

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA CEARÁ -
CAMPUS MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

PLÍNIO TAVARES BARBOSA

**EFEITO DA MICROAERAÇÃO NA PRODUÇÃO DE METANO E ESTABILIDADE
OPERACIONAL DE REATORES ANAERÓBIOS TRATANDO RESÍDUOS
SÓLIDOS ORGÂNICOS**

MARACANAÚ

2018

PLÍNIO TAVARES BARBOSA

**EFEITO DA MICROAERAÇÃO NA PRODUÇÃO DE METANO E ESTABILIDADE
OPERACIONAL DE REATORES ANAERÓBIOS TRATANDO RESÍDUOS
SÓLIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Energias Renováveis. Linha de Pesquisa: Bioquímica e Meio Ambiente.

Orientador: Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

MARACANAÚ

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário
Luiz Carlos Silveira de Sousa - CRB-3/942

B238 Barbosa, Plínio Tavares.
Efeito da microaeração na produção de metano e estabilidade operacional de reatores anaeróbios tratando resíduos sólidos orgânicos / Plínio Tavares Barbosa -- 2018.
105 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis) -- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, *campus* Maracanaú, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Marcos Erick R. da Silva.

1.RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS - TRATAMENTO.
2.DIGESTÃO ANAERÓBIA. 3.MICROAERAÇÃO. I.Título.

628.165

PLÍNIO TAVARES BARBOSA

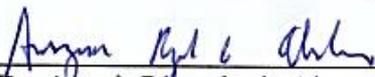
EFEITO DA MICROAERAÇÃO NA PRODUÇÃO DE METANO E ESTABILIDADE
OPERACIONAL DE REATORES ANAERÓBIOS TRATANDO RESÍDUOS SÓLIDOS
ORGÂNICOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 16 / 02 / 2018.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dedico...

Ao meu pai Pedro e a minha mãe Rita, que me ensinaram o essencial da vida, que é o carácter e a humildade, nunca mediram esforços para me dar o estudo que eles não tiveram a oportunidade de ter.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que nunca me desamparou, me ajudando a superar os obstáculos que surgem pelo caminho.

A meu orientador Marcos Erick Rodrigues da Silva, pelo exemplo de profissional e de dedicação com a pesquisa, pelos sábios conhecimentos compartilhado e graças à seu empenho e competência tornou possível à concretização deste trabalho.

Aos meus pais, Pedro Barbosa e Rita de Cassia e meus irmãos Ricardo, Pedro Junior e Paulo Tavares pelo amor, afeto e os ensinamentos essenciais para vida. À toda minha família avós, tios, primos, em especial a minha tia Rosenda e seu esposo Dalton, que me acolheu em sua casa durante parte do meu mestrado e me ajudando sempre.

A minha namorada Taís Lessa, pelo o amor, compreensão e por estar sempre do meu lado me apoiando nas horas difíceis e tomadas de decisões.

Ao Professor André Bezerra coordenador do Laboratório de Saneamento – LABOSAN/UFC, pela parceria realizada, pelo fornecimento de material e a ótima estrutura para realização desta pesquisa.

Ao programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis de Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Maracanaú, pela oportunidade de cursar o Mestrado.

A excelentíssima banca examinadora: Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria e o prof. Dr. Ronaldo Stefanutti, por aceitar o convite dessa defesa e a disposição em contribuir para o enriquecimento desta dissertação.

A bolsista Thalita Sousa, pela ajuda no acompanhamento experimental e dedicação a esta pesquisa.

A todos os colegas de laboratórios que sempre estiveram à disposição em me ajudar, em especial, a Gilmar, João Paulo, Camylla, Jéssyca, Andrey, Lucina, Geisa, Ricardo, Carol e Daniel, por tornar o convívio do laboratório mais agradável e proporcionar momentos de alegria e descontração.

Enfim, agradeço de antemão a todos que de alguma forma, contribuíram para a construção desse trabalho.

“A educação é o único caminho para emancipar o homem. Desenvolvimento sem educação é criação de riquezas apenas para alguns privilegiados”.

(Leonel Brizola)

RESUMO

A digestão anaeróbia pode ser uma técnica adotada no tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos – FORSU. Contudo, o uso da microaeração em sistemas anaeróbios pode ser uma estratégia para o melhoramento da hidrólise da matéria orgânica particulada, oxidar os sulfetos gerados a partir de compostos à base de enxofre e, até mesmo, contribuir na estabilidade de digestores anaeróbios. O presente trabalho buscou avaliar o efeito da microaeração na estabilidade operacional e produção de metano em biodigestores anaeróbios tratando os resíduos sólidos orgânicos de um restaurante universitário. A pesquisa foi dividida em 3 experimentos, utilizando reatores em batelada (R1 e R2) e de fluxo semicontínuo (R3, R4 e R5), inoculados com lodo de um reator UASB. A relação de $\text{gDQO}_{\text{sub}}/\text{gSV}_{\text{lodo}}$ aplicada no primeiro no experimento em batelada foi de 0,5, com duração de 45 dias. Os experimentos em fluxo semicontínuo se dividiram em três etapas, a carga de sólidos aplicada foi de $1,2 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ na etapa I e foi elevada para $3,6 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ nas etapas II e III. Os reatores foram monitorados através dos parâmetros físico-químicos: DQO, ST, SV, SF, pH, AT, AGV e composição do biogás. Durante o experimento em batelada, a produção acumulada de metano em R1 (microaerado) foi de 10.598 mL, apresentando remoção de 82,6% de DQO. Já para R2 (sem aeração), o metano acumulado foi 1.228 mL e remoção 20,8% de DQO. Foi possível evidenciar melhorias na estabilidade operacional do reator sob condições microaeróbias em comparação ao sistema anaeróbio, em especial, pela manutenção do pH do meio, baixos níveis de AGV e maior produção acumulada de metano. Durante a etapa I no experimento 2, as vazões médias de metano nos reatores semicontínuos, foram de 1.319 mL, para R3, 1.116 mL em R4 e 1.178 mL em R5, obtendo remoções médias de SV de 62,7, 58,6 e 68,4% para R3, R4 e R5, respectivamente. Os valores de pH mantiveram-se estáveis durante a operação com médias próximas da neutralidade, e não foi observado acúmulo de AGV. Porém, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração aplicada nos reatores R4 e R5. Nas etapas II e III, o aumento da carga orgânica aplicada provocou a acidificação dos reatores, afetando seriamente a produção de metano. No experimento 3, a carga orgânica aplicada foi de $2,2 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, as vazões médias de metano para os reatores foram de 1.241, 998 e 1.265 mL $\cdot\text{d}^{-1}$ para R3, R4 e R5 respectivamente. Porém, mesmo após a suplementação de alcalinidade, os reatores não recuperaram a estabilidade do pH, concentração de AGV e a produção de biogás.

Palavras-chaves: Digestão anaeróbia, Biogás, Microaeração, Resíduos sólidos urbanos

ABSTRACT

Anaerobic digestion may be a technique adopted for the treatment of the organic fraction of urban solid waste - OFUSW. However, the use of microaeration in anaerobic systems may be a strategy for improving the hydrolysis of particulate organic matter, oxidizing the sulfides generated from sulfur compounds, and even contributing to the stability of anaerobic digesters. This work aimed to evaluate the effect of microaeration on operational stability and methane production in anaerobic biodigesters treating organic solid waste from a university restaurant. The research was divided in three experiments, using batch reactors (R1 and R2) and semicontinuous flow (R3, R4 and R5), inoculated with sludge from a UASB reactor. The ratio of $\text{gCOD}_{\text{sub.}}/\text{gVS}_{\text{sludge}}$ applied in the first in the batch experiment was 0.5, with a duration of 45 days. The semi-continuous flow experiments were divided into three stages, the applied solids loading was $1.2 \text{ kgVS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ in step I and was raised to $3.6 \text{ kgVS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ in stages II and III. The reactors were monitored through the physico-chemical parameters: COD, TS, VS, FS, pH, TA, AGV and biogas composition. During the batch experiment, the accumulated methane production in R1 (microaerated) was 10.598 mL, with removal of 82.6% COD. Already for R2 (without aeration), the accumulated methane was 1.228 mL and 20.8% removal of COD. It was possible to show improvements in the operational stability of the reactor under microaerobic conditions in comparison to the anaerobic system, in particular, the maintenance of the medium pH, low VFA levels and higher accumulated methane production. During stage I in experiment 2, the average methane flows in the semicontinuous reactors were 1.319 mL for R3, 1.116 mL for R4 and 1.178 mL for R5, obtaining mean SV removals of 62.7, 58.6 and 68.4% for R3, R4 and R5, respectively. The pH values remained stable during the operation with averages close to neutrality, and no accumulation of VFA was observed. However, it was not possible to show the effect of the microaeration applied in the reactors R4 and R5. In stages II and III, the increase of the applied organic load caused acidification of the reactors, seriously affecting the production of methane. In the experiment 3, the organic load applied was $2.2 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, the average methane flows to the reactors were 1.241, 998 and 1.265 $\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$ for R3, R4 and R5 respectively. However, even after alkalinity supplementation, the reactors did not recover pH stability, VFA concentration and biogas production.

Keywords: Anaerobic digestion, Biogas, Microaeration, Solid urban waste

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos da digestão anaeróbia	33
Figura 2 - Fluxograma do procedimento experimental da pesquisa	45
Figura 3 - Pré-tratamento dos resíduos de comida	46
Figura 4 - Frascos utilizados no teste de AME	48
Figura 5 - Shaker orbital utilizado no teste de AME	48
Figura 6 - Manômetro digital em mbar	49
Figura 7 - Biorreator anaeróbio em batelada	51
Figura 8 - Reatores anaeróbios em batelada (Experimento 1)	51
Figura 9 - Biorreator anaeróbio semicontínuo e sistema de agitação	52
Figura 10 - Seringa usada na alimentação dos reatores semicontínuo	53
Figura 11 - Reatores anaeróbio e microaeróbios semicontínuo (Experimento II e III)	54
Figura 12 - Representação esquemática do sistema de medição do biogás nos reatores	55
Figura 13 - Sistemas de medição de biogás utilizado nos experimentos I, II e III	55
Figura 14 - Aerador usado no experimento	56
Figura 15 - Cromatógrafo gasoso (CG - 17A)	57
Figura 16 - Equipamento de medição de NH ₃ e H ₂ S	58
Figura 17 - Espectrofotômetro utilizado nas análises de DQO	59
Figura 18 - Atividade metanogênica específica dos lodos 1 e 2	62
Figura 19 - Variação temporal do pH nos reatores R1 e R2 em batelada	63
Figura 20 - Variação temporal de AT e AGV de R1 e R2	64
Figura 21 - Produção diária de metano dos reatores R1 e R2 em batelada	65
Figura 22 - Volume acumulado de metano dos reatores R1 e R2 em batelada	66
Figura 23 - Variação da temperatura dos reatores R1 e R2 em batelada	67
Figura 24 - Variação de pH dos reatores R3, R4 e R5 no experimento 2 semicontínuo	68
Figura 25 - Variação de pH dos reatores R3, R4 e R5 no experimento 3 semicontínuo	71
Figura 26 - Variação de alcalinidade total de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	72

Figura 27 - Produção de ácidos graxos voláteis (AGV) durante o experimento 2 semicontínuo	72
Figura 28 - Variação de alcalinidade total de R3, R4 e R5 durante o experimento 3 semicontínuo	74
Figura 29 - Produção de ácidos graxos voláteis (AGV) durante o experimento 3 semicontínuo	74
Figura 30 - Remoção de sólidos totais (ST) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	76
Figura 31 - Concentração de sólidos fixos (SF) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	76
Figura 32 - Remoção de sólidos voláteis (SV) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	77
Figura 33 - Remoção de sólidos totais (ST) de R3, R4 e R5 durante o experimento 3 semicontínuo	79
Figura 34 - Concentração de sólidos fixos (SF) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	80
Figura 35 - Remoção de sólidos voláteis (SV) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo	80
Figura 36 - Vazão de metano nos reatores R3, R4 e R5 durante o experimento 2	85
Figura 37 - Volume acumulado de metano em R3, R4 e R5 durante o experimento 2	85
Figura 38 - Vazão de metano nos reatores R3, R4 e R5 durante o experimento 3	86
Figura 39 - Volume acumulado de metano em R3, R4 e R5 durante o experimento 3	87

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Conceito e importância das características dos resíduos sólidos	23
Tabela 2 - Composição gravimétrica percentual dos RSU de cidades do Brasil	24
Tabela 3 - Composição típica do biogás	30
Tabela 4 - Rendimento de metano pela digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos	31
Tabela 5 - Principais ácidos graxos voláteis da digestão anaeróbia	34
Tabela 6 - Composição das soluções de macro e micronutrientes	50
Tabela 7 - Parâmetros experimentais dos reatores R1 e R2 em regime batelada	52
Tabela 8 - Parâmetros adotados nos experimentos 2 e 3 em sistemas semicontínuo	53
Tabela 9 - Condições cromatográficas do GC/DCT utilizadas nas análises do biogás	57
Tabela 10 - Parâmetros e frequência de análise do estudo	58
Tabela 11 - Caracterização físico-química do substrato e inóculo	61
Tabela 12 - Concentrações médias, e desvio padrão dos dados obtidos de AGV e AT dos reatores R1 e R2 em batelada	64
Tabela 13 - Valores médio e desvio padrão do pH, AGV e AT dos reatores R3, R4 e R5 durante os experimentos II e III	70
Tabela 14 - Valores médios e desvio padrão dos dados de ST e SV dos reatores R3, R4 e R5 semicontínuo	78
Tabela 15 - Valores médios e desvios padrões das concentrações de NH ₃ e H ₂ S em amostras gasosas dos reatores R3, R4 e R5 semicontínuo	81
Tabela 16 - Valores médios e desvios padrões das vazões de metano e percentual de metano no biogás nos experimentos 2 e 3	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/M	Relação Alimento/Microrganismo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGVs	Ácidos Graxos Voláteis
AME	Atividade Metanogênica Específica
AT	Alcalinidade Total
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará
CG	Cromatógrafo gasoso
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DCT	Detector de condutividade térmica
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FID	Flame Ionization Detector
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbano
IFCE	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
R1	Reator 1
R2	Reator 2
R3	Reator 3
R4	Reator 4
R5	Reator 5
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hídrica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

Mg	Miligrama
°C	Graus Celsius
mL	Mililitro
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
V	Volume
CG	Cromatografia Gasosa
L	Litros
M	Molar
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de carbônico
H₂S	Sulfeto de hidrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
HCl	Ácido clorídrico
NaHCO₃	Bicarbonato de sódio
CaCO₃	Carbonato de cálcio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Produção dos Resíduos Sólidos Urbanos: Aspectos geral	21
3.2 Caracterização dos Resíduos Sólidos Urbanos	22
3.2.1 Composição Gravimétrica dos RSU	24
3.2.2 Características químicas dos RSU	25
3.2.3 Características biológicas dos RSU	25
3.3 Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU)	26
3.4 Tratamentos da FORSU	27
3.5 Digestão anaeróbia da FORSU	28
3.5.1 O biogás	29
3.5.2 A digestão anaeróbia	31
3.6 Parâmetros envolvidos na digestão anaeróbia	34
3.6.1 Produção de AGVs	34
3.6.2 pH e Alcalinidade	35
3.6.3 Temperatura	36
3.6.4 Disposição de nutrientes	37
3.6.5 Carga Orgânica Volumétrica – COV	37
3.6.6 Inibição e toxicidade na digestão anaeróbia	38
3.7 A microaeração na digestão anaeróbia	39
3.7.1 Uso em conversões bioquímica	40
3.7.2 Efeitos na hidrólise	41
3.7.3 Efeitos na oxidação de sulfeto	42
3.7.4 Efeitos sobre produtos intermediários e pH	43
3.7.5 Geração de biogás e rendimento de metano	43
4 METODOLOGIA	45
4.1 Coleta do lodo de inóculo	46
4.2 Coleta de substrato e pré-tratamento	46
4.3 Teste de atividade metanogênica específica (AME)	47

4.4	Sistema Experimental	50
4.4.1	Reatores em batelada	50
4.4.2	Reatores de fluxo semicontínuo	52
4.5	Medição do Biogás	54
4.6	Microaeração	56
4.7	Caracterização do biogás	56
4.8	Quantificação de sulfeto de hidrogênio e amônia gasosa	57
4.9	Monitoramento experimental	58
4.10	Análise Estatística dos dados	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	Caracterização físico-química do substrato e inóculo	60
5.2	Avaliação do teste de AME dos lodos utilizados na pesquisa	60
5.3	Sistema em Batelada	62
5.3.1	pH, Alcalinidade e AGVs	62
5.3.2	Produção de Biogás	64
5.3.3	Remoção de DQO	65
5.3.4	Temperatura dos Reatores	66
5.4	Sistema semicontínuo	67
5.4.1	pH, alcalinidade e AGVs	67
5.4.2	Remoção de ST, SF e SV	74
5.4.3	Remoção de H ₂ S e NH ₃	80
5.4.4	Produção de Metano	81
6	CONCLUSÕES	87
7	REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico e o acelerado crescimento populacional do planeta e, conseqüentemente, o intenso processo de urbanização, exploração dos recursos naturais, os níveis de produção de resíduos sólidos vem aumentando a cada ano. Essa produção tem causado sérios problemas ambientais ao planeta, sobretudo nas nações menos desenvolvidas (REIS, 2012). Nesse contexto, a produção dos resíduos sólidos urbanos é sem dúvidas um agravante bastante complexo em sua totalidade, tendo em vista que esses materiais são gerados inevitavelmente das atividades humanas.

O Brasil, também como resto do mundo, sofre com esses problemas relacionados com a produção e gerenciamento do Resíduos Sólidos Urbanos – RSU. Várias técnicas já estão disponíveis para o tratamento desses resíduos, dentre elas estão a reciclagem, incineração, pirólise, hidrólise térmica, compostagem, vermicompostagem, encapsulamento, secagem/desidratação, digestão anaeróbia, alimentação de animais (após cocção) e disposição em aterro sanitário dentre outras. Contudo, a maioria delas apresenta limitações que inviabilizam seu uso na realidade brasileira (SOUTO, 2005).

No Brasil, a prática mais comum de gerenciamento dos RSU é a destinação para aterros sanitários e aterros controlados, mas sabemos que uma grande parcela desses resíduos não recebe nenhum tipo de tratamento. A produção anual de RSU no Brasil já ultrapassa 79 milhões de toneladas (ABRELPE, 2015), e sabe-se que, aproximadamente, 51% desses resíduos é composto de matéria orgânica putrescível com grande potencial poluidor quando dispostas irregularmente, gerando impactos ambientais negativos, o que justifica o desenvolvimento de alternativas tecnológicas para seu tratamento.

O processo mais utilizado para tratamento da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbano – FORSU é a destinação em aterros sanitários e a compostagem (processo aeróbio que visa a bioestabilização da matéria orgânico para a produção de composto rico em nutrientes) (REIS, 2012). Contudo, o aumento da produção dos RSU tem prejudicado a aplicação da técnica do aterro sanitário nos grandes centros urbanos, principalmente em função da necessidade de grandes áreas e do aumento no custo do gerenciamento.

Nesse sentido, a digestão anaeróbia vem se destacando nos últimos tempos, tendo em vista seu potencial de reaproveitamento energético, especialmente da FORSU. Nos últimos anos, o crescimento da implantação de plantas de digestão anaeróbia na Europa é resultado da necessidade do tratamento dos resíduos orgânicos, antes da disposição em aterros. Além do

mais, propor fonte energética renovável, que pode ser explorada sob condições controladas a fim de se reduzir o impacto ambiental desse tipo de resíduo (SHAHRIARI *et al.*, 2012).

A Europa em 2014 possuía 17.240 usinas de biogás com uma capacidade instalada de 8293 MWe (ANDRÉ; PAUSS; RIBEIRO, 2018). Só na Alemanha em 2016, havia 9004 unidades agrícolas de digestão anaeróbia, com uma capacidade de produção de 4166 MWe (RISLER, 2016). Já na Itália em 2013, havia 1299 unidades agrícolas, produzindo 976 MWe (RUGANI; LEVASSEUR, 2015). E na França, 463 unidades com capacidade de 379 MWe (CAVAUD, 2017).

A digestão anaeróbia, é um processo natural que ocorre na ausência de oxigênio e envolve a decomposição bioquímica da matéria orgânica realizada por grupos específicos de microrganismos. Esse processo resulta na produção do biogás, composto basicamente por metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂), e, seu subproduto é uma matéria orgânica estabilizada, rica em nitrogênio (N) e fósforo (P) que também pode ser empregada na agricultura (ZANETTE, 2009). Portanto, trata-se de uma alternativa viável e promissora para o tratamento da FORSU que aproveita seu potencial energético através da bioestabilização da matéria orgânica.

No entanto, os processos anaeróbios empregados no tratamento da FORSU ainda não constituem uma prática muito difundida no Brasil. A necessidade de construção de sistemas de tratamento anaeróbios e suas configurações, sobretudo, aos cuidados operacionais necessários com a partida e operação do sistema, limitam a implementação da técnica para o tratamento desses resíduos no país.

A produção de biogás pode ser potencializada pela escolha ou desenvolvimento de parâmetros fundamentais para o sistema, a escolha de lodo de inóculo adequado ao substrato, relações entre diferentes substratos, até mesmo condições operacionais dos reatores, tipos de reatores entre outras, são imprescindíveis para otimizar o processo. No entanto, ainda existem muitos obstáculos e limitações em relação a essas tecnologias (ANDRÉ; PAUSS; RIBEIRO, 2018).

O tratamento da FORSU, quando realizado em bioreatores, utiliza espaços físicos relativamente pequenos, solucionando a problemática da disposição em aterros sanitários, além de oferecer melhores condições operacionais. Uma das desvantagens relacionadas ao uso da biodigestão é o longo tempo necessário para bioestabilização dependendo do tipo de material. Neste sentido, uso de inóculos tem mostrado resultados satisfatórios, já que propicia o equilíbrio da relação Carbono/Nitrogênio, melhora a estrutura física do substrato, a densidade microbiana,

o percentual de umidade, além de incorporar diversos outros tipos de agentes tamponantes, proporcionando redução significativa do tempo de retenção de sólidos (BARCELOS, 2009).

Outras pesquisas que também vem se destacando na atualidade é o uso da técnica da “microaeração”, caracterizada pela injeção de pequenas quantidades de ar ou oxigênio no interior de sistemas anaeróbios, que pode proporcionar o melhoramento da hidrólise da matéria orgânica particulada, oxidar os sulfetos gerados a partir de compostos à base de enxofre presente nos substratos e, até mesmo, ajudar na estabilidade de digestores anaeróbios (JOHANSEN, BAKKE, 2006; HAO *et al.*, 2009; JAGADABHI, KAPARAJU, RINTALA, 2009; DÍAZ, FDZ-POLANCO, 2012).

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é o principal responsável pelos odores indesejados na decomposição da matéria orgânica e sua existência em grandes concentrações em sistemas anaeróbios pode causar corrosão de componentes metálicos presentes nas plantas de produção de biogás. Além disso, a presença de sulfeto, em concentrações elevadas, pode ser tóxico para os microrganismos metanogênicos (CIRNE *et al.*, 2008; DÍAZ *et al.*, 2011a; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

Contudo, o uso dessa tecnologia agregada a biodigestão anaeróbia ainda não está, de fato, consolidada. Quando se trata da aplicação no tratamento da FORSU, parâmetros como a taxa adequada de aeração para carga orgânica aplicada em sistemas anaeróbios a fim de que não se tenha efeito reverso no mesmo, necessita de estudos. Mediante a problemática em questão, o presente trabalho aplicou o processo anaeróbio para tratamento dos resíduos orgânicos de um restaurante universitário, inoculado com lodo de esgoto de um reator anaeróbio, com a finalidade de identificar a influência da microaeração na estabilidade de sistema anaeróbio e, conseqüentemente, avaliar a produção de metano do reator, buscando contribuir com o enriquecimento e solução de problemas enfrentados na tecnologia de aproveitamento energético dos resíduos sólidos urbanos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da microaeração na estabilidade operacional e produção de metano dos biodigestores anaeróbio tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos de um restaurante universitário.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química da fração orgânica dos resíduos sólidos gerados em um restaurante universitário;
- Avaliar o uso de lodo de ETE como inóculo na partida dos biodigestores anaeróbios tratando resíduos sólidos orgânicos;
- Avaliar o efeito da vazão de microaeração na estabilidade operacional de biodigestores anaeróbios;
- Avaliar o potencial de geração de metano em biodigestores anaeróbios e microaeróbios através da vazão de biogás e percentual de metano no biogás;
- Comparar a eficiência dos biodigestores anaeróbios e microaeróbios na destruição de sólidos voláteis com diferentes tempos de detenção hidráulica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Produção dos Resíduos Sólidos Urbanos: Aspectos geral

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são responsáveis por diversos impactos ambientais presentes na maioria das cidades brasileiras, devido à falta de gerenciamento adequado quanto a sua geração e destino final correto. A produção de RSU é, sem dúvida, uma problemática bastante discutida na atualidade e, em decorrência do aumento populacional no planeta, sua produção vem crescendo a cada ano. Questões relacionadas ao gerenciamento e descarte final ambientalmente correto, bem como sua minimização de produção, são os principais temas discutidos nessa problemática.

A produção de Resíduos Sólidos Urbanos no mundo é de aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas por ano, com uma produção diária de aproximadamente 1,2 kg/habitante. Essa taxa pode variar de acordo com o desenvolvimento socioeconômico de uma nação e estima-se que a produção dos RSU pode chegar a 2,2 bilhões de toneladas por ano em 2025 (HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012, AL SEADI *et al.*, 2013).

O processo de globalização contribui diretamente para o agravamento dessa situação, de modo que, incentiva a população à prática do consumo insustentável baseado no modelo padrão de consumo e estilo de vida imposto intencionalmente para a sociedade, através dos meios de comunicações, buscando, dessa forma, alienar o consumidor de que o bem estar social somente pode ser alcançado através dessa mudança de hábito (ANDRADE; FERREIRA, 2011).

De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, com a somatória das projeções de cada uma das regiões do país, os números referentes à geração de RSU revelaram uma produção anual de 79,9 milhões de toneladas no Brasil, dos quais 7,3 milhões de toneladas não foram coletados. No que se refere à disposição final dos resíduos, em 2015: cerca de 42,6 milhões de toneladas de RSU seguiram para aterros sanitários. Por outro lado, o volume de resíduos enviados para destinação inadequada (lixões ou aterros controlados) chegou a 30 milhões de toneladas por ano de resíduos (ABRELPE, 2015).

A Lei Federal nº 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS – prevê que é de responsabilidade da União elaborar o Plano Nacional de Resíduos Sólidos baseado na mobilização e participação da sociedade. Quando os municípios devem estabelecer seus próprios planos, atendendo na gestão dos resíduos: a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Além do mais, é dever dos municípios identificar e propor medidas

saneadoras para problemas ambientais, de áreas contaminadas, inclusive de lixões e de aterros controlados (BRASIL, 2010).

3.2 Caracterização dos Resíduos Sólidos Urbanos

A caracterização é um importante instrumento para gestão integrada dos RSU. A partir desses parâmetros que é possível dimensionar a capacidade e os tipos de equipamentos e unidades que irão integrar a gestão dos resíduos sólidos urbanos, e com essas informações é possível escolher o sistema mais adequado para o seu gerenciamento (BARROS, 2012).

A definição dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) pode variar de região e de nacionalidade. Nos Estados Unidos da América, os RSU são considerados uma mistura de restos de alimentos, resíduos de jardim e papel (PALMISANO; BARLAZ, 1996). Já na União Europeia, é considerada a mistura de resíduos de parques, jardins e de cozinhas (AL SEADI *et al.*, 2013). E no Brasil, são considerados RSU, os resíduos domiciliares (originários de atividades domésticas em residências urbanas) e os resíduos de limpeza urbana (oriundo da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana) (BRASIL, 2010).

A produção e a composição do RSU dependem de vários fatores, tais como: a região geográfica, do número de habitantes e das suas condições socioeconômicas, dos tipos de atividades econômicas desenvolvida em uma localidade, dos hábitos alimentares regionais e da época do ano (VALORGAS, 2010, PALMISANO; BARLAZ, 1996).

Os RSU gerados no mundo são compostos basicamente por 46% de matéria orgânica, 17% de papel, 10% de plásticos, 5% de vidro, 4% de metais e 18% de outros resíduos que não se enquadram nas categorias citadas (HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012). Já os resíduos domiciliares, proveniente das atividades diárias nas residências, são compostos em média por; 51,4% de matéria orgânica, 13,1% de papel/papelão, 13,5% de plásticos, 2,4% de vidros, 2,9% de metais e 16,7 de outros materiais (PNRS, 2011). De acordo com IBAM, (2001), os resíduos podem ser caracterizados sob os seguintes aspectos: Físicos, Químicos e Biológicos. A Tabela 1 mostra a definição, bem como a importância desses parâmetros para caracterização e gerenciamento ambientalmente correto dos RSU.

Tabela 1 - Conceito e importância das características dos resíduos sólidos.

Característica	Variável	Definição	Importância
Física	Geração <i>per capita</i>	É a razão entre a quantidade de resíduos produzidos diariamente e o total de habitantes de uma determinada localidade; expresso usualmente em kg/hab·dia.	Utilizada no dimensionamento da quantidade de resíduos a serem coletados, dos veículos e das unidades de disposição final.
	Composição gravimétrica	Traduz os componentes individuais que constituem a massa de resíduos e sua distribuição relativa, recorrendo geralmente a valores percentuais (em massa/massa) de cada material.	Permite identificar o potencial de reaproveitamento e de comercialização dos resíduos recicláveis e da matéria orgânica. Possibilitando a criação e o desenvolvimento de unidades de processamento como usinas de reciclagem e de compostagem
	Peso específico aparente	Peso dos resíduos em função do volume ocupado em condições normais, sem sofrer qualquer processo de redução (compactação).	Necessário para se dimensionar a frota e os recipientes de coleta
	Teor de umidade	É a massa de água existente na massa de resíduo.	Influencia na velocidade da decomposição da matéria orgânica, no poder calorífico, no peso específico aparente do lixo e na produção de chorume.
	Compressividade	É o grau de redução do volume que uma massa de lixo sofre quando submetido a uma pressão determinada	Utilizado no dimensionamento dos equipamentos de coleta, transferência e disposição final.
Química	Poder calorífico	Indica a capacidade potencial de um material desprender determinada quantidade de calor quando submetida à queima	Usado no dimensionamento das unidades que se baseiam em processos térmicos como incineração, pirólise e outros.
	pH	Representa a atividade do íon H ⁺ , indicando o teor de acidez ou alcalinidade do meio.	Aponta o grau de corrosividade dos resíduos coletados, servindo para estabelecer os materiais mais indicados no combate à corrosão dos dispositivos de coleta e armazenamento.
	Composição Química	Composição química dos resíduos	Utilizado para estabelecer a melhor tecnologia de tratamento
	Relação C/N	Razão entre a quantidade de carbono e nitrogênio	Fundamental na análise da qualidade do composto produzido, monitorado, principalmente, nos processos de compostagem e de digestão anaeróbia dos resíduos.
Biológica	Microrganismos	Identificação e quantificação dos microrganismos presentes na massa de resíduos, sobretudo, os organismos patogênicos.	Auxilia na fabricação de inibidores de cheiro e de aceleradores ou retardadores da decomposição da matéria orgânica.

Fonte: IBAM, (2001); BARROS, (2011).

3.2.1 Composição Gravimétrica dos RSU

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas/ Norma Brasileira Regulamentadora 10.007/2004 (ABNT- NBR 10.007/2004), a caracterização gravimétrica é a:

“determinação dos constituintes e de suas respectivas percentagens em peso e volume, em uma amostra de resíduos sólidos, podendo ser físico, químico e biológico”.

A composição gravimétrica dos RSU de cada cidade está diretamente relacionada com a densidade populacional, que influencia tanto nos aspectos qualitativos quanto quantitativos (FELIZOLA, 2006). Essas variações das características dos resíduos são provocadas geralmente em função de fatores socioeconômicos, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais (SANTOS, 2011).

Tomar conhecimento a respeito da sua composição é um importante parâmetro para reaproveitamento e descarte correto dos RSU. No caso da composição gravimétrica dos resíduos de origem domiciliar e comercial, que são normalmente dispostos em aterros, os componentes mais comuns encontrados são: matéria orgânica putrescível, metais ferrosos, metais não ferrosos, papel, papelão, plásticos, trapos, vidro, borracha, couro, madeira, entre outros (ZANTA e FERREIRA, 2003).

Na Tabela 2, destaca-se um levantamento sobre a composição gravimétrica dos RSU de várias cidades brasileiras, provenientes de diferentes pesquisas acadêmicas.

Tabela 2 - Composição gravimétrica percentual dos RSU de cidades do Brasil.

Componente	Fortaleza – Rio Claro - CE	Rio de Janeiro e Nova Iguaçu - RJ	Rio de Janeiro e Nova Iguaçu - RJ	Campo Grande - MS
Materiais Putrescíveis	47,5	50,8	51,8	43,8
Papel/Papelão	14,2	13,8	16,8	20,6
Plástico	18,3	11,9	19,2	14,3
Metal	3,3	1,3	2,4	2,0
Vidro	2,1	1,1	1,8	3,4
Madeira	2,2	-	-	1,2
Têxtil	3,2	9,8	4,1	1,9
Borracha	3,0	-	0,7	4,0
Outros	6,2	11,3	3,2	8,8

Fonte: Adaptado de Oliveira; Mota, (2010); SEPLADEMA, (2014); Soares, (2011); Tenorio, (2015).

3.2.2 Características químicas dos RSU

Por possuir uma composição bastante heterogênea, com frações de diversos tamanhos e de diferentes composições, sendo estas muito específicas, a caracterização dos RSU torna-se muito difícil e cara (RIBER *et al.*, 2007). Zanta e Ferreira (2003) afirmam que o conhecimento das características químicas possibilita a seleção de técnicas e processos de tratamento e de disposição final desses resíduos. Algumas das características químicas básicas de interesse são: poder calorífico, pH, composição química (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e carbono) e relação teor de carbono/nitrogênio (IBAM, 2001).

- **Poder Calorífico:** Indica a capacidade potencial de um material liberar determinada quantidade de calor, quando submetido à queima (IBAM, 2001). É de extrema importância para os processos de tratamento térmico dos resíduos. O método de medição do poder calorífico baseia-se no balanço de energia, na combustão completa da amostra, em geral com oxigênio puro, a volume constante, e na transferência de calor para a água do calorímetro (SOARES, 2011);

- **Potencial Hidrogeniônico (pH):** Determina o teor de alcalinidade ou acidez da massa de resíduos sólidos urbanos. Em geral, situa-se na faixa de 5 a 7 (IBAM, 2001). O pH está relacionado com a velocidade de degradação, influenciando na estabilização da matéria orgânica presente nos resíduos (SOARES, 2011);

- **Composição Química:** Consiste na determinação dos teores de cinzas, carbono, nitrogênio, potássio, cálcio, fósforo, enxofre, matéria orgânica, resíduo mineral total e resíduo mineral solúvel, presentes nos resíduos sólidos urbanos (IBAM, 2001);

- **Relação Carbono/Nitrogênio (C/N):** Indica o grau de decomposição da matéria orgânica dos RSU nos processos de tratamento e disposição final. Em geral, essa relação encontra-se na ordem de 35/1 a 20/1 (IBAM, 2001).

3.2.3 Características biológicas dos RSU

As características do lixo são determinadas pela população microbiana (fungos, bactérias e actinomicetos) presentes no material, responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. Também podem ser encontrados entre os resíduos, organismos patogênicos (bactérias, vírus, protozoários e vermes) potencialmente causadores de doenças em seres humanos, que, junto às características químicas, permitem que sejam selecionados os métodos de tratamento e disposição final mais adequados (IBAM, 2001).

O conhecimento das características biológicas dos resíduos tem sido muito utilizado no desenvolvimento de inibidores de cheiro e de retardadores/aceleradores da decomposição da

matéria orgânica. Dentre as características apresentadas, a mais usual no gerenciamento dos resíduos domésticos é a física. Já as características químicas e biológicas, necessitam de laboratórios e infraestruturas adequadas e que, muitas vezes, os órgãos de gerenciamento desses resíduos não dispõem (SCHALCH; CABRAL, 2003).

3.3 Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU)

Pode-se definir a FORSU como a parte biodegradável dos RSU, que pode apresentar um teor de umidade entre 85 e 90%. Entretanto, a definição de resíduos sólidos orgânicos é algo impreciso devido à variação da composição e características desse material (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000).

Tomando como base os dados apresentados por (HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012, AL SEADI *et al.*, 2013, ABRELPE, 2015 e IBAM, 2001), a produção mundial de resíduos sólidos urbanos é composta por aproximadamente 46% de matéria orgânica, o que resulta em uma produção de aproximadamente 598 milhões de toneladas de resíduos orgânicos por ano. Já no Brasil, essa produção pode chegar a aproximadamente 51,9 milhões de ton/ano. Além disso, a disposição final inadequada de RSU ainda é uma prática que ocorre em todas as regiões e estados brasileiros, em que 3.326 municípios ainda fazem uso desses locais impróprios.

Dos resíduos sólidos orgânicos, os principais tipos são os dejetos de criações de animais, lodos de tratamento de efluentes, resíduos de processos industriais (especialmente da indústria alimentícia) e resíduos orgânicos domésticos (principalmente restos de alimentos) (AL SEADI *et al.*, 2008).

Essa matéria orgânica quando disposta no meio ambiente de maneira inadequada gera lixiviado, que pode ser responsável pela contaminação dos corpos aquáticos e do solo, o qual apresenta uma elevada concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e em muitos casos, dependendo do tipo e composição do resíduo, a presença de metais pesados (OKUMU; NYENJE, 2011). Devido a sua alta capacidade de degradação e o seu potencial poluidor, os RSU tem atraído o interesse da comunidade científica nos últimos anos (CHEN *et al.*, 2017).

3.4 Tratamentos da FORSU

Todo resíduo possui uma capacidade energética possível de ser recuperada com o emprego da tecnologia adequada (CARNEIRO, 2005). Devido aos seus importantes conteúdos energéticos e sua produção contínua, os RSU podem ser vistos como uma fonte energética doméstica amplamente disponível, que pode ser explorada sob condições controladas a fim de reaproveitar e reduzir impactos ambientais causados por esse tipo de resíduo (LOMBARDI *et al.*, 2015, SHAHRIARI *et al.*, 2012).

Os tratamentos biológicos e termoquímicos estão entre as tecnologias mais utilizadas no gerenciamento dos RSU (RENKOW; RUBIN, 1998; NELLES *et al.*, 2010). A digestão anaeróbia aproveita mais de 90% da energia disponível na fração orgânica dos resíduos através da produção de metano (ELANGO *et al.*, 2007). Já o tratamento térmico, que envolve alguma forma de incineração, é usado com mais frequência no momento, pois reduz o volume e o peso dos resíduos, permite a recuperação de energia em forma de eletricidade e calor, e ajuda a reduzir as emissões de gases poluentes (LEE *et al.*, 2007; FINNEY *et al.*, 2012; RADA; ANDREOTTOLA, 2012).

De acordo com estudos realizados por Arafat *et al.*, (2015), que avalia os impactos ambientais para cinco processos de tratamento dos RSU (incineração, gaseificação, aterros biológicos, compostagem e a digestão anaeróbia) com potencial de recuperação de energia:

- A **incineração**: constitui em uma tecnologia de combustão direta na qual a matéria-prima é transformada diretamente em energia, o dióxido de carbono (CO₂) e o vapor de água são os principais compostos emitidos através da incineração de RSU (JOHNKE, 2012). Contudo, as cinzas produzidas durante esse processo geralmente constituem um lixo inorgânico concentrado que também necessita de gerenciamento e descarte correto (ARAFAT *et al.*, 2015).

- A **gaseificação**: é o processo de conversão de compostos orgânicos, sob fluxo de oxigênio controlado, em uma mistura de espécies gasosas que é dominada pelo dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) metano (CH₄), amônia (NH₃) e cianeto de hidrogênio (HCN) (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2008).

- Os **aterros sanitários**: por outro lado, a fração orgânica de RSU pode se decompor através de uma via de digestão anaeróbia, uma vez que os aterros são cobertos e vazios de grandes quantidades de ar, levando à formação de biogás. Alguns aterros sanitários (normalmente denominados aterros sanitários de biorreatores) são projetados e operados sob condições que irão aumentar a produção de biodegradação e biogás (DAVIS; CORNWELL, 2008).

- Na **compostagem**: os resíduos orgânicos são transformados aerobiamente sob condições adequadas de temperatura e de umidade, a fim de se obter um composto orgânico estabilizado (húmus) e condicionadores de solo e água, com algumas emissões de NH_3 e CO_2 (POLPRASERT, 2007).

- A **digestão anaeróbia**: é empregada para o tratamento de diversos resíduos orgânicos com a capacidade de recuperar energia sob a forma de biogás (principalmente o metano). Os tempos de residência dos reatores de digestão anaeróbia podem variar dependendo da matéria a ser degradada, e podem ser superiores a 30 dias (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2004). No entanto, uma das vantagens da digestão anaeróbia é que o processo produzirá menos lodo sólido do que a digestão aeróbia (HENZE *et al.*, 2008).

Quando a produção de energia é o critério dominante de avaliação das tecnologias de gerenciamentos dos RSU, a digestão anaeróbia se apresenta como a melhor tecnologia para tratamento de resíduos alimentares e quintais, a reciclagem é ideal para o gerenciamento de madeira, papel e plásticos, comparado a economia de energia com a produção da matéria virgem. Já quanto aos resíduos têxteis, a incineração proporcionará a maior quantidade de energia reaproveitada (ARAFAT *et al.*, 2015).

A digestão anaeróbia, quando controlada, é uma técnica adequada para o gerenciamento da fração orgânica dos RSU e amplamente empregada no continente europeu, com baixa produção de biossólidos, baixo consumo de energia e as altas taxas de produção de biogás (SHAHRIARI *et al.*, 2012). Mesmo o processo anaeróbio apresentando uma taxa de bioestabilização mais lenta, é uma das alternativas que mais tem crescido mundialmente nos últimos anos, devido ao seu potencial de reaproveitamento energético (REIS, 2012).

3.5 Digestão anaeróbia da FORSU

Atualmente, os processos de tratamento mais utilizados para a FORSU municipais são a compostagem e a digestão anaeróbia. A compostagem consiste no processo biológico aeróbio de decomposição da fração orgânica existente nos resíduos sólidos urbanos, sob condições adequadas, de forma a se obter um composto orgânico estabilizado (húmus), que pode ser empregado na agricultura como corretivo de nutrientes para o solo (SILVA, 2009).

Já a digestão anaeróbia ou biodigestão dos resíduos sólidos orgânicos é um processo bioquímico que ocorre na ausência de oxigênio molecular livre, no qual grupos de microrganismos interagem para converter compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídeos) em metano (CH_4), gás carbônico (CO_2), nitrogênio (N_2), amônia (NH_3),

sulfeto de hidrogênio (H₂S) e traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LEITE *et al.*, 2009).

Durante os últimos anos, a digestão anaeróbia da FORSU e outros resíduos orgânicos têm sido amplamente utilizados como forma de recuperação de energia na forma de biogás (metano) e muitos pesquisadores, empresas e agências governamentais estão trabalhando ativamente para melhorar os processos envolvidos nessa tecnologia (WANG, *et al.*, 2014, GUENDOUZ *et al.*, 2010, MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000).

Pode-se afirmar que a digestão anaeróbia é um dos processos mais promissores e sustentáveis para o tratamento de resíduos orgânicos, pois produz complementos de energia e fertilizantes através de conversões biológicas dessa matéria indesejada, como por exemplo, composto rico em nitrogênio e o biogás (WALTER *et al.*, 2016, SUWANNARAT; RITCHIE, 2015).

Nesse sentido, a digestão anaeróbia apresenta-se como uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, proporcionando como produtos finais biogás e fertilizantes orgânicos ou material de suporte para biofertilizantes (KHALID, *et al.*, 2011). Ao processar adequadamente o biogás, contribui para a redução das descargas de metano para a atmosfera, diminuindo as emissões de gases de efeito estufa, bem como, reduzindo o mau cheiro e as desvantagens sanitárias dos aterros sanitários (NIELFA *et al.*, 2015).

3.5.1 O biogás

O biogás consiste em uma mistura de vários gases, proveniente da fermentação anaeróbia do material orgânico, que consiste em diferentes proporções de gases como o metano, dióxido de carbono contendo também pequenas quantidades de ácido sulfídrico, amônia, traços de hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e oxigênio e vapor d'água (ZANETTE, 2009). A produção de biogás pode ser obtida, dentre as inúmeras formas de tratamento sanitário de resíduos e efluentes orgânicos, como em reatores anaeróbios, lagoas anaeróbias, lixões, ou até mesmo em aterros sanitários (BLEY JUNIOR, 2014).

De acordo com a Tabela 3, a composição e o potencial energético do biogás podem variar de acordo com o tipo de material orgânico e o processo através do qual o mesmo é produzido.

Tabela 3 - Composição típica do biogás

Parâmetro	Gás de aterros¹	Biogás - digestão anaeróbia²
Poder calorífico inferior (MJ/Nm ³)	16	23
Metano (% vol)	35-65	53-70
Dióxido de carbono (% vol)	15-50	30-47
Nitrogênio (% vol)	5-40	-
Sulfeto de hidrogênio (ppm)	<100	<1000
Amônia (ppm)	5	<100

¹ Produzido a partir matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários.

² Produzido a partir da matéria orgânica de resíduos agropecuários em reatores anaeróbios.

Fonte: Adaptado de Persson *et al.*, (2006).

O potencial energético do biogás tem sua variação determinada principalmente pela concentração de metano e ausência de outras impurezas na sua composição, quando esses parâmetros são alcançados, o resultado é potencial energético elevado do gás. O poder calorífico do biogás pode variar de 5000 a 7000 kcal/m³, dependendo da variação da concentração do metano. Contudo, se todos os contaminantes e impurezas forem retirados da mistura, o poder calorífico do biogás pode atingir aproximadamente 12000 kcal/m³ (SILVA, 2009).

A Tabela 4 mostra o rendimento de metano na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos. Em geral, de acordo com os resultados obtidos pelos estudos, esses resíduos também possuem um grande potencial energético quando comparado a outros resíduos orgânicos, se mostrando uma fonte energética promissora que pode ser empregada para a geração de biogás.

Tabela 4 - Rendimento de metano pela digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos.

Substrato	Rendimento de CH₄ (L/kg de SV)	Referência
Frutas e vegetais	850	Forster-Carneiro <i>et al.</i> , (2008)
Resíduo de fábrica de óleo de palma	610	Fang <i>et al.</i> , (2011)
RSU	530	Forster-Carneiro <i>et al.</i> , (2008)
RSU	200	Walker <i>et al.</i> , (2009)
Restos de alimentos	396	Zhang <i>et al.</i> , (2011)
Resíduos domiciliares	350	Ferrer <i>et al.</i> , (2011)
Palha de arroz	350	Lei <i>et al.</i> , (2010)
Dejetos suínos	337	Ahn <i>et al.</i> , (2009)
Silagem e palha de milho	312	Mumme <i>et al.</i> , (2010)
Resíduos ricos em lignina	200	Jayasinghe <i>et al.</i> , (2011)

Fonte: Modificado de Khalid *et al.*, (2011).

3.5.2 A digestão anaeróbia

De acordo com estudos de pesquisadores, a digestão anaeróbia da matéria orgânica pode ocorrer em quatro etapas:

- **A Hidrólise:** A matéria orgânica particulada complexa e polimérica como; carboidratos, proteínas e lipídeos que são hidrolisados em compostos mais simples e solúveis como aminoácidos, açúcares (mono e dissacarídeos), ácidos graxos de cadeia longa (C15 a C17) e glicerol, e assim essas moléculas podem ser absorvidas pelas células das bactérias fermentativas, uma vez que estas não são capazes de sintetizar a matéria orgânica particulada (GUJER; ZEHNDER, 1983).

A velocidade da hidrólise pode ser influenciada pela temperatura do meio reacional, pelo pH, período de reação do substrato entre outros fatores. A velocidade da hidrólise é correspondente ao tipo de substrato. A hidrólise de carboidratos ocorre em algumas horas, já para proteínas e lipídios leva alguns dias (CHAMPAGNE; LI, 2009; RAINES; BINDER, 2010).

- **Acidogênese:** Nessa etapa, um grupo específico de bactérias anaeróbias fermentativas metabolizam os produtos solúveis da hidrólise em ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido

butírico, ácido propiônico, acetato, ácido acético), álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. A produção de ácido acético é essencial para a formação de metano, já os demais ácidos participam na formação de outros gases, entre eles o ácido sulfúrico, composto tóxico e corrosivo, indesejável em biodigestores (NGHIEM *et al.*, 2014).

- **Acetogênese:** Esta etapa da continuidade a degradação dos compostos formado durante a acidogênese. Na acetogênese, ocorre um fenômeno chamando de transferência interespecies de hidrogênio, que é a simbiose entre os dois grupos de microrganismos, as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e bactérias metanogênicas consumidoras de hidrogênio. Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio metabolizam os compostos da acidogênese, em acetato, H₂ e CO₂. Por sua vez, bactérias metanogênicas consumidoras de hidrogênio consomem o hidrogênio e evitam que o pH no meio diminua e anule a atividade metabólica de outros microrganismos, criando assim uma estabilidade e gerando um ambiente favorável para atividade dos microrganismos (KHANAL, 2008; MALINOWSKY, 2016).

- **Metanogênese:** Compreende a etapa final no processo de degradação anaeróbia. Os compostos orgânicos resultante das etapas anteriores são metabolizados por *Archaea* metanogênicas, que sintetiza o metano a partir de compostos como; ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. As *Arquéias* metanogênicas também podem ser classificadas em: metanogênicas hidrogenotróficas, que utilizam o hidrogênio e dióxido de carbono para produzir o metano, e as metanogênicas acetoclásticas que produzem o metano a partir do ácido acético ou metanol. Do total de metano produzido, 70% são resultantes da atividade das acetoclásticas (CHERNICHARO, 1997, FORESTI, *et al.*, 1999).

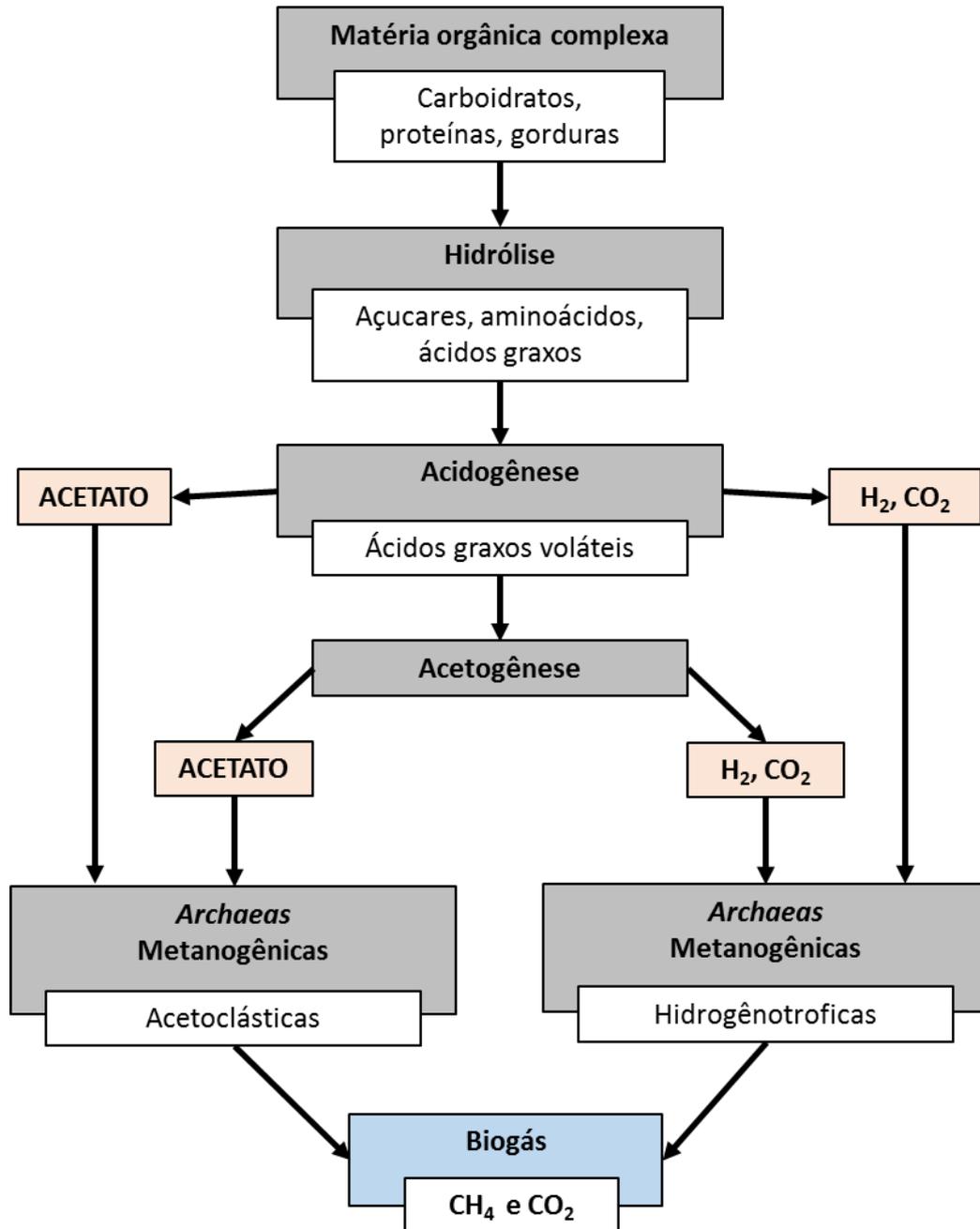


Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos da digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de Sanders (2001).

Dependendo da composição química do substrato a ser degradado, pode apresentar mais uma fase ao processo. Resíduos que apresentam compostos de enxofre passam pela fase da sulfetogênese. Durante esta etapa, sulfatos, sulfitos e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfetos, através da ação de bactérias que pode utilizar uma ampla gama de substratos, como os ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos (CHERNICHARO, 1997).

3.6 Parâmetros envolvidos na digestão anaeróbia

Há vários parâmetros importantes na digestão anaeróbia, dentre eles podem-se destacar a hidrólise e composição da matéria orgânica, carga orgânica e hidráulica, formação de ácidos graxos voláteis (AGVs), presença de compostos tóxicos, ausência de nutrientes no substrato, tempo de retenção hídrica, tamanho das partículas ou até mesmo, fatores ambientais como temperatura, (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; KOMEMOTO *et al.*, 2009; BARCELOS, 2009).

3.6.1 Produção de AGVs

Os ácidos graxos voláteis são compostos intermediários decorrentes da digestão anaeróbia de bactérias fermentativas acidogênicas. Os principais ácidos estão citados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais ácidos graxos voláteis da digestão anaeróbia

Ácido	Fórmula Química
Ácido fórmico	HCOOH
Ácido acético	CH ₃ COOH
Ácido propiônico	CH ₃ CH ₂ COOH
Ácido butírico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Ácido valérico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Ácido isovalérico	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH
Ácido capróico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH

Fonte: (McCARTY, 1964).

Os principais AGVs formados no processo de digestão anaeróbia são o ácido acético e o propiônico. O ácido propiônico é produzido principalmente pela fermentação de carboidratos e proteínas. Já o ácido acético é sintetizado por diferentes grupos de bactérias, podendo resultar diretamente do processo de acidogênese ou da conversão do ácido propiônico e dos outros compostos intermediários da digestão anaeróbia durante a acetogênese. A maior parte do metano formado por digestão anaeróbia resulta da decomposição do ácido acético (cerca de 70%). A produção de metano pode resultar também, com taxas inferiores, da redução do dióxido de carbono com formação de metano e água (McCARTY, 1964).

Quando a população de *Arquéias* metanogênicas se encontra em quantidade adequada, e as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis, estas

metabolizam os AGVs, na medida em que são formados. Porém, se a população de *Arquéias* metanogênicas não se encontra em número suficiente, ou as condições ambientais são desfavoráveis para seu crescimento, haverá um acúmulo de AGVs no sistema. (CHERNICHARO, 1997).

Quando em baixas concentrações, os AGVs não causam efeitos significativos nos microrganismos, entretanto, em altas concentrações, podem se tornar inibidores do processo fermentativo. Os AGVs, em sua forma dissociada, podem atravessar a parede celular dos microrganismos e provocar uma queda do pH no interior da célula, fazendo com que ela utilize a energia que seria empregada na reprodução microbiana para estabilizar suas condições fisiológicas (TREVISAN, 2010).

O acúmulo de AGVs em reatores anaeróbios, pode ocorrer em sistemas de tratamento em escala real, indicando instabilidade e desequilíbrio em uma ou mais etapas do consórcio microbiano anaeróbio estar sendo prejudicada, resultante da carência de condições ideais de crescimento ou da não observância de limitações cinéticas e termodinâmicas. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

3.6.2 pH e Alcalinidade

O valor de pH é um parâmetro muito importante no controle do processo anaeróbio e para o desenvolvimento microbiano. Cada microrganismo apresenta uma faixa de pH ótimo para o seu desenvolvimento, no qual a taxa de crescimento é máxima, que depende também do tipo de substrato, pois influencia na velocidade das reações bioquímicas e atividade enzimática envolvidas (LAY *et al.*, 1997). Os microrganismos metanogênicos são considerados sensíveis a grandes variações de pH, ou seja, a faixa ótima para seu desenvolvimento é relativamente estreita, em torno de 6,5 a 7,5 embora possam produzir metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6 e 8 (RIUJI, 2009).

O pH de um sistema anaeróbio está relacionado diretamente com a alcalinidade do substrato, bicarbonatos e a presença de AGVs no meio. Para que o valor do pH não sofra grandes variações, é necessário que haja alcalinidade suficiente no substrato para que ocorra a neutralização desses ácidos formado durante o processo, a fim de manter o pH do meio próximo ao ideal, entre 7,0 a 7,2 (Mc CARTY, 1964).

O acúmulo de AGVs no sistema pode provocar a queda dos valores de pH, divergindo-se da faixa ideal para a atividade metabólica dos microrganismos metanogênicos (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; RIUJI, 2009). A queda de pH pode ser controlada através da adição de uma fonte externa de alcalinidade, como por exemplo a adição de bicarbonatos

(DAMASCENO *et al.*, 2007) De acordo com Astals *et al.*, (2012), a relação ideal da concentração da alcalinidade/concentração de AGVs em processos anaeróbios não deve ser superior a 0,4. Já Ramirez *et al.*, (2002) acrescentou bicarbonato de sódio em reatores UASB tratando dejetos suínos e observou melhor eficiência na remoção de carbono, após manter a relação alcalinidade/AGVs a valores próximos a 0,30.

3.6.3 Temperatura

A temperatura é um dos fatores ambientais mais importantes na digestão anaeróbia, uma vez que afeta os processos biológicos de diversas formas. Influência nas taxas de reações enzimáticas e também na desnaturação de enzimas ou na destruição da capacidade dos microrganismos de produzirem enzimas, o que compromete a eficiência do processo de bioestabilização do material orgânico (REIS, 2012).

Contudo, não podemos afirmar que a velocidade da digestão anaeróbia é proporcional ao aumento da temperatura, uma vez que, cada espécie apresenta uma temperatura ótima para o seu desenvolvimento. Portanto, o processo depende da resposta de cada espécie à temperatura na qual o sistema se encontra.

Temperaturas muito baixas resultam em um decréscimo do metabolismo bacteriano e consequentemente a redução da taxa de consumo de substrato e da produção de biogás. Além de causarem uma exaustão da energia celular, vazamentos de substâncias intracelulares ou até mesmo a morte das células bacterianas. Por outro lado, temperaturas elevadas suprimem as atividades da etapa metanogênica devido à produção de gases voláteis como a amônia, o que resulta em uma diminuição do rendimento do biogás produzido (KHALID *et al.*, 2011).

De acordo com Metcalf e Eddy (2004) os microrganismos são classificados em: psicrófilos (sobrevivem numa faixa de 0 a 20°C), mesófilos (20 a 45°C) e termófilos (45 a 70°C). Os mesmos autores citam que dois níveis ótimos de temperatura têm sido associados à digestão anaeróbia, um na faixa mesófila (30 a 35°C) e o outro na faixa termófila (50 a 55°C). Geralmente a digestão anaeróbia ocorre em condições mesófilas, pois há mais estabilidade no processo e menores gastos energéticos. Uma faixa de temperatura entre 35 e 37°C é considerada adequada para a produção de metano (principal constituinte do biogás) (KHALID *et al.*, 2011).

A combinação de faixa de temperaturas empregada em sistemas anaeróbio pode ser uma alternativa interessante para o tratamentos de matérias orgânicas específicas. Han *et al.*, (1997) utilizaram a combinação de uma fase termófila seguida de uma mesófila em um sistema integrado. O pré-tratamento consistia em um curto estágio termofílico seguido de um segundo estágio mesofílico operado sobre um maior tempo de retenção. O estágio termofílico aumenta

a hidrólise e a taxa de acidogênese que são, muitas vezes, fatores limitantes da velocidade da produção de metano, enquanto o estágio mesofílico fornece condições estáveis para a acetogênese e metanogênese sinérgica (GE, *et al.*, 2010; BOROWSKI, 2015).

3.6.4 Disposição de nutrientes

O processo biológico anaeróbio é fortemente influenciado pelo tipo, característica e disponibilidade de substratos. Isso está relacionado com a diferença das fontes de carbono e grupos de microrganismos envolvidos na sua degradação. O nitrogênio (N) é um nutriente essencial para a síntese proteica no qual, os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia requerem a sua utilização. Compostos nitrogenados em resíduos orgânicos geralmente são provenientes de proteínas e são convertidos em amônia (NH₃) durante o processo anaeróbio. Os microrganismos assimilam NH₃ para a produção de novas células bacterianas. Contudo, uma concentração elevada de NH₃ pode levar a inibição dos processos microbiológicos, especialmente da metanogênese (KHALID *et al.*, 2011).

A relação carbono/nitrogênio (C/N) da matéria orgânica exerce influência crucial no processo anaeróbio. Uma relação não balanceada resulta em um fator limitante das reações bioquímicas do processo. Fricke *et al.*, (2007) recomendam uma relação Carbono (C): 600, Nitrogênio (N): 15, Fósforo (P): 5, e Enxofre (S): 3. Reis (2012) cita as seguintes relações para os mesmos nutrientes: C/N = 20 a 30; C/P = 150 e N/P = 5. Porém, outros estudos indicam que a digestão anaeróbia pode ocorrer sem que o seu desempenho seja afetado com relações C/N: 15-20, bem menor que os outros (ZHANG *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2013).

Outros elementos como enxofre (S), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), molibdênio (Mo), selênio (Se), riboflavina e vitamina B12 são essenciais para os microrganismos metanogênicos e o balanceamento desses nutrientes é limitante para as reações do processo, uma vez que, parte destes nutrientes é requerida no metabolismo bacteriano para formação do metano, entretanto a exigência exata destes nutrientes é difícil de ser determinada (CHERNICHARO, 1997; IGONI *et al.*, 2008).

3.6.5 Carga Orgânica Volumétrica – COV

A digestão anaeróbia pode apresentar problemas relacionado com variações e sobrecarga orgânica no biorreator, que pode ser definida pela quantidade excessiva de matéria orgânica disponível para a população bacteriana ativa degradar (MONTERO, *et al.*, 2010). Sistemas anaeróbios com cargas orgânicas superiores a sua capacidade biológica de degradação poderá apresentar desequilíbrio operacional, bem como, baixa produção de biogás devido ao

acúmulo de compostos intermediários, como os ácidos graxos, no interior do biorreator, e inibindo a metanogênese (REICHERT, 2005).

Nesse sentido, a carga orgânica volumétrica - COV é definida ainda como o quociente entre a massa diária de sólidos voláteis na matéria-prima e o volume líquido da matéria-prima no biorreator, sendo a sua unidade característica [$\text{kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$] (LINDORFER, *et al.*, 2008). Para que seja possível manter um processo anaeróbio estável, existem algumas limitações sobre a COV que dependem tanto das características do substrato quanto do tipo de biorreator utilizados (ROBRA *et al.*, 2010).

De acordo com pesquisa realizada por Lindorfer *et al.*, (2008), tratando dejetos de suínos com resíduos agrícolas, quando aumentado a COV de aproximadamente 2,11 para 4,25 $\text{kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, houve uma diminuição temporária da produção de biogás e um aumento paralelo da concentração de AGV.

Malinowsky (2016), em sua pesquisa tratando restos de comida e resíduos de jardinagem como co-substrato, teve a atividade metanogênicas interrompida provocada pelo acúmulo da AGV e conseqüentemente queda de pH no reator quando aumentou gradativamente sua COV de 2 para 4 $\text{kgSV}/\text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Já no trabalho de Ferrer, Vazquez e Font (2011), tratando lodo doméstico, quando a COV era aumentada para $> 5 \text{ kgSV}/\text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e devido às variações no teor de sólidos do efluente de alimentação, a atividade metanogênica era severamente afetada, tendo a produção de biogás diminuída, com um teor de CH_4 inferior a 50%, e também acúmulo súbito de AGVs.

3.6.6 Inibição e toxicidade na digestão anaeróbia

Os resíduos podem conter substâncias inibidoras ou mesmo tóxicas, tais como amônia, sulfetos e metais pesados. O acúmulo destas substâncias pode causar distúrbios nos biorreatores, o que será indicado pela redução da produção de biogás e/ou do teor de CH_4 , causando falhas no processo (CHEN *et al.*, 2008).

Astals *et al.*, (2012) afirmam que o nitrogênio é um nutriente importante para os microrganismos que realizam o processo da digestão anaeróbia. Porém, concentração de amônia é um parâmetro que deve ser monitorado na digestão anaeróbia de substratos ricos em proteínas como os resíduos de matadouros e de cozinha (CHAE *et al.*, 2008). Jayasinghe *et al.*, (2011) em seu trabalho, tiveram sua produção de CH_4 diminuída em 60% dos valores originais pela ação da amônia.

Os lipídeos quando dispostos de forma excessiva podem interferir nas etapas da digestão anaeróbia, os produtos apolares da hidrólise de lipídios (ácidos graxos de cadeia longa), podem

ser adsorvidos por substratos particulados, deixando o substrato mais resistente a ataques de enzimas, e assim, diminuindo a ação da hidrólise (CLIMENHAGA, 2006; SANDERS, 2001). A adsorção de lipídios e ácidos graxos de cadeia longa nas células bacterianas pode interferir com o transporte de massa de solutos, como acetato, o qual inibe a metanogênese (NEVES, SCHVARTZMAN, JORDÃO, 2006).

Dependendo da concentração dos compostos tóxicos no substrato, as culturas microbianas podem sofrer aclimatação, tendo os efeitos negativos amenizados ou até mesmo inexistir, contudo quando acima dos limites, irão estimular a adaptação ou inibição da atividade dos microrganismos. O efeito tóxico é causado por sais (geralmente, ocasionado pelos cátions), amônia livre, sulfeto, cianetos, cromatos, metais pesados (cromo, níquel, zinco, cobre, arsênio, etc.), entre outros (CHERNICHARO, 1997).

Outro parâmetro importante que pode afetar o inóculo é a quantidade de substrato a ser degradado, se eventualmente essa quantidade for muito elevada, pode levar rapidamente à inibição de sua atividade biológica (XU *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2014; GE *et al.*, 2016).

3.7 A microaeração na digestão anaeróbia

As *arqueias* metanogênicas são microrganismos anaeróbios com pouca ou nenhuma tolerância ao oxigênio (UEKI *et al.*, 1997; JARRELL, 1985; CHU *et al.*, 2005; KATO, FIELD, LETTINGA, 1993). É comum associar que o oxigênio atua como agente inibitório e tóxico da digestão anaeróbia devido o envolvimento de grupos de microrganismos estritamente anaeróbios. Contudo, Kiener e Leisinger (1983) relatam que as espécies metanogênicas *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobrevibacter arboriphilus* e *Methanosarcina barkeri* não mostraram qualquer redução de unidades formadoras de colônias quando expostas ao ar durante 30 horas. Entretanto, a exposição mais longa reduziu rapidamente a reprodução celular.

Estima-se que sistemas anaeróbios possam ter uma tolerância considerável de oxigênio devido a vários mecanismos, o que favorece que microrganismos anaeróbios estritos possam sobreviver em condições microaeradas sem efeitos inibitórios, principalmente, devido a rápida capacidade de consumo de oxigênio pela fermentação de microrganismos facultativos, protegendo outros organismos e eliminando o oxigênio dissolvido (SONG, LOGAN, 2004; KATO, FIELD, LETTINGA, 1993). Agregados microbianos como flocos, grânulos e biofilmes, podem proteger os organismos que vivem dentro das barreiras de difusão que impedem a penetração total pelo oxigênio (RATHNASIRI, 2009; SHEN, GUIOT, 1996;

KATO, FIELD, LETTINGA, 1993; BOTHEJU, RATHNASIRI, BAKKE, 2008; RATHNASIRI, BOTHEJU, BAKKE, 2009).

Estudos mostraram que a aeração limitada pode trazer benefícios a sistemas anaeróbios, capaz de reduzir a formação de metabolitos tóxicos, como ácido láctico e etanol (ZENG, DECKWER, 1996). A microaeração também mostrou aumentar a hidrólise de carboidratos e proteínas (JOHANSEN, BAKKE, 2006), bem como a atividades de enzimas hidrolíticas de celulase e protease (CHARLES, WALKER, CORD-RUWISCH, 2009). Diversas pesquisas trabalharam com a microaeração, demonstrando a possibilidade da existência de um nível de aeração ótimo para o melhoramento dos processos biológicos envolvidos na digestão anaeróbia (BOTHEJU *et al.*, 2010a; BOTHEJU *et al.*, 2010b; POLANCO *et al.*, 2009a; KATO, FIELD, LETTINGA, 1997; BOTHEJU, LIE, BAKKE, 2010; BOTHEJU, BAKKE, 2010; POLANCO *et al.*, 2009; JOHANSEN, BAKKE, 2006).

3.7.1 Uso em conversões bioquímica

A microaeração em sistemas anaeróbios também se mostrou benéfica nos processos bioquímicos envolvendo os microrganismos anaeróbios. De acordo com Ghaly e El-Taweel (1995), o oxigênio em baixas concentrações é muito importante para promover a síntese de certos lipídios necessários para a estabilidade da membrana celular de microrganismo anaeróbios. Uma descoberta similar foi relatada por Tango e Ghaly (1999), o oxigênio em baixas concentrações é essencial para sintetização do ácido oleico e ergosterol que são essenciais componentes da membrana de certas bactérias anaeróbias, portanto, estimulando o seu crescimento em condições anaeróbias.

Franzen *et al.*, (1996), relataram a necessidade de pequenas quantidades de oxigênio para a sintetização de esteróis e ácidos graxos insaturados pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Eles observaram que a aeração limitada pode ser usada para produção de etanol e minimizar a formação de subprodutos como o glicerol. Usando a bactéria facultativa *Klebsiella pneumoniae*, Chen *et al.*, (2003) estudaram diferentes bioconversões possíveis de glicerol em 1,3-propanodiol. A análise revelou que era possível atingir um máximo rendimento teórico de 0,85 mol de 1,3-propanodiol por mol de glicerol sob condições de aeração limitada comparado com o rendimento de 0,72 mol/mol em condições totalmente anaeróbias.

Contudo, para que se possa realizar conversões bioquímicas sob condições de microaeração, Liden, Franzen e Nicklasson, (1994) sugeriram o uso de taxas de aeração variada (em rampa), levando em consideração as condições de variação dinâmica do reator. Estes resultados mostram que a microaeração pode ser usada como forma de melhorar as

bioconversões anaeróbias. Contudo, destaca a necessidade da otimização do grau da aeração necessária para atingir o máximo de benefícios.

3.7.2 Efeitos na hidrólise

A microaeração também pode ser usada para melhorar a hidrólise da matéria orgânica complexa. Johansen e Bakke (2006) mostraram que durante a digestão anaeróbia em reatores em batelada de 500 mL, microaerado com uma taxa de 500 mL/d de ar, revelou um aumento de 50% na hidrólise de carboidratos e proteínas (com base na DQO) quando comparado com os controles positivos de reatores totalmente anaeróbios mantidos sob as mesmas condições operacionais (mesofílico, 37 °C). Porém, apesar da hidrólise aumentada, os reatores microaerados produziram 50% a menos de metano em relação ao controle sem a aeração. Os autores destacam a necessidade da otimização da microaeração a fim de evitar oxidação excessiva de produtos hidrolisados à CO₂.

Ao estudar os efeitos da pré-aeração sobre a digestão anaeróbia termofílica da FORSU, Charles, Walker e Cord-Ruwisch (2009) observaram aumento da atividade enzimática relacionados com a celulase e protease durante o pré-período de microaeração. Foram também observadas reduções drásticas de AGV e DQO solúvel. Os dados são semelhantes com as pesquisas de Botheju *et al.*, (2010b) e Johansen e Bakke (2006).

Os efeitos de dois níveis de microaeração 0,4 e 0,08 (volume de ar/volume de cultura /minuto) na solubilização de lodo biológico pela bactéria aeróbia termófila *Bacillus stearothermophilus* sob condição termofílica de 65 °C foram investigados por Hasegawa *et al.*, (2000) em um reator de fluxo contínuo. Ambas as taxas de aeração resultaram em uma solubilização de sólidos suspensos voláteis de aproximadamente de 40% após um TDH de 1 dia. O acúmulo de AGVs foi significativamente maior para a baixa taxa de aeração comparado com a alta aeração. A hipótese é que a condição de alta aeração poderia ter gerado maior oxidação dos AGVs gerados, enquanto a baixa taxa de aeração foi suficiente para a solubilização.

De acordo com os resultados mencionados anteriormente, pode-se supor que os organismos facultativos excretam uma maior quantidade de enzimas na presença de oxigênio. Outra hipótese possível é que o próprio oxigênio ou alguns dos seus radicais podem atuar como agentes que realizam uma hidrólise química, no entanto é improvável em condições microaeradas (DEWIL *et al.*, 2007).

3.7.3 Efeitos na oxidação de sulfeto

Vários estudos demonstraram que a microaeração pode ser usada para oxidar os sulfetos gerados em digestores anaeróbios operando com resíduos que contêm enxofre (S) (POLANCO *et al.*, 2009b; ZHOU *et al.*, 2007; ZEE *et al.*, 2007; DUANGMANEE, KHANAL, SUNG, 2007; KRAYZELOVA *et al.*, 2014; DÍAZ, FDZ-POLANCO, 2012; BEKMEZCI *et al.*, 2011; RAMOS, FDZ-POLANCO, 2013; NGHIEM *et al.*, 2014). Na digestão anaeróbia, os compostos S são reduzidos a HS^- e H_2S pela atividade biológica das bactérias redutoras sulfato (BRS) (AZABOU, MECHICHI, SAYADI, 2005).

A redução das concentrações de sulfetos é benéfica para o processo anaeróbio, minimizando o efeito tóxico de sulfetos aquosos em microrganismos metanogênicos e acetogênicos e a formação de H_2S , gás tóxico, corrosivo e responsável pelo mau odor na digestão anaeróbia (POLANCO *et al.*, 2009b; POLANCO *et al.*, 2009a; ZHOU *et al.*, 2007; DUANGMANEE, KHANAL, SUNG, 2007; SALOMON, LORA, 2009; ZEE *et al.*, 2007). Os microrganismos BRS competem com a metanogênese pelos substratos orgânicos, incluindo acetato e hidrogênio (POLANCO, *et al.*, 2009a; ZHOU, *et al.*, 2007).

Com a introdução de um fluxo de oxigênio (0,013-0,024 L O_2 /L·d) em um reator em escala piloto CSTR de 200 L alimentado com águas residuais de lodo, foi capaz de remover quase por completo o H_2S no biogás sem afetar a produção de biogás, teor de metano ou a eficiência de remoção de DQO (POLANCO, *et al.*, 2009b). Tang *et al.*, (2004) também relataram que a microaeração de um digestor anaeróbio levou a uma redução considerável da concentração de H_2S no biogás. O digestor microaerado tinha um teor de H_2S de 5 ppm em comparação com o reator estritamente anaeróbio com 700 ppm.

Já Zee *et al.*, (2007), utilizando um reator anaeróbio UASB (volume de 1,7 L) alimentado com vinhaça (com baixo teor de sulfeto), observou que a adição de um fluxo de ar de 0,7-0,9 $\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ correspondente às proporções molares O_2/S na faixa de 8-10, resultou em uma remoção completa de H_2S no biogás. Eles propõem que a oxidação do sulfeto pode ocorrer tanto por mecanismos biológicos como não biológicos, confirmados por ensaios em lotes envolvendo culturas ativas, culturas esterilizadas e sem culturas biológicas.

Durante um estudo, o nível de injeção de ar foi precisamente controlado por medições de potencial de redução de oxidação, de modo que a inibição das metanogênes não ocorresse pela ação do oxigênio. A remoção de H_2S do biogás foi de aproximadamente e mais de 98% que foi oxidado a S elementar e uma produção de sulfato insignificante (DUANGMANEE, KHANAL, SUNG, 2007).

3.7.4 Efeitos sobre produtos intermediários e pH

De acordo com Botheju *et al.*, (2010b), a introdução de aeração parcial pode levar a uma acumulação reduzida de AGVs em digestores anaeróbios. Introdução de aeração (2,5% de O₂ por % de DQO de alimentação) em um digestor anaeróbio semicontínuo alimentado com uma mistura de substrato sintético contendo amido, peptona e extrato de levedura operado com um TDH de 33 dias e COV de 0,33 kgDQO/m³·d, resultou, imediatamente, em uma redução significativa 80% do conteúdo total de AGV, quando aumentadas as cargas de O₂ para 5% e 10%, ocorreu uma redução ainda maior dos AGVs.

Seguindo um processo sequencial de três fases aeróbia-aeróbia-anaeróbio no tratamento em batelada de resíduos sólidos orgânicos, a fase de aeração primária reduziu consideravelmente o acúmulo de AGV e, assim, evitada a queda do pH do digestor na fase anaeróbia. No sistema sem aeração, o pH caiu para um valor menor que 5,2 em um reator que tratava resíduos sólidos orgânicos (SIMON, 2003). Botheju *et al.*, (2010a), também observaram uma alta queda inicial de pH em um reator anaeróbio não microaerado comparado com os microaerados. Hasegawa *et al.*, (2000) investigaram os efeitos da pré-aeração de lodo biológico antes da uso na produção de biogás, a oxidação de AGVs ocorreu em maiores taxas de aeração, mantendo os níveis dos ácidos elevados quando as taxas aeração foram menores.

É provável que tenha a geração de AGV adicional pelo aumento da atividade da acidogênese e o seu consumo simultâneo devido à respiração aeróbia e metanogênica em digestores anaeróbios microaerados. Assim, a concentração de AGV e, conseqüentemente, o valor de pH do meio, dependerá das taxas relativas de produção e consumo desses ácidos. Contudo, isso pode variar sob diferentes condições de ensaio e estabilidade operacional do sistema e configuração do sistema.

Isso sugere que microaeração pode ser útil para a estabilização anaeróbia em digestores em sua fase de partida ou durante períodos de instabilidade caracterizada por uma elevada acumulação de AGVs.

3.7.5 Geração de biogás e rendimento de metano

Outros estudos também sugeriram que o arejamento limitado pode levar à geração de metano reforçada (PIRT, LEE, 1983; GERRITSE, SCHUT, GOTTSCHAL, 1990; BOTHEJU *et al.*, 2010c). Pirt e Lee (1983) observaram que pequenas quantidades de oxigênio aumentou a digestão anaeróbia da biomassa de algas em reatores em batelada. Eles relataram que reatores microaerados com ar, produziu biogás mais rápido. Gerritse, Schut e Gottschal (1990) também descrevem um aumento de cerca de 20% na produção de metano com o uso da microaeração.

De acordo com Mshandete *et al.*, (2005), 9 horas de pré-tratamento aeróbio aumentou o potencial de metano a partir da digestão anaeróbia mesófila de resíduos de polpa de sisal. Porém, o aumento da taxa de aeração só resultou em uma perda significativa de potencial metano devido ao consumo de substrato aeróbio.

Tang *et al.*, (2004) relatam que uma taxa de microaeração de 7,5% (v/v), não faz nenhuma diferença em qualquer taxa de geração de biogás ou de concentração de metano. No entanto, observaram a oxidação significativa H_2S a enxofre elementar. A hipótese é que o oxigênio fornecido poderia ter sido completamente gasto na oxidação do H_2S . Esta observação é consistente com o estudo de Polanco *et al.*, (2009b), onde uma carga de arejamento de 0,13 - 0,24 L $O_2/L \cdot d$, não afetou a geração de biogás/metano, mas apenas a oxidação de H_2S . Sugere-se que o sucesso da aplicação da microaeração na produção de biogás está relacionada com parâmetros como, taxa de hidrólise, concentração de biomassa, e no caso de reatores contínuos, tempo de retenção hidráulica, carga orgânica, e a idade do lodo (BOTHEJU, LIE, BAKKE, 2010).

4 METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Saneamento - LABOSAN do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - DEHA da Universidade Federal do Ceará – UFC em parceria com Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE.

O estudo se dividiu em 3 experimentos. O primeiro, ocorreu em sistemas em batelada, já o segundo experimento se dividiu em 3 etapas e foram realizadas em sistemas semicontínuos, e, por último, o experimento 3 que, também, foi conduzido em sistema semicontínuo. A Figura 2 mostra um fluxograma dos experimentos e etapas da pesquisa.

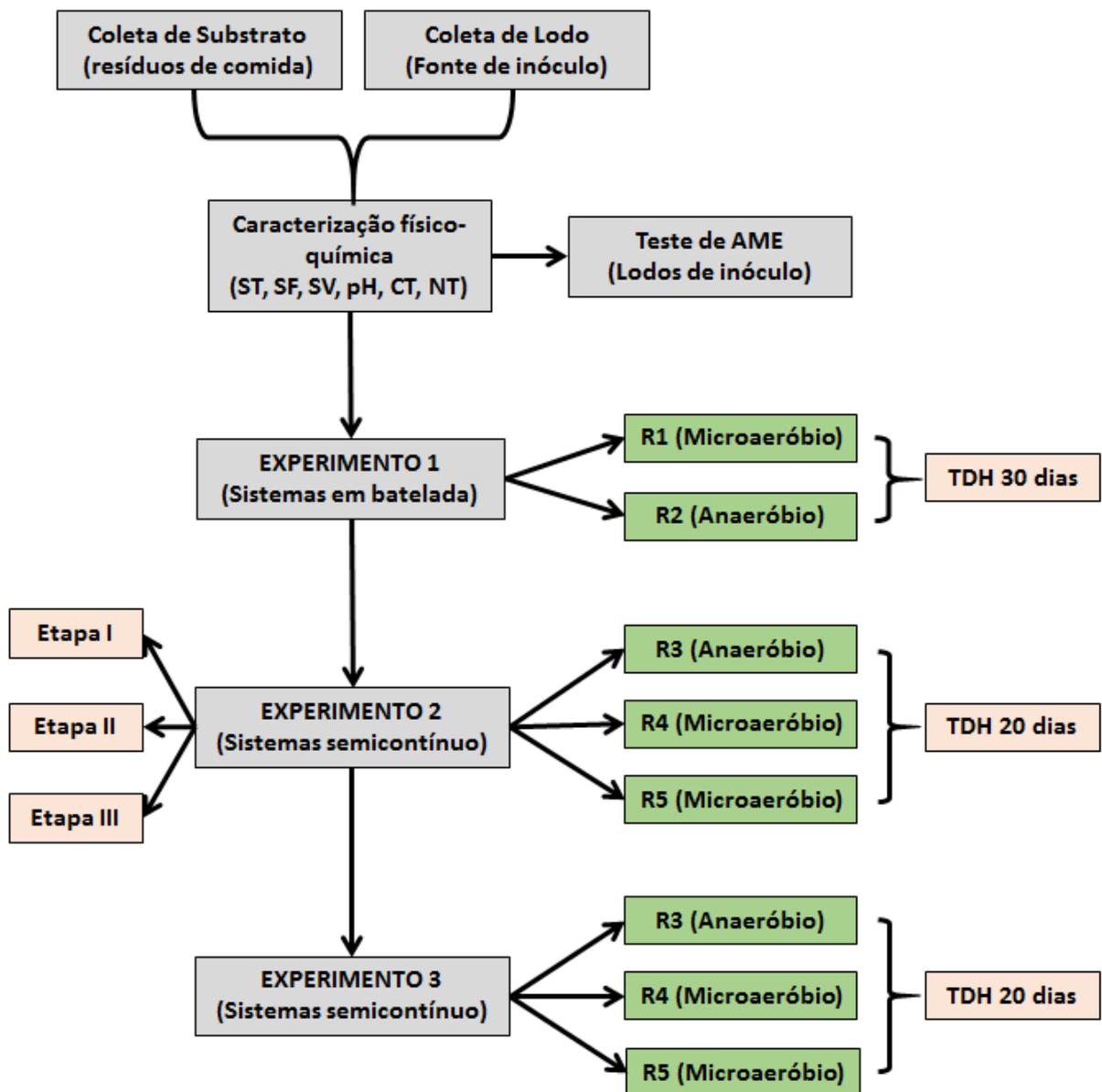


Figura 2 - Fluxograma do procedimento experimental da pesquisa

Fonte: O autor (2018).

4.1 Coleta do lodo de inóculo

Para a partida dos reatores da pesquisa, utilizou-se, como fonte de inóculo, o lodo de um reator UASB da ETE Aracapé operada pela Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará (CAGECE) localizada no bairro Aracapé – Fortaleza-CE. As coletas foram realizadas em três momentos do experimento. Na primeira etapa do experimento, foi coletada aproximadamente 10 L do lodo de fundo do reator UASB e, posteriormente, transportado até o LABOSAN. O lodo foi armazenado em recipiente plástico sob refrigeração (5°C) até a utilização no experimento.

4.2 Coleta de substrato e pré-tratamento

O substrato utilizado nos ensaios foi proveniente do Restaurante Universitário do Campus do Pici na Universidade Federal do Ceará (UFC), composto basicamente por restos dos alimentos servidos em seu refeitório. O resíduo foi coletado periodicamente em sacos plásticos e transportado até o LABOSAN.

Os resíduos passaram por uma etapa de pré-tratamento, em que ocorreu a retirada de ossos, plásticos, papel e qualquer matéria indesejada. Posteriormente, para aumentar a superfície de contato e melhorar a hidrólise, os resíduos foram triturados em liquidificador e, posteriormente, diluídos com água (Figura 3).



Figura 3 - Pré-tratamento dos resíduos de comida

Fonte: O autor (2018).

Após o pré-tratamento, os resíduos foram armazenados em recipientes plásticos e mantidos em temperatura de 5°C. Foram coletadas amostras para análises dos seguintes parâmetros: sólidos totais, fixos e voláteis, bem como, carbono total e nitrogênio (NTK) segundo a metodologia descrito pelo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - (APHA, 2005) e Silva; Oliveira, (2001).

4.3 Teste de atividade metanogênica específica (AME)

A AME consiste na avaliação da capacidade de um dado lodo (inóculo) em produzir metano a partir da degradação de um substrato. Atualmente, vários tipos de protocolo em relação ao teste de atividade metanogênica específica (AME) têm sido propostos devido aos diferentes procedimentos e condições ambientais que são utilizadas, tais como relação inóculo/nutriente, volume de *headspace*, pH, tipo de substrato e o sistema de detecção (ANGELIDAKI *et al.*, 2009).

Portanto, a metodologia utilizada para avaliar a atividade metanogênica específica dos lodos usados durante o experimento foi baseada de acordo com as condições ambientais sugeridas por Nieto (2006), Angelidaki *et al.*, (2009) e Carneiro (2012), conforme se segue:

- a) Inicialmente, se caracterizou o lodo (inóculo) em relação aos sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV), que foi coletado de um reator anaeróbio tipo UASB de uma estação de tratamento de esgoto doméstico da CAGECE– Fortaleza;
- b) O lodo foi diluído para uma concentração em torno de 5g SSV/L (1:10) e separados em 4 partes iguais em béquer de 250 mL;
- c) Foi adicionado o substrato avaliados, a glicose, em quantidade necessária para obter uma concentração final de 2,5 g DQO/L (relação alimento/microrganismo (A/M) em torno de 0,5). Para os testes de controle endógeno, a fonte de carbono foi substituída por água destilada;
- d) Acrescentou-se macro e micronutrientes em cada béquer, quantidades suficientes para que não houvesse limitação do crescimento microbiano, conforme as especificações de concentrações mostradas na Tabela 6;
- e) O pH das quatro soluções foi ajustado para 6,8 a 7,2 com soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração de 1 mol/L;
- f) Adicionou-se o tampão de bicarbonato numa concentração de 1 g de NaHCO₃ para cada litro de meio basal e, em seguida, verificando novamente o pH;
- g) Uma alíquota de 80 mL das amostras foram transferidas para frascos de vidro de 118 mL (Figura 4), totalizando um *headspace* de aproximadamente 30% do volume dos frascos, sendo em seguida lacrados com septos de borracha e lacres em alumínio;

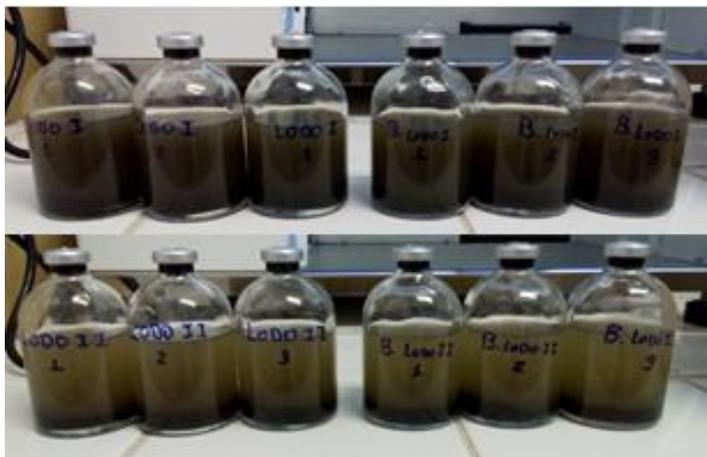


Figura 4 - Frascos utilizados no teste de AME

Fonte: O autor (2018).

- h) Embora Vázquez, Macarie e Takayuki (2001) tenham concluído que a biomassa anaeróbia é resistente a determinadas concentrações de oxigênio quando não há ausência de substrato, optou-se pela manutenção do ambiente anaeróbio, forçando a saída do ar de dentro dos frascos através da purga com gás nitrogênio (gás inerte) grau FID por 1 minuto;
- i) Todos os testes foram realizados em triplicata, sendo os frascos incubados em um *shaker* orbital, MA-420 Marconi, mostrado na Figura 5, até que as pressões dentro da cada frasco se estabilizasse, sob condições controladas de temperatura (35°C) e agitação (150 rpm);
- j) Após os testes foram determinadas as concentrações de SSV e o pH das garrafas.



Figura 5 - *Shaker* orbital utilizado no teste de AME

Fonte: O autor (2018).

A determinação da quantidade de biogás produzida foi realizada por método manométrico, em que, mantendo-se constantes a temperatura e o volume da fase gasosa (*headspace*) do frasco de reação, o volume de biogás produzido correspondia ao acréscimo da pressão dentro do frasco, sendo medido através da inserção da agulha do medidor de pressão (WID-489 WARME) (Figura 6) nos septos de borracha de cada frasco.



Figura 6 - Manômetro digital em mbar

Fonte: O autor (2018).

O valor da AME foi dado em função da DQO convertida em metano (gDQO/gSSV·d), conforme a Equação 1 a baixo:

$$AME = \frac{V_{CH_4} / t}{FC \cdot SV \cdot V_{liq.} / 1000} \quad (1)$$

Onde:

V_{CH_4} = Volume de metano produzido durante o tempo de experimento, em mL;

t = Tempo de duração do teste, em dias;

FC = Fator de conversão estequiométrico (390 mL de CH_4 /gDQOremovida)

SV = Massa estimada de micro-organismos presentes na amostra analisada (gSSV/L);

$V_{liq.}$ = Volume de amostra utilizado no teste.

A solução nutritiva contendo todos os macros e micronutrientes necessários para a máxima atividade biológica dos microrganismos foi preparada e adicionada ao inoculo durante a execução do AME. A composição da solução está descrita na Tabela 6, e as quantidades utilizadas para a execução do teste foi detalhado anteriormente. A metodologia e a composição da solução foi descrita por Aquino *et al.*, (2007).

Tabela 6 - Composição das soluções de macro e micronutrientes

Solução	Componentes químicos	Quantidade/L
1. Macronutrientes	NH ₄ Cl	170 mg
	KH ₂ PO ₄	37 mg
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	11,5 mg
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	8 mg
2. Micronutrientes	FeCl ₃ · 6H ₂ O	2000 mg
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	1088 mg
	MnCl ₂ · 4H ₂ O	500 mg
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	38 mg
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	108 mg
	H ₃ BO ₃	50 mg
	(NH ₃) ₆ Mo ₇ O ₂ · 4H ₂ O	90 mg
	Na ₂ SeO ₃	100 mg
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	50 mg
	EDTA	1000 mg
HCl P.A.	1 mL	

Fonte: Adaptado de Aquino *et al.*, (2007).

4.4 Sistema Experimental

Para a realização da pesquisa, utilizou-se dois tipos de reatores anaeróbios do tipo batelada e de fluxo semicontínuo. Ao todo, foram utilizados cinco reatores durante a pesquisa que serão denominados neste trabalho como “R1, R2, R3, R4 e R5”. Dois reatores do tipo batelada “R1 e R2” foram usados no primeiro experimento da pesquisa. O restante dos reatores do tipo semicontínuo “R3, R4 e R5” foram usados nos experimentos 2 e 3.

4.4.1 Reatores em batelada

Foram usados dois reatores em batelada que possuíam capacidade total de 9,3 litros, confeccionados em PVC, acrílico e registros de instalações hidráulicas. Os reatores eram compostos por um sistema de agitação contínua do seu meio reacional, um termômetro para acompanhamento diário da temperatura do sistema e três pontos de coleta, dos quais eram retiradas pequenas alíquotas para o monitoramento dos parâmetros físicos e químicos do efluente de cada reator. A Figura 7 apresenta uma visão geral dos reatores em batelada utilizados na primeira fase da pesquisa.



Figura 7 - Biorreator anaeróbio em batelada

Fonte: O autor (2018).

O sistema montado para o primeiro experimento em batelada está representado na Figura 8, e contou com dois reatores anaeróbios R1 e R2, descritos anteriormente.



Figura 8 - Reatores anaeróbios em batelada (Experimento 1)

Fonte: O autor (2018).

Depois de confeccionados os reatores, foram pré-estabelecidos os parâmetros de operação dos reatores no experimento 1 em regime de batelada, estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros experimentais dos reatores R1 e R2 em regime batelada

Experimento 1	R1	R2
Relação A/M (gDQO _{Subst.} /gSV _{Lodo})	0,5	0,5
TDH (dias)	45	45
Volume útil (L)	9,3	9,3
Microaeração (mL/min)	0,5	0

Fonte: O autor (2018).

4.4.2 Reatores de fluxo semicontínuo

Os reatores semicontínuos foram confeccionados com recipientes plásticos com volume útil de 2,8 litros. Os reatores possuíam um sistema de agitação contínua e três pontos de amostragem, sendo o ponto 1 também usado para a alimentação do reator e o ponto 3 para a saída do efluente tratado, como mostrado na Figura 9. O acompanhamento experimental dos sistemas anaeróbios era realizado por meio da coleta de amostras do efluente de cada reator para a realização das análises físicas e químicas.



Figura 9 - Biorreator anaeróbio semicontínuo e sistema de agitação

Fonte: O autor (2018).

A alimentação dos reatores semicontínuos era realizada com auxílio de uma seringa de capacidade volumétrica de 450 mL, confeccionada com tubos e conexões de PVC, como mostrado na Figura 10. A seringa permitia injetar o volume diário da alimentação que foi determinado de acordo com o TDH estipulado para cada etapa do experimento. A alimentação dos reatores era preparada a partir dos resíduos de comida triturados, que eram diluídos com

água até atingir a concentração de sólidos totais desejada em cada experimento. Em algumas etapas da pesquisa, foi realizada a correção do pH da alimentação com uma solução de NaOH 1M, e a suplementação de alcalinidade com bicarbonato de sódio na proporção de 10% de massa de sólidos voláteis aplicada nos reatores.



Figura 10 - Seringa usada na alimentação dos reatores semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

O uso de fontes de inóculos (fonte de microrganismos anaeróbios) em reatores já é bastante empregado na partida de sistemas anaeróbios. Essa técnica geralmente proporciona o ganho de tempo no tratamento da matéria orgânica. A estratégia adotada para a inoculação e partida dos reatores semicontínuos consistiu com o preenchimento do volume útil dos reatores com o lodo coletado, e à medida que a alimentação dos reatores era realizada diariamente, ocorria a troca do lodo pela mistura (alimentação + lodo) denominado de digestato. Estipulou-se um período de 20 dias para a aclimação do lodo com o substrato utilizado na pesquisa.

O estudo, em regime semicontínuo, foi realizado nos experimentos 2 e 3. O experimento 2 foi conduzido em três etapas, e os parâmetros de operação adotados para os experimentos estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros adotados nos experimentos 2 e 3 em sistemas semicontínuos

Experimento	TDH (dia)	Carga Orgânica (gST/L)	COV (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	Volume Útil (L)	Microaeração (mL/min)			Tempo (dias)
					R3	R4	R5	
Etapas								
I	30	40	1,2	2,8	0	1,0	0,2	
II	20	80	3,6	2,8	0	1,0	0,2	120
III	20	80	3,6	2,8	0	1,0	0,2	
Experimento 3	20	50	2,2	2,8	0	1,0	0,2	85

Fonte: O autor (2018).

Na etapa I do experimento 2, a alimentação dos reatores foi realizada sem a correção do pH inicial e sem fornecimento de alcalinidade (bicarbonato de sódio). Já na etapa II, a concentração de sólidos totais da alimentação foi duplicada e seu TDH diminuído em 10 dias, permanecendo também sem a correção do pH e adição de alcalinidade na alimentação dos reatores. E por último, na etapa III, (denominada de etapa de recuperação dos sistemas) a alimentação dos reatores foi realizada com a correção do pH e suplementação de alcalinidade.

No experimento 3, os reatores foram ré-inoculados com lodo novo e também obedecendo a fase de aclimatação empregado no experimento 2. A concentração de ST na alimentação foi conduzida de forma gradativa nos primeiros dias de operação, iniciou com concentração de 30 gST/L até atingir a concentração máxima preestabelecida para o experimento. O pH da alimentação foi corrigido com solução de NaOH 1M e fornecido alcalinidade adicionando 1g de NaHCO₃/L de alimentação.

O sistema semicontínuo montado (Figura 11) foi composto de 3 reatores com mecanismo de agitação contínua, medição de biogás e microaeração em dois deles (R4 e R5).



Figura 11 - Reatores anaeróbios e microaeróbios semicontínuos (Experimento II e III)

Fonte: O autor (2018).

4.5 Medição do Biogás

A medição da produção de biogás dos reatores foi realizada pelo método de deslocamento de líquido, que consistiu na instalação de frascos de mariotte para cada reator (Figura 13) preenchidos com uma solução salina de 25 g/L de NaCl e acidificada com HCl até pH menor que 2 para evitar a solubilização dos gases produzidos durante a biodigestão. Os

frascos de mariotte foram conectados na saída de biogás de cada reator. A medida que a pressão aumentava no interior dos reatores pelo acúmulo de biogás, expulsava a quantidade correspondente de líquido para um recipiente e diariamente era medido o volume deslocado. O esquema abaixo (Figura 12) esquematiza o sistema usado para a medição de biogás.

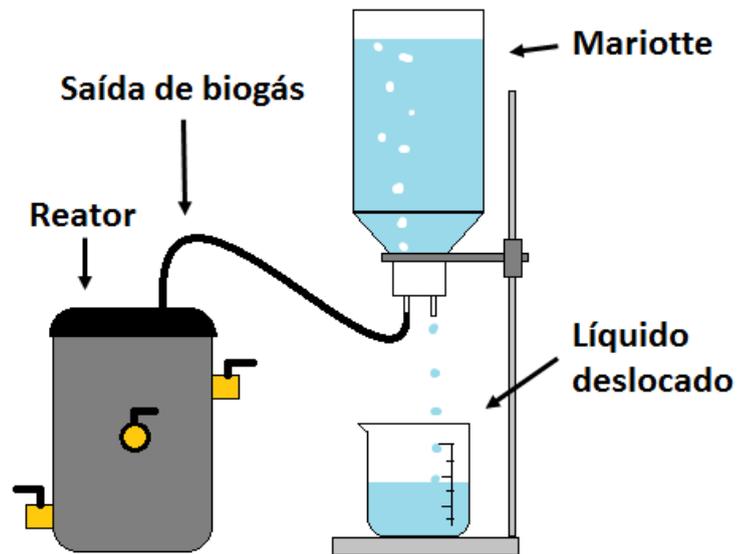


Figura 12 - Representação esquemática do sistema de medição do biogás nos reatores

Fonte: O autor (2018).



Figura 13 - Sistemas de medição de biogás utilizado nos experimentos I, II e III

Fonte: O autor (2018).

4.6 Microaeração

Sabendo-se do efeito benéfico da aeração controlada na remoção de H_2S , hidrólise melhorada da matéria orgânica e estabilidade operacional em sistemas anaeróbios, o sistema de microaeração dos reatores era realizada por um aerador (*Master*) (Figura 14) que foi calibrado com vazões pré-estabelecidas para cada fase da pesquisa. No primeiro experimento, com reatores em batelada, o reator R1 foi microaerado com a vazão de 0,5 mL de ar atmosférico/min de forma contínua em todo TDH, (calculada a partir da carga orgânica aplicada no reator), já para R2, manteve em regime totalmente anaeróbio para comparar o efeito da microaeração no reator.

Nos experimentos II e III semicontínuo, os reatores R4 e R5 foram microaerados, também de forma contínua com vazões de 1,0 (calculada a partir do volume útil de reator) e 0,2 mL de ar/min (calculada a partir da carga orgânica aplicada no reator), respectivamente. O reator R3 foi mantido sem aeração durante todo o experimento. A entrada de ar era realizada na parte inferior dos reatores, o fluxo era dissipado por uma mangueira com pequenos furos em seu comprimento no interior dos reatores.

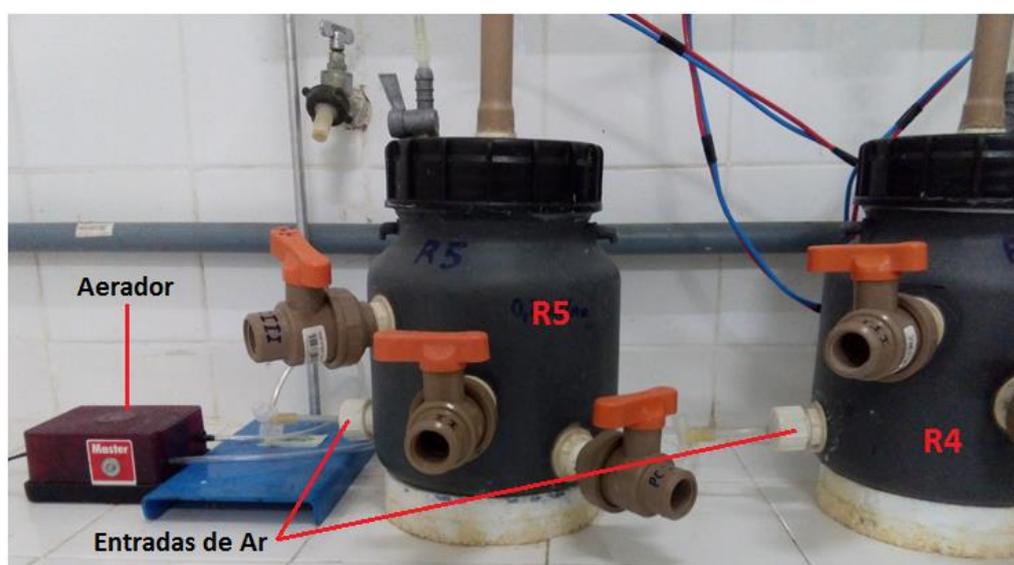


Figura 14 - Aerador usado no experimento

Fonte: O autor (2018).

4.7 Caracterização do biogás

O biogás foi caracterizado e quantificado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo GC 17A, da marca SHIMADZU (Figura 15) acoplado a um detector de condutividade térmica (DCT), cujas condições de análise estão especificadas na Tabela 9.



Figura 15 - Cromatógrafo gasoso (CG - 17A)

Fonte: O autor (2018).

A curva de calibração para a quantificação do biogás foi realizada a partir de diluições sucessivas de uma mistura gasosa de CH_4 e CO_2 (60:40 em massa) com o ar. As diluições foram realizadas em bulbo de vidro para amostragem de gás, marca Supelco, com capacidade de 125 mL e os analitos foram separados em uma coluna Rt-QPLOT (PEG Modificado com Ácido Nitrotereftálico) da Restek, com 30 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro interno (CARNEIRO, 2012).

Tabela 9 - Condições cromatográficas do GC/DCT utilizadas nas análises do biogás

Parâmetros do GC/DCT	
Modo de Injeção	<i>splitless</i>
Volume de amostra	1 ml
Temperatura do injetor	40 °C
Fluxo da coluna	0,7 mL/min
Temperatura do forno*	50 °C
Temperatura do detector	200 °C
Tempo de análise	5 min
Gás de arraste	He (gral analítico)

* Programação de temperatura isotérmica

Fonte: Carneiro, (2012).

4.8 Quantificação de sulfeto de hidrogênio e amônia gasosa

A quantificação dos teores de amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) nos reatores foram determinadas usando um medidor individual de gases da Dräger X-am 5600. O biogás era coletado por meio de uma seringa de gases de alta precisão (Hamilton Gastight) com volume

de 5 mL, após coletado, as amostras eram diluídas com ar em bulbo de vidro para amostragem de gás (marca Supelco) com capacidade de 125 mL (Figura 16). O bulbo era conectado ao medidor individual de gases por tubo de silicone, onde ocorria a sucção do gás de dentro do bulbo por uma bomba do equipamento direcionando até o detector, que quantificava as proporções em ppm dos gases de NH_3 e H_2S e registrados no display do equipamento.



Figura 16 - Equipamento de medição de NH_3 e H_2S

Fonte: O autor (2018).

4.9 Monitoramento experimental

As análises foram realizadas de forma periódica, por meio da retirada de alíquotas do pontos de coleta de cada reator com a frequência mostrada na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros e frequência de análise do estudo

Parâmetro	Método Analítico	Frequência	Referência
ST, SV, SF	Gravimétrico	1 vez por semana	APHA (2005)
DQO*	Espectrofotométrico	2 vezes por semana	APHA (2005)
AGV e AT	Titulométrico	1 vez por semana	Ribas, Moraes, Foresti, (2007)
pH	Potenciométrico	1 vez por semana	APHA (2005)
Temperatura	Termômetro	5 vezes por semana	APHA (2005)
Medição de biogás	Volumétrico	5 vezes por semana	Sub seção 4.5
Composição do biogás	Cromatográfico	3 vezes por semana	Sub seção 4.7
H_2S e NH_3	Dräger X-am 5600	3 vezes por semana	Sub seção 4.7

* As análises de DQO foram realizadas somente no experimento em batelada

Fonte: O autor (2018).

Os reatores foram monitorados por meio de parâmetros físico-químicos, como: análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) determinadas por espectrofotometria em espectrofotômetro da marca Thermo – Nicolet Evolution 100 (Figura 17).



Figura 17 - Espectrofotômetro utilizado nas análises de DQO

Fonte: O autor (2018).

As análises de Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF) foram conduzidas em estufa a 105 °C e forno mufla a 530 °C ± 10 °C, o potencial hidrogeniônico (pH) foi realizado em um phmetro da marca Digimed modelo DM 20, a temperatura era realizada por termômetros acoplados os reatores, a Alcalinidade Total (AT) e a produção de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) se deu de acordo com o método titulométrico de Kapp (RIBAS, MORAES, FORESTI, 2007) permitindo verificar a degradação da matéria orgânica, bem como, a estabilidade reacional em cada reator.

4.10 Análise estatística dos dados

Utilizou-se programa Sigma Plot para realizar a análise estatística dos dados. Aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney para comparar duas amostras independentes e o teste de Kruskal-Wallis para comparar três ou mais amostras independentes. Esses testes não implicam em uma distribuição específica de dados. A avaliação dos resultados dos testes foi baseada no valor de p. A hipótese nula era rejeitada para o valor de $p \leq 0,050$, isto é, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico-química do substrato e inóculo

Os resultados da caracterização físico-química do substrato (restos de comida) e do inóculo (lodo de UASB) utilizado no experimento são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização físico-química do substrato e inóculo

	Matéria Orgânica	Sólidos Totais (g/L)	Sólidos Voláteis (g/L)	Sólidos Fixos (g/L)	Carbono Total (%)	Nitrogênio Total (%)	pH
1ª coleta	Restos de comida	306,89	255,00	51,89	53,16	3,20	4,5
2ª coleta		161,35	133,72	27,64	48,38	2,38	4,8
1ª coleta	Lodo (UASB)	58,66	35,95	22,71	-	-	7,3
2ª coleta		67,58	44,06	23,51	-	-	7,5

Fonte: O autor (2018).

Para que o desempenho da digestão anaeróbia não seja afetado, é necessária uma relação C/N ideal que apresente um balanço de nutrientes adequado para o crescimento das bactérias anaeróbias, bem como para manter um ambiente estável (ZESHAN; VISVANATHAN, 2012; ZHONG *et al.*, 2013).

De acordo com os dados da caracterização, a relação de C/N encontrada nos restos de comida na primeira e segunda coleta foram de 16,61 e 20,32, respectivamente, apresentando-se dentro da faixa apontada por estudos recentes, que indicam que a biodigestão pode ocorrer sem prejuízos com relações de carbono/nitrogênio - (C/N) entre 15-20 (ZHANG *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2013).

A variação entre os teores de sólidos totais, fixos e voláteis nas duas coletas pode ser atribuído a mudança na composição dos restos de comida, tendo em vista que, o cardápio servido no restaurante universitário muda de acordo com os dias da semana, e a segunda coleta de resíduo não foi realizada no mesmo dia da semana que da primeira.

5.2 Avaliação do teste de AME dos lodos utilizados na pesquisa

A Atividade Metanogênica Específica (AME) é definida como a quantidade máxima de metano produzida por um consórcio de microrganismos anaeróbios, em condições de laboratório controladas. De modo geral, a quantificação da AME se dar através da medida direta

da taxa de produção de metano ou do consumo de substrato, por unidade de SSV (sólidos suspensos voláteis) (AQUINO *et al.*, 2007). A metodologia baseia na medição do biogás produzido através da variação de pressão exercida sobre um sensor (Figura 6) que foi acoplado ao frasco de reação. O registro de pressão realizado a cada uma hora permitiu determinar a taxa diária de produção de biogás. O objetivo deste teste foi verificar a atividade biológica dos lodos coletados para a partida dos reatores durante o experimento.

De acordo com o teor de sólidos voláteis encontrado na caracterização dos lodos (seção 5.1), foi adotado a relação de $0,5 \text{ gDQO}_{\text{substrato}}/\text{gSV}_{\text{lodo}}$ (A/M). O teste durou 14 horas até que a pressão interna dos frascos não variasse mais. A Figura 18, a seguir, mostra a taxa de produção de metano.

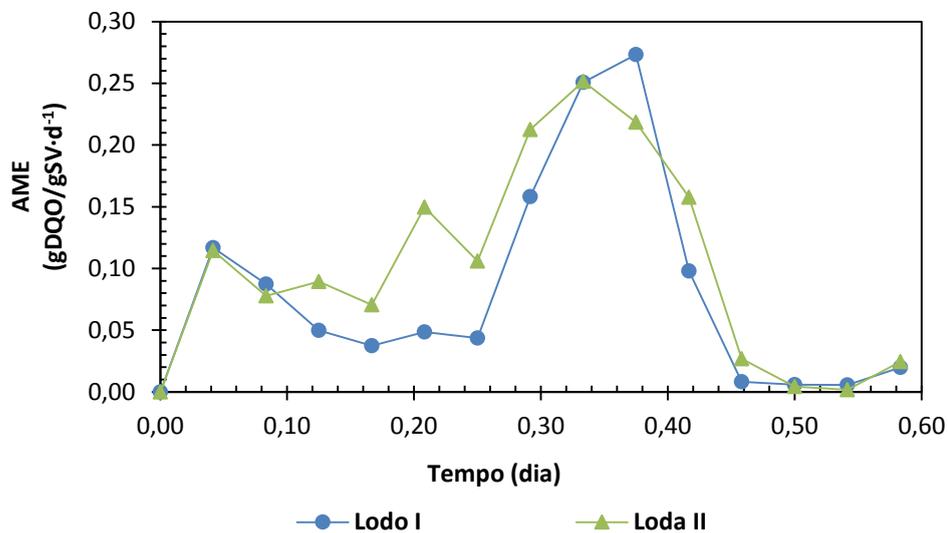


Figura 18 - Atividade metanogênica específica dos lodos 1 e 2

Fonte: O autor (2018).

Com base nas curvas da AME, as médias da produtividade máxima foi de 0,27 para o lodo I e $0,25 \text{ gDQO}_{\text{sub}}/\text{gSV}_{\text{lodo}}\cdot\text{d}^{-1}$ para o lodo II, respectivamente. Os valores são relativos apenas para a conversão dos substratos avaliados a CH_4 , sendo descontados os valores referentes à atividade endógena do lodo, avaliada a partir do ensaio controle. Diante destes resultados, foi possível verificar a máxima eficiência na produção de metano de acordo com a carga de substrato fornecida e a quantificação da biomassa anaeróbia capaz de tratar resíduos orgânicos. Constatou-se que os dois lodos coletados (lodo I e lodo II) apresentaram atividade biológica de degradação da matéria orgânica com volume acumulado de metano de 42,7 e 52,8 mL em 14h, respectivamente. Lozada *et al.*, (2008) também encontrou uma atividade semelhante para o ensaio de AME de lodo granular proveniente de um reator UASB. Esses autores alcançaram uma atividade de $0,20 \text{ gDQO}/\text{gSSV}\cdot\text{d}^{-1}$, usando uma relação A/M de 1.

5.3 Sistema em Batelada

5.3.1 pH, Alcalinidade e AGVs

Nas Figuras 19 e 20, estão apresentadas as variações de pH, concentrações dos ácidos graxos voláteis (AGV) e a alcalinidade total dos reatores R1 e R2 durante o experimento em batelada.

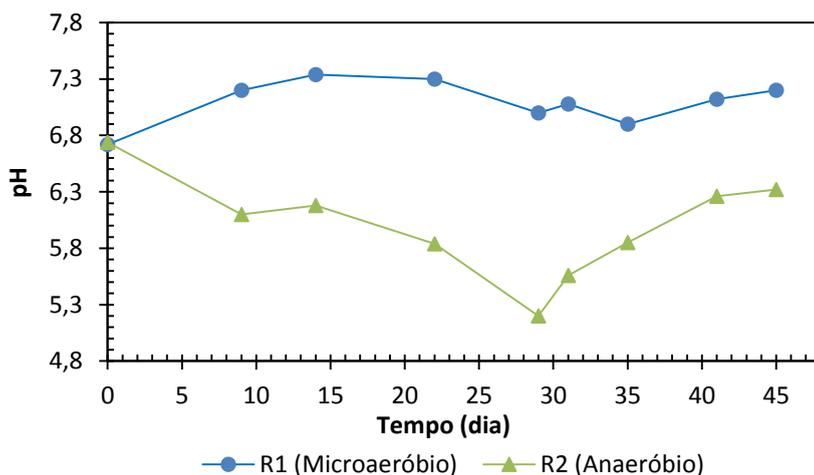


Figura 19 - Variação temporal do pH nos reatores R1 e R2 em batelada

Fonte: O autor (2018).

Para os valores de pH, a média obtida em R1 foi de 6,98, com valor máximo e mínimo de 7,34 e 6,21, respectivamente, mantendo-se próximo da neutralidade, faixa ideal para a atividade metabólica das *Arquéias* metanogênicas. Já para R2, a média de pH foi de 5,97 e os valores máximo e mínimo de 6,74 e 5,20, indicando uma queda significativa por volta do vigésimo nono dia de operação, como pode ser observado na Figura 19.

Comparando os dados de pH dos dois reatores, percebeu-se que a variação do pH do R1 foi menor, isso pode ser atribuído ao efeito da microaeração aplicada ao sistema. Botheju *et al.*, (2010a) também observaram uma queda inicial de pH em um reator anaeróbio comparado com o microaerado. Simon (2003) descreve que a microaeração reduz consideravelmente a acumulação de AGVs evitando a acidificação dos reatores, resultando numa melhor fase metanogênica. O mesmo autor acrescenta que, quando a microaeração não foi utilizada, o pH caiu para um valor inferior de 5,2 em um reator de tratamento de resíduos sólido orgânicos.

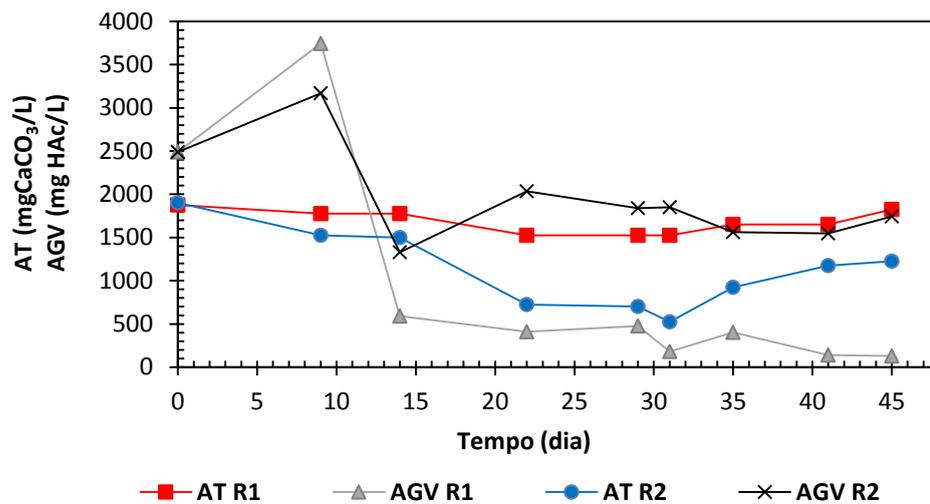


Figura 20 - Variação temporal de AT e AGV de R1 e R2

Fonte: O autor (2018).

A queda do pH na digestão anaeróbia pode ser ocasionada pelo acúmulo de intermediários (AGVs) e a falta de tamponamento do sistema para compensar a produção desses ácidos. As médias obtidas de AGVs nos reatores R1 e R2 durante o experimento I, estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentrações médias, e desvio padrão dos dados obtidos de AGV e AT dos reatores R1 e R2 em batelada

	Reatores		
	Valor	R1	R2
AGV (mgHAc/L)	Média	950,94	1951,80
	Máximo	3743,39	3167,76
	Mínimo	128,46	1330,54
	DP	1276,96	563,40
AT (mgCaCO ₂ /L)	Média	1680,56	1133,33
	Máximo	1875,00	1900,00
	Mínimo	1525,00	525,00
	DP	137,37	454,66

DP = Desvio padrão

Fonte: O autor (2018).

De acordo com a tabela anterior, foi possível identificar um acúmulo de AGV em R2 quando comparado com o valor médio de R1. Isso pode ser indicativo de desequilíbrio na taxa de produção e consumo dos intermediários da biodigestão. Hasegawa *et al.*, (2000) também notaram em seus experimentos que o acúmulo de AGVs foi significativamente maior para a baixa taxa de aeração comparado com a alta aeração.

Já para R1, percebeu-se que a taxa de consumo dos AGVs foi maior identificado pela maior produção de metano e a média obtida. Ao estudar os efeitos da pré-aeração sobre a digestão anaeróbia termofílica da FORSU, Charles, Walker e Cord-Ruwisch (2009) observaram aumento da atividade enzimática relacionados com a celulase e protease durante o pré-período de microaeração, e foram observadas reduções drásticas de AGV e DQO solúvel. Os trabalhos de Botheju *et al.*, (2010b) e Johansen e Bakke (2006), também obtiveram resultados semelhantes sobre o efeito da aeração na digestão anaeróbia.

Também pode ser observado que após 15 dias de operação o aumento da concentração de AGVs provocou a queda do pH e da AT no reator R2. Possivelmente, isso motivou a baixa produção de metano no reator anaeróbio, já que as atividades metabólicas das *Arquéias* metanogênicas (microrganismos responsáveis pela produção de metano) são comprometidas em ambientes com pH abaixo de 6,5 (RIUJI, 2009).

5.3.2 Produção de Biogás

Nas Figuras 21 e 22 estão mostradas a produção diária e acumulada de metano de cada reator durante o experimento em batelada. É possível verificar que a produção de metano no reator R1 (com microaeração) foi maior que no R2 (sem aeração).

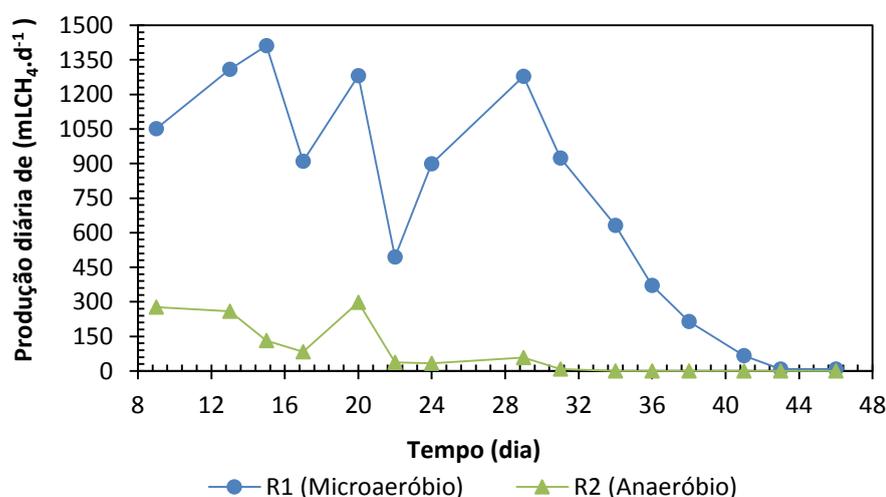


Figura 21 - Produção diária de metano dos reatores R1 e R2 em batelada

Fonte: O autor (2018).

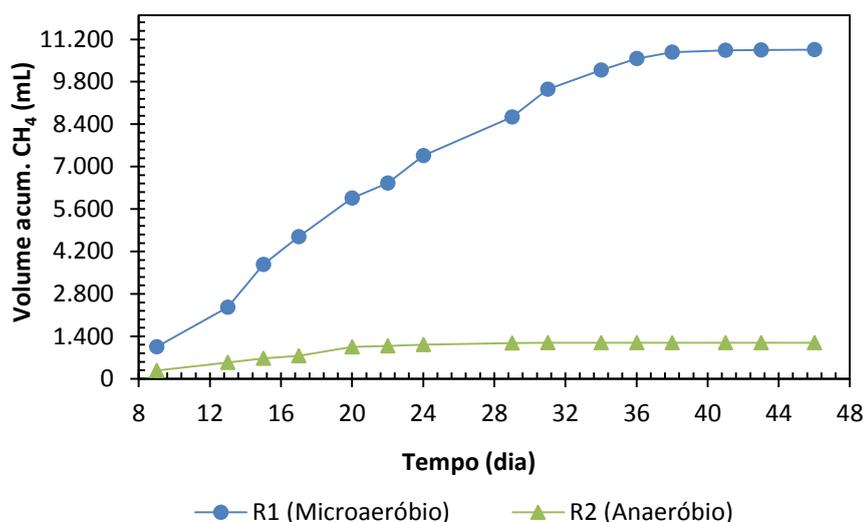


Figura 22 - Volume acumulado de metano dos reatores R1 e R2 em batelada

Fonte: O autor (2018).

As produções médias diárias de metano para R1 e R2 foram de 757 e 88 mL/dia e com volumes acumulados de 10.598 e 1.228 mL, respectivamente. Isso pode ser atribuído ao fato de que o reator microaeróbio apresentou maior estabilidade operacional, e suas condições de pH e AGV contribuíram para a maior produção de metano a partir dos restos de comida como substrato. Pirt e Lee (1983), observaram que pequenas quantidades de oxigênio aumentaram a digestão anaeróbia da biomassa de algas em reatores em batelada. Eles relataram que reatores microaerados com ar, produziam biogás mais rápido. Gerritse *et al.*, (1990) também descrevem um aumento de cerca de 20% na produção de metano com o uso da microaeração.

Para R2, notou-se que a produção de metano foi significativamente afetada pelos baixos níveis de pH, e, certamente, isso provocou o acúmulo de AGV no sistema, culminando na menor estabilidade operacional. Visto que, por volta do vigésimo dia de operação, o pH do meio se encontrava em torno de 5,8 (Figura 18), provocando a diminuição da atividade das *Arquéias* metanogênicas, que são sensíveis a essa faixa de pH, e, conseqüentemente, levou à queda da produção de metano.

5.3.3 Remoção de DQO

A concentração de DQO inicial nos reatores em batelada foi de aproximadamente 5.000 mg/L. A eficiência de remoção da DQO do efluente para R1 chegou a 82,6%, já para R2, a remoção foi 20,8%. Como discutido anteriormente, a acidificação do reator R2 ocasionou a ineficiência da conversão biológica da matéria orgânica,

Johansen e Bakke (2006) obtiveram um melhoramento de 50% da hidrólise de compostos orgânicos. Já Charles *et al.*, (2009) observaram o aumento da atividade enzimática relacionada à celulase e protease (duas enzimas hidrolíticas) e reduções drásticas de AGVs e DQO solúvel durante o período de microaeração.

5.3.4 Temperatura dos Reatores

A temperatura no interior dos reatores teve pequena variação ao longo do período experimental. A máxima temperatura registrada foi 29 e 28,9 °C para R1 e R2, respectivamente. A temperatura mínima no interior do reator foi de 27, 27,8 °C para R1 e R2, respectivamente, como mostrado na Figura 23.

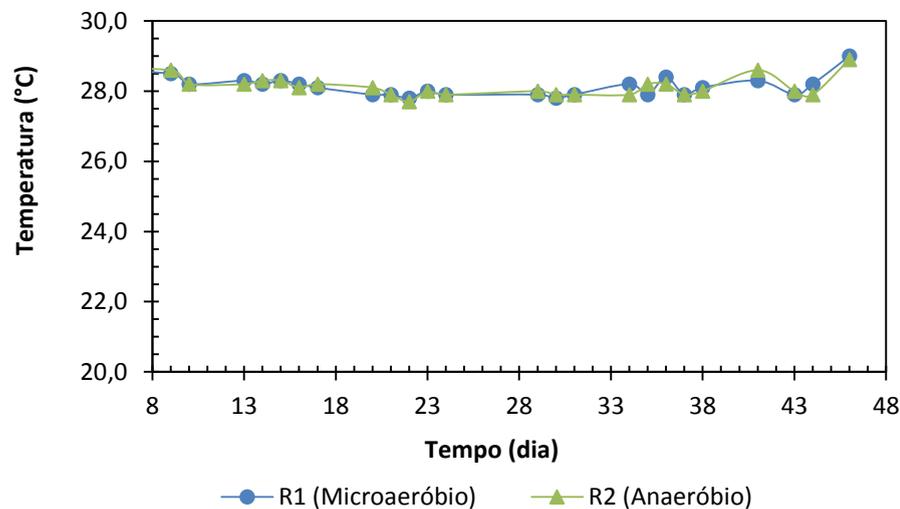


Figura 23 -Variação da temperatura dos reatores R1 e R2 em batelada

Fonte: O autor (2018).

Como pode ser observado, não houve grandes variações de temperatura em ambos reatores, e a média obtida para R1 e R2 foi de 28 °C. De acordo com Metcalf e Eddy (2004), o experimento ocorreu em faixa mesofílica (20 a 45 °C). Geralmente a digestão anaeróbia ocorre em condições mesofílica, pois há mais estabilidade no processo e menores gastos energéticos. Contudo, Khalid *et al.*, (2011) consideram uma faixa de temperatura entre 35 e 37 °C adequada para a produção de metano.

5.4 Sistema semicontínuo

5.4.1 pH, alcalinidade e AGVs

O pH está relacionado diretamente com a alcalinidade, pela presença de (bicarbonatos), e com os AGV formados na digestão anaeróbia. Assim, é imprescindível o monitoramento desses três parâmetros (BARCELOS, 2009). As análises de pH, alcalinidade e AGV eram realizadas três vezes por semana, com intuito de monitoramentos dos reatores. Foi possível acompanhar a variação dos parâmetros analisados no decorrer dos experimentos. Após a inoculação com o lodo usado para partida dos reatores, optou-se por desconsiderar os dados dos 20 primeiros dias dos experimentos 2 e 3. Esse período correspondeu a fase de aclimação e estabilização do lodo. Nas Figuras 24 e 25 estão apresentados os valores de pH durante o tempo de operação dos reatores R3, R4 e R5 nos experimentos 2 e 3 em sistema semicontínuo.

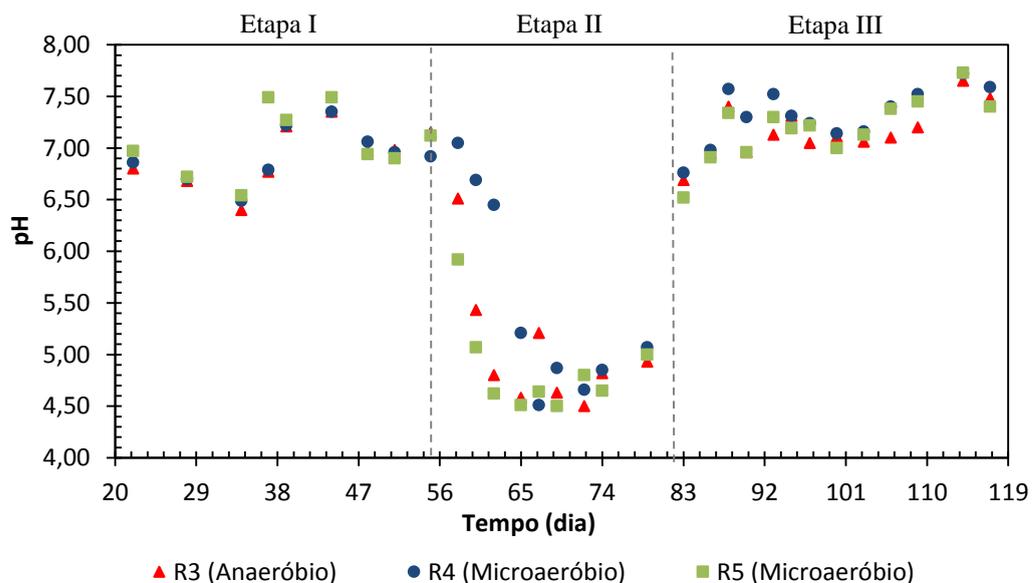


Figura 24 - Variação de pH dos reatores R3, R4 e R5 no experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13, as condições de pH para os três reatores se mantiveram dentro da faixa aceitável para a digestão anaeróbia, com médias de pH próximas ou até mesmo dentro da neutralidade. Observa-se na primeira etapa, que com uma COV de ($1,2 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) e um TDH de 30 dias, os reatores apresentaram boa estabilidade operacional no tratamento anaeróbio da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos.

Na segunda etapa do experimento, com a concentração de $80 \text{ gST} \cdot \text{L}^{-1}$ de alimentação ($3,6 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) e um TDH de 20 dias, notou-se a queda repentina dos pH dos 3 reatores.

Contudo, o R4 apresentou maior resistência a queda do seu pH. Mesmo assim, depois de 63 dias de operação, o pH de R4 também caiu como nos demais reatores.

Em geral, percebeu-se que a capacidade tamponante dos reatores não foi suficiente para manter o equilíbrio do pH diante da carga orgânica aplicada. Como os RSU apresentam elevada carga orgânica biodegradável, rapidamente, ocorre a formação de grande quantidade de ácidos orgânicos, o que acarreta no desequilíbrio do pH. As médias de pH obtidas durante a etapa II para os três reatores podem ser observadas na Tabela 13.

De acordo com Riuji, (2009), os microrganismos metanogênicos são considerados sensíveis a grandes variações de pH, e a faixa ótima para seu desenvolvimento é relativamente estreita, em torno de 6,5 a 7,5, embora possam produzir metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6 e 8, enquanto as bactérias acidogênicas, responsáveis pela produção dos AGV, mostram-se ativas mesmo em pH abaixo de 4,5 (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Com os baixos níveis de pH obtidos na etapa II, optou-se pela suplementação de uma fonte externa de alcalinidade (bicarbonato de sódio) em sua alimentação, dando início a terceira etapa no experimento II. Após aproximadamente 86 dias de operação, os pH dos reatores atingiram valores próximos da neutralidade. Como pode ser visto na Tabela 13, as médias de pH para os três reatores ficaram entre 7,1 a 7,3. De acordo com Damasceno *et al.*, (2007), o uso de uma fonte externa de alcalinidade, pode ser uma alternativa para controlar a queda de pH em reatores anaeróbios, como por exemplo a adição de bicarbonatos.

Porém, mesmo com a etapa de recuperação do pH realizada na etapa III do experimento 2, não conseguiu-se reestabelecer a produção de metano após a acidificação dos reatores ocorrida na etapa II.

Os AGV podem ser acumulados devido às altas cargas orgânicas aplicadas resultando na diminuição do pH e, até mesmo, na falha em sistemas anaeróbios (BUYUKKAMACI; FILIBELI, 2004; PALACIO-BARCO *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013). A Tabela 13, mostra os valores médios e desvios padrões dos dados obtidos de pH durante as etapas do experimento II, e III da pesquisa.

Tabela 13 - Valores médio e desvio padrão do pH, AGV e AT dos reatores R3, R4 e R5 durante os experimentos II e III

Reatores	Valor	Experimento 2									Experimento 3		
		Etapa I			Etapa II			Etapa III			pH	AT (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc/L)
		pH	AT (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc/L)	pH	AT (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc/L)	pH	AT (mgCaCO ₃ /L)	AGV (mgHAc/L)			
R3	*M	6,9	2819,4	920,9	5,0	1436,1	4581,5	7,2	12505,8	10392,0	7,0	6786,4	6260,1
	*DP	0,3	124,8	332,1	0,63	664,6	1968,4	0,3	2669,2	1687,9	0,3	964,6	3562,4
R4	M	6,9	3036,1	1038,9	5,5	1919,4	4362,0	7,3	12792,3	9884,3	7,1	6746,6	6329,6
	DP	0,3	277,6	371,1	1,0	713,35	2316,4	0,3	2314,6	1629,4	0,3	995,1	3557,0
R5	M	7,0	2813,9	921,3	4,9	1216,7	4792,0	7,2	12153,8	11281,0	6,9	6356,8	6514,8
	DP	0,3	267,5	419,2	0,4	499,2	1611,1	0,3	3528,3	1687,0	0,3	979,6	3665,0

* DP - Desvio padrão, * M - Média

Fonte: O autor (2018).

Para o experimento 3, com a acidificação provocada pelo acúmulo de AGV e, conseqüentemente, inibição da produção de metano dos reatores na fase anterior, optou pela ré-inoculação dos reatores com um novo lodo de inóculo. Para evitar que se repetisse a falha dos sistemas pela queda do pH, a alimentação dos reatores teve seu pH corrigido com solução de NaOH 1M até pH 7,3 e suplementada com alcalinidade adicionando 1g de NaHCO₃/L de solução da alimentação nos primeiros dias de operação dos reatores. Na Figura 25 é mostrada a variação temporal do pH no experimento 3 semicontínuo após a ré-inoculação dos reatores.

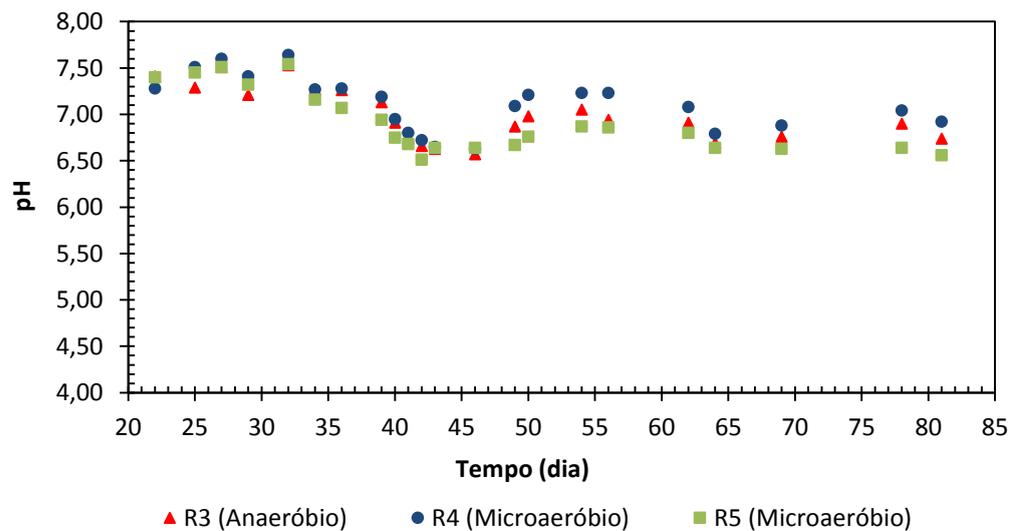


Figura 25 - Variação de pH dos reatores R3, R4 e R5 no experimento 3 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

Contudo, como pode ser observado na Figura 25, com a suspensão da suplementação de alcalinidade, por volta do trigésimo dia de operação, percebeu-se, logo em seguida, uma queda do pH chegando a níveis de pH 6,5, faixa mínima aceitável para as arqueias metanogênicas (RIUJI, 2009). O tamponamento dos reatores, mesmo com a suplementação inicial, não foi suficiente para manter o pH próximo da neutralidade.

Mesmo estando dentro do nível aceitável, quando o pH no experimento baixou para 6,5, observou-se a diminuição da produção de biogás nos reatores. De acordo com Bouallagui *et al.*, (2005), a produção excessiva e rápida de ácidos intermediários pode ter provocado a diminuição da atividade das arqueias metanogênicas.

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as concentrações de alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGV) durante o experimento 2, operado em fluxo semicontínuo.

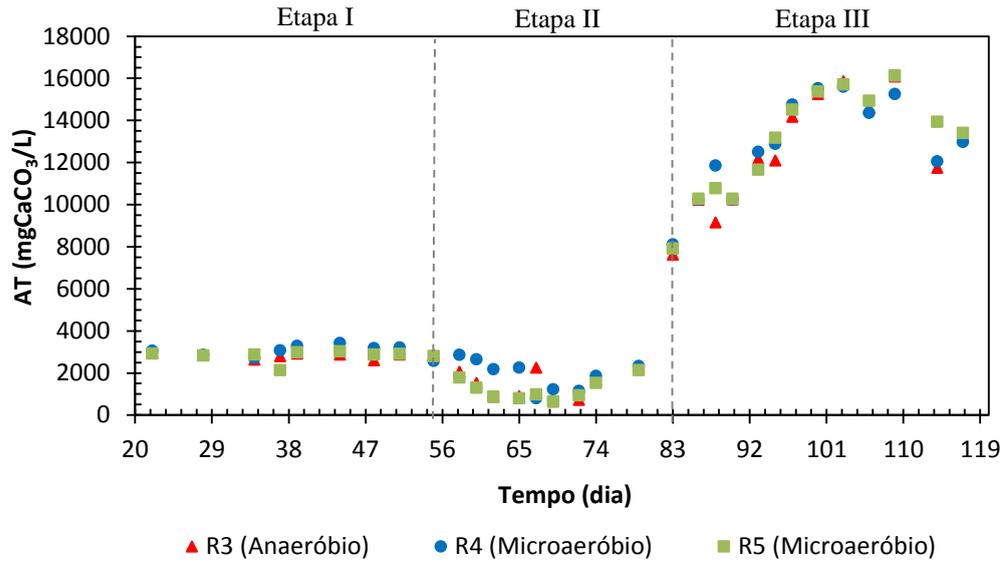


Figura 26 - Variação de alcalinidade total de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

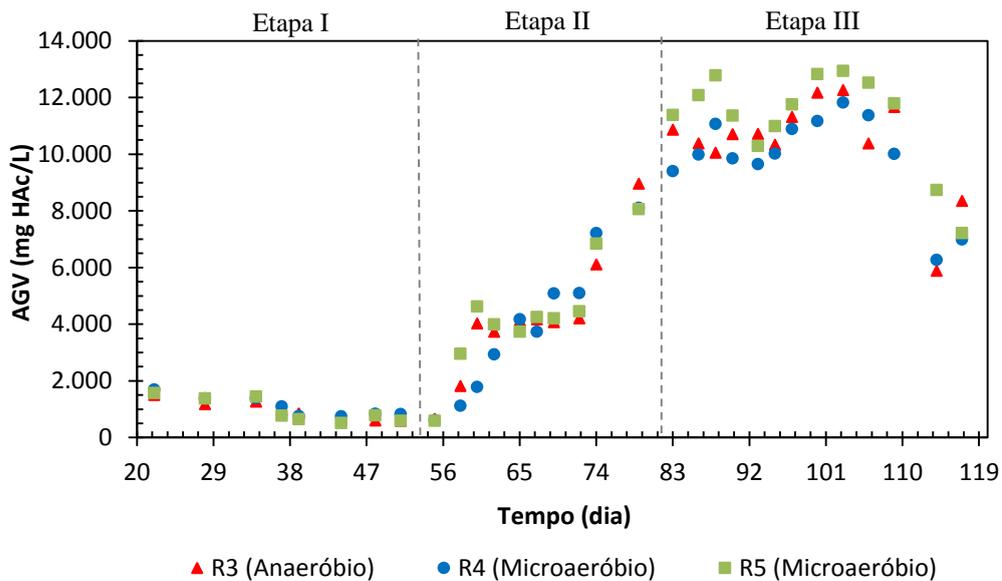


Figura 27 - Produção de ácidos graxos voláteis (AGV) durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

De acordo com a Tabela 13, na primeira etapa, a média de alcalinidade total nos reatores estudados ficou entre 2800 a 3040 mg de CaCO₃/L, com maior concentração média no R4. Entretanto, não são observadas diferenças significativas na alcalinidade entre os reatores.

Nessa etapa, observou-se baixas concentrações AGV nos reatores, em especial, após 35 dias de operação (Figura 27), sugerindo que os sistemas apresentavam condições estáveis de funcionamento. De forma a corroborar com essa afirmação, ressalta-se que a média da relação

AGV/AT dos reatores foi de 0,3, durante a etapa I, atendendo a faixa ótima citada por Astals *et al.*, (2012) e Ramirez *et al.*, (2002).

Já na etapa II, percebeu-se que a alcalinidade dos sistemas caiu quando a carga de alimentação subiu de 40 para 80 gST·L⁻¹, o reator R4 apresentou concentração média de 1919,4 mg de CaCO₃/L, a maior entre os reatores. Já o reator R5 apresentou a menor concentração de alcalinidade. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da concentração de AGV nos reatores da primeira para segunda etapa, como pode ser observado na Tabela 13, A relação AGV/AT ficou bem acima do ideal, atingindo médias de 4,1, 2,6 e 4,3 nos reatores R3, R4 e R5, respectivamente. O valor da relação AGV/AT em sistemas anaeróbios fornece indicação sobre o estado de equilíbrio dinâmico no conteúdo do reator. De acordo com Chernicharo (1997) e Leite (2004), para valores situados em torno de 0,5 o estado de equilíbrio é atingido e o biogás produzido pode conter em média 60% (porcentagem em volume) de gás metano.

Na terceira etapa, os reatores foram suplementados com adição de 10% da massa de ST da alimentação com bicarbonato de sódio, com a intenção de recuperar o pH nos reatores. Contudo, a produção de AGV nos reatores era evidenciado pelos valores obtidos das concentrações de HAc/L, para R3 a concentração de HAc/L aumentou de 4581,5 mg/L na etapa II, para 10392 mg/L na etapa III, esse comportamento também foi semelhante para os demais reatores entre as duas fases, o que tornou ainda mais difícil a compensação de alcalinidade para atingir de AGV/AT ideal. Não foi possível identificar a influência da microaeração na estabilidade dos reatores durante as três etapas, mesmo comparando as duas taxas de microaerações nos reatores R4 e R5.

Os níveis críticos de pH e AGV na etapa III ocasionaram a inibição quase por completa da produção de biogás nos três reatores. Silva (2009) ressalta que o acúmulo de AGV leva a baixa produção de biogás, indicando desbalanceamento do processo em relação à produção e consumo de AGVs. O mesmo autor, trabalhando com tratamento anaeróbio de resíduos de alimentos de uma central de abastecimento, destaca que obteve valores acima de 7.000 mg/L de ácidos orgânicos voláteis, sendo necessário a utilização de bicarbonato de sódio para elevar o pH do sistema.

O acúmulo de AGV observado no presente estudo pode ser atribuído à carga orgânica aplicada e a composição da matéria orgânica presente nos resíduos alimentares, em geral, com elevada biodegradabilidade. A taxa de produção desses intermediários na biodigestão foi superior a taxa de consumo pelas arqueias metanogênicas, e, conseqüentemente, houve o acúmulo desses ácidos que provocou a queda do pH, e inibição da atividade microbiana

metanogênica. Marouani *et al.*, (2001) e Bouallagui *et al.*, (2005), em estudo utilizando tecnologia anaeróbia para tratamento de resíduos de frutas e verduras com 8% de sólidos totais em reator de batelada, também observaram inibição por acúmulo de ácidos graxos voláteis, em consequência de irreversibilidade da redução de pH.

As Figuras 28 e 29 mostram a concentração de AGV e de alcalinidade total no decorrer do experimento 3.

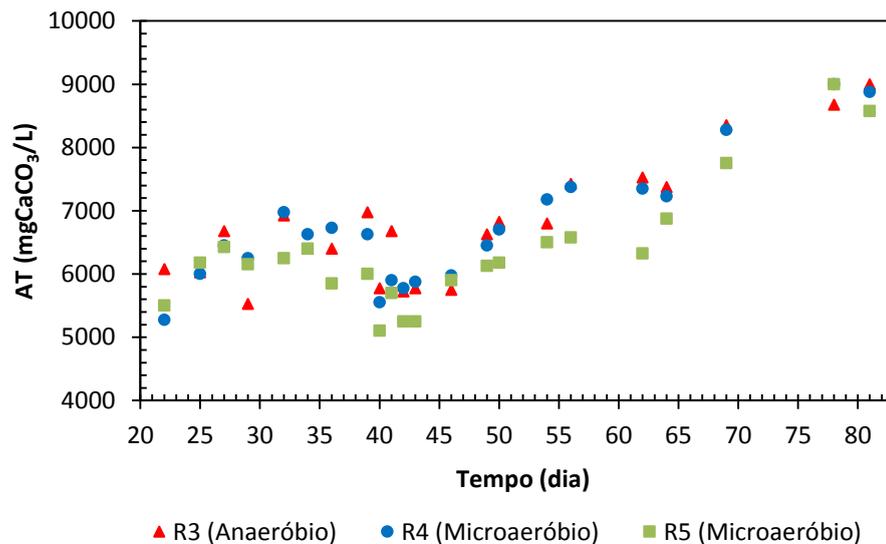


Figura 28 - Variação de alcalinidade total de R3, R4 e R5 durante o experimento 3 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

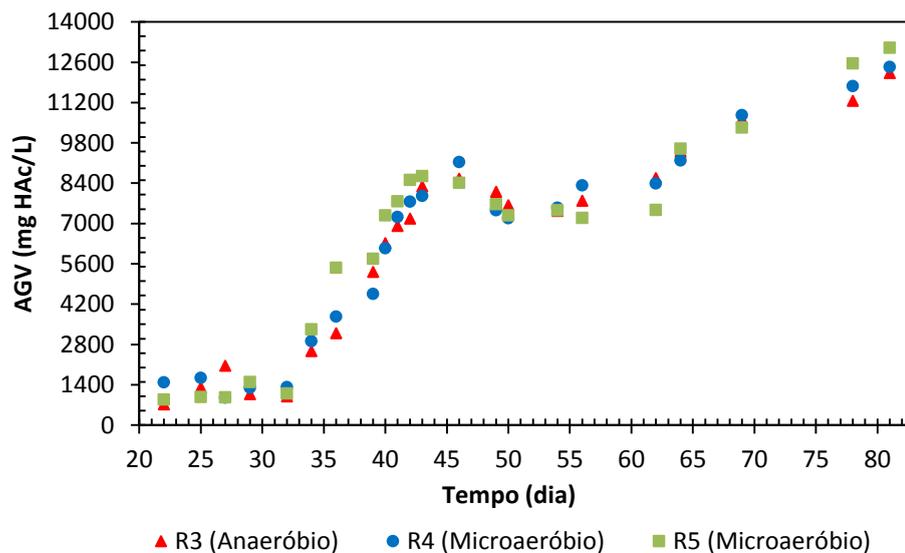


Figura 29 - Produção de ácidos graxos voláteis (AGV) durante o experimento 3 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

De acordo com os dados coletados no experimento 3, é possível relacionar a produção de AGV com a queda de pH nos reatores mostrado da Figura 25. Após a suspensão da suplementação de alcalinidade nos reatores, por volta do 32º dia, percebeu-se a diminuição da alcalinidade e, em paralelo, o aumento na concentração de AGV. Nos primeiros 32 dias de operação, a relação AGV/AT manteve-se dentro do ideal entre 0,1 a 0,5. Para evitar que o pH continuasse a cair, retomou-se a suplementação de alcalinidade nos reatores. A média de alcalinidade total em mg/L de CaCO₃ nos reatores foram semelhantes, atingindo valores de 6786,4 para R3, 6746,6 no reator R4 e 6356,8 mg em R5.

Assim como no experimento 2, também não foi possível constatar o efeito da microaeração na estabilidade do pH ou acúmulo de AGV. Como observado na Tabela 13, os reatores microaerados (R4 e R5) obtiveram médias semelhantes ao reator R3 (sem aeração). Mesmo com a suplementação, as concentrações dos ácidos foram elevadas durante o experimento 3. É possível visualizar na Figura 38, que mostra a vazão diária de metano nos três reatores durante o experimento 3, que a queda do pH acabou interferindo também na produção de biogás nos reatores.

Segundo Aquino *et al.*, (2005) é importante salientar que em um reator estável, operado sob condições ótimas de crescimento microbiano, e na ausência de fatores de estresse, as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica ocorrerão em passos similares, de forma a haver uma equalização nas taxas de produção e consumo dos compostos intermediários. Nesses casos não haverá acumulação significativa de AGV e o processo ocorrerá em condições de equilíbrio dinâmico. Entretanto, em função das variações na composição do RSU essa condição é raramente observada.

5.4.2 Remoção de ST, SF e SV

A digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos é um processo complexo realizado por grupos de bactérias anaeróbias que convertem sólidos voláteis a biogás e outros gases. Para determinar a eficiência de remoção dos sólidos nos reatores foram realizadas análises de ST, SV e SF. As Figuras 30, 31 e 32 mostram a distribuição dos dados referente a concentração das frações dos sólidos do efluente de cada reator no decorrer do tempo de cada etapa.

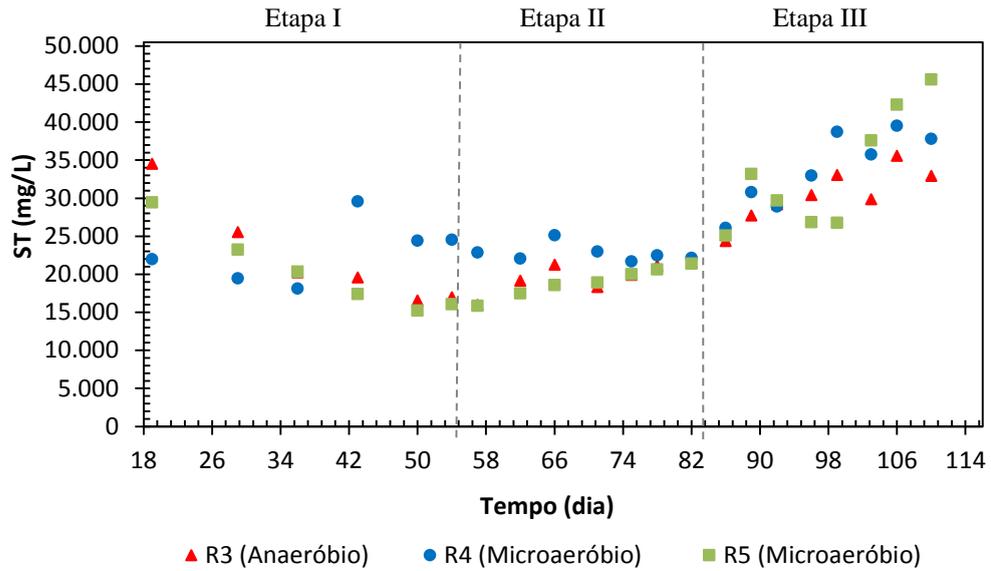


Figura 30 - Remoção de sólidos totais (ST) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018)

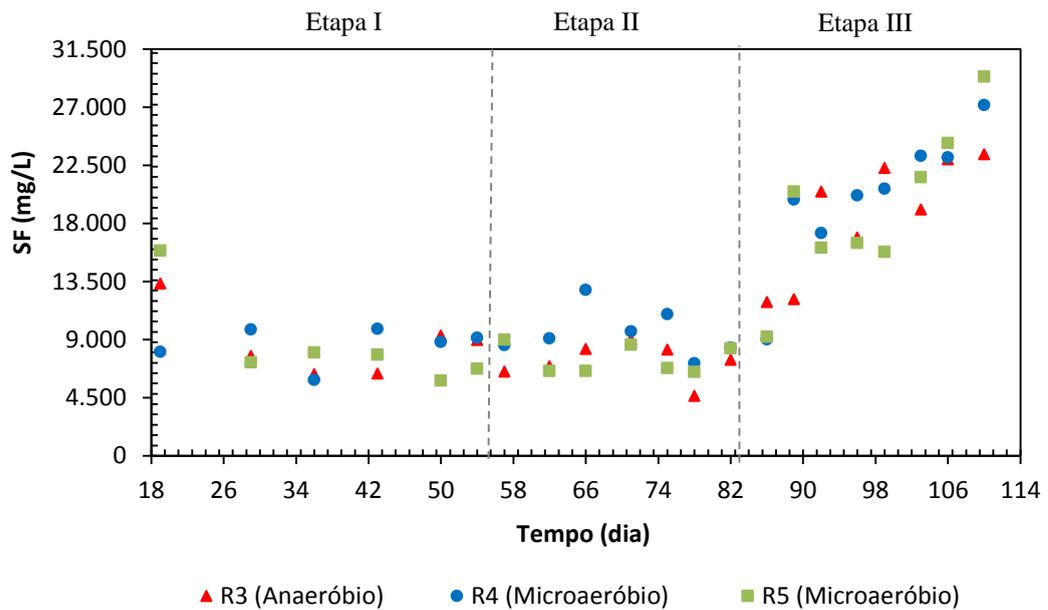


Figura 31 - Concentração de sólidos fixos (SF) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

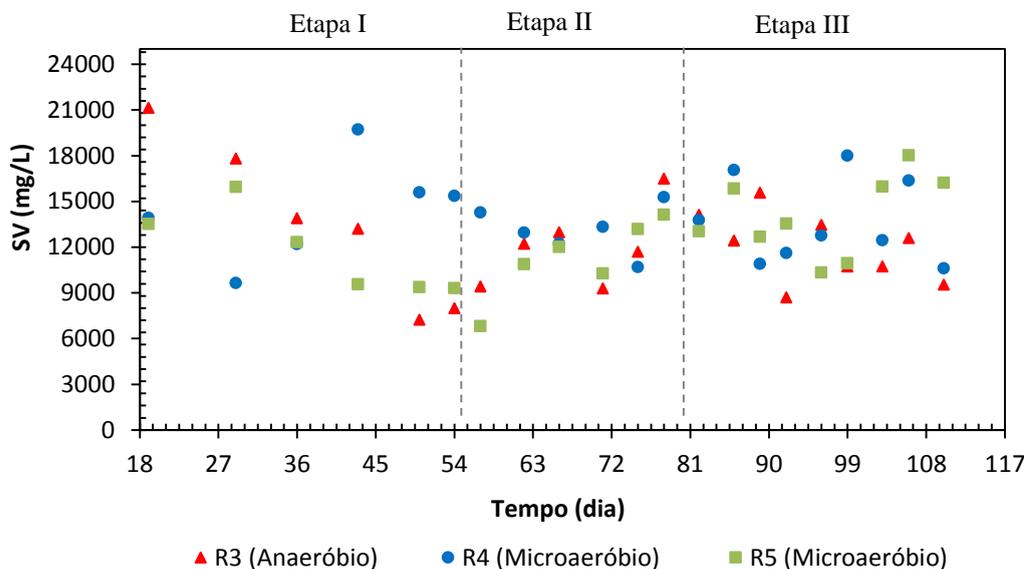


Figura 32 - Remoção de sólidos voláteis (SV) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

Na etapa I, com o TDH de 30 dias, os reatores só atingiram uma aparente estabilidade na remoção ST após 36 dias de operação. Já os SV apresentaram maior variação no decorrer do experimento. Essa variação pode estar associada ao grau de heterogeneidade dos resíduos orgânicos estudados. De acordo com os testes estatísticos, as diferenças nos valores médios entre os grupos de tratamento não são suficientemente grandes para excluir a possibilidade de que a diferença se deve à variabilidade aleatória da amostragem. Não houve diferença estatística significativa nos dados de ST e SV entre os reatores estudados ($p = 0,618$ e $0,511$), sugerindo comportamento semelhante entre os sistemas avaliados, com remoção média de aproximadamente 50% para ST e 60% para SV.

Reis (2012) também obteve média semelhante para remoção de SV tratando o mesmo resíduo estudado neste trabalho. Já Malinowsky (2016), durante os primeiros dias de operação de um reator com COV de $1 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, semelhante da etapa I do experimento 2 deste trabalho, obteve remoção de 52% de ST, Essa autora atribuiu a baixa eficiência obtida no início do processo da digestão anaeróbia à adaptação dos microrganismos, multiplicação da biomassa ativa e instabilidade entre as fases hidrolítica, acidogênica e metanogênica.

Com o aumento de 40 para $80 \text{ gST} \cdot \text{L}^{-1}$ na alimentação e a redução do TDH para 20 dias, na etapa II, houve uma diferença estatística significativa entre os dados de ST dos reatores ($p = 0,013$), com o reator R5 apresentando a menor remoção média (55,6%). Com uma COV de 3,6

$\text{kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, não houve diferença estatística entre os dados de remoção de SV nos reatores ($p = 0,660$). Contudo, a remoção de SV aumentou quando comparado com as médias obtidas na etapa anterior, com a maior média de remoção para R4 com 80,8%, R3 também apresentou praticamente a mesma remoção. Já o reator R5 apresentou a menor média com 60,9%. O trabalho de Malinowsky (2016), tratando resíduos de comida em um reator em escala piloto obteve uma remoção global de 70,7%. Reis (2012), também obteve remoção semelhante tratando o mesmo tipo de resíduo.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores médios e desvio padrão dos dados obtidos nas análises de ST, e SV durante os experimentos 2 e 3.

Tabela 14 - Valores médios e desvio padrão dos dados de ST e SV dos reatores R3, R4 e R5 semicontínuo

Reatores		R3		R4		R5		
		ST	SV	ST	SV	ST	SV	
Etapa I	Conc. (mg/L)	26798,0	17389,8	25636,4	17081,3	24056,7	15077,1	M
		6665,7	5193,1	3768,4	3121,4	5176,2	3103,4	DP
	Remoção (%)	49,2%	62,7%	45,2%	58,6%	53,2%	68,4%	M
		15,9%	14,9%	9,0%	9,0%	12,3%	8,9%	DP
Etapa II	Conc. (mg/L)	20814,9	12754,0	23217,1	13626,3	20286,0	12775,4	M
		1964,2	2214,1	1699,2	2061,8	2479,0	1907,0	DP
	Remoção (%)	73,2%	80,0%	70,2%	80,8%	55,6%	60,9%	M
		3,9%	6,1%	3,6%	3,0%	4,9%	4,3%	DP
Etapa III	Conc. (mg/L)	31237,1	11630,3	34904,9	13258,3	34548,3	13969,4	M
		2709,6	2391,7	4120,8	2840,2	7489,7	2875,9	DP
	Remoção (%)	55,3%	70,2%	50,1%	81,0%	50,6%	64,2%	M
		3,9%	6,1%	5,9%	4,1%	10,7%	7,4%	DP
Etapa IV	Conc. (mg/L)	26696,8	14362,9	29322,2	16654,2	26768,3	14944,9	M
		6427,0	6194,0	4947,1	5054,3	6460,2	6006,6	DP
	Remoção (%)	46,4%	67,1%	41,1%	61,8%	46,2%	65,7%	M
		12,9%	14,2%	9,9%	11,6%	13,0%	13,8%	DP

M = Média, DP = Desvio padrão

Fonte: O autor (2018).

A etapa III foi caracterizada pela suplementação de alcalinidade nos reatores com o intuito de evitar a queda no pH. O aumento da carga aplicada, resultou no desequilíbrio do pH e acúmulo de AGV nos sistemas. Contudo, é possível visualizar na Tabela 14 que, mesmo os sistemas estando em colapso, ainda foi obtida uma remoção considerável de ST e SV, alcançando médias semelhantes às da etapa I, em equilíbrio. Esse fato pode ser atribuído a solubilização da matéria orgânica particulada na formação dos intermediários da acidogênese que foram posteriormente oxidados a CO₂. Contudo, no experimento 3, não foram observadas diferenças significativas nas remoções de ST e SV entre os reatores anaeróbios (R3) e microaeróbios (R4 e R5) ($p = 0,338$ e $0,227$).

Porém, assim como na estabilidade do pH e produção de AGV discutido anteriormente, o uso da microaeração nos reatores R4 e R5, aparentemente, não influenciou na remoção dos sólidos no experimento 2. O trabalho de Leite *et al.*, (2005), que também utilizaram lodo de esgoto sanitário como fonte de inóculo para o tratamento de RSU, obteve remoção de SV semelhante aos da etapa II da presente pesquisa. Já Estoppey (2010), trabalhando com resíduos sólidos de uma cantina, obteve remoção de sólidos voláteis de cerca de 90%. No entanto, o TDH adotado foi da ordem de 60 dias, superior ao tempo de detenção hidráulica adotado no presente estudo, que foi adotado em 30 e 20 dias.

As Figuras 33, 34 e 35 a seguir, representam as tendências das evoluções temporais dos ST, SF e SV no efluente durante o experimento 3 após a ré-inoculação dos reatores.

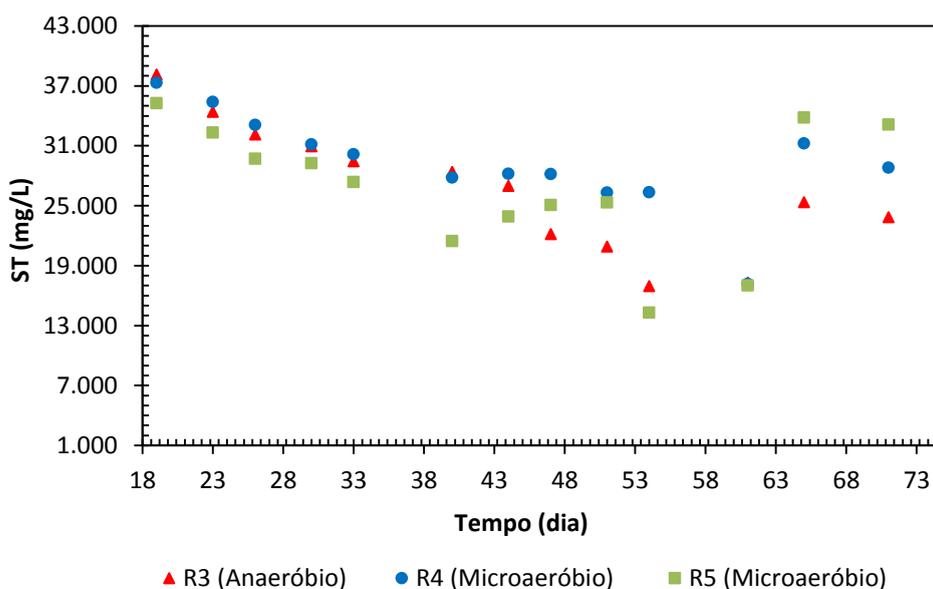


Figura 33 - Remoção de sólidos totais (ST) de R3, R4 e R5 durante o experimento 3 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

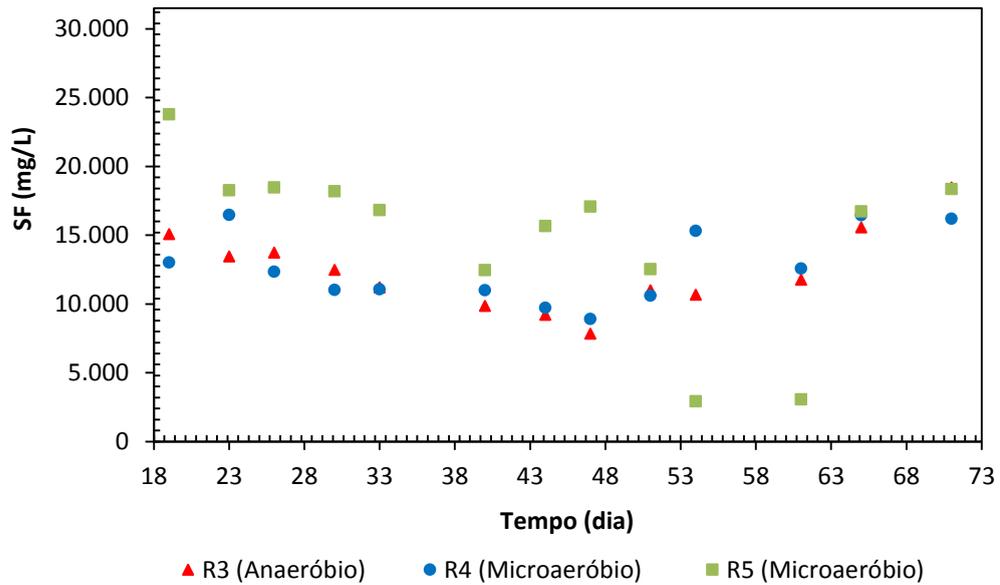


Figura 34 - Concentração de sólidos fixos (SF) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

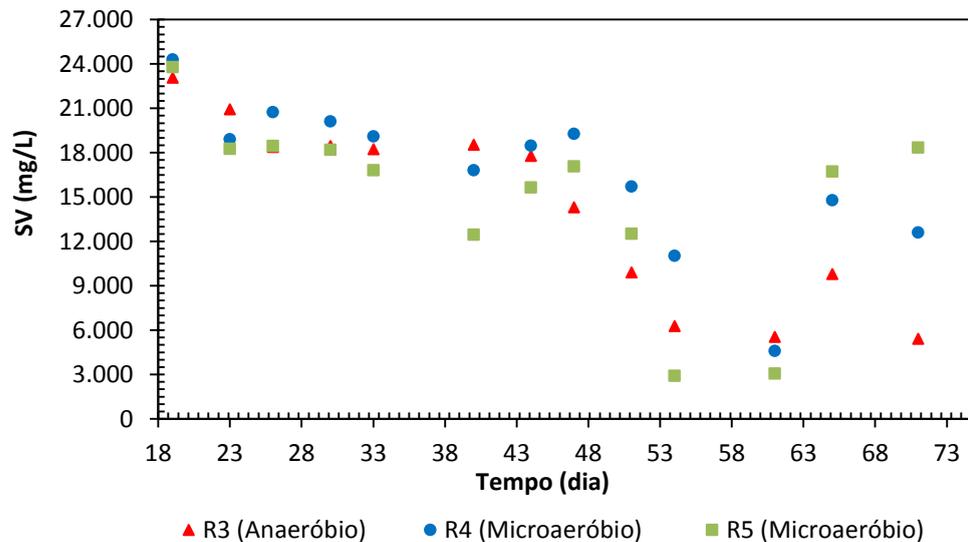


Figura 35 - Remoção de sólidos voláteis (SV) de R3, R4 e R5 durante o experimento 2 semicontínuo

Fonte: O autor (2018).

As médias das concentrações de ST e SV foram praticamente iguais entre os reatores, com destaque para o R4 que apresentou médias um pouco maior que os demais. Porém, as análises estatísticas mostraram não haver diferenças estatísticas entre os de ST e SV obtidas ($p = 0,638$ e $0,612$). Não foi possível inferir, entre os reatores, qual o método mais adequado para o tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. Porém, os reatores apresentaram

remoção de aproximadamente 44% de ST e 64% para SV. Reis (2012), na primeira fase do seu experimento tratando resíduos de comida, obteve uma eficiência máxima de remoção de 40 % de ST e uma média de remoção de SV de 60 %. Contudo, o autor relatou ter enfrentado problemas de acidificação no reator após 60 dias de operação, atingindo valores de pH entre 4,2 e 5,0. Como medida corretiva, também foi utilizada a suplementação com NaHCO_3 .

5.4.3 Remoção de H_2S e NH_3

A produção de H_2S e NH_3 presente no biogás é proveniente da degradação de compostos orgânicos ricos em proteínas e enxofre (S), que são metabolizadas por bactérias redutoras sulfato (BRS) (AZABOU, MECHICHI, SAYADI,2005).

Na Tabela 15 estão expressas as médias das concentrações em ppm_v de H_2S e NH_3 nos reatores estudados.

Tabela 15 - Valores médios e desvios padrões das concentrações de NH_3 e H_2S em amostras gasosas dos reatores R3, R4 e R5 semicontínuo

	Reatores	R3		R4		R5		
		NH_3 (ppm)	H_2S (ppm)	NH_3 (ppm)	H_2S (ppm)	NH_3 (ppm)	H_2S (ppm)	
Experimento 2	Etapa I	1531,63	781,72	534,97	739,92	499,12	510,94	M
		1587,02	1531,36	1080,14	840,07	1133,46	787,65	DP
	Etapa II	4839,55	2933,88	3161,09	1535,09	3126,22	2055,86	M
		7188,92	2522,03	5829,46	2655,31	4414,13	1776,69	DP
	Etapa III	301,56	469,40	371,58	0,00	290,38	212,84	M
		357,41	431,41	503,73	0,00	401,06	288,91	DP
Experimento 3		919,11	901,97	180,19	0,00	408,88	287,86	M
		1417,32	816,69	449,19	0,00	759,72	471,81	DP

M = Média, DP = Desvio padrão

Fonte: O autor (2018).

Com os dados obtidos dos três reatores, as médias das concentrações de H₂S na primeira etapa foi praticamente igual entre os reatores. Já a média da concentração de NH₃ em R3 (sem microaeração) foi duas vezes maior comparado com os demais reatores microaerados. Na segunda etapa, as médias das concentrações de H₂S em R3 foi a maior entre os três reatores. Para as concentrações de NH₃, as médias praticamente não divergiram-se.

Porém na etapa III, a remoção do H₂S ocorreu por completo no reator R4 (microaerado com taxa de 1 mL_{ar}/min), já o reator R5 (microaerado com taxa de 0,2 mL_{ar}/min) apresentou a segunda menor média de concentração. As concentrações de NH₃, nesta etapa, não apresentaram diferenças significante entre os reatores.

Durante o experimento 3, o reator R4 apresentou remoção total de H₂S no biogás, e obteve-se, também, a menor média da concentração de NH₃ para o mesmo reator.

Tang *et al.*, (2004) também relataram que a microaeração de um digestor anaeróbio levou a uma redução considerável da concentração de H₂S no biogás. O digestor microaerado tinha um teor de H₂S de 5 ppm em comparação com o reator estritamente anaeróbio com 700 ppm. Já Zee *et al.*, (2007), utilizando um reator anaeróbio UASB alimentado com vinhaça, observaram que a adição de um fluxo de ar de 0,7-0,9 m³/m³.d correspondente às proporções molares O₂/S na faixa de 8-10, resultaram em uma remoção completa de H₂S no biogás.

5.4.4 Produção de Metano

O monitoramento do biogás, ao longo de toda a pesquisa, foi realizado com base na caracterização do biogás por cromatografia gasosa (Seção 4.7), que, em especial, determinava a concentração de metano presente no biogás, e na determinação da produção de biogás, através dos volumes medidos diariamente pelo sistema de deslocamento de líquido (frascos de mariotti) (Seção 4.5).

Na Tabela 16 é mostrado o resumo das médias e desvios padrões dos dados de medição do biogás dos experimentos 2 e 3 em regime semicontínuo.

Tabela 16 - Valores médios e desvios padrões das vazões de metano e percentual de metano no biogás nos experimentos 2 e 3.

Reatores		R3	R4	R5			
Experimento 2	Etapa I	Vazão de metano (mL/dia)	1319	1116	1178	M	
			692	661	632	DP	
		Percentual de metano no biogás	46,78%	39,25%	38,33%	M	
			6,60%	12,48%	11,53%	DP	
		Etapa II	Vazão de metano (mL/dia)	97	199	88	M
				87	184	150	DP
	Percentual de metano no biogás		17,18%	18,38%	10,52%	M	
			13,80%	18,85%	15,20%	DP	
	Etapa III		Vazão de metano (mL/dia)	117	106	115	M
				83	114	82	DP
		Percentual de metano no biogás	14,59%	9,94%	12,22%	M	
			6,47%	7,63%	6,21%	DP	
Experimento 2		Vazão de metano (mL/dia)	1241	998	1265	M	
			801	626	827	DP	
	Percentual de metano no biogás	43,70%	25,73%	39,48%	M		
		14,52%	12,42%	18,62%	DP		

M = Média, DP = Desvio padrão

Fonte: O autor (2018).

De acordo com a Tabela 16, verifica-se que, para todos os reatores avaliados, a maior produção de metano ocorreu durante a primeira etapa do experimento 2, com destaque para o R3, que apresentou uma vazão média de 1319 mL.dia⁻¹. Além disso, observa-se que nos reatores microaerados R4 e R5 as vazões médias foram bem próximas, 1116 e 1178 mL.dia⁻¹, respectivamente. Assim, nessa etapa, não foi possível inferir, estatisticamente, qual reator teve maior produção de metano ($p = 0,659$).

Na segunda etapa, houve uma diminuição na produção de metano nos reatores, certamente, em virtude da queda do pH, provocada pelo acúmulo de AGV. A produção de

metano nos reatores, para essa etapa, foi bem inferior a etapa I, com o R3 apresentando média de aproximadamente $100 \text{ mL}\cdot\text{dia}^{-1}$. Diante do exposto, comprovou-se a inatividade da fase metanogênica ocasionada pelos baixos níveis de pH. Silva (2009) ressalta que o acúmulo de AGV leva a baixa produção de biogás, indicando desbalanceamento do processo em relação à produção e consumo de ácidos intermediários da digestão anaeróbia.

Destaca-se que, mesmo com a baixa produção de metano nos três reatores na etapa II, o reator R4 apresentou praticamente o dobro da produção em relação aos demais. Esse fato pode estar relacionado com sua capacidade tampão, visto que, como pode ser observado na Figura 23, que mostra o comportamento do pH no decorrer experimento 2, o reator R4 foi o último a ter seu pH abaixo de 6. Outra hipótese seria a presença da microaeração de 1 mL de ar/min aplicada no reator R4. Contudo, o reator R5, que foi microaerado com taxa de $0,2 \text{ mL}$ de ar/min, não apresentou o mesmo comportamento. Possivelmente, a menor vazão em R5 pode ter contribuído para a diferença observada entre os reatores microaerados.

Botheju *et al.*, (2010a) observaram uma elevada queda do pH no início de operação em um reator anaeróbio quando comparado com um sistema microaerado.

Tang *et al.*, (2004) relatam que uma taxa de microaeração de $7,5\%$ (v/v), não fez diferença na taxa de geração de biogás ou de concentração de metano. Esta observação é consistente com o estudo de Polanco *et al.*, (2009b), onde uma carga de arejamento de $0,13 - 0,24 \text{ L O}_2/\text{L}\cdot\text{d}$, não afetou a geração de biogás/metano, mas apenas a oxidação de H_2S .

Botheju, Lie, Bakke (2010), sugerem que o sucesso da aplicação da microaeração na produção de biogás está relacionada com parâmetros como, taxa de hidrólise, concentração de biomassa, e no caso de reatores contínuos, tempo de retenção hidráulica, carga orgânica, e a idade do lodo. Contudo, na etapa II do presente estudo, mesmo o reator R4 apresentando maior vazão de metano, estatisticamente, não houve diferença entre os reatores ($p = 0,123$).

Para a etapa III, com o fornecimento de alcalinidade nos sistemas e recuperação do pH, observou-se que a produção de metano manteve-se ainda muito baixa, com valores médios da ordem $100 \text{ mL}\cdot\text{dia}^{-1}$, não apresentando diferença significativa ($p = 0,513$).

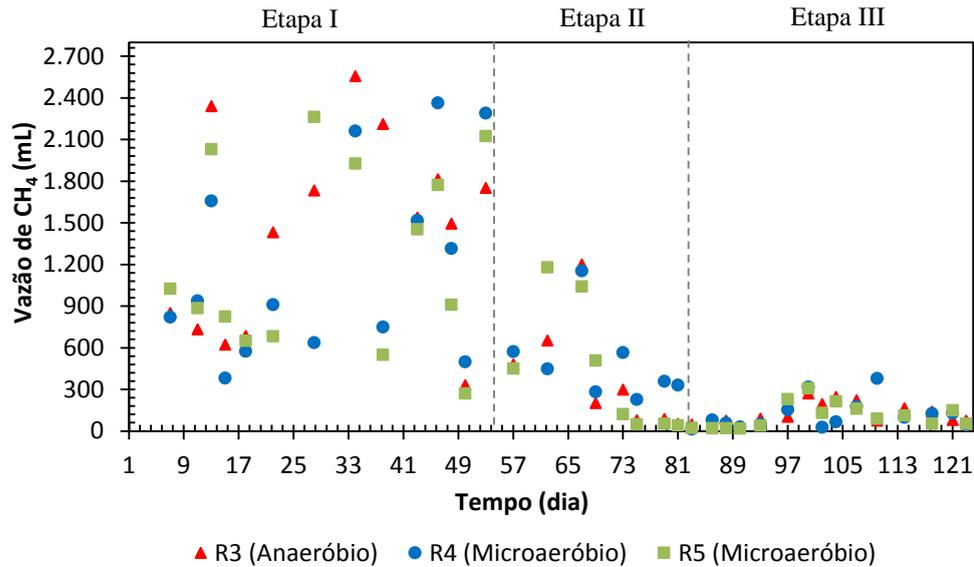


Figura 36 - Vazão de metano nos reatores R3, R4 e R5 durante o experimento 2

Fonte: O autor (2018).

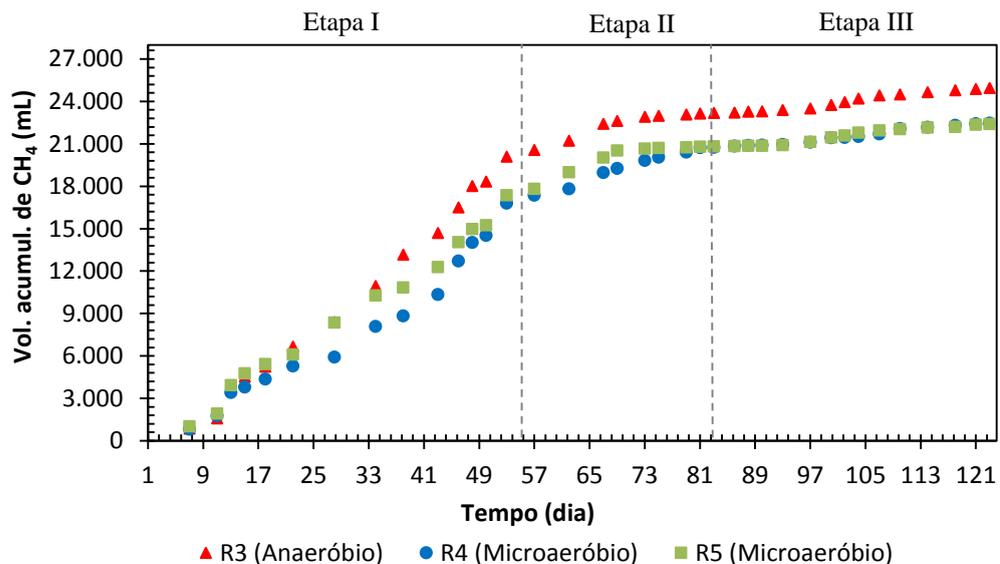


Figura 37 - Volume acumulado de metano em R3, R4 e R5 durante o experimento 2

Fonte: O autor (2018).

De acordo com as análises cromatográficas realizadas para caracterizar o biogás, foi possível perceber que a variação do pH também influenciou na concentração de metano no biogás dos reatores. As maiores médias da porcentagem de metano foram obtidas na etapa I, em que a faixa de pH variou dentro dos limites ideal para a metanogênese. Como mostrado na Tabela 16, o maior percentual de metano foi no reator R3 (sem aeração), com média de 46,78%. Agdag e Sponza (2005) tratando resíduos de comida e lodo, operando em faixa mesofílica, obtiveram valores entre 37 e 62% de metano no biogás.

As menores médias obtidas para os demais reatores (R4 e R5), em parte, podem ser atribuídas à microaeração. Visto que a adição de ar atmosférico contribui para diluição do biogás, em especial, pela presença de nitrogênio e CO₂. Porém, os testes estatísticos realizados para as três etapas mostraram que não houve diferença significativa entre os percentuais de metano dos três reatores ($p = 0,069, 0,199$ e $0,186$).

Os rendimentos médios de metano em $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{SV}$ para cada reator foi de 0,639 para R3, 0,587 para R4 e 0,531 em R5 respectivamente, com uma COV de aplicada $1,2 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ durante a etapa I. Contudo, esse rendimento foi afetado nas etapas seguintes com o aumento da COV para $3,6 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, provocando instabilidade reacional dos reatores. Em pesquisa realizada por Lindorfer *et al.*, (2008), tratando dejetos de suínos com resíduos agrícolas, quando aumentado a COV de 2,11 para $4,25 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, houve uma diminuição temporária da produção de biogás. Já no trabalho de Ferrer, Vazquez e Font (2011), tratando lodo doméstico, quando a COV era aumentada para $> 5 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, a atividade metanogênica era severamente afetada, tendo a produção de biogás diminuída, com um teor de CH₄ inferior a 50%.

Mediante a inibição da atividade metanogênica nos durante o experimento 2, os reatores foram ré-inoculados com um novo lodo de inóculo. As Figuras 38 e 39 mostram a vazão de metano e a produção acumulada durante o experimento 3, respectivamente.

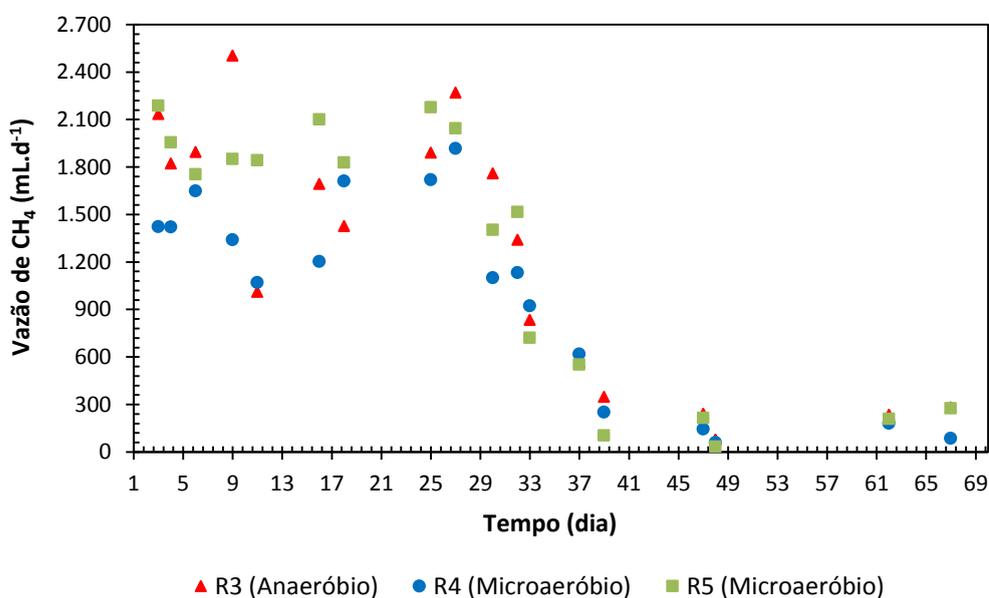


Figura 38 - Vazão de metano nos reatores R3, R4 e R5 durante o experimento 3

Fonte: O autor (2018).

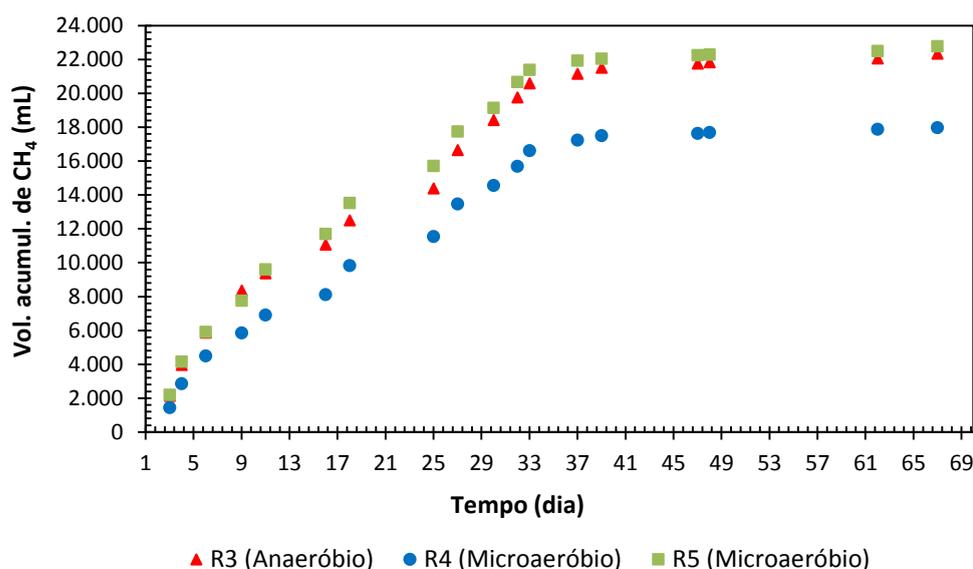


Figura 39 - Volume acumulado de metano em R3, R4 e R5 durante o experimento 3

Fonte: O autor (2018).

Durante o experimento 3, com uma COV de $2,2 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, a alimentação dos reatores foi suplementada com a adição de alcalinidade, com o intuito de evitar a acidificação ocorrida durante o experimento 2. Contudo, quando a suplementação foi suspensa, por volta do 25º dia de operação, observou-se a queda do pH para 6,5, que acabou interferindo na produção de metano nos reatores.

De acordo com Montero *et al.*, (2010), a digestão anaeróbia pode apresentar problemas relacionados com variações e sobrecarga orgânica no reator, que pode ser definida pela quantidade excessiva de matéria orgânica disponível para a população bacteriana ativa. Reichert (2005) relata que sistemas anaeróbios com cargas orgânicas em excesso, poderá apresentar desequilíbrio operacional, bem como, baixa produção de biogás devido ao acúmulo de AGV no interior do reator. No trabalho de Malinowsky (2016), tratando restos de comida e resíduos de jardinagem como co-substrato, teve a atividade metanogênica interrompida provocada pelo acúmulo da AGV e, conseqüentemente, queda do pH no reator quando a COV foi gradativamente elevada de 2 para $4 \text{ kgSV}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

As vazões volumétricas de metano nos reatores durante o experimento não apresentaram diferenças significativas ($p = 0,294$). As médias das vazões nos reatores foram de 1241 em R3, 998 em R4 e 1265 mL em R5. Observou-se que a maior média da porcentagem de metano biogás foi obtida no reator R3 (43,7%). Já no reator R4 foi obtido o menor percentual de metano no biogás (25,7%). A análise estatística do percentual de metano no biogás dos reatores, mostrou uma diferença significativa entre os reatores ($p = 0,005$).

6 CONCLUSÕES

A partir da caracterização físico-química dos resíduos coletados do restaurante universitário, em especial: relação C/N e teor de ST e SV, verificou-se relações favoráveis à aplicação da digestão anaeróbia com opção de tratamento e produção de metano.

Os resultados mostraram que o lodo de inóculo oriundo de reator UASB tratando esgoto doméstico apresentou rápida adaptação aos resíduos de comida, produzindo biogás com mais de 50% de metano.

Através do experimento em batelada, comparada com o sistema anaeróbio foi possível evidenciar melhorias na estabilidade operacional do reator sob condições microaerada, em especial, pela manutenção do pH do meio, baixos níveis de AGV e maior produção acumulada de metano.

De acordo com o experimento em fluxo semicontínuo, os reatores microaeróbios (R4 e R5) e anaeróbio (R3) apresentaram condições estáveis durante a operação com carga de 1,2 kgSV.m⁻³.dia⁻¹. Nessa etapa, o pH do meio manteve-se próximo da neutralidade e não foi observado acúmulo de AGV ou inibição da atividade metanogênica. Além disso, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração aplicada nos reatores R4 e R5, visto que não houve diferença significativa na remoção de sólidos voláteis e produção de metano entre os reatores.

O aumento da carga de 1,2 para 3,6 kgSV.m⁻³.dia⁻¹ provocou o colapso na operação dos três reatores estudados, o que inviabilizou a análise do potencial de aplicação da tecnologia microaeróbia em reatores anaeróbios tratando resíduos alimentares.

Finalmente, muito embora o efeito da microaeração tenha sido evidenciado no experimento em batelada, não foi possível reproduzir, em fluxo semicontínuo, o mesmo comportamento. Além disso, sugere-se que, possivelmente, como as cargas de sólidos aplicadas no experimento semicontínuo foram substancialmente elevadas, o aumento da vazão de ar poderia ter sido uma estratégia adotada para compensar o aumento das cargas.

7 REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. **Resíduos Sólidos: Classificação** – NBR 10.004/2004.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 92p. 2015.

AGDAG, 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, p. 75-85. 2007.

AHN, H. K.; SMITH, M. C.; KONDRAD, S. L.; WHITE, J. W. Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass–animal manure mixtures. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, 4 ed., p. 965-975. 2009.

AL SEADI, T., OWEN, N., HELLSTRÖM, H., KANG, H., **Source separation of MSW: an overview of the source separation and separate collection of the digestible fraction of household waste, and other similar wastes from municipalities, aimed to be used as feedstock for anaerobic digestion in biogas plants**. IEA Bioenergy Task 37 - Energy from Biogas Report. 2013.

AL SEADI, T.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R. **Biogas hand book**. 126 p. Biogas for Eastern Europe project, University of Southern Denmark, Esbjerg, 2008.

ANDRADE, R. M.; FERREIRA, J. A. A gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil frente às questões da globalização. **Rede: Revista Eletrônica do Prodepa**, v. 6, p. 7-22, 2011.

ANDRÉ, L.; PAUSS, A.; RIBEIRO, T. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles, **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1027 – 1037, 2018.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

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

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

ARAFAT, H., JIJAKLI, K., AHSAN, A., Environmental performance and energy recovery potential of five processes for municipal solid waste treatment. **J. Clean. Prod.** v. 105, p. 233–240, 2015.

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

AZABOU, S.; MECHICHI, T.; SAYADI, S. Sulfate reduction from phosphogypsum using a mixed culture of sulfate-reducing bacteria, *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, v. 56, p. 236-42, 2005.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2009.

BARROS, R. T. B. **Elementos de gestão de resíduos sólidos** / Raphael Tobias de Vasconcelos Barros. Belo Horizonte: Tessitura, 424 p.: il. 2012.

BEKMEZCI, O. K.; UCAR, D.; KAKSONEN, AH.; SAHINKAYA, E. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. **J Hazard Mater**, v. 189, n. 3, p. 670–676, 2011.

BLEY JUNIOR, C. **BIOGÁS a energia invisível**. 2ª ed. revista e ampliada, Atol Estúdio, Foz do Iguaçu, 2014.

BOROWSKI, S. Temperature-phased anaerobic digestion of the hydromechanically separated organic fraction of municipal solid waste with sewage sludge. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v. 105, p. 106–113, 2015.

BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Bio-gasification under partially aerated conditions; Results from batch experiments, Submitted Manuscript to the proceedings of the Linnaeus Eco-Tech'10, **The 7th International Conference on the Establishment of Cooperation Between Companies and Institutions in the Nordic Countries**, the Baltic Sea Region, and the World, Kalmar, Sweden, 2010.

BOTHEJU, D.; LI, Y.; HOVLAND, J.; RISBERGB, T.; HAUGEN, H. A.; DINAMARCA, C.; BAKKE, R. Biogasification of waste monoethanolamine generated in **post combustion CO₂ capture**, in **proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium**, Doha, Qatar, January, 2010. Published in *Advances in Gas Processing*, v. 2 (Book series), Elsevier, 2010c.

BOTHEJU, D.; LIE, B.; BAKKE, R. Oxygen effects in Anaerobic Digestion – II, **Modeling, Identification and Control**, v. 31, n. 2, p. 55-65, 2010.

BOTHEJU, D.; RATHNASIRI, P. G.; BAKKE, R. Biofilms on oxygen transfer membranes in membrane micro-aerated anaerobic digesters, in **proceedings of the IWA Biofilm Technologies Conference**, Singapore, 2008.

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An experimental study on the effects of oxygen in bio-gasification; Part 1, in proceedings of the International Conference on Renewable Energies and Power Quality, Granada, Spain,. Archived in **Renewable Energies &Power Quality Journal (RE&PQJ)**, v. 8, 2010a.

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An experimental study on the effects of oxygen in bio-gasification; Part 2, in proceedings of the International Conference on Renewable Energies and Power Quality, Granada, Spain, Archived in **Renewable Energies &Power Quality Journal (RE&PQJ)**, vol. 8, 2010b.

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

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

BUYUKKAMACI, N.; FILIBELI, A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic Hybrid reactor. **Process Biochem**, v. 39, Ed.11, p. 1491-1494. 2004.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de btx em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**, 130f. Dissertação (mestrado) Universidade Federal do Ceará – Fortaleza, 2012.

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.

CAVAUD, D. Tableau de bord: biogaz, deuxième trimestre 2016. **Datalab, Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer**. 2017.

CHAMPAGNE, P. e LI, C. Enzymatic hydrolysis of cellulosic municipal wastewater treatment process residuals as feedstocks for the recovery of simple sugars. **Bioresource Technology**. n.100, p. 5700 - 5706, 2009.

CHARLES, W.; WALKER, L.; CORD-RUWISCH, R. Effect of preaeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2329-2335, 2009.

CHEN, H., JIANG, W., YANG, Y., YANG, Y., MAN, X. State of the art on food waste research: a bibliometrics study from 1997 to 2014. **J. Clean. Prod.** v. 140, p. 840 – 846, 2017.

CHEN, X.; XIU, Z. L.; WANG, J. F.; ZHANG, D. J.; XU, P. Stoichiometric analysis and experimental investigation of glycerol bioconversion to 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* under microaerobic conditions, **Enzyme Microb. Technol.** v. 33 p. 386-394, 2003.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores Anaeróbios**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – (DESA/UFMG), v.5, 246 p. Belo Horizonte, MG. 1997.

CHU, L. B.; ZHANG, X. W.; LI, X.; YANG, F. L. Simultaneous removal of organic substances and nitrogen using a membrane bioreactor seeded with anaerobic granular sludge under oxygenlimited conditions, **Desalination**, vol. 172, pp. 271-280, 2005.

CIRNE, D.G.; VAN DER ZEE, F.P.; FDZ-POLANCO, M.; FDZ-POLANCO, F. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 93-105, 2008.

CLIMENHAGA, M. A. **Anaerobic Digestion of Catering Wastes**. 183f, (Doctoral Thesis) University of Southampton, 2006.

DAMASCENO, L. H. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; MORAES, E M; ZAIAT, M; FORESTI, E. Effect of bicarbonate alkalinity on gravimetric solids analysis in anaerobic wastewater treatment. **Interciencia**, v. 32, n. 9, p. 610-614, 2007.

DAVIS, M. L., CORNWELL, A. D., **Introduction to Environmental Engineering**, 4^a ed. McGraw Hill, 2008.

DEWIL, R. APPELS, L. BAEYENS, J. DEGREVE, J. Peroxidation enhances the biogas production in the anaerobic digestion of biosolids, **Journal of Hazardous Material**, v. 146, p. 577-581, 2007.

DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogás, **Water Science & Technology**, v. 65, n. 8, p. 1368-1374, 2012.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S.I.; FERRERO, E.M.; FDZ-POLANCO, M. Effect of oxygen posing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, v.102, p. 3768-3775, 2011.

DUANGMANEE, T. KHANAL, S. K. SUNG, S. Micro-aeration for sulfide removal in anaerobic treatment of high-solid wastewater: A pilot scale study, in **AgSTAR National Conference Sacramento**, California, 2007.

ELANGO, D., PULIKESI, M., BASKARALINGAM, P., RAMAMURTHI, V., SIVANESAN, S., Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 41, 1 ed., p. 301–304, 2007.

ESTOPPEY, N. **Evaluation of small-scale biogas systems for the treatment of faeces and kitchen waste**. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag), Dübendorf, Switzerland. 2010.

FANG, C.; O-THONG, S. BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Comparison of UASB and EGSB reactors performance, for treatment of raw and deoiled palm oil mill effluent (POME). **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 229-234. 2011.

FDZ-POLANCO, M; DÍAZ, I; PÉREZ; S.I; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, F. Hydrogen sulfide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aeration process: pilot plant experience. **Water Science & Technology**. v. 60, n.12, p. 3045-3050, 2009.

FELIZOLA, C. de S., **Estudo cinético do tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos**. 89f. 2006, (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, 2006.

FERRER, I.; VAZQUEZ, F. C.; FONT, X. Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: Process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. **Bioresource Technology**, v.101, p.2972–2980, 2011.

FINNEY, K., CHEN, Q., SHARIFI, V., SWITENBANK, J., NOLAN, A., WHITE, S., OGDEN, S., Developments to an existing city-wide district energy network: part II – analysis of environmental and economic impacts. **Energy Convers. Manage.** v. 62, p. 176–184, 2012.

FORESTI, E.; FLORENCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. **Fundamentos do Tratamento Anaeróbio**. In: Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: PROSAB, ABES. Cap. 2, pp. 2952, 1999.

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

FRANZEN, C. J. ALBERS, E. NIKLASSON, C. Use of the inlet gas composition to control the respiratory quotient in microaerobic bioprocesses, **Chemical Engineering Science**, v. 51, n, 13, p. 3391-3402, 1996.

Ge, H., Jensen, P.D., Batstone, D.J., Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. **Water Res.** v. 44, p. 123-130, 2010.

GE, X., XU, F., LI, Y. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: recent progress and perspectives. **Bioresour. Technol.** v. 205, p. 239–249, 2016.

GERRITSE, J.; SCHUT, F.; GOTTSCHAL, J. C. Mixed chemostat cultures of obligately aerobic and fermentative or methanogenic bacteria grown under oxygen-limiting conditions, **FEMS Microbiology Letters**, v. 66, p. 87-94, 1990.

GHALY, A. E.; EL-TAWEEL, A. A. Effects of micro-aeration on the growth of *Candida pseudotropicalis* and production of ethanol during batch fermentation of cheese whey, **Bioresource Technology**, v. 52, p. 203-217, 1995.

GIOANNIS, G. D.; DIAZ, L. F.; MUNTONI, A.; PISANU, A. Two phase anaerobic digestion within a solid waste/wastewater integrated management system, **Waste Management**, vol. 28, p.1801-1808, 2008.

GUENDOOUZ, J., BUFFIÈRE, P., CACHO, J., CARRÈRE, M., DELGENES, J.P., Dry anaerobic digestion in batch mode: design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor. **Waste Manage.** v. 30 (10), p. 1768–1771, 2010.

GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. Conversion processes in anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 127-167, 1983.

HAN, Y.; SUNG, S. W.; DAGUE, R. R. Temperature-phased anaerobic digestion of wastewater sludges. **Water Sci. Technol.** v. 36, p. 367-374, 1997.

HAO, L.; HE, P. J.; LU, F.; SHAO, L.; ZHU, M. Regulating the hydrolysis of organic waste by micro-aeration and effluent recirculation, **Waste Management**, v. 29, p. 2042-2050, 2009.

HASEGAWA, S.; SHIOTA, N.; KATSURA, K.; AKASHI, A. Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion, **Water Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 163-169, 2000.

HENZE, M., MARK, C.M., VAN LOOSDRECHT, M.C., EKAMA, G.A., **Biological Wastewater Treatment**, 1^a ed. IWA Publisher, London, UK, 2008.

HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M., **Gasification**, 2^a ed. Gulf Professional Publishing, Oxford, UK. 2008.

HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P., **What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management**. Urban Development & Local Government Unit, World Bank, 2012.

IBAM. Instituto Brasileiro de Administração Municipal. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos** / José Henrique Penido Monteiro. [et al.,]; coordenação técnica Victor Zular Zveibil. Rio de Janeiro: IBAM, 200 p. 2001.

IGONI, A. H.; AYOTAMUNO, M. J.; EZE, C. L.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. **Applied Energy**. n. 85, p. 430-438. 2008.

JAGADABHI, P. S.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Effect of microaeration and leachate replacement on COD solubilization and VFA production during mono-digestion of grass-silage in one-stage leach-bed reactors, **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 2818-2824, 2009.

JARRELL, K. F. Extreme oxygen sensitivity in methanogenic archaeobacteria, **Bioscience**, v. 35, n. 5, p. 298-302, 1985.

JAYASINGHE, P. A.; HETTIARATCHI, J. P. A.; MEHROTRA, A. K.; KUMAR, S. Effect of enzyme additions on methane production and lignin degradation of landfilled sample of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4633-4637, 2011.

JOHANSEN, J. E.; BAKKE, R. Enhancing hydrolysis with microaeration, **Water Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 43-50, 2006.

JOHNKE, B., (n.d.), Emissions from Waste Incineration. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, IPCC. http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/5_3_Waste_Incineration.pdf. Junho, de 2017, p. 455 e 468, 2012.

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Anaerobic tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 14, no. 4, 1997.

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. High tolerance of methanogens in granular sludge to oxygen, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, p. 1360 -1366, 1993.

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

KHANAL, S.K. **Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and application**. 308p. 2008.

KIENER, A.; LEISINGER, T. Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria, **Systematic and Applied Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 305-312, 1983.

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

KRAYZELOVA, L.; BARTACEK, J.; KOLESAROVA, N.; JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresour Technol**, v. 172 p. 297–302, 2014.

LAY, J. J.; LI, Y. Y.; NOIKE, T.; ENDO, J.; ISHIMOTO, S. **Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste**. Japan Elsevier Science. v. 36, n° 6 – 7, p. 493 – 500. 1997.

LEE, V.K.C., KWOK, K.C.M., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., Operation of a municipal solid waste co-combustion pilot plant. **Chem. Eng.** v. 2 (6), p. 631–639, 2007.

LEI, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Z.; SUGIURA, N. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4343–4348, 2010.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUZA, J. T.; PRSAD, S.; SILVA, S. A. Tratamento anaeróbio de resíduo sólido orgânico com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.2, p. 190-196, 2009.

LIDEN, G.; FRANZEN, C. J.; NICKLASSON, C. A new method for studying microaerobic fermentation. (I): A theoretical analysis of oxygen programmed fermentation, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 44, p. 419-427, 1994.

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.

LOMBARDI, L., CARNEVALE, E., CORTI, A., A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. **Waste Manage.** v. 37, p. 26–44, 2015.

LOZADA, P. T.; PÉREZ, V. A.; CAJIGAS, Á. A.; OTERO, A. M; GONZÁLEZ, M. Selección de acondicionadores químicos para el tratamiento anaerobio de aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca. **Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente**, n. 7, p. 66-74, 2008.

MALINOWSKY, C. **Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbio**. 123f. 2016 (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2016.

MAROUANI, L.; BOUALLAGUI, H.; BEN, R.; CHEIKH; HAMDI, M. Biomethanation of green wastes of wholesale market of Tunis. Proceeding of the international symposium on environmental pollution control. **Waste Management**. p. 318-323. 2001.

MATA-ALVARES, J.; MACÉ, S.; LIBRES, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresour. Technol.** 74. pp. 3–16. 2000.

MATA-ALVAREZ, L., **Biomethanization of Organic Fraction of Municipal Solid Waste**, IWA Publishing, London, ISBN: 1-900222-14-0. 2003.

McCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: part two: environmental requirements and control. **Public Works**, v. 95, p. 123-126, 1964.

METCALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, p. 1819, 2004.

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

MORAVIA, W. G., **Estudos de caracterização tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 179f. 2007, (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil. 2007.

MSHANDETE, A.; BÖRJESSON, L.; KIVAISI, A. K.; RUBINDAMAYUGI, S. T.; MATTIASSON, B. Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pre-treatment, **Water Research**, v. 39, p. 1569-1575, 2005.

MUMME, J.; LINKE, B.; TÖLLE, R. Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor. **Bioresource technology**, v. 101, n. 2, p. 592-599, 2010.

NELLES, M., ARENA, U., BILITEWSKI, B., Thermal waste treatment-an essential component of a sustainable waste treatment system. **Waste Manage.** v. 30, p. 1159–1160, 2010.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327-329, 2002.

NGHIEM, L.D.; MANASSA, P.; DAWSON, M.; FITZGERALD, S.K. Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas. **Bioresource technology**. v. 173, p. 443-447. 2014.

NIELFA, A.; CANO, R., FDZ-POLANCO, M., Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. **Biotechnol. Rep.** 5, p. 14–21, 2015.

OKOT-OKUMU, J.; NYENJE, R. Municipal solid waste management under decentralisation in Uganda. **Habitat International**. v. 35, n.4, p. 537-543. 2011.

OLIVEIRA, G. S.; MOTA, F. S. B. Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Domiciliares de Fortaleza/CE Dispostos no Aterro Sanitário de Caucaia/CE. **Revista Tecnologia**, 31(1), p. 39-50, Fortaleza, jun. 2010.

PALACIO-BARCO, E.; ROBERT-PEILLARD, F.; BOUDENNE, J-L.; COULOMB, B. On-line analysis of volatile fatty acid sin anaerobic treatment processes. **Analytica Chimica Acta**, v. 668 p. 74–79, 2010.

PALMISANO, A.C., BARLAZ, M.A., Microbiology of Solid Waste. **CRC Press. Taylos & Francis Group**, USA, 1996.

PERSSON, M., JÖNSSON, O., WELLINGER, A., **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**. IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas. 2006.

PIRT, S. J.; LEE, Y. K. Enhancement of methanogenesis by traces of oxygen in bacterial digestion of biomass, **FEMS Microiology Letters**, v. 18, p. 61-63, 1983.

PNRS – Plano Nacional de Resíduos Sólidos, **Versão preliminar para consulta pública**. Ministério do Meio Ambiente, 109 p. Brasília- DF, 2011.

POLANCO, M. F.; DIAZ, I. PÉREZ, S. I.; LOPES, A. C.; POLANCO, F. F. Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: Pilot plant experience, **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3045-3050, 2009b.

POLANCO, M. F.; DIAZ, I.; PÉREZ, S. I.; POLANCO F. F. Free H₂S biogas: From anaerobic to microaerobic, in **proceedings of the International Conference on Strategy for Anaerobic Biotechnology**, p. 151-159, Xian, China, 2009a.

POLPRASERT, C., **Organic waste recycling technology and management**, 3^a ed. IWA, London, UK, 2007.

RADA, E.C., ANDREOTTOLA, G., RDF/SRF: which perspective for its future in the EU. **Waste Manage.** v. 32 (6), p. 1059–1060, 2012.

RAINES, R.T. e BINDER, J.B. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. n.10, v.107 March 9, p.4516-4521, 2010.

RAMIREZ, P. O.; QUADRO, M. S.; ANTUNES, R. M.; KOETZ, P. R. **Influência da recirculação/alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura**. Instituto de Ingeniería. Anaerobic digestion. UNAM. Mérida, Yucatán. p. 4, 2002.

RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. The potential of oxygen to improve the stability of anaerobic reactors during unbalanced conditions: results from a pilot-scale digester treating sewage sludge. **Bioresour Technol**, v. 140, p. 80–85, 2013.

RATHNASIRI, P. G. **Anaerobic digestion process using membrane integrated micro-aeration**, (PhD Thesis), Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2009.

RATHNASIRI, P. G.; BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Effects of biofilm formation on oxygen transfer membranes in Membrane Microaerated Anaerobic Digesters, in **proceedings of the Final MBR Network Workshop**, Berlin, Germany, March/April, 2009.

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.

REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. 2012. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruarú, 2012.

REIS, M. F. P.; ELLWANGER, R. M.; HOFFMANN, M. S.; A produção de composto orgânico com qualidade em uma unidade de triagem e compostagem. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Rio Grande do Sul, v. 1, n. 1, p. 1057-1060, 2006.

RENKOW, M., RUBIN, A.R., Does municipal solid waste composting make economic sense? **J. Environ. Manage.** v. 53 (4), p. 339–347, 1998.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, nº. 3, p. 240-246, 2007.

RIBER, C.; RODUSHKIN, I.; SPLIID, H.; CHRISTENSEN, T. H., Method for fractional solid-waste sampling and chemical analysis, **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, v. 87, n. 5, p. 321-335, 2007.

RISLER, J. **Office franco-allemand pour la transition énergétique, Le biogaz en Allemagne** Etat des lieux: septembre, p. 1-3, 2016.

RIUJI, L. C. **Research on anaerobic digestion of organic solid waste at household level in Dar Es Salaam, Tanzania.** 2009, 71f. (Bachelor Thesis), Zurich University of Applied Sciences in collaboration with EAWAG (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology), 2009.

ROBRA, S.; CRUZ, R. S.; OLIVEIRA, A. M.; NETO, J. A. A.; SANTOS, J. V. Generation of biogás using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. **Biomass and bioenergy**, v.34, p.1330-1335, 2010.

RUGANI, A.; LEVASSEUR, P. État des lieux et perspectives de développement de la très petite méthanisation agricole (<80 kWe). **Journées recherche et industrie biogaz méthanisation.** 3-5 février, Rennes. 2015.

SALOMON, K.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil, **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SANDERS, W T M. **Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates.** 106f, (Phd thesis) Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.

SANDERS, W. T. M. Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrate. 2001.101f. Tese (Doutorado), Wageningen University, Wageningen, Holanda. 2001.

SANTOS, A. C., **Geração de Metano devido a digestão anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos - Estudo de caso do Aterro Sanitário Metropolitano Centro, Salvador-Bahia.** 154f. 2011, (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2011.

SCHALCH, A.; CABRAL, N. R. A. J. **Curso de gerenciamento de resíduos sólidos**, Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFET-CE/CAPES, Fortaleza, 2003.

SEPLADEMA - Secretaria Municipal de Planejamento, Desenvolvimento e Meio Ambiente de Rio Claro - SP, Plano municipal de saneamento básico do município de Rio Claro, In: **Diagnóstico do sistema de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos**, 109 p., Rio Claro, 2014.

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

SHEN, C. F.; GUIOT, S. R. Long term impact of dissolved O₂ on the activity of anaerobic granules, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 611-620, 1996.

SHI, J., XU, F., WANG, Z., STIVERSON, J.A., YU, Z., LI, Y. Effects of microbial and nonmicrobial factors of liquid anaerobic digestion effluent as inoculum on solid-state anaerobic digestion of corn stover. **Bioresour. Technol.** v. 157, p. 188–196, 2014.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal, 2009.

SILVA, J. D., **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por lagoas de estabilização em série - estudo em escala piloto**. 218f. 2007, (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. 2007.

SILVA, L. L.; ALVES, M. S.; SIVA, V. C.; ROCHA A. L. Princípios de Termoelétricas em Pequenas Propriedades Rurais. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo. 2009.

SIMON, M. A new approach to produce soil conditioner and biogas from organic waste, A környezeti-kímélő, gazdaságos napraforgótermesztés feltételrendszere az EU-ban. **Agrofórum**, 2003.

SOARES, E. L. S. F. **Estudo da caracterização gravimétrica e poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos**. 150f. 2011, (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ, 2011.

SONG, Y.; LOGAN, B. E. Effect of O₂ exposure on perchlorate reduction by *Dechlorosoma* sp. KJ, **Water Research**, vol. 38, p. 1626-1632, 2004.

SOUTO, G. D'A. B. **Efeito da variação gradual da taxa de Recirculação do lixiviado em reatores anaeróbios híbridos na digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. 115f. (Dissertação de mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo - SP, 2005.

SUWANNARAT, J., RITCHIE, R.J., Anaerobic digestion of food waste using yeast. **Waste Manage.** v. 42, p. 61–66, 2015.

TANG, Y.; SHIGEMATSU, T.; IKBAL.; MORIMURA, S.; KIDA, K. The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid waste digester, **Water Research**, v. 38, p. 2537-2550, 2004.

TANGO, M. S. A.; GHALY, A. E. Amelioration of lactic acid production from cheese whey using micro-aeration, **Biomass and Bioenergy**, v. 17, p. 221-238, 1999.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H.D., **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4^a ed. McGraw Hill, New York, NY, USA. 2004.

TENORIO, R. O., **Estudo para aproveitamento energético de biogás de resíduos sólidos urbanos em Campo Grande-MS**, 119f. 2015, (Dissertação de mestrado), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul-MS, 2015.

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

UEKI, A.; ONE, K.; TSUCHIYA, A.; UEKI, K. Survival of methanogens in air-dried paddy field soil and their heat tolerance, **Water Science and Technology**, v. 36, no. 6-7, p. 517-522, 1997.

VALORGAS, 2010. **Compositional analysis of food waste from study sites in geographically distinct regions of Europe**. MTT Agrifood Research Finland (Maa Ja Elintarviketalouden Tutkimuskeskus). VALORGAS Project. Finland. <<http://www.valorgas.soton.ac.uk/deliverables.htm>> (last consult, 31-01- 2015).

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVARDE, S.; GARCIA, P. A. 2007. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, v. 98, n.3, p. 518–524, 2007.

VAN HAANDEL, A. C. e LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbico de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf. 1994

VAZQUEZ, E. C.; MACARIE, H.; TAKAYUKI K. M. Resistencia a la exposición al oxígeno de lodos anaerobios suspendidos. **INCI**, v. 26, n. 11, p. 547-553, 2001.

WALKER, L.; CHARLES, W.; CORD-RUWISCH, R. Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combinations of the two processes. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 16, p. 3799–3807, 2009.

WALKER, M.; BANKS, C. J.; HEAVEN, S. Two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste using a rotating drum mesh filter bioreactor and anaerobic filter. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 18, p. 4121-4126, 2009.

WALTER, A., PROBST, M., HINTERBERGER, S., MÜLLER, H., INSAM, H., Biotic and abiotic dynamics of a high solid-state anaerobic digestion box-type container system. **Waste Manage.** v. 49, p. 26–35, 2016.

WANG, M., SUN, X., LI, P., YIN, L., LIU, D., ZHANG, Y., LI, W., ZHENG, G., A novel alternative feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure. **Bioresour. Technol.** v.164, p. 309–314. 2014.

XU, F., SHI, J., LV, W., YU, Z., LI, Y. Comparison of different liquid anaerobic digestion effluents as inocula and nitrogen sources for solid-state batch anaerobic digestion of corn stover. **Waste Manage.** v. 33, p. 23–32. 2013.

ZANETTE, A. L. **Potencial de Aproveitamento Energético do Biogás no Brasil**. 105f. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético - Rio de Janeiro, 2009.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A., Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos. In: **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte**. Coord.: Armando CASTILHOS Júnior. Projeto PROSAB III. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

ZANTA, V. M.; MARINHO, M. J. M. R.; LANGE, L. C.; PESSIN, N. Resíduos Sólidos, Saúde e Meio Ambiente: Impactos Associados aos Lixiviados de Aterros Sanitários. In: **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos D'Água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Coord.: Armando CASTILHOS Júnior. Projeto PROSAB IV. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

ZEE, F. P. V. VILLAVERDE, S. GARCIA, P. A. POLANCO, F. F. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments, **Bioresource Technology**, v. 98, p. 518-524, 2007.

ZENG, A. P.; DECKWER, W. D. Bioreactor techniques under microaerobic conditions; from molecular level to pilot plant reactors, **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 2305-2314, 1996.

ZHANG C.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresour Technol**, v. 6, p. 129-170, 2013.

ZHANG L, LEE YW, JAHNG D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. **Bioresour Technol**, v. 102, n.8, p. 5048–5059, 2011.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TIANWEI 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.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN. T; The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresour Technol**; v. 6, p. 129-170. 2013.

ZHONG W.; CHI, L.; LUO, Y.; ZHANG, Z.; WU, W. M. Enhanced methane production from Taihu Lake blue algae by anaerobic co-digestion with corn straw in continuous feed digesters. **Bioresour Technol**; p. 134:264, v. 70. 2013.

ZHOU, W.; IMAI, T.; UKITA, M.; LI, F.; YUASA, A. Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mill, **Chemosphere**, v. 66, p. 924-929, 2007.