH, R. HAMDIA, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 989–995, 2005.

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

BOUALLAGUI, H.; BEN CHEIKH, R.; MAROUANI, L.; HAMDIA, M. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 1, p. 85–89, 2003.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, R.B.; HAMDIA, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v.40, n. 3-4, p. 989–995, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos (volume 1)**. Brasília. 2012. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2017.

CABBAI, V. BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. **Waste Management**, v. 33, n. 7, p. 1626–1632, 2013.

CAÑAS, G. França proíbe supermercados de jogar comida no lixo: Lei obrigará grandes estabelecimentos a doarem os produtos perecíveis descartados. **Diário El País**, Madri, maio. 2015. Disponível em: <http://brasil.elpais.com/brasil/2015/05/21/internacional/1432241595_229049.html>. Acesso em: 11 dez. 2017.

CANO, R.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Energy feasibility study of sludge pretreatments: a review. **Applied Energy**, v. 149, p. 176–185, 2015.

CARNEIRO, T. F. **Digestión anaerobia termofílica seca de residuos sólidos urbanos: estudio de las variables del proceso en el arranque y estabilización**

del bio-reactor. 2005. 400f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Sanitária. Universidade de Cádiz, UCA, Espanha, 2005.

CAVINATO, C.; BOLZONELLA, D. PAVAN, P. FATONE, F. CECCHI, F. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors. **Renewable Energy**, v. 55, p. 260–265, 2013.

CESARO, A.; VELTEN, S.; BELGIORNO, V.; KUCHTA, KERSTIN. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 74, p. 119–124, 2014.

CHEHEBE, J. R. **Análise de ciclo de vida de produtos - ferramenta gerencial da ISO 14000**. 1ed., Rio de Janeiro, Qualitymark, 1997.

CHEN, Y. YU, B. YIN, C. ZHANG, C. DAI, X. YUAN, H. ZHU, N. Biostimulation by direct voltage to enhance anaerobic digestion of waste activated sludge. **RSC Advances**, v. 6, n. 2, p. 1581–1588, 2016.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores Anaeróbios**, 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG, 1997. 380 p.

DAR, S. A.; KLEEREBEZEM, R., STAMS, A. J.; KUENEN, J. G.; MUYZER, G. Competition and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens and methanogens in a lab-scale anaerobic bioreactor as affected by changing substrate to sulfate ratio. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 78, n. 6, p. 1045–1055, 2008.

DI MARIA, F.; SORDI, A.; CIRULLI, G.; MICALE, C. Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. **Applied Energy**, v. 150, p. 9–14, 2015.

DI MARIA, F.; BARRATTA, M. Boosting methane generation by co-digestion of sludge with fruit and vegetable waste: Internal environment of digester and methanogenic pathway. **Waste Management**, v. 43, p. 130–136, 2015.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; MERLIN CHRISTY, P. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 42, p. 690–699, 2015.

FANTOZZI, F.; BURATTI, C. Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization.

Bioresource Technology, v. 102, n. 19, p. 8885–8892, 2011.

FERNÁNDEZ, A.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin.

Biochemical Engineering Journal, v. 26, n. 1, p. 22–28, 2005.

FONOLL, X.; ASTALS, S.; DOSTA, J.; MATA-ALVAREZA, J. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1268–1274, 2015.

FRICKE, K.; SANTEN, H.; WALLMANN, R.; HÜTTNER, A.; DICHTL, N. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. **Waste Management**, v. 27, n. 1, p. 30–43, 2007.

GANESH, R.; TORRIJOS, M.; SOUSBIE, P.; LUGARDON, A. STEYER, J. P. DELGENES, J. P. Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance.

Waste Management, v. 34, n. 5, p. 875–885, 2014.

GAUR, R. Z.; SUTHAR, S. Anaerobic digestion of activated sludge, anaerobic granular sludge and cow dung with food waste for enhanced methane production.

Journal of Cleaner Production, v. 164, p. 557–566, 2017.

GE, X.; MATSUMOTO, T.; KEITH, L.; LI, Y. Biogas energy production from tropical biomass wastes by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 38–44, 2014.

GIROTTO, F.; ALIBARDI, L.; COSSU, R. Food waste generation and industrial uses: a review. **Waste Management**, v. 45, p. 32–41, 2015.

GOSSETT, J. M.; BELSER, R. L. Anaerobic digestion of waste activated sludge. **Journal Environmental Engineering Division**, v. 108, n. 6, p.1101–1120, 1982.

GOU, C.; YANG, Z.; HUANG, J.; WANG, H.; XU, H.; WANG, H. Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. **Chemosphere**, v. 105, p. 146–151, 2014.

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

GUNASEELAN, V. N. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1270–1277, 2007.

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

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU., X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485–1496, 2017.

HALLAM, M. J. **Efeito da relação substrato/inóculo na partida de reator anaeróbio para digestão de resíduos alimentares**. 2016. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS. 2016.

HULSHOFF POL, L. W.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, p. 213-224, 1998.

JAIGANESH, V.; NAGARAJAN, P. K.; GEETHA, A. Solid state bio methane production from vegetable wastes Current state and perception. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 432–437, 2014.

JANG, H. M.; KIM, M-S.; HA, J. H.; PARK, J. M. 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.

KAWAI, M.; NAGAO, N.; TAJIMA, N.; NIWA, C.; MATSUYAMA, T.; TODA, T. Bioresource Technology The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 174–180, 2014.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v.31, n. 8, p.1737–1744, 2011.

KHAN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LIU, Y.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; DENG, L. J.; WANG, J. WU, Y. Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 738–748, 2016.

KIRAN, E. U.; TRZCINSKI, A. P.; NG, W. J.; LIU, Y. Bioconversion of food waste to energy: a review. **Fuel**, v. 134, p. 389–399, 2014.

KNOL, W.; VAN DER MOST, M. M.; DE WAART, J. Biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: A preliminary study. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 29, n. 9, p. 822-830, 1978.

KOCH, K.; PLABST, M.; SCHMIDT, A.; HELMREICH, B.; DREWES, J.E. Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: comparison of batch tests and full-scale experiences. **Waste Management**, v. 47, p. 28–33, 2016.

KONDUSAMY, D.; KALAMDHAD, A.S. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production—A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1821-1830, 2014.

KORAI, M. S.; MAHAR, R. B.; UQAILI, M. A. The seasonal evolution of fruit, vegetable and yard wastes by mono, co and tri-digestion at Hyderabad, Sindh Pakistan. **Waste Management**, v. 71, p. 461–473, 2018.

KRUPP, M.; SCHUBERT, J.; WIDMANN, R. Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. **Waste Management**, v. 25, p. 393–399, 2005.

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.

LEE, D. H.; BEHERA, S. K.; KIM, J.; PARK, H. S. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p.876–882, 2009.

LEITE, W. R. M.; GOTTARDO, M.; PAVAN, P. BELLI FILHO, P.; BOLZONELLA, D. Performance and energy aspects of single and two phase thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1324–1331, 2016.

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

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 821–826, 2011.

LIN, J.; ZUO, J.; GAN, L.; LI, P.; LIU, F.; WANG, K.; CHEN, LEI.; GAN, H. Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 8, p. 1403–1408, 2011.

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

LINDORFER, H.; CORCOBA, A.; VASILIEVA, V. BRAUN, R.; KIRCHMAYR, R. Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure – A full scale case study. **Bioresource Technology**, v.99, p. 1148–1156, 2008.

LIU J., TONG J., W. Y. E W. Y. Microwave and its combined processes: an effective way for enhancing anaerobic digestion and dewaterability of sewage sludge?

Journal of Water Reuse and Desalination, v. 2, p. 264–270, 2015.

LIU, X.; LI, R.; JI, M.; HAN, L. 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. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 317–323, 2013.

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

LIU, X.; WANG, W.; SHI, Y.; ZHENG, L.; GAO, X.; QIAO, W.; ZHOUD, Y. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate. **Waste Management**, v. 32, n. 11, p. 2056–2060, 2012b.

DAVIDSSON, Å.; LÖVSTEDT, C.; JANSEN, J. LC.; GRUVBERGER, C.; ASPEGREN, H. Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, p. 986–992, 2008.

MA, Y.; YIN, Y.; LIU, Y. New insights into co-digestion of activated sludge and food waste: Biogas versus biofertilizer. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 448–453, 2017.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

McCARTY, P.L. **Anaerobic waste treatment fundamentals**. Public Works. 1964.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse**. 4^a ed., New York: McGraw Hill Book, 2004. 1819 p.

MÖLLER, K.; TORSTEN, M. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. **Engineering in Life Sciences**, n. 3, p. 242–257, 2012.

MOTTET, A.; RAMIREZ, H.; CARRÈRE, S.; DÉLÉRIS, F.; VEDRENNE, J.; JIMENEZ, J. P. Steyer New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 871–881, 2013.

MUZENDA, E. Bio-methane Generation from Organic Waste: A Review. **Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science**, v. II, p. 22–24, 2014.

NAÇÕES UNIDAS. **ONU oferece jantar no Quênia preparado com alimentos recusados por mercados ingleses**. Brasília, 21 fev. 2013. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/onu-oferece-jantar-no-kenia-preparado-com-alimentos-recusados-por-mercados-ingleses/>>. Acesso em: 07 dez. 2017.

NAÇÕES UNIDAS – FAO. **30% de toda a comida produzida no mundo vai parar no lixo**. 14 nov. 2017. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/fao-30-de-toda-a-comida-produzida-no-mundo-vai-parar-no-lixo/>> Acesso em: 07 dez. 2017.

NAÇÕES UNIDAS. **Iniciativa da ONU vai combater desperdício de comida em Burkina Faso, RD Congo e Uganda**. 09 abr. 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/iniciativa-da-onu-vai-combater-desperdicio-de-comida-em-burkina-faso-rd-congo-e-uganda/>> Acesso em: 07 dez. 2017.

NARAN, E.; TOOR, U. A.; KIM, D. J. Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 113, p. 17–21, 2016.

NEUMANN, P.; PESANTE, S.; VENEGAS, M.; VIDAL, G. Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. **Reviews in Environmental Science Biotechnology**, v. 15, n. 2, p. 173–211, 2016.

OGEJO, J.; IGNOSH, J.; BENDFELDT, E. **Biomethane Production Technology**. Virginia Cooperative Extension, Virginia Tech, Virginia State University, 442-881, p. 1–11, 2018.

PARK, S.; LI, Y. Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 42–48, 2012.

PAVI, S.; KRAMER, L. E.; GOMES, L. P. G.; MIRANDA, L. A. S. Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. **Bioresource technology**, v. 228, p. 362–367, 2017.

PAVI, S. **Produção de biogás a partir da co-digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e resíduos de hortifrutigranjeiros**. 92 f. 2016.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2016.

PEDROZA, M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto—uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 89–188, 2010.

PEI, H. Y.; HU, W. R.; LIU, Q. H. Effect of protease and cellulase on the characteristic of activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 397–403, 2010.

PILLI, S.; BHUNIA, P.; YAN, S.; LEBLANC, R. J.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. **Ultrason Sonochem**, v. 18, n. 1, p. 1–18, 2011.

PILLI, S.; YAN, S.; TYAGI, R.; SURAMPALLI, R. Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 6, p. 669–702, 2015.

PRATAS, R. S. **Produção de Biogás a partir da Co-Digestão Anaeróbia de Lamas de Suinicultura com Farinhas animais**. 75f., 2011. Dissertação. (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente). Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa. Lisboa, 2011.

QIAO, W.; TAKAYANAGI, K.; SHOFIE, M.; NIU, Q.; YU, H. Q.; LI, Y-Y. Thermophilic anaerobic digestion of coffee grounds with and without waste activated sludge as co-substrate using a submerged AnMBR: System amendments and membrane performance. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 249–258, 2013.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 632–641, 2013.

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

REICHERT, G. A. Aplicação da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos: uma revisão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23ª ed., 2005, Campo Grande. **Anais...** ABES: Campo Grande, 2005.

REMPEL, N. **Biodigestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos consorciado com glicerina**. 103f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS. 2013.

RINCÓN B.; TRAVIESO, L.; SÁNCHEZ, E.; MARTÍN, M. LO.; MARTÍN, A.; RAPOSO, FRANCISCO.; BORJA, R. The effect of organic loading rate on the anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue derived from fruits with low ripening index. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, p. 259–266, 2007.

SCANO, E. A.; ASQUER, C.; PISTIS, A.; ORTU, L.; DEMONTIS, V.; COCCO, D. 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.

SCHNÜRER, A.; JARVIS, A. **Microbiological Handbook for Biogas Plants**. Swedish Waste Management, Swedish Gas Centre Report 207: Sweden, 2010. Disponível em: <<http://www.eac->

quality.net/fileadmin/eac_quality/user_documents/3_pdf/Microbiological_handbook_for_biogas_plants.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2017.

SEADI, T. A.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, J. **Biogas Handbook**. University of Southern Denmark Esbjerg: Denmark, 2008.

SHEN, F.; Yuan, H.; Pang, Y.; Chen, S.; Zhu, B.; Zou, D.; Liu, Y.; Ma, J.; Yu, L.; Li, X. Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW) and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 80–85, 2013.

STROOT, P. G.; Mackie, R. I.; Raskin, L. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions - II: Microbial population dynamics. **Water research**, v. 35, n. 7, p. 1804–1816, 2001.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: A practical guide for regions with a hot climate**. New York: John Willey & Sons, 1994.

WAGNER, A. O. LINS, P.; MALIN, C.; REITSCHULER, C.; LLMER, P. Impact of protein-, lipid- and cellulose-containing complex substrates on biogas production and microbial communities in batch experiments. **Science of the Total Environment**, v. 458–460, p. 256–266, 2013.

WANG, M.; SAHU, A. K.; RUSTEN, B.; PARK, C. Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella sp.* and waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 585–590, 2013.

WANG, X.; LI, Z.; BAI, X.; ZHOU, X.; CHENG, S.; GAO, R.; SUN, R. Study on improving anaerobic co-digestion of cow manure and corn straw by fruit and vegetable waste: Methane production and microbial community in CSTR process. **Bioresource Technology**, v. 249, n. August 2017, p. 290–297, 2018.

WANG, X.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 78–83, 2012.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p.7928–7940, 2008.

WEILAND, P. Anaerobic waste digestion in Germany--status and recent developments. **Biodegradation**, v. 11, p. 415–421, 2000.

WU, Y.; WANG, C.; LIU, X.; MA, H.; WU, J.; ZUO, J.; WANG, K. A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 16–23, 2016.

XIE, S.; WICKHAM, R.; NGHIEM, L. D. Synergistic effect from anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic wastes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 116, p. 191–197, 2017.

XUE, Y.; LIU, H.; CHEN, S.; DICHTL, N.; DAI, X.; LI, N. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 174–180, 2015.

YANG, G.; ZHANG, G.; WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. **Water Research**, v. 78, p. 60–73, 2015.

YANG, L.; XU, F.; GE, X.; LI, Y. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 824–834, 2015.

YIN, Y.; LIU, Y.; MENG, S.; KIRAN, E.U.; LIU, Y. Enzymatic pretreatment of activated sludge, food waste and their mixture for enhanced bioenergy recovery and waste volume reduction via anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 179, p. 1131– 1137, 2016.

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

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 10–16, 2013.

ZHANG, C.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 170-176, 2013.

ZHANG, J.; LV, C.; TONG, J.; LIU, J.; LIU, J.; YU, D.; WANG, Y.; CHEN, M.; WEI, Y. Optimization and microbial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 253–261, 2016.

ZHANG, J.; YAO, C.; ZHENG, P.; ZANG, L. Synergistic effects of anaerobic digestion from sewage sludge with lime mud. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 12022–12031, 2017a.

ZHANG, J.; LI, W.; LEE, J.; LOH, K-C.; DAI, Y.; TONG, Y. W. Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge by biological co-pretreatment. **Energy**, v. 137, p. 479–486, 2017b.

ZHANG, M.; ZHANG, Y.; LI, Z.; ZHANG, C.; TAN, X.; LIU, X.; WAN, C.; YANG, X.; LEE, D-J. Show more Anaerobic co-digestion of food waste / excess sludge: substrates - products transformation and role of NADH as an indicator. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. 2005, p. 197–206, 2019.

ZHANG, S.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; FAN, J.; ZHANG, Y. Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 496–501, 2012.

ZHANG, W.; WEI, Q.; WU, S.; QI, D.; LI, W.; ZUO, Z.; DONG, R. Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions. **Applied Energy**, v. 128, p.175–83, 2014.