**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

PÂMELA CASTILHO DIAS

**TRATAMENTO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DE ESTRUME BOVINO EM
REATOR ANAERÓBIO HÍBRIDO EM ESCALA PILOTO**

Orientadora: Prof.^a Dra. Márcia H. R. Zamariolli Damianovic

SÃO CARLOS – SP

2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

PÂMELA CASTILHO DIAS

**TRATAMENTO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DE ESTRUME BOVINO EM
REATOR ANAERÓBIO HÍBRIDO EM ESCALA PILOTO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) – Universidade de São Paulo (USP) como parte dos requisitos para obtenção do título Mestre em Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Prof.^a Dra. Márcia H. R. Zamariolli Damianovic

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS – SP

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dias, Pâmela Castilho
D541t Tratamento da fração líquida de estrume bovino em
reator anaeróbio híbrido em escala piloto / Pâmela
Castilho Dias; orientador Márcia H. R. Zamariolli
Damianovic. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de
Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2017.

1. Estrume bovino. 2. Bovinocultura de leite. 3.
Reator anaeróbio híbrido. 4. Biodegradabilidade. 5.
Produção de metano. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **PÂMELA CASTILHO DIAS**.

Título da dissertação: "Tratamento da fração líquida de estrume bovino em reator anaeróbio híbrido em escala piloto".

Data da defesa: 06/10/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Dr. **Dagoberto Yukio Okada**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA

Dr. **Moacir Messias de Araújo Júnior**
(Pós Doutorado/FAPESP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

*Aos meus pais, Marcio e Inez,
pelo apoio e esforço para que eu
pudesse dar mais um passo em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e por guiar meus caminhos.

Aos meus pais, Marcio e Inez, pelo amor, pela compreensão e por me apoiarem e incentivarem em todas as etapas da minha vida.

Às minhas irmãs, Samantha e Camila, e ao meu sobrinho, Miguel, por me encherem de orgulho e por sempre alegrarem meus dias.

À professora Marcia Damianovic, pela orientação deste trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e pela confiança e paciência a mim dedicados.

À Valéria Del Nery, pelo tempo disponibilizado, conhecimento transmitido e suporte em todos os momentos.

Ao professor Eugênio Foresti pelas sugestões no projeto de qualificação.

À minha equipe de trabalho, Carlos Momo, Tamiris Apolari e Bruna Melo pela dedicação e pelo apoio em campo e no laboratório, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao meu companheiro de ensaios Murilo Mombelli, pelo companheirismo, confiança e dedicação no trabalho desenvolvido.

Aos técnicos de laboratório, Maria Angela Adorno, Carolina Sabatini, Eloiza Pozzi e Júlio Trofino pelo apoio e auxílio nas atividades de laboratório.

A todos do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), em especial à Vanessa Silva, Carla Diniz, Carol Garcia, Inae Alves, Guilherme Oliveira e Leandro Godoi pelo auxílio, pela experiência transmitida e pelas contribuições para este trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho da Bio Proj, Thiago, Felipe, José Luiz, Daniel, Paulo, Bruno, Henrique, Adriano, Matheus, Marcia, Gisele, Vinicius, Renê, Letícia e Raphael, pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho e pela companhia e apoio diário.

Aos meus queridos amigos, Amanda Marques, Ana Honda, Érica Nishimura, Mirian Koyama, Tarine Caires, Túlio Lima, Lucas Moreira, Eduardo Nishizuca e Lucas Beco, e ao meu namorado, Diego Giacometti, por todo carinho, paciência e amizade.

À Fazenda Colorado pela concessão do efluente e da área para implantação do projeto, bem como pela confiança e apoio ofertados.

À Bioproj, na pessoa Moacir Araujo Jr., por financiar e acreditar neste projeto.

E por fim a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

***“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.”***

Trem Bala - Ana Vilela

RESUMO

DIAS, P. C. *Tratamento da fração líquida de estrume bovino em reator anaeróbio híbrido em escala piloto*, 2017, 106 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o desempenho de um reator anaeróbio híbrido (RAnH) em escala piloto no tratamento da fração líquida de estrume bovino, visando à remoção de matéria orgânica e à produção de biogás. O RAnH estudado apresentava volume total $6,2 \text{ m}^3$ e foi composto por manta de lodo, na qual a biomassa encontrava-se suspensa, e leito fixo, no qual utilizou-se Biobob® como material suporte para imobilização da biomassa. Para dar suporte a partida do RAnH, a água residuária em estudo foi submetida a teste de biodegradabilidade visando avaliar a influencia da inoculação do reator no potencial de biodegradabilidade e de produção de metano. No teste, a inoculação mostrou-se adequada, apresentando biodegradabilidade de $57 \pm 4\%$ e produção de metano de $344 \pm 26 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g SV}^{-1}$. A operação do RAnH foi realizada por 260 dias e foi dividida em duas etapas: etapa inicial, na qual se procedeu a adequação da operação do reator, e etapa experimental, na qual se avaliou o desempenho do reator perante o aumento progressivo da carga orgânica aplicada. Durante a operação do reator foi alcançada a aplicação de COV bruta total de $25,50 \pm 2,53 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e a COV solúvel total de $7,69 \pm 0,02 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, sendo atingido o TDH de $1,27 \pm 0,004 \text{ d}$. O RAnH apresentou eficiência de remoção média de $65 \pm 4\%$ durante a etapa experimental. A produção média de metano foi de $0,310 \pm 0,095 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,098 \pm 0,018 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}^{-1}$, com $89 \pm 3\%$ de metano na composição do biogás. O potencial de produção de energia elétrica estimada com base no reaproveitamento metano produzido no RAnH foi de $0,89 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$. O aproveitamento desta energia em sistema com vazão de $3.500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ geraria energia suficiente para abastecer 615 residências e uma economia mensal de R\$ 11.835,09.

Palavras-chave: Estrume bovino, bovinocultura de leite, reator anaeróbio híbrido, biodegradabilidade, produção de metano.

ABSTRACT

DIAS, P. C. *Treatment of liquid fraction of dairy manure in a pilot-scale anaerobic hybrid reactor*, 2017, 106 p. Master Degree (MSc in Hydraulics and Sanitation) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The main objective of this work was to evaluate the performance of a pilot-scale anaerobic hybrid reactor (RAnH) in the treatment of the liquid fraction of dairy manure, in order to remove organic matter and produce biogas. The applied RAnH had a total volume of 6.2 m³ and was composed of sludge blanket, in which the biomass was suspended, and fixed bed, in which Biobob® was applied as a support material for biomass immobilization. In order to support RAnH startup, the wastewater under study was submitted to a biodegradability test to evaluate the influence of reactor inoculation on the biodegradability potential and methane production potential. In the test the inoculated condition presented appropriate biodegradability ($57 \pm 4\%$) and higher methane production potential ($344 \pm 26 \text{ mL CH}_4.\text{gVS}^{-1}$). The RAnH operation was performed for 260 days and was divided into two stages: initial stage, in which the reactor operation was adjusted, and the experimental stage, in which the reactor performance was evaluated with the progressive increase of the applied organic load. During the reactor operation was reached total raw VOC application of $25.50 \pm 2.53 \text{ kg COD m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ and total soluble VOC of $7.69 \pm 0.02 \text{ kg COD m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, with the HRT of $1.27 \pm 0.004 \text{ d}$. The RAnH presented average removal efficiency of $65 \pm 4\%$ during the experimental stage. The average methane production was $0.310 \pm 0.095 \text{ m}^3 \text{ CH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ and $0.098 \pm 0.018 \text{ m}^3 \text{ CH}_4. \text{Kg VS}_{\text{ad}}.$ with $89 \pm 3\%$ of methane in the biogas composition. The potential of electric energy production estimated based on the reuse of the methane produced in the RAnH was $0,89 \text{ kWh.m}^{-3}$. The use of this energy in a system with a flow of $3,500 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ would generate sufficient energy to supply 615 homes and a monthly saving of R\$ 11,835.09.

Key-words: Dairy manure, dairy cattle, anaerobic hybrid reactor, biodegradability, methane production.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Afluente
Ác.	Ácido
AI	Alcalinidade intermediária
AP	Alcalinidade parcial
$C_2H_3O_2$	Acetato
CH_3COOH	Ácido acético
CH_4	Metano
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO_2	Dióxido de carbono
COAL	Carga Orgânica Aplicada ao Lodo
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CSTR	Reator de agitação contínua (<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>)
CV	Coefficiente de Variação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Efluente
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Fe^{3+}	Íon ferro (III)
H_2	Hidrogênio
H_2O	Água
Hab.	Habitantes
HCO_3^-	Bicarbonato
Mn^{4+}	Íon manganês (IV)
N/I	Não informado
N	Nitrogênio
n	Número de mols
NO_3^-	Nitrato
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
O_2	Oxigênio
Θ_c	Tempo de retenção celular

pH	Potencial hidrogeniônico
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de polivinila
R	Constante universal dos gases
RAnH	Reator Anaeróbio Híbrido
rpm	Rotações por minuto
S^{-2}	Sulfeto
SO_4^{2-}	Sulfato
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
T	Temperatura
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UA	Unidade de animal
UASB	Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente
Unid.	Unidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mapa do efetivo de bovinos no Brasil segundo as unidades da federação ..	6
Figura 3.2 – Mapa da produção de leite no Brasil com destaque para municípios com maior produção	7
Figura 3.3 – Etapas da digestão anaeróbia e grupos microbianos envolvidos	16
Figura 3.4 – Classificação dos sistemas anaeróbios de alta taxa.....	21
Figura 3.5 – Esquema de reator UASB	22
Figura 3.6 – Esquema de Filtro Anaeróbio. a) Fluxo ascendente b) Fluxo descendente	22
Figura 3.7 – Esquema de reator anaeróbio híbrido.....	23
Figura 4.1 – Local de confinamento de bovinos na Fazenda Colorado durante (a) e após lavagem (b)	31
Figura 4.2 – Ponto de coleta da água residuária para alimentação da estação piloto	31
Figura 4.3 – Fluxograma simplificado do sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado	32
Figura 4.4 – Vista lateral do sistema de tratamento piloto	33
Figura 4.5 – Vista aérea do sistema de tratamento piloto.....	34
Figura 4.6 – Fluxograma do sistema de tratamento piloto	35
Figura 4.7 – Unidades e equipamentos do sistema de tratamento primário e biológico	37
Figura 4.8 – Unidades e equipamentos do sistema de recirculação do RAnH e de medição de biogás	38
Figura 4.9 – Desenho Esquemático do Reator Anaeróbio Híbrido	40
Figura 4.10 – Dimensões do Reator Anaeróbio Híbrido	43
Figura 4.11 – Fotos da montagem e fabricação do reator anaeróbio híbrido	44
Figura 4.12 – Fotos ilustrativas do material suporte Biobob [®] : (a) sem biomassa aderida e (b) com biomassa aderida	45
Figura 4.13 – Lodo de inóculo.....	46
Figura 4.14 – Procedimento de Medição de vazão: (a) ponto P2 e (b) ponto P3	48
Figura 4.15 – Fluxograma da estratégia de aumento de vazão.....	53
Figura 5.1 – Variação temporal da produção de biogás em volume acumulado líquido	56
Figura 5.2 – Variação temporal da produção de metano em volume acumulado líquido	56

Figura 5.3 – Porcentagem de metano no biogás	57
Figura 5.4 – Produtividade de metano em relação aos SV aplicados.....	59
Figura 5.5 – Curvas obtidas através do modelo cinético apresentado pela equação modificada de Gompertz	62
Figura 5.6 – Gráfico <i>Box-plot</i> de distribuição de DQO bruta e solúvel no efluente bruto e pré-tratado.....	65
Figura 5.7 – Gráfico <i>Box-plot</i> de distribuição de ST e SST no efluente bruto e efluente pré-tratado.....	65
Figura 5.8 – Variação temporal da vazão de alimentação e da vazão de recirculação por etapa operacional	69
Figura 5.9 – Variação temporal da vazão de alimentação e do TDH por etapa de operação.....	69
Figura 5.10 – Vazão afluyente ao reator e velocidade ascensional por etapa operacional	70
Figura 5.11 – Variação temporal da COV bruta aplicada por etapa operacional.....	71
Figura 5.12 – Variação temporal da COV solúvel por etapa operacional	71
Figura 5.13 – Variação temporal do pH afluyente e efluente ao RAnH	73
Figura 5.14 – Variação temporal da alcalinidade parcial afluyente e efluente ao RAnH	73
Figura 5.15 – Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente ao RAnH	74
Figura 5.16 – Variação temporal da relação AI/AP efluente ao RAnH	75
Figura 5.17 – Variação temporal dos ácidos voláteis totais afluyente e efluente ao RAnH	75
Figura 5.18 – Variação temporal de ácido acético afluyente e efluente ao RAnH.....	77
Figura 5.19 – Variação temporal da DQO bruta e solúvel afluyente e efluente ao RAnH	79
Figura 5.20 – Variação temporal da eficiência de remoção de DQO bruta e solúvel	79
Figura 5.21 – Variação temporal da COV removida bruta e solúvel	80
Figura 5.22 - Variação temporal de SST e SSV afluyente e efluente ao RAnH	81
Figura 5.23 – Comparação entre concentração efluente de DQO bruta e de SST	81
Figura 5.24 – Gráfico <i>Box-plot</i> de DQO bruta afluyente e efluente ao RAnH por etapa operacional.....	82
Figura 5.25 – Gráfico <i>Box-plot</i> de DQO solúvel afluyente e efluente ao RAnH por etapa operacional.....	82
Figura 5.26 – Carga orgânica solúvel aplicada <i>versus</i> carga orgânica solúvel removida	84

Figura 5.27 – Perfil do RAnH em relação à DQO solúvel sob aplicação de diferentes COV.....	86
Figura 5.28 – Perfil do RAnH em relação ao ácido acético sob aplicação de diferentes COV.....	86
Figura 5.29 – Perfil do RAnH em relação aos ST sob aplicação de diferentes COV	87
Figura 5.30 – Perfil do RAnH em relação aos SV sob aplicação de diferentes COV	87
Figura 5.31 – Variação temporal da produção de biogás real a partir do 215º dia de operação.....	89
Figura 5.32 – Variação temporal da composição do biogás.....	90
Figura 5.33 – Relação entre pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ no biogás à 35 °C	92
Figura 5.34 - Variação temporal da produção de metano real a partir do 215º dia de operação e sua comparação com as produções teóricas	93
Figura 5.35 – Variação temporal da temperatura	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – População efetiva de bovinos, número de vacas ordenhadas e produção de leite no Brasil de 2010 a 2015	8
Tabela 3.2 – População efetiva de bovinos, número de vacas ordenhadas e produção de leite no Brasil em 2015 por região.....	8
Tabela 3.3 – Composição do estrume bruto e de sua fase líquida obtida por peneiramento	13
Tabela 3.4 – Características físico-químicas da fase líquida de estrume bovino coletado por <i>flushing</i> e pré-tratado por peneiramento seguido de decantação	13
Tabela 3.5 – Principais características físico-químicas do estrume bovino	14
Tabela 4.1 – Características do substrato e do inóculo.....	25
Tabela 4.2 – Características das condições aplicadas no teste de biodegradabilidade...	26
Tabela 4.3 – Composição das soluções de macro e micronutrientes utilizados no teste de biodegradabilidade.....	27
Tabela 4.4 – Características dos equipamentos do Sistema de Tratamento Piloto.....	39
Tabela 4.5 – Características do material suporte utilizado (Biobob [®])	45
Tabela 4.6 – Pontos de amostragem e medição de vazão.....	47
Tabela 4.7 – Procedimento de coleta de amostra	48
Tabela 4.8 – Parâmetros físico-químicos e frequência de amostragem	50
Tabela 4.9 – Métodos analíticos	50
Tabela 4.10 – Resumo das condições aplicadas em cada etapa operacional.....	54
Tabela 5.1 – Produção de biogás e de metano ao final do experimento.....	58
Tabela 5.2 – Produtividades de metano em relação aos SV obtidas sob diferentes condições	59
Tabela 5.3 – Produção de biogás e de metano, produtividade de metano em relação aos SV e em relação à DQO e biodegradabilidade obtidas ao final do experimento	60
Tabela 5.4 – Caracterização em relação à DQO solúvel, ST e SV.....	60
Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos através da equação modificada de Gompertz	62
Tabela 5.6 – Características médias da água residuária antes e após tratamento primário	63

Tabela 5.7 – Características médias dos ácidos orgânicos afluentes e efluentes ao RAnH	76
Tabela 5.8 – Resultados médios de eficiência de remoção de SST, DQO bruta e DQO solúvel em função dos valores médios de vazão de alimentação, vazão de recirculação, TDH e velocidade ascensional aparente aplicados em cada etapa operacional	83
Tabela 5.9 – Concentração de metano obtida pela digestão anaeróbia de estrume bovino em diferentes condições.....	91
Tabela 5.10 – Comparação entre produtividades de metano obtidas em diferentes estudos	96
Tabela 5.11 – Potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás.....	97

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Panorama sobre a bovinocultura de leite	5
3.2. Características dos resíduos da bovinocultura de leite	10
3.3. Processo de digestão anaeróbia e a produção de biogás	15
3.4. Reatores anaeróbios de alta taxa.....	20
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1. Descrição Geral dos Experimentos	24
4.2. Teste de Biodegradabilidade.....	25
4.2.1. Água residuária e inóculo	25
4.2.2. Reatores	26
4.2.3. Condições aplicadas nos testes	26
4.2.4. Montagem do ensaio.....	26
4.2.5. Determinações analíticas	28
4.2.6. Obtenção dos parâmetros cinéticos.....	29
4.3. Avaliação do desempenho do sistema de tratamento em escala piloto	30
4.3.1. Água Residuária.....	30
4.3.2. Sistema de Tratamento em Escala Piloto.....	33
4.3.3. Reator Anaeróbio Híbrido	38

4.3.4.	Suporte para Imobilização da Biomassa.....	45
4.3.5.	Inoculação do Reator	46
4.3.6.	Amostragem e Medição de Vazão	47
4.3.7.	Análises físico-químicas	49
4.3.8.	Estimativa da produção de metano	51
4.3.9.	Estimativa do potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás	52
4.3.10.	Procedimento Experimental.....	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	Teste de biodegradabilidade	55
5.1.1.	Produção de biogás e de metano.....	55
5.1.2.	Produtividade de metano e biodegradabilidade	58
5.1.3.	Eficiência de remoção.....	60
5.1.4.	Parâmetros cinéticos	61
5.2.	Avaliação do desempenho do sistema de tratamento primário.....	63
5.3.	Avaliação do desempenho do reator anaeróbio híbrido.....	66
5.3.1.	Operação do reator anaeróbio híbrido	67
5.3.2.	Carga orgânica volumétrica aplicada.....	70
5.3.3.	Estabilidade do reator	72
5.3.4.	Composição dos ácidos orgânicos voláteis.....	76
5.3.5.	Remoção de matéria orgânica.....	77
5.3.6.	Perfil de concentrações do reator.....	85
5.3.7.	Produção de biogás	89
5.3.8.	Potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás.....	96
6.	CONCLUSÕES	98
7.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	100
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

O consumo de produtos lácteos tem aumentado nos últimos anos e há expectativas que a demanda mundial se mantenha crescente, devido ao crescimento da população global e ao aumento do consumo médio *per capita*, em especial nos países emergentes (SALGADO, 2013). O crescimento do consumo deste tipo de produto gera o aumento da produção de leite, que por sua vez propicia a intensificação da bovinocultura leiteira, visando maior eficiência e produtividade. Esta atividade quando intensificada produz como resíduo grande quantidade de estrume bovino, que se não tratado corretamente pode causar diversos impactos ambientais.

O Brasil ocupa a quinta posição entre os maiores produtores de leite do mundo, ficando atrás apenas da União Europeia, Índia, EUA e China (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2014). De acordo com a pesquisa sobre a Produção da Pecuária Municipal, realizada pelo IBGE, a produção de leite em 2014 foi de 35,17 bilhões de litros. Em adição, o país também ocupa a segunda posição mundial com relação ao efetivo de bovinos e de vacas ordenhadas (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2014), apresentando em 2014, respectivamente, 212,34 milhões de cabeças de bovinos e 23,14 milhões de cabeças de vacas ordenhadas (IBGE, 2014).

As características do estrume proveniente da bovinocultura de leite dependem das condições em que os animais são alimentados, confinados e da forma como o estrume é coletado, sendo este resíduo composto por restos da alimentação, material utilizado na cama do local onde os animais são confinados e dejetos sólidos e líquidos dos animais (RICO *et al.*, 2007). Em geral, o estrume bovino apresenta elevada concentração de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo e também elevada concentração de sólidos suspensos, os quais apresentam baixa biodegradabilidade anaeróbia devido a grande presença de fibras (RICO, GARCIA e RICO, 2011).

A aplicação do estrume bovino no solo como fertilizante é bastante utilizada, pois além de macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) este resíduo também contém cálcio, magnésio, enxofre e outros micronutrientes necessários para a manutenção do equilíbrio do solo (CAMPOS, 1997). Do ponto de vista econômico, esta ação reduz a necessidade de adição de insumos químicos no solo e é uma opção mais barata do que o tratamento deste tipo de efluente para atendimento dos padrões de

lançamento em corpos d'água (FAO, 2006). Entretanto, estudos já indicam que a digestão anaeróbia do estrume bovino melhora suas características como fertilizante, reduz o odor e a quantidade de patógenos e ainda propicia a produção de biogás (MORRIS & LATHWELL, 2004). Em adição, a aplicação excessiva de estrume no solo pode levar à contaminação da água devido ao acúmulo de nutrientes e, subsequente, transporte destes para corpos d'água subterrâneos e/ou de superfície (BURKHOLDER *et al.*, 2007).

Desta forma, este tipo de resíduo quando não manejado e tratado de forma correta pode causar sérios problemas ambientais. Dentre eles, encontram-se a eutrofização de corpos d'água, ocasionada pelo lançamento e/ou lixiviação do efluente até corpos hídricos, e a emissão de gases do efeito estufa (ZEN *et al.*, 2008), gerada pela degradação anaeróbia do estrume em áreas de acúmulo (FBB, 2010).

Um aspecto positivo dos sistemas intensivos de produção de leite é a concentração da geração de estrume. Esta característica facilita a coleta do resíduo gerado, possibilitando a implantação de sistemas de tratamento e de aproveitamento energético para este tipo de resíduo.

Atualmente, as tecnologias para tratamento do estrume bovino são variadas e incluem processos físicos, químicos e biológicos. Em geral, os processos aplicados visam à remoção de areia, a separação de sólidos suspensos e a remoção de matéria orgânica. As opções técnicas que apresentam uso generalizado incluem: sedimentação, aeração, digestão anaeróbia, flotação, compostagem e/ou secagem do estrume sólido (FAO, 2006).

Dentre estes processos, a digestão anaeróbia possui um grande potencial para o tratamento do estrume bovino, pois a elevada carga orgânica presente neste tipo de resíduo indica elevado potencial de aproveitamento energético por meio da geração de biogás. De acordo com pesquisa realizada por AGUIRRE-VILLEGAS & LARSON (2017), nos Estados Unidos os digestores anaeróbios do tipo plug-flow e mistura completa são as tecnologias com processo anaeróbio mais utilizado para o tratamento do estrume bovino.

Entretanto, os digestores anaeróbios apresentam como limitação o elevado tempo de detenção hidráulica, que associado a grande quantidade de estrume gerada na bovinocultura intensiva, resulta em digestores com grandes volumes. Em adição, a presença de elevada concentração de sólidos suspensos com baixa biodegradabilidade anaeróbia requer mais tempo para sua degradação do que o material que se encontra

dissolvido. Desta forma, verifica-se que a separação do estrume bovino em fração líquida e fração sólida é indicada como pré-tratamento para processos de digestão anaeróbia de estrume bovino (RICO *et al.*, 2007; VIDAL, 2015).

Por meio da separação dos sólidos suspensos obtém-se uma fração sólida mais concentrada, que pode ser aplicada no solo em áreas agrícolas como fertilizante, após condicionamento, requerendo menores custos com o transporte, pois já estará desaguada e apresentará menor volume (RICO, GARCIA e RICO, 2011). Por outro lado, obtém-se uma fração líquida que pode ser tratada em reatores mais simples com menores tempos de detenção hidráulica (LIAO, LO, CHIENG, 1984).

Neste sentido, para o tratamento da fração líquida de estrume bovino a aplicação de reatores anaeróbios de alta taxa possibilita combinar elevado tempo de retenção celular com baixo tempo de detenção hidráulico, permitindo a aplicação de altas cargas volumétricas. Em adição, a combinação de biomassa suspensa e imobilizada, permite a maior conversão de matéria orgânica por volume de reator, possibilitando a remoção de grande parcela da carga orgânica presente no estrume bovino e maior robustez a variações de carga. O leito fixo também propicia a retenção de sólidos suspensos ainda presentes na fração líquida, possibilitando maior tempo de detenção para a ocorrência da hidrólise destes sólidos.

Segundo VIDAL (2015) a viabilização de sistemas de digestão anaeróbia de alta taxa para a fração líquida do estrume possibilitaria a ampliação da escala de aplicação destes sistemas para este tipo de efluente. Em adição, a utilização da digestão anaeróbia com alta taxa pode diminuir os custos de implantação e operação do sistema, além de possibilitar melhorias no aproveitamento energético.

Deste modo, este estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica da aplicação de reator anaeróbio híbrido (RAnH) de alta taxa no tratamento fração líquida de estrume bovino visando à produção de metano.

2. OBJETIVOS

O presente projeto de pesquisa teve como principal objetivo avaliar o desempenho de um reator anaeróbio híbrido em escala piloto, composto por manta de lodo e biomassa imobilizada em leito empacotado, no tratamento da fração líquida de estrume bovino proveniente de bovinocultura de leite, visando à produção de metano.

A partir do objetivo principal configuraram-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) Avaliar o potencial de biodegradabilidade e de produção de metano da fração líquida de estrume bovino em teste específico;
- (ii) Avaliar a influência da variação da carga orgânica aplicada e do tempo de detenção hidráulico no desempenho do reator anaeróbio híbrido em relação à remoção de matéria orgânica e à produção de metano;
- (iii) Estimar o potencial de produção de energia elétrica por meio do aproveitamento energético do metano produzido pela digestão anaeróbia da fração líquida de estrume bovino em reator anaeróbio híbrido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Panorama sobre a bovinocultura de leite

No cenário interacional, o Brasil encontra-se como o quinto maior produtor de leite do mundo, sendo os quatro primeiros maiores produtores a União Europeia, a Índia, os Estados Unidos e a China (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2015). No Brasil, a bovinocultura de leite é uma das atividades mais tradicionais no meio rural (BRASIL, 2014), desempenhando um papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda para a população (FBB, 2010). De acordo com o último censo agropecuário, realizado em 2006, no Brasil existem aproximadamente 1,35 milhões de estabelecimentos rurais que produzem leite, empregando cerca de 5 milhões de pessoas (IBGE, 2006).

O efetivo de bovinos do Brasil ocupou em 2015 a segunda posição mundial, sendo responsável por 22,5% do rebanho de bovinos em todo o mundo, ficando atrás apenas da Índia (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2015). De acordo com a pesquisa Produção da Pecuária Municipal, o efetivo de bovinos em 2014 foi de 212,34 milhões de animais (IBGE, 2014) e em 2015 foi de 215,20 milhões de animais, apresentando um aumento de 1,3% (IBGE, 2015). A Figura 3.1 apresenta a distribuição do efetivo de bovinos nas unidades da federação.

Já em relação ao efetivo de vacas ordenhadas, o país ocupou em 2015 a terceira posição mundial, atrás apenas da Índia e da União Europeia (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2015). Em 2014 o efetivo de vacas ordenhadas representou 10,9% do efetivo de bovinos do mesmo ano, correspondendo a 23,14 milhões de cabeças (IBGE, 2014). Já em 2015, esta porcentagem foi de 10,1%, correspondendo a 21,75 milhões de animais e apresentando uma queda de 5,5% em relação ao efetivo de vacas ordenhadas no ano anterior (IBGE, 2015).

A produção de leite no Brasil apresentou um aumento crescente nos últimos anos, porém em 2015 ocorreu uma queda de 0,4% em relação à produção obtida em 2014 (IBGE, 2015). Entretanto, apesar da pequena retração na produção, o país foi o sexto maior produtor mundial de leite em 2015 com um volume produzido de 35

bilhões de litros, ficando atrás apenas da União Europeia, Estados Unidos, Índia, China e Rússia (USDA, 2015 *apud* IBGE, 2015). A Figura 3.2 apresenta a distribuição da produção de leite no Brasil e a Tabela 3.1 apresenta o efetivo de bovinos, o efetivo de vacas ordenhadas e a produção de leite no Brasil nos últimos anos.

Figura 3.1 – Mapa do efetivo de bovinos no Brasil segundo as unidades da federação

Fonte: Adaptado de IBGE (2015)

Figura 3.2 – Mapa da produção de leite no Brasil com destaque para municípios com maior produção

Fonte: IBGE (2015)

Analisando a Figura 3.1, observa-se que o estado que apresenta o maior efetivo de bovinos é o Mato Grosso (MT), com 13,6% do efetivo nacional, sendo que este estado pertence a região Centro-Oeste, a qual também apresentou o maior efetivo de bovinos dentre as grandes regiões do Brasil, com 33,8% da participação nacional (IBGE, 2015). Entretanto, esta região é caracterizada pela criação de bovinos para abate, sendo que a região com maior efetivo de vacas ordenhadas no país foi a região Sudeste, apresentando 34,3% do efetivo nacional, e o estado com maior efetivo de vacas ordenhadas foi Minas Gerais (MG) com 24,9% do total do país (IBGE, 2015). A Tabela 3.2 apresenta o efetivo de bovinos, vacas ordenhadas e produção de leite por região.

Tabela 3.1 – População efetiva de bovinos, número de vacas ordenhadas e produção de leite no Brasil de 2010 a 2015

Período	Efetivo de bovinos (cabeças)	Efetivo de vacas ordenhadas (cabeças)	Produção de leite (1.000 L)
2010	209.541.109	22.924.914	30.715.460
2011	212.815.311	23.229.193	32.096.214
2012	211.279.082	22.803.519	32.304.421
2013	211.764.292	22.954.537	34.255.236
2014	212.366.132	23.027.951	35.124.360
2015	215.199.488	21.751.073	35.000.227

Fonte: Adaptado de IBGE (2015)

Tabela 3.2 – População efetiva de bovinos, número de vacas ordenhadas e produção de leite no Brasil em 2015 por região

Região	Efetivo de bovinos (cabeça)	Efetivo de vacas ordenhadas (cabeça)	Produção de leite (1.000 L)
Norte	47.154.969	2.072.633	1.832.765
Nordeste	29.092.184	4.301.743	4.143.038
Sudeste	38.812.076	7.452.812	11.901.959
Sul	27.434.523	4.248.380	12.320.002
Centro Oeste	72.705.736	3.675.505	4.802.463

Fonte: Adaptado de IBGE (2015)

Analisando a Figura 3.2, observa-se que grande parte dos municípios com elevada produção de leite encontram-se no estado de Minas Gerais, sendo este o estado com a maior produção de leite do país, produzindo um volume que corresponde a 26,1% da produção nacional (IBGE, 2015). Entretanto, a região Sudeste, a qual pertence o estado de Minas Gerais, embora possua o maior efetivo de vacas ordenhadas, não é a que apresenta a maior produção nacional de leite, sendo esta realizada pela região Sul, como pode ser observado na Tabela 3.2. Esta região também foi a que apresentou a maior produtividade nacional, com uma média de 2.900 L/vaca/ano, enquanto que a média nacional é de 1.609 L/vaca/ano (IBGE, 2015).

A variação na produtividade de leite ocorre porque o Brasil possui um sistema de produção de leite que apresenta grande heterogeneidade, composto pela pecuária industrializada e pela pecuária extrativista (ou pecuária familiar), que é menos produtiva (FBB, 2010). No país há predominância de pequenos produtores, os quais fazem pouco uso de tecnologias e apresentam baixo volume de produção diária e baixa produtividade por animal, sendo estes responsáveis por 52% da produção de leite nacional (FBB, 2010). Entretanto, apesar da predominância da pecuária familiar, a intensificação da produção animal e introdução de tecnologias mais avançadas na produção de leite são tendências da bovinocultura de leite.

O processo de “industrialização” da bovinocultura possui inúmeros benefícios econômicos para produção de leite. Entretanto, assim como a pecuária extrativista, a pecuária industrializada também ocasiona diversos impactos ambientais.

Na pecuária extrativista, tem-se em geral um sistema de criação extensivo, o qual necessita de grandes áreas para a formação de pastagens. Este sistema apresenta como principais impactos o desmatamento de áreas verdes, e consequente diminuição da biodiversidade da fauna e da flora, e o superpastoreio (DIAS *et al.*, 2008). O superpastoreio é o estado no qual, devido ao pisoteamento do solo, a pastagem encontra-se sempre em estágio inicial de crescimento, levando a diminuição da cobertura vegetal e, consequentemente, a diminuição de pasto disponível para alimentação dos animais (MELADO, 2003). Em adição, o superpastoreio também ocasiona a compactação do solo que, associada à diminuição da cobertura vegetal, favorece a ocorrência do processo de erosão do solo. A erosão pode afetar os corpos hídricos devido ao aporte de sólidos, os quais podem ocasionar assoreamento, eutrofização e contaminação por resíduos agroquímicos (DIAS *et al.*, 2008).

Já a pecuária intensiva necessita de menores áreas para a criação de animais, os quais são criados em confinamento. Entretanto, neste tipo de sistema ocorre a ocupação de terras para a produção de grãos para a fabricação de ração para os animais, a qual também ocasiona o desmatamento de áreas verdes e diminuição da biodiversidade. Em adição, na pecuária intensiva ocorre a concentração da geração de dejetos animais, compostos por fezes e urina. Estes dejetos possuem elevada carga orgânica e de nutrientes e se não destinados de forma correta podem ocasionar a contaminação de corpos hídricos, levando ao processo de eutrofização (DIAS *et al.*, 2008).

Dentre os principais impactos ambientais da pecuária, tanto extensiva quanto intensiva, também está a emissão de gases do efeito estufa. Dentre os gases emitidos, o

metano é o que apresenta o maior potencial de aquecimento global, sendo que na bovinocultura sua emissão ocorre tanto pela geração natural de gases na ruminação dos animais (metano ruminal) como pela degradação de fezes e urina nas áreas de acúmulo. Além do metano, as fezes e urina dos bovinos também emitem uma grande quantidade de amônia, a qual é gerada por volatilização e contribui para os processos de chuva ácida e acidificação de sistemas naturais (FAO, 2006).

Deste modo, observa-se que a bovinocultura de leite é de grande importância para o cenário econômico, social e, principalmente, ambiental no Brasil e no mundo. Os impactos ambientais causados por este tipo de atividade precisam ser estudados, em especial, a geração de efluentes, que poderá se tornar um grande problema com a intensificação da bovinocultura.

3.2. Características dos resíduos da bovinocultura de leite

As características do estrume proveniente da bovinocultura de leite dependem das condições nas quais os animais são mantidos nas fazendas (RICO *et al.*, 2007). A composição da alimentação, as características do local de criação e o modo de coleta e manejo do resíduo são fatores que apresentam grande influência nas características deste tipo de efluente (RICO *et al.*, 2011).

Os alimentos utilizados na nutrição dos animais apresentam grande variabilidade e são definidos de acordo com os requerimentos nutricionais necessários para o atendimento da função produtiva do animal, as quais podem ser engorda, produção de leite, reprodução, entre outras (ALVIM e NETO, 2005). No geral, os alimentos utilizados na nutrição de bovinos podem ser classificados em alimentos volumosos com altos teores de fibra e/ou volumes de água, compostos por pastagem, cana de açúcar e silagem, e os alimentos concentrados com alto teor energético e proteico, compostos por milho, soja, trigo, sebos e gorduras animais, entre outros (ALVIM e NETO, 2005).

A composição da alimentação dos bovinos influencia as características do estrume de forma direta por meio da própria ingestão do alimento, o qual é digerido e posteriormente excretado compondo os dejetos líquidos e sólidos produzidos pelos animais. Em adição, a alimentação dos animais também pode influenciar a composição do estrume de forma indireta, uma vez que os animais se alimentam e defecam no mesmo local, sendo que uma parcela dos alimentos cai no chão e é coletada juntamente com os dejetos, compondo o estrume.

As características do local de criação dos animais compõem outro fator que influência na composição do estrume bovino. Segundo a EMBRAPA (2002) devido à intensificação dos sistemas de produção a tendência é que o manejo dos animais seja realizado em regime semi-confinado, no qual o pasto é associado ao confinamento parcial em estábulos, ou em regime de confinamento total. Nos sistemas confinados o estrume coletado geralmente apresenta resíduos da forragem do local de criação dos animais, que é composta por palha, areia, serragem, entre outros, os quais não são biodegradáveis ou apresentam degradação lenta (RICO *et al.*, 2007).

Dentre os diversos modos de confinamento os mais comuns são celeiros com baias livres, currais (com e sem pavimentação) e pastos abertos, sendo que diferentes sistemas de alojamento podem ser aplicados na mesma propriedade. Os celeiros com baias livres e os currais geralmente são utilizados para o confinamento de grandes rebanhos, sendo possível aproveitar, aproximadamente, 100% do estrume gerado nos celeiros e de 40 a 45 %, nos currais, dependendo do método de coleta (VIDAL, 2015). Já nos pastos abertos a porcentagem de aproveitamento é praticamente nula, devido, principalmente, a dificuldade na coleta.

Os métodos de coleta de estrume bovino se dividem basicamente em coleta do dejetos sólido ou semissólido e coleta do dejetos líquido (UTEMBERGUE; AFONSO; PEREIRA, 2013). Na coleta do estrume na forma sólida são utilizados raspadores mecânicos, tais como raspadores acoplados a tratores (EMBRAPA, 2001). Já na coleta do estrume na forma líquida utiliza-se a água para limpeza do local de confinamento e como meio de transporte dos resíduos, técnica conhecida como “flushing” (UTEMBERGUE; AFONSO; PEREIRA, 2013). Segundo POHLMANN (2000) o método de raspagem mecânica reduz o trabalho requerido na operação, porém apresenta elevados custos de manutenção. De acordo com o mesmo autor, o sistema de *flush* é um método eficiente para a remoção de dejetos e outros resíduos presentes no local de confinamento dos animais.

O volume específico de efluente produzido por meio do manejo de efluente do tipo *flushing* é dependente do volume de água utilizada na lavagem do local de confinamento (WILKIE *et al.*, 2004). Em estudo realizado em fazendas na Flórida, o volume mínimo produzido por animal foi calculado em $1.010 \text{ L.UA}^{-1}.\text{d}^{-1}$, porém observa-se um volume médio efetivamente aplicado é de $2.090 \text{ L.UA}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (VAN HORN *et al.*, 1993 *apud* WILKIE *et al.*, 2004).

Para efluentes coletados por meio de *flushing*, a aplicação de métodos de tratamento convencionais, tais como digestores anaeróbios de mistura completa ou *plug-flow*, não são aplicáveis do ponto de vista prático e econômico, pois o estrume diluído requer que os digestores apresentem elevados volumes e elevadas temperaturas para atingir um processo estável (WILKIE *et al.*, 2004). Desta forma, a separação da fração sólida e líquida é uma operação desejável para o tratamento deste tipo de efluente. Esta operação realiza a desidratação da fração sólida, o que reduz seu volume e facilita a exportação de nutrientes para aplicação no solo em áreas com escassez (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009). Em adição, a remoção de sólidos suspensos, em especial as fibras, favorece a aplicação de processos de digestão anaeróbia para o tratamento do efluente, requerendo reatores mais simples e menores tempos de detenção hidráulica (TDH) que sistemas aplicados para o estrume sem separação de fases (LIAO, LO, CHIENG, 1984 *et al.*, 1984).

Diversos estudos já apresentaram a caracterização do estrume bovino bruto e de sua fase líquida e sólida, as quais em geral são obtidas por peneiramento. No geral, o estrume bovino se caracteriza por apresentar grande quantidade de material fibroso, elevada concentração de matéria orgânica e elevada concentração de sólidos suspensos.

RICO *et al.* (2007) realizaram a caracterização da composição de estrume bruto e de sua fase líquida, obtida através da passagem do resíduo por uma peneira industrial de 1,5 mm, a qual é apresentada na Tabela 3.3. Nesta caracterização, observa-se que o estrume bruto é composto majoritariamente por celulose e hemicelulose. Já a fase líquida (peneirado) é composta em sua maior parte por inorgânicos, lignina e proteína.

WILKIE *et al.* (2004) realizaram o monitoramento das características físico-químicas do estrume bovino coletado por meio de *flushing* após tratamento primário, composto por peneiramento, com abertura de 1,5 mm, seguido de decantação. A caracterização obtida no estudo é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Composição do estrume bruto e de sua fase líquida obtida por peneiramento

Parâmetros	Estrume bruto	Fase líquida
Gordura (%)	5,7	7,3
Proteína (%)	14,8	18,5
Celulose (%)	24,2	6
Hemicelulose (%)	20,9	4,7
Lignina (%)	13,2	18,7
Inorgânicos (%)	20,7	28,6

Fonte: RICO *et al.* (2007)Tabela 3.4 – Características físico-químicas da fase líquida de estrume bovino coletado por *flushing* e pré-tratado por peneiramento seguido de decantação

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
pH	7,44	6,73	8,17
Alcalinidade (mg CaCO₃.L⁻¹)	1.270	315	1.580
ST (mg.L⁻¹)	3.580	2.490	4.790
SV (mg.L⁻¹)	2.210	1.480	3.360
SST (mg.L⁻¹)	1.810	877	2.950
SSV (mg.L⁻¹)	1.430	718	2.460
DQO total (mg.L⁻¹)	3.530	2.090	5.830
DQO solúvel (mg.L⁻¹)	1.310	609	2.100

Fonte: WILKIE *et al.* (2004)

De acordo com RICO *et al.* (2007), observa-se que a separação do estrume em fase líquida e fase sólida ocasiona a diminuição da relação SV/ST na fase líquida, indicando aumento na porcentagem de compostos inorgânicos. Segundo WILKIE *et al.* (2004) esta maior remoção de sólidos totais do que de sólidos voláteis ocorre devido a presença de sais dissolvidos que persistem na fase líquida após a separação de fases.

Entretanto, as características do estrume bovino variam muito em função do método de coleta, da quantidade de água utilizada, dentre os inúmeros outros fatores já citados. A Tabela 3.5 apresenta as principais características físico-químicas de diversos estudos, bem como o método e local de coleta, quando citados. A comparação desta com a Tabela 3.4 evidencia a diferença das características do estrume coletado por *flushing*.

Tabela 3.5 – Principais características físico-químicas do estrume bovino

Parâmetro	Método de coleta	Local de coleta	Condição inicial	Abertura da peneira (mm)	DQO (mg/L)	ST (mg/L) ou (%*)	SV (mg/L) ou (%*)	NTK (mg/L)	N _{amoniaco} (mg/L)	Fósforo (mg/L)
EFLUENTE BRUTO										
Liao, Lo and Chieng (1984)	Raspagem	Chão	7,5% ST e 6% SV	-	32.467	4,6*	3,6*	1.927	383	-
Liao, Lo and Chieng (1984)	Raspagem	Chão	Diluição 1:1	-	53.150	7,2*	6*	2.435	490	-
Rico <i>et al.</i> (2007)	N/I	N/I	7 - 8 % ST	-	-	77.163	59.882	3.078	-	557
Rico <i>et al.</i> (2011)	Raspagem	Poço de acúmulo	N/I	-	-	9,2*	7,3	3.800	-	1.100
Rico, Garcia and Rico (2011)	N/I	Poço de acúmulo	N/I	-	-	119.250	91.220	4.824	-	847
Rico <i>et al.</i> (2012)	N/I	Chão	10 - 14 % ST	-	-	140.100	118.500	-	-	-
Rico <i>et al.</i> (2012)	N/I	Poço de acúmulo	10 - 14 % ST	-	-	112.500	83.490	-	-	-
FASE LÍQUIDA										
Liao, Lo and Chieng (1984)	Raspagem	Chão	7,5% ST e 6% SV	2,00	34.733	4,0*	2,9*	2.427	583	-
Liao, Lo and Chieng (1984)	Raspagem	Chão	7,5% ST e 6% SV	2,44	37.167	4,1*	3,3*	2.440	520	-
Lo <i>et al.</i> (1985)	N/I	N/I	N/I	2,00	51.322	4,5*	3,4*	2.985	513	-
Lo and Liao (1985)	N/I	N/I	N/I	2,00	50.444	4,3*	3,3*	2.377	448	-
Liao and Lo (1987)	Raspagem	Chão	7,5% ST e 6% SV	2,00	37.200	3,8*	3,2*	1.660	180	-
Rico <i>et al.</i> (2007)	N/I	N/I	7 - 8 % ST	1,50	48.026	39.854	28.372	2.198	716	707
Rico <i>et al.</i> (2011)	Raspagem	Poço de acúmulo	-	0,8	-	5,8*	4,2*	3.600	-	1.000
Rico, Garcia and Rico (2011)	N/I	Poço de acúmulo	Floculação	20	-	19.930	12.990	1.698	-	114
FASE SÓLIDA										
Rico <i>et al.</i> (2007)	N/I	N/I	7 - 8 % ST	1,50	-	180.302	156.317	3.253	-	1.280
Rico <i>et al.</i> (2011)	Raspagem	Poço de acúmulo	N/I	0,8	-	25,3*	22,7*	4.300	-	1.400
Rico, Garcia and Rico (2011)	N/I	Poço de acúmulo	Floculação	20	-	189.910	150.690	5.148	-	1.415

N/I: não informado

*: valor apresentado em porcentagem

3.3. Processo de digestão anaeróbia e a produção de biogás

A digestão anaeróbia é um processo em que diferentes microrganismos interagem de forma autorregulada, na ausência de oxigênio molecular, convertendo matéria orgânica em compostos gasosos, os quais são constituídos predominantemente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (MOSEY, 1983).

A mistura de gases produzida na digestão anaeróbia é denominada biogás e constitui uma das grandes vantagens do processo, pois é considerada fonte para a produção de energia (METCALF & EDDY, 2003). Em adição, a produção de metano é altamente desejada em processos anaeróbios, pois, como este gás apresenta baixa solubilidade em água, é a partir da transformação da matéria orgânica em metano que ocorre a efetiva remoção de matéria orgânica da fase líquida.

Para que o processo de digestão anaeróbia ocorra e seja conduzido à completa mineralização da matéria orgânica, levando a produção de metano e dióxido de carbono, é necessário que o meio não possua aceptores inorgânicos de elétrons tais como oxigênio (O_2), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e íons metálicos oxidados (Fe^{3+} , Mn^{4+}). Atendendo a essas condições, a conversão é realizada mediante a oxidação da matéria orgânica por meio de processo fermentativo, o qual ocorre na ausência de receptores de elétrons, ou por meio de respiração, o qual utiliza prótons ou bicarbonato (HCO_3^-) como aceptores de elétrons (STAMS, 1994).

O processo bioquímico envolvido na digestão anaeróbia é complexo e composto por diversas reações, cada qual com a atuação de uma população microbiana específica. Neste processo, compostos orgânicos complexos são fermentados por microrganismos hidrolíticos em compostos orgânicos mais simples. Estes, por sua vez, são fermentados por microrganismos acidogênicos, os quais produzem compostos que podem ser diretamente utilizadas pelos microrganismos metanogênicos, tais como hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2) e acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), e compostos intermediários, como os ácidos orgânicos. Estes compostos orgânicos intermediários são então oxidados por microrganismos acetogênicos, formando substratos que podem ser diretamente utilizados pelos microrganismos metanogênicos para a produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

As principais etapas do processo são: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese. Estas podem ser representadas de forma simplificada conforme a Figura 3.3 e são descritas a seguir.

Figura 3.3 – Etapas da digestão anaeróbia e grupos microbianos envolvidos

Fonte: Adaptado de LETTINGA *et al.* (1996)

Hidrólise

A hidrólise corresponde à primeira etapa do processo de digestão anaeróbia. Nesta etapa os compostos orgânicos complexos insolúveis, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos, são transformados em compostos orgânicos mais simples e solubilizados, tais como açúcares, aminoácidos e peptídeos. A solubilização destes compostos é realizada por meio de enzimas extracelulares excretadas por bactérias hidrolíticas fermentativas. Após a solubilização, os compostos solubilizados podem passar pela parede celular das bactérias fermentativas, por meio de difusão, sendo utilizados como fonte de energia e crescimento (EASTMAN & FERGUNSON, 1981).

As enzimas hidrolíticas, responsáveis pela realização da hidrólise, são proteínas com a função específica de acelerar as reações bioquímicas no interior das células. Estas catalisam as reações biológicas e são especializadas, atuando em substratos específicos.

A taxa em que a hidrólise ocorre pode ser influenciada por parâmetros ambientais, tais como pH, temperatura, e pelas características do substrato, tais como composição e concentração de material particulado. Em adição, a biomassa microbiana também possui grande influência neste processo, uma vez que esta é responsável pela produção de enzimas hidrolíticas (EASTMAN & FERGUNSON, 1981).

Em relação às condições ambientais, o pH do meio pode afetar a atividade enzimática de duas maneiras, a primeira é por meio da desnaturação protéica, levando a inativação da enzima, e a segunda é por meio da alteração do padrão de cargas de um determinado sítio ativo, alterando a conformação da proteína e desta forma sua atuação. Já a temperatura possui relação direta com a taxa de reação enzimática, sendo que quanto maior a temperatura, maior a taxa de reação. Entretanto, existe uma temperatura limite, determinada pelas condições celulares, a partir da qual a enzima é desnaturada.

Em relação ao substrato, a composição, o tamanho da partícula e a concentração influenciam a velocidade em que a reação de hidrólise ocorre. A função de primeira ordem, geralmente utilizada para descrever a etapa de hidrólise, indica que a degradação de diferentes materiais particulados não ocorre na mesma taxa. Por exemplo, materiais não biodegradáveis, como a lignina, podem retardar a hidrólise de materiais particulados com os quais estes estão associados (EASTMAN & FERGUNSON, 1981).

Dentre os principais constituintes da matéria orgânica, encontram-se a lignocelulose, as proteínas e os lipídeos. A lignocelulose é o material orgânico mais abundante, o qual pode ser utilizado para a produção de bioenergia, sendo composto por lignina, celulose e hemicelulose (PAVLOSTATHIS, 2011). Entretanto, diversos fatores como a presença de lignina, que é recalcitrante, a cristalinidade da celulose e o tamanho das partículas afetam a degradabilidade, a taxa e a extensão da hidrólise da celulose e da hemicelulose presentes na lignocelulose (HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; PAVLOSTATHIS, 2011).

Vale ressaltar também que, devido à elevada complexidade dos diferentes materiais orgânicos aplicados aos processos anaeróbios, nem todo composto orgânico poderá ser degradado por meio da digestão anaeróbia, mesmo em sistemas com elevados tempo de detenção (PAVLOSTATHIS, 2011).

Devido a este conjunto de características, a hidrólise pode se tornar a etapa limitante do processo de digestão anaeróbia, em especial para substratos complexos com elevada concentração de material particulado dificilmente biodegradável, como é o caso do estrume bovino.

Acidogênese

Na etapa de acidogênese compostos orgânicos solúveis, incluindo os produtos da hidrólise, são metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogênicas e convertidos em ácidos orgânicos, álcoois, gás hidrogênio (H_2) e gás carbônico (CO_2), os quais são posteriormente excretados para fora da célula e utilizados por outros grupos microbianos.

Nesta etapa diversos ácidos orgânicos são gerados, entre eles encontram-se os ácidos acético, propiônico, butírico, valérico, isso-valérico, entre outros. Esta variedade de ácidos produzidos indica que diferentes rotas metabólicas são utilizadas para fermentar os compostos solubilizados. Em adição, a distribuição dos ácidos gerados é influenciada pelo tempo de detenção e pelo pH do sistema, indicando que as condições operacionais afetam o tipo de partícula que é hidrolisada e, consequentemente, o tipo de partícula que é disponibilizada para a fermentação acidogênica (EASTMAN & FERGUNSON, 1981).

Acetogênese

Na acetogênese os produtos gerados pelo metabolismo das bactérias fermentativas acidogênicas, na etapa de acidogênese, são convertidos em ácido acético (CH_3COOH), gás hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) através da ação de bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e de bactérias homoacetogênicas.

A acetogênese tem um papel importante na conversão de matéria orgânica em energia, na forma de metano, pois o acetato é o principal precursor do metano, portanto, para que a produção de energia venha a ser economicamente viável, a conversão de substrato a acetato deve ser rápida (GHOSH, 1981). Caso essa conversão não ocorra, haverá o acúmulo dos produtos da hidrólise e da fermentação ácida no reator, não ocorrendo a metanogênese (FORESTI *et al.*, 1999).

Metanogênese

Na metanogênese ocorre a conversão dos produtos da acetogênese em metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). As arqueas metanogênicas acetoclásticas formam metano (CH_4) e material celular a partir do ácido acético (CH_3COOH) e arqueas metanogênicas hidrogenotróficas transformam hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) em gás metano (CH_4), conforme apresentado nas equações a seguir.

- Metanogênese acetoclástica:

- Metanogênese hidrogenotrófica:

A etapa metanogênica é considerada uma das fases críticas do processo de digestão anaeróbia, pois os microrganismos metanogênicos são muito mais sensíveis às condições desfavoráveis do meio, sendo o primeiro grupo a sofrer os efeitos de situações de estresse ambiental. Deste modo, para que a produção de metano ocorra à velocidade máxima, todas as fases da digestão anaeróbia devem ser mantidas em equilíbrio.

A manutenção do equilíbrio na digestão anaeróbia é influenciada pela natureza do efluente e pela intensidade e disponibilidade de H_2 , pois a não remoção deste composto pode causar diminuição drástica ou interrupção da produção de ácido acético devido à termodinâmica das reações. Como aproximadamente 70% da produção de metano é proveniente da redução de acetato (metanogênese acetoclástica) e 30% da redução de hidrogênio e gás carbônico (metanogênese hidrogenotrófica) (YANG & GUO, 1990), a estabilidade do processo depende da remoção de H_2 , mecanismo denominado transferência de hidrogênio interespecie (THIELE *et al.*, 1988).

Sulfetogênese

A sulfetogênese consiste na redução de sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}) por meio de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estes microrganismos utilizam o sulfato como acceptor de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica (LETTINGA *et al.*, 1996). Devido a isso, os organismos sulfetogênicos podem tornar-se um problema à digestão anaeróbia quando a água residuária possui elevadas concentrações de sulfato, pois além de competir pelo substrato com as metanogênicas, diminuindo o potencial energético do biogás, o sulfeto produzido pelas BRS se torna tóxico às bactérias metanogênicas em elevadas concentrações.

Em processos multi-estágio, compostos por uma sequência de ações, a taxa global de reação é determinada pela reação mais lenta do sistema, a qual é denominada etapa limitante (HILL, 1977 *apud* MANI *et al.*, 2016). Na digestão anaeróbia verifica-se

que o equilíbrio do processo é dependente de diversos fatores, em especial, da natureza do substrato e da transferência de hidrogênio interespecie, determinando, respectivamente, a hidrólise ou a metanogênese como etapas limitantes. Desta forma, para que a produção de metano ocorra de forma eficiente, é necessário que as taxas de reação das diferentes etapas envolvidas no processo de digestão anaeróbia estejam balanceadas.

Nos sistemas de tratamento anaeróbio procura-se criar condições favoráveis para o estabelecimento e equilíbrio dos microrganismos de interesse, observando desde as condições de projeto até as condições operacionais (CAMPOS, 1999). Em relação ao projeto de sistemas de tratamento, uma grande quantidade de microrganismos ativos e o contato intenso entre a matéria orgânica presente no afluente e a massa microbiana no sistema são requeridos (CAMPOS, 1999). Relacionado às condições operacionais, o pH, a temperatura, a presença de elementos nutrientes e a ausência de materiais tóxicos no afluente são os fatores que mais influenciam (FORESTI *et al.*, 1999). Entretanto, em sistemas convencionais, os microrganismos estão sujeitos às mesmas condições operacionais, sendo que alterações como aumento da carga orgânica podem desequilibrar as comunidades microbianas das etapas acidogênica e metanogênica levando a diminuição da eficiência do reator (ARAUJO, 2014).

Na prática, o processo de digestão anaeróbia tem sido amplamente utilizado para o tratamento de compostos com elevada concentração de matéria orgânica, resíduos dificilmente biodegradáveis, resíduos que apresentam alta relação carbono-nitrogênio e resíduos com desproporcional relação carbono-fósforo (BUENDÍA *et al.*, 2008), apresentando boa eficiência e resultando na produção de bioenergia a partir da combustão do biogás gerado no processo de tratamento (CUETOS *et al.*, 2008).

3.4. Reatores anaeróbios de alta taxa

Por muito tempo um dos grandes problemas dos reatores anaeróbios foi a impossibilidade de controlar o tempo de retenção celular (Θ_c) de forma independente do tempo de detenção hidráulico (TDH), fazendo com que os sistemas anaeróbios necessitassem de grandes volumes reacionais. Visando solucionar este problema, os reatores anaeróbios de alta taxa combinaram elevado tempo de retenção celular com baixo tempo de detenção hidráulico, possibilitando a aplicação de altas cargas volumétricas.

Os reatores anaeróbios de alta taxa podem ser classificados de acordo com tipo de crescimento da biomassa em sistemas com células livres e/ou auto-imobilizadas e em sistemas com células imobilizadas em suporte inerte, além dos sistemas híbridos, que englobam os dois tipos de imobilização celular, conforme o esquema apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Classificação dos sistemas anaeróbios de alta taxa

Fonte: adaptado de ARAUJO (2014)

Dentre os reatores com células livres e/ou auto-imobilizadas, o Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (UASB) é uma das tecnologias mais bem estabelecidas, sendo aplicado no tratamento de esgoto sanitário, de águas residuárias de diversos tipos de indústria e sob diferentes condições ambientais. O reator é composto por uma manta de lodo densa e com elevada atividade microbiana, pela qual o fluxo é ascendente, e por um dispositivo que separa as fases gasosa, líquida e sólida (separador trifásico), permitindo que a biomassa permaneça dentro do reator (LETTINGA *et al.*, 1980), conforme pode ser observado na Figura 3.5.

Os sistemas com células imobilizadas em suporte inerte necessitam de uma estrutura para dar suporte ao desenvolvimento da biomassa, a qual pode ser composta por carvão ativado, PVC, pedra, cerâmica, entre outros (RAJESHWARI *et al.*, 2000). Estes sistemas podem ser divididos em leito fixo e leito móvel. Dentre os reatores anaeróbios com leito fixo, destacam-se os Filtros Anaeróbios, os Reatores Anaeróbios Horizontais de Leito Fixo, os Reatores Anaeróbios de Leito Estruturado e os Reatores Anaeróbios de Leito Empacotado. Já dentre os reatores anaeróbios com leito móvel tem-se os Reatores de Leito Fluidificado e os Reatores Anaeróbios Granular de Leito Expandido, entre outros.

Figura 3.5 – Esquema de reator UASB

Fonte: ARAUJO (2014)

Os Filtros Anaeróbios são um exemplo comum de tecnologia que utiliza biomassa imobilizada em leito fixo. Neste sistema a biomassa é imobilizada na superfície do material suporte presente no leito reacional empacotado e pode permanecer nos interstícios do leito filtrante. O sistema pode ser operado com fluxo ascendente ou descendente, como pode ser observado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Esquema de Filtro Anaeróbio. a) Fluxo ascendente b) Fluxo descendente

Fonte: ARAUJO (2014)

A otimização dos sistemas de Filtros Anaeróbios com a redução do volume do material suporte com relação ao volume do reator no projeto de filtros anaeróbios propiciou o surgimento dos reatores anaeróbios híbridos (GUIOT & van den BERG, 1984).

Os reatores anaeróbios híbridos (RAnH) abrangem os dois tipos de imobilização de biomassa, apresentando um leito de lodo na parte inferior do reator, o qual contém biomassa auto-imobilizada, e um leito estacionário na parte superior, contendo material suporte para imobilização da biomassa. O reator apresenta fluxo ascendente e separador trifásico, o qual pode ser localizado na parte superior do reator, conforme pode ser observado na Figura 3.7, ou abaixo do leito fixo. Este sistema foi desenvolvido por KENNEDY & GUIOT (1986) buscando combinar as vantagens do reator UASB com as do Filtro Anaeróbio, minimizando suas limitações.

Figura 3.7 – Esquema de reator anaeróbio híbrido

Fonte: ARAUJO (2014)

Nos reatores anaeróbios híbridos, a imobilização da biomassa propicia a retenção de sólidos por tempo suficiente para o favorecimento do crescimento da biomassa metanogênica mesmo quando baixos tempos de detenção hidráulica são aplicados. Em adição, a presença de material suporte nos reatores híbridos, onde nos reatores UASB havia apenas uma manta de lodo, propicia a retenção da biomassa e a maior conversão da matéria orgânica (TILCHE & VIEIRA, 1991).

Desta forma, dadas as características da água residuária utilizada neste estudo, a qual apresenta elevada participação da fração sólida na composição da matéria orgânica, foi proposta a utilização de reator anaeróbio híbrido para remoção de matéria orgânica visando à geração de biogás. Esta configuração de reator foi proposta em função das características positivas do leito fixo para a retenção de sólidos, possibilitando o tempo necessário para a hidrólise dos sólidos presentes na água residuária e, assim, aumentando o potencial de produção de biogás.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição Geral dos Experimentos

Esta pesquisa baseou-se na avaliação do desempenho de um reator anaeróbio híbrido de alta taxa, implantado em escala piloto, para tratamento da fração líquida de estrume bovino visando à produção de metano.

Uma estação de tratamento piloto composta por peneira, decantador, tanque de equalização, reator anaeróbio híbrido, tanque de recirculação, selo hídrico, medidor de biogás e laboratório de apoio foi projetada e implantada. Esta estação foi instalada nas dependências da Fazenda Colorado, localizada no município de Araras – SP.

Com o objetivo de entender melhor o comportamento do efluente em relação ao processo de digestão anaeróbia e, desta forma, avaliar de forma mais adequada os resultados obtidos no reator em escala piloto, realizou-se um teste para avaliar o potencial de biodegradabilidade e de produção de metano do efluente em condições ideais de operação. Este estudo foi realizado por meio de um teste de biodegradabilidade, com e sem adição de inóculo, no qual a digestão do efluente ocorreu em batelada sob temperatura e agitação controladas, além de ser suprida com os nutrientes necessários ao desenvolvimento do processo.

Com base nos testes de biodegradabilidade, antes de iniciar a partida do sistema, foi realizada a inoculação do reator. Posteriormente, procedeu-se o início da partida do reator, a qual se baseou no método rampa de alimentação. Desde então, o desempenho da estação piloto foi monitorado diariamente. Durante a operação também foram realizadas coletas de amostras do perfil de concentrações ao longo da altura do reator operando sob diferentes cargas orgânicas, a fim de contribuir para a compreensão da degradação da matéria orgânica ao longo de seu perfil longitudinal.

Posteriormente, estimou-se o potencial de produção de energia elétrica por meio do aproveitamento energético do metano produzido pela degradação anaeróbia da fração líquida de estrume bovino no RAnH, ampliando a análise para a aplicação em escala plena.

4.2. Teste de Biodegradabilidade

Os testes de biodegradabilidade consistiram em ensaios de degradação anaeróbia em batelada sob condições controladas. A investigação experimental se baseou na comparação de duas condições: degradação na ausência de inóculo (condição 1) e degradação na presença de inóculo (condição 2). Desta forma, os testes tiveram como objetivo comparar o potencial de biodegradabilidade e de produção de metano destas duas condições, a fim de avaliar a influência do inóculo na partida e desempenho do reator.

4.2.1. Água residuária e inóculo

Foi utilizado como substrato para os testes de biodegradabilidade a mesma água residuária que alimentou o RAnH, sendo esta coletada no tanque de equalização da estação piloto. Visando evitar possíveis inibições por excesso de carga orgânica e/ou por excesso de sólidos, a água residuária foi diluída com fator de 1:10.

Como inóculo foi utilizado lodo granular proveniente de reator UASB tratando água residuária de abatedouro de aves, fornecido pela empresa Avícola Ideal. Antes do início do teste, o inóculo foi incubado por 5 dias à temperatura de 35°C, como sugerido por ANGELIDAKI *et al.* (2009), a fim de recuperar sua atividade microbiana e eliminar resíduos de matéria orgânica biodegradável, visando minimizar a produção de metano advinda do inóculo.

As características do substrato diluído em cada condição aplicada e as características do inóculo utilizado na condição 2, são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do substrato e do inóculo

Parâmetros	Substrato (Condição 1)	Substrato (Condição 2)	Inóculo (Condição 2)
DQO bruta (mg.L⁻¹)	1.295	1.386	-
DQO solúvel (mg.L⁻¹)	492	530	-
ST (mg.L⁻¹)	948	1.134	53.076
SV (mg.L⁻¹)	663	810	45.408
SST (mg.L⁻¹)	514	588	-
SSV (mg.L⁻¹)	432	490	-

4.2.2. Reatores

Frascos Duran de 1L fechados com tampa de butila foram utilizados como reatores. Devido à pequena variabilidade de volume, os frascos-reatores foram calibrados, a fim de conhecer seu volume real, necessário para avaliação da produção de biogás. A calibração foi realizada por meio da pesagem do frasco vazio e posterior pesagem do frasco completamente preenchido com água. Deste modo, conhecendo-se o volume do frasco e o volume de líquido adicionado (substrato e inóculo) determinou-se o volume livre (*headspace*) em cada reator.

4.2.3. Condições aplicadas nos testes

A investigação experimental dos testes de biodegradabilidade se baseou na comparação da degradação da fração líquida de estrume bovino na ausência de inóculo (condição 1) e na presença de inóculo (condição 2).

A carga orgânica aplicada ao lodo (COAL) definida para a condição 2 foi de 0,3 kgDQO.kg SSV⁻¹. Por meio desta relação estabeleceram-se as massas de substrato e de inóculo necessárias. Para a condição 1, como não foi utilizado inóculo, adotou-se a mesma quantidade de substrato aplicada na condição 2.

As características das condições aplicadas são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características das condições aplicadas no teste de biodegradabilidade

Condição	Presença de inóculo	COAL (kg DQO/kgSV)
1	Não	-
2	Sim	0,2

4.2.4. Montagem do ensaio

A montagem dos ensaios consistiu na preparação dos frascos-reatores. O cálculo do volume de substrato e de inóculo para a COAL determinada foi realizado por meio do sistema de equações a seguir:

$$(I) \quad V_T = V_S + V_L + V_H$$

$$(II) \quad COAL = \frac{V_S \times DQO_S}{SV_I}$$

Nas quais:

V_T : Volume total (L);

V_S : Volume de substrato (L);

V_L : Volume de lodo de inóculo (L);

V_H : Volume do headspace (L);

COAL: Carga orgânica volumétrica aplicada ao lodo (gDQO/gSSV);

DQO_S: Demanda Química de Oxigênio do substrato (g DQO/L);

SVI: Sólidos Totais Voláteis do lodo de inóculo (g SSV/L)

Conhecendo as massas a serem adicionadas, teve início a preparação da montagem. Primeiramente, preparou-se o inóculo adicionando-se 5 g/L de bicarbonato de sódio, 200 µL/L de macronutrientes e 200 µL /L de micronutrientes, a fim de proporcionar condições ideais para a atividade dos microrganismos anaeróbios. A composição dos macro e micronutrientes utilizados são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição das soluções de macro e micronutrientes utilizados no teste de biodegradabilidade

Solução I: Macronutrientes	q.s.p. 1.000 mL
NH₄Cl	73,6 mg
KH₂PO₄	13,6 mg
(NH₄)₂.SO₄	13,6 mg
Solução II: Micronutrientes	q.s.p. 1.000 mL
FeCl₂.4H₂O	2000 mg
CoCl₂.6H₂O	2000 mg
MnCl₂.4H₂O	500 mg
CuCl₂.2H₂O	30 mg
(NH₄)₆.Mo₇.O₂₄.4H₂O	50 mg
NiCl₂.6H₂O	10 mg
ZnCl₂.H₂O	50 mg
H₃PO₃ (solução saturada)	1 mL

Posteriormente, o inóculo suplementado e o substrato foram colocados em agitadores eletromagnéticos, para obter uma mistura homogênea, sendo mantido assim durante a montagem. Em seguida, foi adicionada a massa calculada de cada componente aos frascos-reatores. Para finalizar, após a adição do substrato e do inóculo, os frascos foram lavados com gás nitrogênio por 15 minutos e selados com a tampa de butila. Este procedimento foi realizado a fim de propiciar as condições anaeróbias necessárias ao ensaio.

Após, os frascos-reatores foram incubados em um *shaker*, sob agitação de 150 rpm, e mantidos em uma câmara climatizada, a 35°C. Todas as condições foram realizadas em triplicata e um branco, contendo somente inóculo, também foi digerido, sendo este aplicado em duplicata. O “branco” foi utilizado para contabilizar a produção de biogás e de metano referente ao inóculo e, deste modo, permitir a padronização da produção de biogás. Assim, a produção de biogás e de metano medida nos reatores contendo somente o inóculo foi descontada das produções obtidas na condição 2, visando conhecer a real produção obtida pelo substrato.

4.2.5. Determinações analíticas

Para a caracterização inicial do substrato e do inóculo foram realizadas as análises físico-químicas de pH, DQO, ST, SV, SST e SSV. Após a preparação dos frascos, conhecendo-se o volume real de cada componente adicionado, os parâmetros iniciais foram calculados para cada condição. Posteriormente, ao final do experimento, os parâmetros medidos na caracterização inicial foram analisados novamente, a fim de avaliar o desenvolvimento da digestão anaeróbia.

O volume de biogás produzido foi obtido indiretamente através da medição da pressão interna dos frascos, utilizando-se um manômetro (transmissor de pressão conectado a um regulador). O cálculo do volume produzido foi realizado através da Equação Universal dos Gases Perfeitos, considerando que o número de mols não varia nas condições CNTP (condição 1) e a 35°C (condição 2), conforme apresentado na equação abaixo:

$$n_{1 \text{ (CNTP)}} = n_{2 \text{ (35°C)}} \rightarrow \left(\frac{P_1 \times V_1}{R \times T_1} \right)_{\text{CNTP}} = \left(\frac{P_2 \times V_2}{R \times T_2} \right)_{35^\circ\text{C}} \rightarrow V_1 = \frac{P_2 \times V_2 \times T_1}{T_2 \times P_1}$$

Na qual:

P: Pressão (bar);

V: Volume de biogás (L);

n: número de mols de biogás produzido (moles);

R: constante universal dos gases;

T: temperatura (K).

A composição do biogás foi aferida coletando-se amostras do biogás presente no *headspace* dos frascos e analisando-as periodicamente por cromatografia gasosa, sendo esta análise realizada de acordo com a evolução da produção de biogás.

Deste modo, o volume de metano produzido foi calculado através da porcentagem de metano presente no frasco e do volume de biogás produzido, de acordo com a equação a seguir.

$$V_{CH_4} = V_1 \times P_{CH_4}$$

Na qual:

V_{CH_4} = Volume de metano produzido (L);

V_1 = Volume de biogás produzido (L);

P_{CH_4} = Porcentagem de metano presente no frasco-reator (%).

A biodegradabilidade foi calculada ao final do experimento, de acordo com a equação abaixo:

$$B = 100 \times \frac{\text{Produtividade de metano (mL de CH}_4\text{/gDQO)}}{\text{Produtividade teórica de metano (mL de CH}_4\text{/gDQO)}}$$

4.2.6. Obtenção dos parâmetros cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados para avaliar o desempenho das duas condições aplicadas na produção de metano. Para descrever as curvas de produção de metano foi utilizada a equação modificada de Gompertz (ZWIETERING *et al.*, 1990), a qual é apresentada a seguir.

$$H(t) = P \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \times e}{P} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Em que:

H(t): Produção acumulado de metano (mL);

P: Potencial de produção de metano (mL);

R_m: Velocidade de produção de metano (mL/d);

λ: Tempo de fase lag (d);

t: Tempo de incubação (d).

e: Número de Euler.

Para obtenção dos parâmetros cinéticos o modelo foi ajustado à curva de produção acumulada de metano por meio do programa Origin®.

4.3. Avaliação do desempenho do sistema de tratamento em escala piloto

4.3.1. Água Residuária

A água residuária objeto de estudo foi proveniente da lavagem do local de confinamento de bovinos de leite, processo também conhecido como “*flushing*”. Essa água de lavagem, denominada neste estudo como estrume bovino, é composta, principalmente, por dejetos de bovinos, resíduos da alimentação e resíduos da forragem do local de confinamento dos animais.

O efluente utilizado foi gerado na Fazenda Colorado, situada no município de Araras-SP. A fazenda conta com rebanho de cerca de 2.800 animas, sendo que no local de confinamento são alocados apenas os animais em período de lactação, que contam em média 1.800 animais. O processo de “*flushing*” era realizado três vezes por dia, gerando aproximadamente 3.500 m³/d de efluente.

A Figura 4.1 apresenta o local de confinamento dos bovinos de leite. Neste local a lavagem era realizada de forma mecanizada. No início de cada corredor havia um ponto de liberação da água para lavagem, a qual saía com pressão e escoava por gravidade pelos corredores, que possuíam uma pequena declividade, realizando o arraste dos resíduos presentes.

O efluente gerado era então direcionado para o sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado. Este sistema era composto por caixa de areia, tanque de equalização, peneira estática mecanizada (abertura de 0,75 mm), decantador, tanque de mistura e reatores UASB.

A coleta do efluente para alimentação do sistema piloto era realizada no tanque de mistura do sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado (Figura 4.2). Este tanque operava insuflando ar atmosférico no efluente, proporcionando a homogeneização do mesmo. Um fluxograma do sistema de tratamento existente, com a indicação do ponto de coleta é apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.1 – Local de confinamento de bovinos na Fazenda Colorado durante (a) e após lavagem (b)

Figura 4.2 – Ponto de coleta da água residuária para alimentação da estação piloto

Figura 4.3 – Fluxograma simplificado do sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado

4.3.2. Sistema de Tratamento em Escala Piloto

O sistema de tratamento piloto implantado na Fazenda Colorado foi composto pelas seguintes unidades: peneira estática, decantador, tanque de equalização, reator anaeróbio híbrido, tanque de recirculação, selo hídrico e medidor de biogás, conforme pode ser observado na Figura 4.5 e na Figura 4.5. A sequência dos processos será descrita a seguir e pode ser observada no fluxograma de processos apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.4 – Vista lateral do sistema de tratamento piloto

(1) Peneira; (2) Decantador; (3) Tanque de Equalização; (4) Reator Anaeróbio Híbrido; (5) Tanque de Recirculação do Reator; (6) Selo Hídrico e (7) Medidor de Vazão de Biogás.

Figura 4.5 – Vista aérea do sistema de tratamento piloto

(1) Peneira; (2) Decantador; (3) Tanque de Equalização; (4) Reator Anaeróbio Híbrido; (5) Tanque de Recirculação do Reator; (6) Selo Hídrico e Medidor de Vazão de Biogás.

Figura 4.6 – Fluxograma do sistema de tratamento piloto

A água residuária que alimentava o sistema de tratamento piloto era captado no tanque de mistura do sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado. A captação ocorreu periodicamente por meio de bombeamento. O efluente captado era direcionado para a etapa de tratamento primário da estação piloto, que era composta por peneira estática seguida de decantador.

Na peneira estática ocorria a separação dos sólidos suspensos grosseiros com granulometria maior que 0,5 mm, compostos principalmente por resíduos da alimentação e da forragem do local de criação dos animais. Desta unidade, o peneirado (fração líquida) era direcionado por gravidade para o decantador e os sólidos grosseiros retidos na peneira eram direcionados também por gravidade para um tanque de armazenamento de resíduos.

No decantador ocorria a remoção de sólidos sedimentáveis. O efluente era distribuído no fundo na unidade e possuía fluxo ascensional, sendo encaminhado por meio de um extravasor para o tanque de equalização da estação piloto. Os sólidos sedimentáveis se acumulavam no fundo cônico da unidade e periodicamente eram descartados.

Após passar pelo decantador, o efluente era armazenado no tanque de equalização do sistema de tratamento piloto para alimentar o reator anaeróbio híbrido. Nesta unidade, a fim de evitar a sedimentação de sólidos e de proporcionar a homogeneização do efluente, havia uma bomba que realiza a recirculação do efluente dentro do tanque. Em adição, com o objetivo de controlar o pH do estrume bovino afluente ao reator anaeróbio, havia um sistema de controle de pH, composto por tanque de armazenamento de álcali e bomba dosadora de álcali acoplada a um sensor de pH, que controlava a dosagem do produto químico de forma automatizada.

A alimentação do reator anaeróbio híbrido foi realizada por meio de bombeamento. A distribuição do efluente ocorria no fundo da unidade, sendo o fluxo ascendente no interior do reator. O biogás produzido por meio da digestão anaeróbia era separado na parte superior do reator por meio do separador trifásico, sendo direcionado para o selo hídrico, passando anteriormente, por um medidor de vazão de biogás do tipo Ritter®, com intervalo de medição de 1 a 60 L.h⁻¹. O efluente tratado, também separado por meio do separador trifásico, era direcionado por gravidade para o tanque de recirculação do reator.

No tanque de recirculação do reator parcela do efluente era bombeada para o reator anaeróbio e outra parcela era direcionada por gravidade, por meio de um

extravasor, para o sistema de tratamento e disposição existente na Fazenda Colorado. A recirculação do efluente do reator era realizada por meio de bomba do tipo helicoidal.

A Figura 4.7 e a Figura 4.8 apresentam fotos das unidades e equipamentos que compõem a instalação experimental descrita e a Tabela 4.4 apresenta suas características e dimensões.

Figura 4.7 – Unidades e equipamentos do sistema de tratamento primário e biológico

(a) Bomba de alimentação; (b) Peneira e Decantador; (c) Tanque de equalização e sistema de dosagem de alcáli; (d) Bomba de recirculação do tanque de equalização; (e) Bomba de alimentação do reator; (f) Reator anaeróbio híbrido.

Figura 4.8 – Unidades e equipamentos do sistema de recirculação do RAnH e de medição de biogás

(a)

(b)

(c)

(d)

(a) Tanque de recirculação; (b) Bomba de recirculação do reator; (c) Medidor de biogás tipo Ritter®; (d) Selo hídrico.

4.3.3. Reator Anaeróbio Híbrido

O reator anaeróbio híbrido (RAnH) implantado no sistema de tratamento piloto foi constituído pelas seguintes unidades: alimentação, leito de lodo, leito de Biobob®, separação sólido-líquido-gás, saída de espuma, saída de efluente, saída de biogás, descarte de lodo e pontos de amostragem, conforme é apresentado na Figura 4.9.

Tabela 4.4 – Características dos equipamentos do Sistema de Tratamento Piloto

EQUIPAMENTOS	FABRICANTE	TIPO	CAPACIDADE	DIMENSÕES				PRESSÃO	MATERIAL
			UNITÁRIA	(D)	(H)	(L)	(C)		
TRATAMENTO PRELIMINAR									
Tanque de aeração (Sistema Existente)	-	Retangular	-	-	-	-	-	-	CONCRETO
Bomba de alimentação do sistema	MARK	Centrífuga	8,0 m³/h	-	0,2 m	0,2 m	0,3 m	22 mca	FoFo
Peneira estática	PROMINAS	Estática	20,0 m³/h	-	1,1 m	0,6 m	0,9 m	-	INOX
Decantador	-	Cilíndrico / Fundo cônico	1,4 m³	1,0 m	2,3 m	-	-	-	PRFV
Tanque de equalização	FORTLEVE	Cilindrico	10,0 m³	2,7 m	2,0 m	-	-	-	PRFV
Bomba de recirculação do tanque de equalização	MARK	Centrífuga	8,0 m³/h	-	0,2 m	0,2 m	0,3 m	22 mca	FoFo
TRATAMENTO BIOLÓGICO									
Bomba de alimentação do reator	ETATRON	Diafragma	0,05 - 0,3 m³/h	-	0,5 m	0,2 m	0,2 m	6 bar	PVC
Reator anaeróbio híbrido	-	Cilíndrico	6,2 m³	1,2 m	5,5 m	-	-	-	PRFV
Tanque de recirculação	-	Cilíndrico	283 L	0,6 m	0,8 m	-	-	-	AÇO
Bomba de recirculação do reator	NETZSCH	Helicoidal	170 -1.200 L/h	-	0,3 m	0,3	0,9 m	1 bar	AISI 316
Selo hídrico	-	Cilíndrico	0,1 m³	0,2 m	1,5 m	-	-	-	PVC
MEDIÇÃO DE VAZÃO									
Medidor de vazão afluente ao Reator	-	Manual	1 L	-	-	-	-	-	PP
Medidor de vazão de biogás	RITTER	Deslocamento positivo	1 –60 L/h	-	-	-	-	50 mbar	PVC
PRODUTOS QUÍMICOS									
Tanque de álcali	-	Cilíndrico	50 L	-	0,5 m	0,3 m	0,3 m	-	AÇO
Bomba dosadora de NAOH	ETATRON	Diafragma	20,00 L/h	-	0,1 m	0,1 m	0,1 m	3 bar	PP

Figura 4.9 – Desenho Esquemático do Reator Anaeróbio Híbrido

(1) alimentação, (2) manta de lodo, (3) leito de Biobob®, (4) separação sólido-líquido-gás, (5) saída de espuma, (6) saída de efluente, (7) saída de biogás, (8) descarte de lodo e (9) pontos de amostragem

A tubulação de alimentação do reator encontrava-se localizada na parte inferior da unidade, a uma altura de 0,15 m do fundo. A alimentação consistiu em um tubo central com dois ramais de distribuição periféricos, sendo que cada ramal periférico se dividiu em outros dois ramais, totalizando quatro pontos de distribuição de efluente no reator. A tubulação de alimentação era composta de tubos de PVC de 50 mm e na

extremidade de cada ponto de distribuição foi instalada uma bucha de redução de 50 mm para 25 mm, a fim de propiciar uma velocidade de alimentação correta.

A manta de lodo, compartimento no qual havia grande concentração de biomassa não imobilizada ativa, possuía uma altura de 1,00 m, e volume de 1,13 m³. Uma boca de visita de 0,6 m de diâmetro foi instalada nesta zona do reator, a uma distância de 0,2 m da base. Esta instalação foi adicionada a fim de propiciar o acesso ao compartimento de alimentação, ao leito de lodo e à estrutura inferior de sustentação do leito de Biobob® para a realização de eventuais manutenções e operações.

Acima da zona de manta de lodo encontrava-se o leito de Biobob®, o qual apresenta elevada concentração de biomassa imobilizada em suporte inerte. Este compartimento possuía uma altura de 2,8 m e foi preenchido por 2,5 m³ de material suporte. Para realizar o confinamento deste material na área do leito de Biobob® instalou-se uma estrutura de sustentação na parte inferior, a 1,0 m da base do reator, e outra na parte superior, a 3,8 m da base do reator. Esta estrutura foi composta por cantoneiras, confeccionadas em fibra de vidro, nas quais foram fixadas telas onduladas fio 12, com abertura de 1", confeccionadas em aço galvanizado revestido com PVC. Estas estruturas foram dimensionadas para suportar esforços de empuxo de 1,1 kN (116 kg), ocasionados pela movimentação do material suporte quando o reator encontra-se em operação, e de peso de 12,1 kN (1.238 kg), ocasionados pelo assentamento do material suporte quando o reator encontra-se parado.

No compartimento do leito de Biobob® também foi instalada uma boca de visita de 0,6 m de diâmetro, localizada a 3,0 m de altura em relação à base. Esta instalação foi adicionada a fim de propiciar o acesso ao leito de Biobob® e à estrutura superior de sustentação do leito de Biobob® para a realização de eventuais manutenções e operações.

O compartimento de separação sólido-líquido-gás, localizado acima do leito de Biobob®, era composto por separador trifásico e defletor, apresentando 1,7 m de altura. O separador trifásico possuía a forma de um funil invertido e foi instalado no centro do reator. Esta estrutura foi confeccionada em fibra de vidro e possuía 1,44 m de altura. A parede da parte cônica do separador trifásico possuía inclinação de 53°. O defletor, também confeccionado em fibra de vidro, apresentava forma triangular e foi instalado ao longo de todo o perímetro do reator a 3,8 m de altura em relação à base e possui 0,2 m de altura.

Para a remoção de espuma, instalou-se uma saída de espuma a 1,5 m abaixo do nível d'água no reator. Esta saída era composta por tubulação de PVC de 40 mm, a qual foi instalada no centro do reator, no interior do separador trifásico. O descarte de espuma foi realizado de forma manual, por meio da abertura de válvula esfera instalada na tubulação de saída de espuma.

A saída de efluente localizava-se na parte superior do reator, a 0,45 m de seu topo. Esta saída era composta por calha do tipo vertedor triangular instalada ao longo de todo o perímetro do reator, a fim de realizar a coleta do efluente de modo uniforme. A calha de coleta encontrava-se conectada a uma tubulação de PVC de 50 mm, a qual direciona o efluente tratado para o Tanque de Recirculação, de onde parcela do efluente era bombeada para o reator e outra parcela era encaminhada por gravidade para o sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado.

A saída de biogás encontrava-se instalada no topo do reator, a 5,5 m de altura, localizada no centro do separador trifásico. Esta saída era composta por uma tubulação de PVC de 20 mm, a qual direcionava o biogás gerado para o selo hídrico. Antes de chegar ao selo hídrico o biogás passava pelo Ritter® para medição da vazão. Do selo hídrico havia uma tubulação que encaminhava o biogás para a atmosfera.

O compartimento de descarte de lodo consistia em uma tubulação de PVC de 40 mm, localizada na parte inferior do reator, a 0,05 m de altura. O descarte de lodo era realizado de forma manual, por meio da abertura de uma válvula esfera. O lodo descartado era encaminhado por meio desta tubulação por gravidade para o sistema de tratamento existente na Fazenda Colorado.

Para a realização de amostragens do perfil do reator, foram instalados ao longo do leito de lodo e do leito de Biobob® sete pontos de amostragem. Estes pontos encontram-se distribuídos a cada 0,5 m, sendo que o primeiro ponto de amostragem localiza-se a 0,55 m da base do reator. As coletas das amostras foram realizadas manualmente por meio de válvula esfera de 1" instalada em cada um dos pontos. Em adição, para evitar o efeito de parede na coleta da amostra, instalou-se em cada ponto de amostragem um pedaço de tubo de PVC de 0,1 m no interior do reator, a fim de que a amostra não fosse coletada próximo a parede.

O reator possuía um volume total de 6,2 m³, sendo que deste 3,5 m³ correspondiam ao volume útil de líquido, devido a porosidade do leito de Biobob®. Um desenho dimensional do reator é apresentado na Figura 4.10 e fotos da fabricação do mesmo podem ser observadas na Figura 4.11.

Figura 4.10 – Dimensões do Reator Anaeróbio Híbrido

(a) Vista Frontal

(b) Corte Longitudinal 1

(c) Corte Longitudinal 2

Figura 4.11 – Fotos da montagem e fabricação do reator anaeróbio híbrido

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(a) Estruturas internas de sustentação; (b) Tubulação de alimentação e distribuição; (c) Tela de sustentação do leito; (d) Boca de visita; (e) Separador trifásico e calha tipo vertedor triangular para coleta de efluente; (f) Leito de Biobob®

4.3.4. Suporte para Imobilização da Biomassa

Como suporte para imobilização da biomassa foi utilizado o produto comercial Biobob[®], desenvolvido pela empresa BioProj Tecnologia Ambiental Ltda.

O Biobob[®] é constituído por matrizes de espuma de poliuretano (PU) envoltas em estruturas rígidas de polipropileno (PP), configurando-se como um dispositivo para imobilização celular utilizado como suporte inerte para adesão de biomassa em reatores biológicos (Figura 4.12). A Tabela 4.5 apresenta as dimensões e características do material suporte utilizado (Biobob[®]).

Figura 4.12 – Fotos ilustrativas do material suporte Biobob[®]: (a) sem biomassa aderida e (b) com biomassa aderida

Tabela 4.5 – Características do material suporte utilizado (Biobob[®])

Parâmetros	
Material	PP e PU
Altura (mm)	60
Diâmetro (mm)	45
Massa Seca (g/unid.)	12
Massa Úmida (g/unid.)	61
Porosidade (%)	95
Densidade (unid./m ³)	5.500
Área Superficial (m ² /m ³)	90.000

4.3.5. Inoculação do Reator

A inoculação do reator anaeróbio híbrido foi realizada utilizando-se lodo proveniente de reator UASB instalado na Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho (ETE Monjolinho), localizada no município de São Carlos – SP. Este lodo possuía 78.207 mg.L^{-1} de ST e 46.412 mg.L^{-1} de SV. Uma foto do mesmo pode ser visualizada na Figura 4.13.

Para realizar a inoculação do reator adicionou-se 3 m^3 de lodo de inóculo do interior do reator e preencheu-se o restante do volume útil com água. A adição de lodo foi realizada pela parte superior do reator por meio de caminhão limpa-fossa. A complementação do volume com água foi realizada por meio da bomba de alimentação do reator, que transferiu água limpa do tanque de equalização para o reator.

Após a adição de lodo, o reator foi mantido em repouso por 5 dias para propiciar a inoculação do meio suporte. Após esse período iniciou-se a alimentação do reator com estrume bovino, tendo início a partida do reator.

Figura 4.13 – Lodo de inóculo

4.3.6. Amostragem e Medição de Vazão

Para realizar o monitoramento e a avaliação do desempenho do sistema de tratamento piloto, estabeleceram-se 4 (quatro) pontos de amostragem, sendo eles:

- (P1) Efluente bruto: ponto de amostragem instalado na linha de recalque da bomba de alimentação do sistema para a coleta de efluente bruto;
- (P2) Efluente pré-tratado (Afluente ao Reator): ponto de amostragem instalado na tubulação de sucção da bomba de alimentação do reator para coleta de efluente do tanque de equalização e afluente do reator, excluindo a linha de recirculação;
- (P3) Efluente final (Efluente tratado): ponto de amostragem instalado na tubulação de saída de efluente do reator para coleta de efluente tratado;
- (P4) Biogás: ponto de amostragem instalado na tubulação de biogás, antes do medidor de vazão de biogás, para a coleta do biogás produzido no reator.

A localização destes pontos pode ser visualizada no fluxograma do sistema, apresentado na Figura 4.6. Nos pontos de amostragem foram feitas coletas de amostras para a realização de análises físico-químicas e/ou a medição de vazão. A Tabela 4.6 indica os procedimentos realizados em cada ponto.

Tabela 4.6 – Pontos de amostragem e medição de vazão

Ponto de amostragem	Coleta de amostra	Medição de vazão
P1 – Efluente bruto	✓	✗
P2 – Efluente pré-tratado	✓	✓
P3 – Efluente final	✓	✓
P4 - Biogás	✓	✓

Para realizar a coleta de amostras foram utilizados dois procedimentos de coleta, sendo eles: a coleta com alíquota única, denominada coleta simples, e a coleta com diversas alíquotas ao longo do tempo, denominada amostra composta.

A determinação de qual o tipo de amostragem mais adequado para cada análise foi realizada em função da aplicação de cada parâmetro analisado. Para as análises de monitoramento imediato, tais como pH, alcalinidade e ácidos voláteis, foram utilizadas amostras simples e para análises de monitoramento do desempenho do reator, tais como

DQO e sólidos, foram utilizadas amostras compostas. Nas coletas de amostras compostas, as alíquotas foram coletadas de hora em hora por um período de, em média, de 6 horas. Em adição, para a análise de biogás, devido à dificuldade de coleta foi realizada amostragem simples. Desta forma, o tipo de amostragem aplicado em cada ponto é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Procedimento de coleta de amostra

Ponto de amostragem	Coleta simples	Coleta composta
P1 – Efluente bruto	✓	✓
P2 – Efluente pré-tratado	✓	✓
P3 – Efluente final	✓	✓
P4 - Biogás	✓	✗

A medição de vazão nos pontos P2 e P3 foi realizada por meio de proveta graduada. No ponto de amostragem P2 a proveta foi instalada na tubulação de saída do Tanque de Equalização. Já no ponto de amostragem P5, a proveta encontrava-se livre e precisava ser posicionada manualmente na saída do ponto de amostragem para a coleta de efluente. A Figura 4.14 ilustra o procedimento de medição de vazão nos pontos P3 e P5.

Figura 4.14 – Procedimento de Medição de vazão: (a) ponto P2 e (b) ponto P3

(a)

(b)

Este método consistiu na aferição do volume escoado por um determinado tempo, o qual foi medido com o auxílio de um cronômetro, sendo a vazão calculada conforme equação a seguir:

$$Q = \frac{V}{t}$$

Na qual:

Q: Vazão (L.s^{-1});

V: Volume aferido na proveta (L);

t: Tempo medido com auxílio de cronômetro (s).

A vazão de biogás foi aferida por meio de medidor de deslocamento positivo da Ritter®. O equipamento possuía em seu visor frontal um contador e o método de medição consistia na aferição do volume medido de hora em hora, por em média 8 horas por dia. Com base no volume aferido neste período era realizada a extrapolação do volume produzido diariamente.

4.3.7. Análises físico-químicas

Para cada um dos pontos de amostragem apresentados na “Metodologia de Amostragem e Medição de Vazão” foram definidas as análises físico-químicas de monitoramento e a frequência de análise aplicada para cada parâmetro, as quais são apresentadas na Tabela 4.8. Os métodos analíticos utilizados em cada análise são apresentados na Tabela 4.9.

Como a estação piloto contava com uma unidade de apoio, localizada na área da estação, algumas análises mais simples e de monitoramento imediato, tais como pH, alcalinidade e ácidos voláteis, foram realizadas *in loco* e outras foram realizadas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) e no Laboratório de Saneamento (LabSan) da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP.

Tabela 4.8 – Parâmetros físico-químicos e frequência de amostragem

Parâmetro	P1	P2	P3	P4
pH	Mensal	Diária	Diária	-
Alcalinidade	Mensal	Diária	Diária	-
Ácidos Voláteis	Mensal	Diária	Diária	-
DQO bruta	Mensal	2 x semana	2 x semana	-
DQO solúvel	Mensal	2 x semana	2 x semana	-
ST	Mensal	1 x semana	1 x semana	-
SV	Mensal	1 x semana	1 x semana	-
SST	Mensal	1 x semana	1 x semana	-
SSV	Mensal	1 x semana	1 x semana	-
NTK	Mensal	Mensal	Mensal	-
N-NH₄⁺	Mensal	Mensal	Mensal	-
Composição Ác. Orgânicos	Mensal	Mensal	Mensal	-
Composição do biogás	-	-	-	1 x semana

Tabela 4.9 – Métodos analíticos

Parâmetro	Método	Referência
pH	Potenciométrico	APHA (2012)
Alcalinidade	Titulométrico	APHA (2012)
Ácidos Voláteis Totais	Titulométrico	RIPLEY <i>et al.</i> (1986)
DQO bruta	Colorimétrico	APHA (2012)
DQO solúvel	Colorimétrico	APHA (2012)
ST	Gravimétrico	APHA (2012)
SV	Gravimétrico	APHA (2012)
SST	Gravimétrico	APHA (2012)
SSV	Gravimétrico	APHA (2012)
NTK	Titulométrico	APHA (2012)
N-NH₄⁺	Titulométrico	APHA (2012)
Composição Ác. Orgânicos	Cromatografia gasosa	ADORNO <i>et al.</i> (2014)
Composição do biogás	Cromatografia gasosa	ADORNO e TOMITA (2014)

4.3.8. Estimativa da produção de metano

O volume de metano produzido no RAnH foi analisado em relação à produção teórica e à produção real. A produção teórica consistiu na estimativa do volume de metano produzido com base na matéria orgânica removida no reator. Já a produção real, baseou-se no volume de biogás medido em campo e na análise de composição do biogás. Os cálculos utilizados para a obtenção de ambos os parâmetros são apresentados a seguir:

- Produção teórica de metano:

$$P_{teórica} = \frac{DQO_r}{K(t)}$$

Em que:

$P_{teórica}$: Produção teórica de metano ($m^3CH_4.d^{-1}$);

DQO_r : Carga orgânica removida ($kgDQO.d^{-1}$);

$K(t)$: Fator de correção de temperatura ($kgDQO.m^3$).

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273 + T)}$$

Em que:

P : Pressão atmosférica (atm);

K : DQO correspondente a 1 mol de CH_4 (64g DQO/mol);

R : constante dos gases ($0,08206 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$);

T : temperatura de operação do reator ($^{\circ}C$).

- Produção real de metano:

$$P_{real} = V_{biogás} \times C_{CH_4}$$

Em que:

P_{real} : Produção real de metano ($m^3CH_4.d^{-1}$);

$V_{biogás}$: Volume de biogás medido em campo ($m^3.d^{-1}$);

C_{CH_4} : Concentração de metano (%).

4.3.9. Estimativa do potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás

O potencial de produção de energia elétrica foi estimado considerando-se a produtividade real de metano em relação ao volume de efluente tratado. Para o estudo considerou-se a transferência de metano para motores de combustão interna, os quais quando acoplados a geradores produzem energia elétrica.

A estimativa do potencial de produção de energia elétrica foi realizada conforme a equação apresentada a seguir.

$$E_{el} = P_{CH_4} \times PC_{CH_4} \times k \times \eta$$

Em que:

E_{el} : Potencial de produção de energia elétrica (kWh.m⁻³);

PC_{CH_4} : Poder calorífico do CH₄ (kJ.m⁻³);

k: fator de conversão de kJ para kWh;

η : rendimento global da transformação em energia elétrica (%).

4.3.10. Procedimento Experimental

O procedimento experimental para avaliação do desempenho do sistema de tratamento piloto se dividiu em duas etapas principais: desempenho do tratamento primário e desempenho do reator anaeróbio híbrido.

O sistema de tratamento primário foi alimentado e operado periodicamente, de acordo com a necessidade de abastecimento do tanque de equalização. Para avaliar seu desempenho foi realizada a caracterização do efluente bruto (P1) e do efluente pré-tratado (P2), obtido após passagem pelo sistema de tratamento primário, conforme apresentado no item 4.2.7. Com base nesta caracterização foi realizada a comparação dos principais parâmetros analisados, visando avaliar os efeitos do sistema de tratamento primário sobre as características da água residuária, sendo o principal objetivo avaliar a eficiência de remoção de sólidos suspensos.

Já o reator anaeróbio híbrido foi alimentado com base no método rampa de alimentação, por meio do qual foi realizado o aumento progressivo da vazão de alimentação. Este aumento da vazão de alimentação ocorreu semanalmente, perante

análise da estabilidade do reator, em relação aos ácidos voláteis ($< 400 \text{ mg.L}^{-1}$), e perante o desempenho do reator em relação à eficiência de remoção de DQO ($E_{\text{DQOsolúvel}} > 50\%$). Nas situações em que ocorreu desbalanceamento no reator, como acúmulo de ácidos voláteis e/ou baixa remoção de matéria orgânica, não foi realizado o aumento da vazão de alimentação, sendo que, nos casos mais críticos, paralisou-se a alimentação e efetuou-se apenas a recirculação do efluente até que ocorresse a recuperação do reator. A estratégia adotada para aumento de vazão é representada na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Fluxograma da estratégia de aumento de vazão

Em adição, a operação do RAnH foi realizada em duas etapas: etapa inicial e etapa experimental. A etapa inicial consistiu na realização de ajustes operacionais para a obtenção das condições operacionais desejadas na etapa experimental, as quais eram alimentação e recirculação contínuas. Já na etapa experimental realizou-se a análise efetiva do desempenho do reator perante o aumento progressivo da carga orgânica aplicada.

Na etapa inicial, devido a limitações operacionais relacionadas à capacidade da bomba de alimentação, a alimentação do reator foi realizada de forma intermitente, com período de funcionamento variando de 5 a 7 horas por dia.

Em adição, também devido a problemas operacionais, nos primeiros 60 dias de operação houve elevada variação na vazão de recirculação. Após este período a operação foi realizada sob 3 regimes diferentes, apresentando uma etapa inicial sem recirculação (61º a 100º dia de operação), seguida de etapa com recirculação

intermitente (101° a 120° dia de operação) e, posteriormente, por etapa com recirculação contínua (121° a 137° dia de operação). As modificações foram realizadas visando à otimização da operação do reator, afim que este pudesse operar continuamente.

Desta forma, quando a vazão de alimentação atingiu a vazão mínima para seu funcionamento por 24 horas por dia, teve início a etapa experimental. Nesta etapa, deu-se prosseguimento ao aumento progressivo de vazão, avaliando-se o desempenho do reator, em especial, em relação à remoção de matéria orgânica e à produção de biogás. A avaliação do desempenho do reator anaeróbio híbrido foi realizada por meio da caracterização da água residuária afluente (P2) e efluente (P3) ao reator, conforme apresentado no item 4.2.7.

A Tabela 4.10 apresenta um resumo das condições aplicadas em cada etapa operacional.

Tabela 4.10 – Resumo das condições aplicadas em cada etapa operacional

Parâmetro	Etapa inicial	Etapa experimental
Tipo de alimentação	Intermitente	Contínua
Tipo de recirculação	Intermitente / Contínua	Contínua
Vazão de alimentação ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,090 – 0,840	0,945 – 3,000
Vazão de recirculação ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,770 – 10,368	2,835 – 9,000
Período de alimentação ($\text{h}.\text{d}^{-1}$)	5 - 7	24
Período de recirculação ($\text{h}.\text{d}^{-1}$)	5 - 7 / 24	24
COV alimentação ($\text{kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$)	0,16 – 1,86	1,91 – 11,90
Tempo de operação (d)	137	123

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado no item “Material e Métodos”, a investigação experimental desta pesquisa se dividiu em dois experimentos distintos: teste de biodegradabilidade e operação de estação de tratamento em escala piloto. No teste de biodegradabilidade, o objetivo foi avaliar a influencia da inoculação do reator no potencial de biodegradabilidade e de produção de metano da fração líquida de estrume bovino. Na operação da estação piloto, o objetivo foi avaliar o desempenho do sistema de tratamento preliminar e, principalmente, o desempenho do RAnH no tratamento da água residuária, visando à remoção de matéria orgânica e a produção de metano. Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes a estes dois experimentos.

5.1. Teste de biodegradabilidade

No teste de biodegradabilidade, avaliou-se a degradação anaeróbia do estrume bovino na ausência de inóculo (condição 1) e na presença de inóculo (condição 2). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

5.1.1. Produção de biogás e de metano

As produções de biogás e de metano obtidas nas duas condições foram monitoradas durante os 38 dias de operação dos frascos reatores. Na Figura 5.1 apresentam-se os resultados relativos à produção em volume acumulado líquido de biogás e na Figura 5.2, em volume acumulado líquido de metano. Nos volumes acumulados de biogás e de metano apresentados para a condição 2, descontou-se as respectivas produção de biogás e de metano obtidas pelo “branco” (condição na qual digeriu-se apenas o lodo de inóculo). Em adição, na Figura 5.3, apresenta-se a composição do biogás em relação à porcentagem de metano presente em cada condição.

Figura 5.1 – Variação temporal da produção de biogás em volume acumulado líquido

Analisando as curvas de produção de líquida de biogás, verifica-se que as condições aplicadas apresentaram diferentes padrões de produção. A condição 1 apresentou curva de produção com dois patamares, enquanto que a condição 2 apresentou aumento contínuo da produção desde o início do teste. O volume acumulado líquido de biogás obtido ao final do experimento para a condição 1 foi de 161 ± 7 mL e para a condição 2 foi de 175 ± 13 mL.

Figura 5.2 – Variação temporal da produção de metano em volume acumulado líquido

Figura 5.3 – Porcentagem de metano no biogás

Em relação às curvas de produção líquida de metano, observa-se o mesmo comportamento obtido para a produção de biogás. Entretanto, para a condição 1 verifica-se que o primeiro patamar de produção de metano encontra-se estagnado desde o início do teste até o 4º dia do experimento. Nesta fase, embora tenha sido identificada a produção de biogás, não foi detectada a presença de CH_4 , como pode ser observada na Figura 5.3. Desta forma, do mesmo modo que o obtido para o biogás, a condição 2 foi a que apresentou a melhor produção de CH_4 , com um volume acumulado líquido de 152 ± 11 mL. A condição 1 alcançou uma produção de 109 ± 3 mL de CH_4 .

Em relação à concentração de metano no biogás, observa-se que a condição 2 apresentou elevadas concentrações de metano desde o início do teste. Já a condição 1, após uma fase lag inicial, apresentou aumento contínuo da concentração de metano, alcançando concentrações maiores que a da condição 2 após o 10º dia de experimento. As condições 1 e 2 apresentaram ao final do experimento, respectivamente, 84 % e 78% de CH_4 .

Os diferentes padrões de produção de biogás e de metano obtidos para a condição 1 e para a condição 2 foram atribuídos à concentração de microrganismos presente em cada condição. A condição 2, devido à presença de inóculo, possuía maior quantidade e diversidade de microrganismos, possibilitando o rápido consumo da matéria orgânica prontamente disponível e o estabelecimento do equilíbrio entre as etapas da digestão anaeróbia, obtendo-se metano desde o início do experimento. Já a condição 1, possuía apenas os microrganismos presentes no estrume, e devido a isso,

apresentou uma fase *lag* no início da produção de biogás e de metano para adaptação da comunidade microbiana às novas condições ambientais.

Um resumo da produção de biogás e de metano obtidas ao final do experimento para cada condição é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Produção de biogás e de metano ao final do experimento

Parâmetro	Condição 1	Condição 2
Produção líquida de biogás (mL)	161 ± 7	175 ± 13
Produção líquida de metano (mL)	109 ± 3	152 ± 11

5.1.2. Produtividade de metano e biodegradabilidade

Para avaliar o volume de metano gerado, a produtividade de metano foi avaliada em relação aos SV aplicados e em relação à DQO aplicada. Na condição 2 a produtividade foi obtida considerando-se o volume acumulado líquido de metano, ou seja, descontando-se a produção referente ao inóculo.

Analizando a produtividade de metano em relação aos SV aplicados para ambas as condições (Figura 5.4), verifica-se que as curvas apresentaram a mesma tendência das curvas de produção de metano. Desta forma, obtém-se que a condição 2 é a que apresenta maior produtividade de metano em relação aos SV aplicados, apresentando produtividade de $344 \pm 26 \text{ mL.gSV}_{\text{apl}}^{-1}$. Uma comparação entre a produtividade de metano em relação aos SV obtidos neste teste e resultados obtidos em outros estudos é apresentada na Tabela 5.2.

Comparando-se os resultados observados na literatura com o resultado obtido para a condição 2 (condição que apresentou maior produtividade no teste), verifica-se que esta condição apresentou produtividade de metano maior que as obtidas para estrume bovino sem pré-tratamento, indicando que a remoção de sólidos é satisfatória para a produção de metano. Em adição, comparando-se com estrume bovino submetido apenas a peneiramento, verifica-se que a produtividade da condição 2 é similar, considerando-se o menor TDH aplicado. A condição 2 só não apresentou melhores resultados quando comparada com estrume obtido por processo de separação físico-química. Já a condição 1 apresenta resultados semelhantes aos obtidos para estrume bovino sem pré-tratamento.

Figura 5.4 – Produtividade de metano em relação aos SV aplicados

Tabela 5.2 – Produtividades de metano em relação aos SV obtidas sob diferentes condições

Referência	Água residuária	Método de obtenção	TDH (d)	Produtividade de metano (mL CH ₄ . g SV ⁻¹)
Presente estudo	Fração líquida de estrume bovino com inóculo	Peneiramento (#0,5 mm) e decantação	38	301 ± 9
	Fração líquida de estrume bovino sem inóculo		38	344 ± 26
Rico <i>et al.</i> (2007)	Estrume bovino	-	45	307
	Fração líquida do estrume bovino	Peneiramento (# 1 mm)		371
	Fração líquida do estrume bovino	Peneiramento (# 1 mm), coagulação - floculação e decantação		604
Rico <i>et al.</i> (2012)	Estrume bovino	-	90	320
	Fração líquida do estrume bovino	Peneiramento (# 1 mm), coagulação - floculação e decantação		580

Analizando-se a produtividade de metano em relação à DQO bruta aplicada, observou-se que esta também apresenta a mesma tendência da curva de produção de metano. Para a condição 1 obteve-se ao final do experimento uma produtividade de $154 \pm 4 \text{ mL.DQO}_{\text{apl}}^{-1}$ e para a condição 2 de $201 \pm 15 \text{ mL.DQO}_{\text{apl}}^{-1}$.

Por meio da produtividade de metano em relação à DQO bruta aplicada obteve-se a biodegradabilidade do efluente, a qual foi de 44 ± 1 % para a condição 1 e de 57 ± 4 % para a condição 2, indicando que a presença de inóculo potencializa a biodegradabilidade da fração líquida de estrume bovino.

Um resumo com os valores de produtividade de metano em relação aos SV aplicados e em relação à DQO aplicada e com os valores de biodegradabilidade obtidos ao final do experimento para cada uma das condições é apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Produção de biogás e de metano, produtividade de metano em relação aos SV e em relação à DQO e biodegradabilidade obtidas ao final do experimento

Parâmetro				Condição 1	Condição 2
Produtividade	líquida	de	metano		
(mL.gSV _{apl} ⁻¹)				301 ± 9	344 ± 26
Produtividade	líquida	de	metano		
(mL.gDQO _{apl} ⁻¹)				154 ± 4	201 ± 15
Biodegradabilidade (%)				44 ± 1	57 ± 4

5.1.3. Eficiência de remoção

Na Tabela 5.4 são apresentadas as concentrações iniciais e finais dos parâmetros DQO solúvel, ST, SV e as respectivas eficiências de remoção obtidas para cada condição.

Tabela 5.4 – Caracterização em relação à DQO solúvel, ST e SV

Parâmetros	CONDIÇÃO 1	CONDIÇÃO 2
DQO solúvel inicial* (mg.L ⁻¹)	492 ± 0	530 ± 0
DQO solúvel final (mg.L ⁻¹)	64 ± 13	114 ± 21
Remoção (%)	$87\% \pm 3\%$	$88\% \pm 4\%$
ST inicial (mg.L ⁻¹)	948 ± 0	5.903 ± 6
ST final (mg.L ⁻¹)	767 ± 41	5.583 ± 221
Remoção (%)	$19\% \pm 4\%$	$5\% \pm 4\%$
SV inicial (mg.L ⁻¹)	663 ± 0	4.904 ± 5
SV final (mg.L ⁻¹)	522 ± 116	4.173 ± 5
Remoção (%)	$21\% \pm 17\%$	$15\% \pm 6\%$

*: DQO solúvel inicial *aplicada*, ou seja, desconsiderando a DQO solúvel presente no inóculo.

Analisando o parâmetro DQO, verifica-se que houve elevada remoção de matéria orgânica solúvel em ambas as condições aplicadas, não havendo diferença significativa em relação à eficiência de remoção entre a condição 1 e a condição 2.

Observa-se também que apenas a remoção de matéria orgânica solúvel não justificaria a produção de metano obtida em ambas as condições, uma vez que em cada condição foi removido, em média, 0,23 g DQO, o que levaria a produção de 80,5 mL de metano. Desta forma, como em ambas as condições obteve-se um volume de metano maior que 80,5 mL, verifica-se que o restante da produção é proveniente da solubilização da matéria orgânica que não estava prontamente disponível, a qual foi realizada por meio da hidrólise. Em adição, a maior geração de metano na condição 2 é atribuída à maior capacidade de solubilização de matéria orgânica ocasionada pela presença de elevada quantidade e diversidade de microrganismos presentes no inóculo.

Em relação aos ST e SV, verifica-se que houve uma elevada diferença entre a concentração inicial presente na condição 1 e na condição 2. Esta diferença é devido à presença de inóculo na condição 2, o qual possuía elevada concentração de sólidos.

Avaliando a remoção de sólidos, verifica-se que em porcentagem a condição 1 apresentou melhores resultados que a condição 2, tanto em relação aos ST quanto em relação aos SV. Entretanto, devido à elevada concentração de sólidos presente na condição 2, a massa de sólidos removida nesta condição foi maior, removendo em média $0,19 \pm 0,13$ g de ST, enquanto que a condição 1 removeu $0,10 \pm 0,02$ g de ST.

A remoção de sólidos observada no sistema está relacionada à solubilização e degradação dos sólidos presentes. Desta forma, verifica-se que ocorreu maior degradação de sólidos na condição 2, a qual proporcionou maior solubilização de matéria orgânica, levando a maior produção de metano.

5.1.4. Parâmetros cinéticos

Para descrever as curvas de produção de metano obtidas no teste de biodegradabilidade, utilizou-se a equação modificada de Gompertz. Na Figura 5.5 são apresentadas as curvas cinéticas e na Tabela 5.5 os parâmetros cinéticos obtidos.

Observa-se, por meio das curvas obtidas (linhas contínuas), que o modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais nas duas condições, sendo que o R^2 obtido para a condição 1 foi de 0,99 e para condição 2 foi de 0,92. Em adição, verifica-se que as duas condições apresentaram padrões de curva diferentes, sendo que a

condição 1 apresentou uma fase *lag* inicial e a condição 2 já apresenta produção de CH₄ desde o início do teste, conforme já havia sido observado no item “Produção de biogás e metano”.

Figura 5.5 – Curvas obtidas através do modelo cinético apresentado pela equação modificada de Gompertz

Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos através da equação modificada de Gompertz

Parâmetro	Condição 1	Condição 2
Potencial de produção (mL)	106,66 ± 2,37	144,80 ± 7,53
Taxa máxima de produção (mL.d ⁻¹)	6,60 ± 0,52	9,29 ± 1,93
Fase lag (d)	6,28 ± 0,54	-

Analisando os parâmetros cinéticos obtidos, verifica-se que a condição 2 é a que apresentou melhores resultados, possuindo maior potencial e taxa de produção de CH₄.

Desta forma, por meio dos parâmetros cinéticos obtidos comprova-se numericamente que a utilização de inóculo foi favorável para a realização da digestão anaeróbia da fração líquida de estrume bovino. Sua aplicação acelerou a produção de metano e aumentou a produção, a produtividade e a biodegradabilidade da fração líquida de estrume bovino, sendo indicada em sistemas que visam à produção de metano.

5.2. Avaliação do desempenho do sistema de tratamento primário

As características da água residuária bruta, afluyente ao sistema de tratamento primário, foram monitoradas mensalmente e as características do efluente pré-tratado, efluente do sistema primário e afluyente ao RAnH, foram monitoradas semanalmente. Com base neste monitoramento, estabeleceram-se as características médias da água residuária antes e após o sistema de tratamento primário. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Características médias da água residuária antes e após tratamento primário

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente pré-tratado*
pH	7,69 ± 0,07	8,04 ± 0,37
Alcalinidade Parcial (mg.L⁻¹)	2.092 ± 541	2.848 ± 678
Alcalinidade Total (mg.L⁻¹)	3.629 ± 1105	3.936 ± 640
DQO bruta (mg.L⁻¹)	14.971 ± 4.731	8.847 ± 1.822
DQO solúvel (mg.L⁻¹)	4.704 ± 725	3.951 ± 1.011
ST (mg.L⁻¹)	15.024 ± 8.373	9.236 ± 1.191
SF (mg.L⁻¹)	3.621 ± 1.349	3.410 ± 655
SV (mg.L⁻¹)	11.403 ± 7.045	5.826 ± 1.149
SST (mg.L⁻¹)	12.104 ± 8.983	4.502 ± 2.063
SSF (mg.L⁻¹)	1.585 ± 1.530	739 ± 614
SSV (mg.L⁻¹)	10.571 ± 7.534	3.768 ± 1.760
NTK (mg.L⁻¹)	919 ± 151	821 ± 167
NH4+ (mg.L⁻¹)	448 ± 114	569 ± 98

* Efluente ao tratamento primário e afluyente ao RAnH

Comparando-se as características da água residuária bruta com as características da água residuária pré-tratada, observa-se que a passagem pelo sistema de tratamento

primário não alterou de forma significativa os parâmetros pH e alcalinidade, uma vez que os compostos que influenciam nestes parâmetros encontram-se solubilizados. O mesmo ocorreu em relação às concentrações de NTK e NH_4^+ .

Em relação à matéria orgânica, observa-se que ocorreu a remoção média de $39,26 \pm 19,87$ % de DQO bruta e $15,61 \pm 19,09$ % de DQO solúvel. Este resultado indica que no tratamento primário ocorreu maior remoção de matéria orgânica insolúvel do que de matéria orgânica solúvel, o que é justificável uma vez que grande parcela da matéria orgânica se encontrava em suspensão. A relação DQO solúvel / DQO bruta no efluente do sistema de tratamento primário apresentou um valor médio de $0,45 \pm 0,13$, sendo este maior que o obtido para o efluente bruto, o qual foi de $0,34 \pm 0,10$, indicando maior concentração relativa de matéria orgânica solúvel na água residuária pré-tratada. A distribuição das concentrações de DQO bruta e solúvel na água residuária bruta e pré-tratada pode ser observada no gráfico box-plot apresentado na Figura 5.6.

Em relação à concentração de sólidos, observa-se que o sistema de tratamento primário alcançou remoção média de $33,07 \pm 21,87$ % de ST e $49,95 \pm 24,32$ % de SST. A relação SST/ST presente na água residuária pré-tratada foi de em média $0,46 \pm 0,20$, a qual é significativamente menor que a apresentada pelo efluente bruto, que foi de $0,76 \pm 0,12$, indicando que o sistema apresentou considerável remoção de sólidos suspensos. A distribuição das concentrações de ST e SST no efluente bruto e pré-tratado pode ser observada no gráfico box-plot apresentado na Figura 5.7.

Em adição, avaliando a relação SV/ST na água residuária bruta e pré-tratada observa-se que esta diminuiu de $0,74 \pm 0,04$ para $0,63 \pm 0,07$. O mesmo foi observado para a relação SSV/SST, que diminuiu de $0,89 \pm 0,07$ no efluente bruto para $0,77 \pm 0,25$ no efluente pré-tratado.

Este comportamento também foi verificado por RICO *et al.* (2007), indicando que ocorreu aumento relativo da concentração de compostos inorgânicos. Esta redução da fração de sólidos voláteis ocorreu devido à retenção de sólidos fibrosos no tratamento primário, os quais em geral são a fração não biodegradável dos sólidos voláteis presente no estrume bovino nas condições impostas aos reatores anaeróbios.

A remoção de parcela do material fibroso não biodegradável presente no estrume bovino favorece o tratamento em reatores de leito fixo, uma vez que estes sólidos podem causar o entupimento do meio suporte, ocasionando curtos-circuitos, diminuição do volume útil, entre outros problemas (WILKIE *et al.*, 2004).

Figura 5.6 – Gráfico *Box-plot* de distribuição de DQO bruta e solúvel no efluente bruto e pré-tratado

Figura 5.7 – Gráfico *Box-plot* de distribuição de ST e SST no efluente bruto e efluente pré-tratado

Avaliando-se as características da água residuária pré-tratada, observa-se que esta apresentava pH próximo à faixa indicada como adequada para a ocorrência de atividade metanogênica, a qual varia de 6,8 a 7,8 (VAN HAANDEL, 1994 *apud* LEITÃO *et al.*, 2006). Em adição, observa-se que a água residuária pré-tratada

apresentava alcalinidade suficiente para realizar o tamponamento do sistema e neutralizar a produção de ácidos provenientes da digestão ácida da fração orgânica, possibilitando a manutenção do pH. Desta forma, verificou-se que não havia necessidade de adição de alcalinizante para o controle de pH deste tipo de efluente.

Em relação aos macronutrientes, observa-se que a água residuária pré-tratada possuía elevada concentração de nitrogênio, apresentando concentrações bastante acima da relação DQO:N mínima recomendada pela literatura para o bom desenvolvimento da biomassa durante a digestão anaeróbia, a qual é de 350:5. De acordo com esta relação, para a concentração média de 8.847 mg.L^{-1} de DQO bruta presente no efluente pré-tratado seria necessário no mínimo 126 mg.L^{-1} de NTK, sendo que a concentração média observada foi de 821 mg.L^{-1} , a qual é 6,5 vezes maior que o mínimo requerido.

A concentração de nitrogênio na forma amoniacal foi em média de $569 \pm 98 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta concentração é considerada favorável para a degradação anaeróbia da fração líquida de estume bovino (NASIR *et al.*, 2013). Nesse tipo de efluente a inibição por amônia foi observada para concentrações entre 700 mg.L^{-1} e 1.100 mg.L^{-1} (HANSEN *et al.*, 1998 *apud* NASIR *et al.*, 2013).

Em relação à matéria orgânica, verifica-se que, apesar da remoção ocorrida no tratamento primário, o efluente pré-tratado, ainda possuía elevada DQO, com DQO bruta de $8.847 \pm 1.822 \text{ mg.L}^{-1}$ e DQO solúvel de $3.951 \pm 1.011 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando elevado potencial para a produção de biogás. Entretanto, verifica-se que grande parcela da matéria orgânica presente na água residuária pré-tratada encontrava-se particulada, devido à elevada concentração de SST ($4.502 \pm 2.063 \text{ mg.L}^{-1}$), tornando a hidrólise do material particulado um grande desafio para o sistema.

No geral, analisando-se as características da água residuária pré-tratada e comparando-as com a da água residuária bruta, verifica-se que o sistema de tratamento primário foi benéfico para a água residuária em estudo, melhorando suas características para aplicação no RAnH. O maior benefício foi verificado em relação à remoção de SST na forma de material fibroso.

5.3. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio híbrido

Como descrito no item “Material e Métodos”, a investigação experimental para avaliação do desempenho do RAnH foi realizada em duas etapas: etapa inicial, na qual realizou-se a adequação da operação do reator, e etapa experimental, na qual avaliou-se

o desempenho do reator anaeróbio híbrido perante o aumento de carga orgânica aplicada. O procedimento experimental adotado para ambas as etapas baseou-se no método rampa de alimentação, perante o qual foi aplicado o aumento contínuo da vazão de alimentação. Os resultados e discussões referentes à operação do RAnH serão apresentados a seguir.

5.3.1. Operação do reator anaeróbio híbrido

Os primeiros 137 dias de operação do sistema corresponderam à etapa de adequação da operação do reator. Nesta etapa, o reator foi operado com alimentação intermitente, devido às características da bomba de alimentação, a qual não atendia as baixas vazões definidas para o início da partida. A alimentação intermitente foi realizada com tempo de operação variando de 5 a 7 horas por dia até que fosse atingida a vazão mínima da bomba de alimentação para operação contínua (24h por dia).

A vazão de alimentação inicial foi de $0,09 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, sendo incrementada semanalmente em $0,07 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ sempre o reator apresentava desempenho estável em relação aos parâmetros concentração de ácidos voláteis no efluente ($< 400 \text{ mg.L}^{-1}$) e remoção de DQO ($E_{\text{DQOsolúvel}} > 50\%$). Quando era observado o aumento da concentração de ácidos e/ou a redução na eficiência de remoção de DQO, a alimentação do reator era interrompida e procedia-se a recirculação do efluente até que fosse observado consumo dos ácidos e/ou aumento da eficiência de remoção de DQO. Após este procedimento, a alimentação era retomada.

Devido à baixa vazão inicial, a velocidade ascensional no reator foi ajustada por meio da recirculação do efluente. A velocidade ascensional média na etapa de adequação da operação foi de $0,25 \pm 0,17 \text{ m.h}^{-1}$.

O aumento de vazão na etapa inicial foi realizado até que a vazão de alimentação atingisse $0,840 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$. Desta forma, nesta etapa o TDH do reator foi reduzido de $40,35 \pm 0,10 \text{ d}$ até $4,17 \pm 0,08 \text{ d}$.

A etapa experimental teve início no 138º dia de operação, quando a vazão de alimentação diária atingiu a capacidade mínima de operação da bomba de alimentação para funcionamento por 24 horas por dia. Nessa etapa aplicou-se vazão de alimentação contínua e vazão de recirculação contínua, sendo adotada razão de recirculação de 1:3.

A vazão de alimentação inicial da etapa experimental foi de $0,945 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ e a vazão de recirculação foi de $2,835 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, correspondendo a velocidade ascensional

média de $0,12 \pm 0,02 \text{ m.h}^{-1}$ e TDH de $3,86 \pm 0,12 \text{ d}$. O aumento de vazão foi realizado semanalmente, do mesmo modo que o realizado na etapa inicial, entretanto nesta etapa foi adotado o incremento de $0,105 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$. O sistema operou com esta configuração por 123 dias alcançando vazão de alimentação e de recirculação de, respectivamente, $3,000 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ e $9,000 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, com velocidade ascensional média de $0,44 \pm 0,001 \text{ m.h}^{-1}$ e TDH de $1,17 \pm 0,004 \text{ d}$.

Vale ressaltar que a etapa inicial foi aplicada para que se alcançassem as condições operacionais desejadas na etapa experimental (alimentação e recirculação contínuas), dadas às limitações operacionais do sistema. Nesta primeira etapa observou-se elevada variação das condições aplicadas, as quais ocorreram devido a problemas de ordem operacional. Desta forma, como o objetivo da investigação experimental foi avaliar o sistema do ponto de vista de processo, os resultados da etapa inicial serão apresentados a partir do 60º dia de operação, quando foi verificada maior estabilidade na operação do sistema. Em adição, a discussão dos resultados será apresentada com enfoque na etapa experimental, na qual efetivamente foi possível realizar a análise do desempenho do RAnH.

Desta forma, para melhor visualizar as condições aplicadas em cada etapa operacional apresenta-se na Figura 5.8 a variação temporal da vazão de alimentação e de recirculação. Em adição, apresenta-se na Figura 5.9 a relação entre a vazão de alimentação e o TDH e na Figura 5.10 a relação entre a vazão afluyente ao reator (vazão de alimentação + vazão de recirculação) e a velocidade ascensional no reator.

Observando-se a curva de vazão de alimentação, visualiza-se uma curva de aplicação do método rampa de alimentação, na qual a vazão de alimentação foi continuamente aumentada. Na etapa experimental, verifica-se que a vazão de recirculação apresentou-se bastante estável, sendo aumentada de forma contínua, juntamente com a vazão de alimentação.

Em relação ao TDH, visualiza-se que este foi inversamente proporcional ao aumento da vazão de alimentação. Desta forma, observa-se que ocorreu a redução progressiva do TDH no reator durante a operação do sistema.

Em relação à velocidade ascensional, tem-se que esta é diretamente proporcional a vazão afluyente ao reator, ou seja, a soma da vazão de alimentação e de recirculação. Ressalta-se que na Figura 5.10 esta vazão é apresentada em $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ e que na etapa inicial o sistema era operado apenas algumas horas por dia. Na etapa experimental observa-se

que houve o aumento contínuo da velocidade ascensional, ocasionado pelo aumento progressivo da vazão de alimentação e de recirculação.

Figura 5.8 – Variação temporal da vazão de alimentação e da vazão de recirculação por etapa operacional

Figura 5.9 – Variação temporal da vazão de alimentação e do TDH por etapa de operação

Figura 5.10 – Vazão afluyente ao reator e velocidade ascensional por etapa operacional

5.3.2. Carga orgânica volumétrica aplicada

O aumento da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada ao RAnH foi realizado indiretamente por meio do método rampa de alimentação. Considerando-se apenas a vazão de alimentação, a máxima COV aplicada ao RAnH ocorreu no 257º dia de operação, atingindo COV bruta de $11,90 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e COV solúvel de $3,99 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Entretanto, além da COV referente à vazão de alimentação, o reator também sofreu influência da COV proveniente da recirculação de efluente, a qual era dependente da vazão de recirculação e do desempenho do reator em relação à remoção de matéria orgânica. Na Figura 5.11 e Figura 5.12 apresentam-se, respectivamente, as COV bruta e solúvel referentes a cada vazão de contribuição (alimentação, recirculação e total).

Analisando-se as curvas de COV referentes à vazão de alimentação, verifica-se que, embora a vazão de alimentação tenha sido progressivamente aumentada, ocorreram alguns momentos de estagnação e/ou depleção da COV aplicada. Isso ocorreu devido à alimentação do reator com efluente real, o qual apresentou variação na concentração de matéria orgânica ao longo do período de operação.

Figura 5.11 – Variação temporal da COV bruta aplicada por etapa operacional

Figura 5.12 – Variação temporal da COV solúvel por etapa operacional

Considerando-se a contribuição de carga orgânica da vazão de recirculação, tem-se que a maior COV bruta total aplicada ao reator foi de $27,29 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, sendo que desta $18,34 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (67%) foi referente à vazão de recirculação e $8,96 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (33 %) foi referente à vazão de alimentação. Este resultado indica que a vazão de recirculação apresentou elevada quantidade de matéria orgânica não

solubilizada, a qual deve ser atribuída à baixa retenção e degradação de sólidos no sistema.

Já em relação à COV solúvel, a maior carga aplicada foi de $7,78 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, sendo que desta $3,79 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (49%) foi referente à vazão de recirculação e $3,99 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (51%) foi referente a vazão de alimentação. Este resultado indica que, como a razão de recirculação na etapa experimental foi de 1:3, houve a degradação de cerca de 66% da matéria orgânica solúvel no sistema, fazendo com que a carga de recirculação fosse similar a carga de alimentação.

Desta forma, analisando a contribuição de cada vazão, observa-se que, ao longo do período de operação, com o aumento da COV aplicada, a parcela da DQO remanescente na recirculação influenciou significativamente na COV total aplicada ao RAnH, sendo maior impacto observado em relação à COV bruta, devido à baixa remoção de sólidos. Em adição, verifica-se que a vazão de recirculação foi utilizada, não apenas para aumentar a velocidade ascensional do sistema, minimizando a comaltação do leito fixo, mas também para permitir que os sólidos em suspensão presentes no efluente do RAnH entrassem em contato novamente com a biomassa presente no reator, possibilitando sua hidrólise.

5.3.3. Estabilidade do reator

A estabilidade do reator foi monitorada diariamente por meio dos parâmetros pH, alcalinidade e ácidos voláteis, os quais foram analisados na água residuária afluenta (após a etapa de sedimentação e peneiramento) e efluente ao RAnH durante todo o período de operação do sistema.

Verifica-se que o processo de tratamento não ocasionou variações significativas em relação ao pH, que se manteve entre 7,5 e 8,5 tanto no afluenta quanto no efluente na maior parte do tempo, indicando equilíbrio entre as etapas de acidogênese e metanogênese durante a digestão anaeróbia. Na Figura 5.13 apresenta-se a variação temporal do pH afluenta e efluente ao RAnH por etapa operacional.

A alcalinidade foi avaliada em relação à alcalinidade parcial, também denominada alcalinidade real para reatores anaeróbios, e à alcalinidade total, a qual inclui a alcalinidade parcial e a alcalinidade intermediária, sendo esta última relacionada à presença de ânions de ácidos orgânicos. As variações temporais destes parâmetros são apresentadas na Figura 5.14 e Figura 5.15.

Os valores médios de alcalinidade parcial afluyente e efluente ao RAnH durante a etapa inicial foram de, respectivamente, $2.747 \pm 639 \text{ mg.L}^{-1}$ e 2.562 ± 741 . Já os valores afluyente e efluente médios obtidos para a etapa experimental foram de, respectivamente, $2.948 \pm 703 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3.985 \pm 593 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.13 – Variação temporal do pH afluyente e efluente ao RAnH

Figura 5.14 – Variação temporal da alcalinidade parcial afluyente e efluente ao RAnH

Figura 5.15 – Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente ao RAnH

Em relação à alcalinidade total, os valores médios afluente e efluente ao RAnH durante a etapa inicial foram de, respectivamente, $3.722 \pm 434 \text{ mg.L}^{-1}$ e 3.001 ± 814 . Já os valores afluente e efluente médios obtidos para a etapa experimental foram de, respectivamente, $4.149 \pm 735 \text{ mg.L}^{-1}$ e $4.408 \pm 578 \text{ mg.L}^{-1}$.

Verifica-se que tanto a alcalinidade parcial quanto a alcalinidade total no efluente foram maiores que as respectivas alcalinidades no afluente na maior parte do tempo. A geração de alcalinidade, em especial em relação à alcalinidade parcial, é favorável para o sistema, indicando equilíbrio entre as etapas acidogênicas e metanogênicas durante a digestão anaeróbia. Em adição, este resultado indica que o RAnH apresentava alcalinidade suficiente para tamponar o sistema, o que também influenciou na estabilidade do pH no efluente.

Outro parâmetro de monitoramento utilizado para avaliar a estabilidade do reator foi a relação entre a alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) no efluente do RAnH, parâmetro denominado relação AI/AP. Este parâmetro é bastante útil para indicar distúrbios no processo anaeróbio, uma vez que a relação AI/AP aumenta quando ocorre desbalanceamento entre a produção e consumo de ácidos voláteis. Desta forma, a relação AI/AP, associada à concentração de ácidos voláteis no efluente do reator, foram os principais parâmetros de avaliação de estabilidade do sistema. As

variações temporais da relação AI/AP e da concentração de ácidos voláteis são apresentadas, respectivamente, na Figura 5.16 e na Figura 5.17.

Figura 5.16 – Variação temporal da relação AI/AP efluente ao RAnH

Figura 5.17 – Variação temporal dos ácidos voláteis totais afluente e efluente ao RAnH

O valor médio obtido durante todo o período de operação do RAnH para a relação AI/AP no efluente foi $0,16 \pm 0,07$, sendo o valor médio obtido na primeira etapa de $0,19 \pm 0,08$ e na etapa experimental de $0,14 \pm 0,04$. Verifica-se que a relação AI/AP

foi estável no período de operação do reator, com a maior parte dos valores entre 0,1 e 0,2, indicando que não houve acúmulo de ácidos no reator.

A concentração média de ácidos voláteis no efluente durante todo o período de operação foi de $184 \pm 101 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a média na etapa inicial de $158 \pm 121 \text{ mg.L}^{-1}$ e da etapa experimental de $211 \pm 64 \text{ mg.L}^{-1}$. Quando a concentração de ácidos orgânicos voláteis ultrapassou 400 mg/L, o procedimento de interrupção da alimentação e manutenção da recirculação foi adotado, até o consumo dos ácidos acumulados.

5.3.4. Composição dos ácidos orgânicos voláteis

Os ácidos orgânicos voláteis foram monitorados também em função de sua composição, a qual foi obtida por meio de cromatografia gasosa. Durante o período de operação do reator foram realizadas coletas mensais de amostra do afluente e do efluente do RAnH para a análise da composição de ácidos voláteis, totalizando 6 coletas.

Foram identificados no afluente do reator os seguintes compostos orgânicos: ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico e ácido valérico e o álcool metanol. Já no efluente foi identificado predominantemente ácido acético, com presença eventual de traços de ácido propiônico, e etanol. Os valores médios obtidos para o afluente e efluente do reator são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Características médias dos ácidos orgânicos afluentes e efluentes ao RAnH

Parâmetro	Afluente	Efluente
Metanol	5 ± 2	-
Etanol	-	9
Ac. Acético	1.514 ± 709	107 ± 97
Ac. Propiônico	157 ± 113	10
Ac. Isobutírico	22 ± 12	-
Ac. Butírico	14 ± 5	-
Ac. Isovalérico	20 ± 14	-
Ac. Valérico	3 ± 2	-

Em estudo realizado com estrume bovino por MASHAD *et al.* (2011) *apud* PAGE *et al.* (2015) foram identificados no efluente do reator os ácidos acético,

propiónico, isobutírico, butírico e valérico, sendo que o ácido acético representava entre 42 e 50% dos ácidos totais quando o reator operou a 35°C. Já em estudo realizado por PAGE *et al.* (2015) com 4 diferentes fontes de estrume bovino, foram identificados concentrações de ácido acético, ácido propiónico e ácido butírico e dois tipos de ácidos metil-butíricos, sendo que ácido acético foi o ácido predominante em todas as fontes de estrume bovino, correspondendo entre 66,2 e 82,9% de todos os ácidos identificados.

A variação temporal da concentração de ácido acético obtida neste estudo é apresentada na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Variação temporal de ácido acético afluyente e efluente ao RAnH

Muitos autores sugerem a utilização da concentração de ácido acético como parâmetro de controle, uma vez que os ácidos são indicadores da atividade das bactérias metanogênicas. Entretanto, há poucos estudos referentes à concentração específica de ácidos orgânicos voláteis no efluente de reatores tratando estrume bovino (PAGE *et al.*, 2014), sendo que a relevância de cada ácido ainda precisa ser melhor avaliada (MADSEN *et al.*, 2011).

5.3.5. Remoção de matéria orgânica

Devido às características da água residuária, a concentração de matéria orgânica afluyente ao RAnH apresentou grande variação durante todo o período de operação. Os

valores médios afluentes na etapa inicial e na etapa experimental em relação à DQO bruta foram de, respectivamente, $7.920 \pm 1.621 \text{ mg.L}^{-1}$ e $9.775 \pm 1.528 \text{ mg.L}^{-1}$. Em relação à DQO solúvel os valores médios foram de, respectivamente, $4.123 \pm 1.277 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3.774 \pm 602 \text{ mg.L}^{-1}$.

A concentração de matéria orgânica efluente ao RAnH apresentou diferentes comportamentos em relação à DQO bruta e à DQO solúvel. Avaliando-se a DQO bruta, verifica-se que a concentração de saída era mais sensível à variação da concentração de entrada. Já em relação à DQO solúvel, verifica-se que o RAnH mostrou-se mais robusto, apresentado concentrações efluentes mais constantes, em especial na etapa experimental.

Os valores médios de DQO bruta efluente obtidos durante a etapa inicial e a etapa experimental e seus respectivos coeficientes de variação (CV) foram de, respectivamente, $2.856 \pm 1.376 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV = 0,48) e $5.009 \pm 1.435 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV = 0,28). Já os valores médios de DQO solúvel foram de, respectivamente, $1.265 \pm 757 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV = 0,60) e $1.324 \pm 185 \text{ mg.L}^{-1}$ (CV = 0,14).

As eficiências médias de remoção de DQO bruta na etapa inicial e experimental, foram de, respectivamente, $62,16 \pm 18,28 \%$ e $48,89 \pm 11,10\%$. Entretanto, a COV bruta média removida na etapa inicial foi de $0,53 \pm 0,35 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e na etapa experimental foi de $2,78 \pm 1,55 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Já em relação à DQO solúvel estas eficiências foram de, respectivamente, $66,01 \pm 19,25 \%$ e $64,59 \pm 3,91 \%$. A COV solúvel média removida na etapa inicial foi de $0,26 \pm 0,16 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e na etapa experimental foi de $1,36 \pm 0,50 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

A variação temporal das concentrações afluente e efluente de DQO bruta e solúvel é apresentada na Figura 5.19 e suas respectivas eficiências de remoção na Figura 5.20. Em adição, a COV bruta e solúvel removida em função do tempo de operação é apresentada na Figura 5.21.

Observando-se a variação temporal da DQO bruta efluente, da eficiência de remoção de DQO bruta e da COV bruta removida, verifica-se que houve elevada variação em relação a estes parâmetros. Este resultado é corroborado pela perda de sólidos suspensos com o efluente do reator.

VIDAL (2015) operou um reator de leito ordenado alimentado com a fração líquida de estrume bovino e obteve remoções de DQO superiores a 90% quando o reator operou com descargas de fundo e entre 53% e 68% quando houve perda excessiva de

sólidos no efluente do reator, reafirmando a influência entre concentração de sólidos e concentração de DQO bruta no efluente do reator.

Figura 5.19 – Variação temporal da DQO bruta e solúvel afluente e efluente ao RAnH

Figura 5.20 – Variação temporal da eficiência de remoção de DQO bruta e solúvel

Figura 5.21 – Variação temporal da COV removida bruta e solúvel

A concentração de sólidos suspensos afluente ao sistema foi bastante variável ao longo do período de operação do RAnH. Os valores médios de SST afluentes ao reator na etapa inicial e na etapa experimental foram de, respectivamente, $3.102 \pm 1.578 \text{ mg.L}^{-1}$ e $6.059 \pm 1.269 \text{ mg.L}^{-1}$. Já os valores SSV afluentes foram de, respectivamente, $2.533 \pm 1.356 \text{ mg.L}^{-1}$ e $5.156 \pm 922 \text{ mg.L}^{-1}$. A relação SSV/SST média no afluente foi de $0,75 \pm 0,27$ na etapa inicial e de $0,80 \pm 0,22$ na etapa experimental.

A concentração de sólidos suspensos efluente ao RAnH também apresentou grande variação, sendo esta bastante suscetível à concentração de sólidos suspensos afluente. Os valores médios de SST efluentes ao reator na etapa inicial e na etapa experimental foram de, respectivamente, $1.021 \pm 923 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3.623 \pm 1.355 \text{ mg.L}^{-1}$. Já os valores de SSV foram de, respectivamente, $763 \pm 696 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3.250 \pm 1.247 \text{ mg.L}^{-1}$. A relação SSV/SST média no efluente foi de $0,85 \pm 0,08$ na etapa inicial e de $0,81 \pm 0,22$ na etapa experimental. A variação temporal das concentrações de SST e SSV afluente e efluente ao RAnH é apresentada na Figura 5.22.

Comparando-se as concentrações efluentes de DQO bruta e de SST, evidencia-se que o escape de sólidos suspensos influenciou diretamente na concentração de DQO bruta efluente ao RAnH, como pode ser observado na Figura 5.23.

Figura 5.22 - Variação temporal de SST e SSV afluente e efluente ao RAnH

Figura 5.23 – Comparação entre concentração efluente de DQO bruta e de SST

Durante todo o período de operação do RAnH foram aplicadas condições operacionais diferentes (concentração afluente, COV, TDH, velocidade ascensional), as quais influenciaram na resposta do reator. Desta forma, na Figura 5.24 e na Figura 5.25 apresenta-se a distribuição da concentração de DQO bruta e solúvel afluente e efluente ao RAnH por etapa operacional e na Tabela 5.8 apresenta-se as eficiências médias de

remoção de DQO bruta e solúvel em função das principais condições aplicadas em cada etapa operacional.

Figura 5.24 – Gráfico Box-plot de DQO bruta afluente e efluente ao RAnH por etapa operacional

Figura 5.25 – Gráfico Box-plot de DQO solúvel afluente e efluente ao RAnH por etapa operacional

Tabela 5.8 – Resultados médios de eficiência de remoção de SST, DQO bruta e DQO solúvel em função dos valores médios de vazão de alimentação, vazão de recirculação, TDH e velocidade ascensional aparente aplicados em cada etapa operacional

Parâmetro	Etapa	
	Inicial	Experimental
Vazão de alimentação ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,33 $\pm$ 0,23	1,98 $\pm$ 0,63
Vazão de recirculação ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	6,52 $\pm$ 4,55	5,90 $\pm$ 1,93
TDH (d)	17,63 $\pm$ 12,52	2,00 $\pm$ 0,76
Velocidade ascensional ($\text{m}.\text{h}^{-1}$)	0,25 $\pm$ 0,17	0,29 $\pm$ 0,09
COV bruta alimentação ($\text{kgDQO}.\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,76 $\pm$ 0,54	5,56 $\pm$ 2,22
COV solúvel alimentação ($\text{kgDQO}.\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,36 $\pm$ 0,21	2,11 $\pm$ 0,76
COV bruta removida ($\text{kgDQO}.\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,53 $\pm$ 0,35	2,78 $\pm$ 1,55
COV solúvel removida ($\text{kgDQO}.\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,26 $\pm$ 0,16	1,36 $\pm$ 0,50
Eficiência de remoção de DQO bruta (%)	62,16 $\pm$ 18,28	48,89 $\pm$ 11,10
Eficiência de remoção de DQO solúvel (%)	66,01 $\pm$ 19,25	64,59 $\pm$ 3,91
Eficiência de remoção de SST (%)	67,70 $\pm$ 18,19	38,91 $\pm$ 22,10

Comparando-se a remoção de matéria orgânica em função da remoção de DQO solúvel, uma vez que a remoção de DQO bruta está relacionada à perda de sólidos no efluente do reator, tem-se que as eficiências de remoção na etapa inicial e experimental são similares. Entretanto, verifica-se que na etapa experimental foram aplicadas maiores COV de alimentação e menores TDH, sendo obtidas maiores COV removidas, parâmetros que caracterizam a operação da etapa experimental como mais produtiva.

A COV removida em função da COV de alimentação aplicada ao longo da operação em relação à DQO solúvel é apresentada na Figura 5.26.

Figura 5.26 – Carga orgânica solúvel aplicada *versus* carga orgânica solúvel removida

Verifica-se que o procedimento de partida aplicado para realizar o aumento contínuo de carga orgânica foi eficaz na adaptação dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia, uma vez que a taxa de remoção manteve-se constante durante todo o experimento. Esta taxa é representada pelo coeficiente angular da linha de tendência linear da curva COV solúvel aplicada x COV solúvel removida, o qual foi de 0,6464. Este resultado mostrou-se compatível com resultados de remoção de DQO solúvel obtidos para a etapa inicial ($66,01 \pm 19,25\%$) e experimental ($64,59 \pm 3,91\%$).

Na literatura, tem-se que LIAO, LO e CHIENG (1984) reportaram eficiências de remoção de DQO entre 13,8% e 23,5% e eficiências de remoção de ST entre 18,8% e 24,9% em digestores tratando a fração líquida de estrume bovino (com SV entre 2,9% e 3,4%) com TDH entre 10 e 6 dias. Já para o estrume bovino sem pré-tratamento, as eficiências de remoção de DQO variaram entre 9,9% e 14% e as eficiência de remoção de ST entre 11,6% e 25,6%.

DEMIRER e CHEN (2005) realizaram a digestão de estrume bovino sem pré-tratamento ou separação do substrato. A eficiência de remoção de DQO reportada ficou entre 49% e 56% e de SV entre 42% e 52% para estrume bovino afluyente com cerca de

9% de SV tratado em reatores com TDH de 20 dias e carga orgânica aplicada próxima a $5 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

NASIR *et al.* (2013) obtiveram uma eficiência de remoção de DQO de 33 % e de SV de 58% operando um reator semi-contínuo alimentado com estrume diluído a uma concentração de 8,8 % de sólidos e TDH de 20 dias.

Comparando-se a remoção de matéria orgânica obtida durante a etapa experimental com os resultados apresentados na literatura, verifica-se que as eficiências de remoção de DQO médias foram maiores que os resultados obtidos por LIAO, LO e CHENG (1984) e NASIR *et al.* (2013) e foram similares aos resultados obtidos por DEMIRER e CHEN (2005), entretanto, com a aplicação de TDH cerca de 10 vezes menor.

5.3.6. Perfil de concentrações do reator

A análise da degradação da matéria orgânica ao longo do perfil do RAnH foi realizada com base na variação da concentração de DQO solúvel, dos ácidos orgânicos voláteis e dos sólidos totais (ST e SV) ao longo da altura do reator. Foram avaliados 7 pontos de coleta, denominados P1, P2, P3, P4 P5, P6 e P7, os quais encontravam-se dispostos de 0,5 m em 0,5 m a partir da base do reator, abrangendo a manta de lodo e o leito de Biobob®, e o afluente (A) e efluente (E) ao RAnH.

As coletas foram realizadas em dois dias diferentes durante a etapa experimental de operação do reator. A primeira coleta foi realizada no 155º dia de operação, no qual estava sendo aplicado COV bruta de $3,37 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e COV solúvel de $1,20 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, e a segunda coleta foi realizada no 191º dia de operação, no qual estava sendo aplicado COV bruta de $5,10 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e COV solúvel de $2,10 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Os resultados referentes ao perfil de DQO solúvel, ácidos voláteis, ST e SV são apresentados, respectivamente, na Figura 5.27, Figura 5.28, Figura 5.29 e Figura 5.30.

Em relação à DQO solúvel, observa-se que a degradação da matéria orgânica ocorre de forma mais intensa entre a zona de alimentação do RAnH e o primeiro ponto de coleta (P1), local onde se encontra o compartimento manta de lodo. Nesta zona, grande parte da matéria orgânica prontamente disponível é degradada pela biomassa não imobilizada presente na manta de lodo, sendo continuamente consumida ao longo do perfil do reator.

Figura 5.27 – Perfil do RAnH em relação à DQO solúvel sob aplicação de diferentes COV

Figura 5.28 - Perfil do RAnH em relação ao ácido acético sob aplicação de diferentes COV

* Valores afluentes (A) de ácido acético apresentados considerando diluição da recirculação

Figura 5.29 - Perfil do RAnH em relação aos ST sob aplicação de diferentes COV

Figura 5.30 - Perfil do RAnH em relação aos SV sob aplicação de diferentes COV

Em alguns pontos do perfil observa-se o aumento da concentração de DQO solúvel. Este aumento é ocasionado pela hidrólise da matéria orgânica particulada

presente no estrume bovino retida no leito fixo do reator. A retenção de parcela do material particulado permite maior tempo de detenção no RAnH, possibilitando a degradação deste material.

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis, o único ácido identificado ao longo do perfil do reator foi o ácido acético. Em estudo realizado por PAGE *et al.* (2015) outros ácidos foram identificados durante a degradação de estrume bovino, entretanto, o ácido acético foi predominante.

Observando variação do ácido acético ao longo do perfil do reator, verifica-se que este apresenta comportamento similar ao de degradação da DQO solúvel. O efluente bruto apresenta elevada concentração de ácido acético, sendo a maior parcela consumida na zona do leito de lodo do RAnH. Posteriormente, observam-se algumas variações na concentração de ácido acético ao longo do perfil do reator, as quais ocorrem devido ao equilíbrio entre produção e consumo de ácidos durante a digestão anaeróbia.

Analisando os perfis de sólidos (ST e SV), observa-se que estes apresentam um comportamento diferente. No primeiro ponto de coleta (P1) ocorre um aumento substancial da concentração de sólidos. Este aumento é ocasionado devido à presença da zona de manta de lodo, a qual apresenta elevada concentração de sólidos. Após esta zona, observa-se que ocorre o decaimento da concentração de ST e SV.

Em estudo realizado por VIDAL (2015) tratando fração líquida de estrume bovino em reator anaeróbio de leito estruturado operado em escala de bancada, ocorreu o acúmulo de sólidos ao longo do perfil do reator, levando ao aumento da manta de lodo e a necessidade de descartes periódicos de sólidos. Entretanto, observando-se os perfis de sólidos do RAnH verifica-se que este acúmulo não ocorreu no leito de Biobob®.

Desta forma, analisando de modo geral o perfil do reator observa-se que a manta de lodo apresenta grande importância para a degradação de matéria orgânica, uma vez que a maior parte da DQO solúvel é degradada nesta região. Por outro lado, o leito fixo também se demonstrou importante atuando no refinamento da degradação e possibilitando a degradação de material particulado.

5.3.7. Produção de biogás

A vazão de biogás produzida foi monitorada diariamente a partir do 215º dia de operação do RAnH. O valor médio produzido foi de $0,87 \pm 0,38 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$. Na Figura 5.31 apresenta-se a variação temporal do volume de biogás produzido.

Figura 5.31 – Variação temporal da produção de biogás real a partir do 215º dia de operação

A composição do biogás foi avaliada semanalmente por meio de cromatografia gasosa a partir do 176º dia de operação. No período observado (176º ao 260º dia de operação) a porcentagem média de CH_4 obtida foi de $89 \pm 3\%$. Em nenhuma das análises foi observada a presença de sulfeto. A variação temporal da composição do biogás em relação ao CH_4 é apresentada na Figura 5.32.

Em estudo realizado por LIAO, LO e CHIENG (1984) comparando a composição do biogás obtido pela digestão anaeróbia da fração líquida de estrume bovino e do estrume bovino sem pré-tratamento, foi observado que a digestão da fração líquida apresentou maior teor de CH_4 no biogás, com média de $63,5 \pm 1\%$ de CH_4 , enquanto que o estrume sem pré-tratamento variou entre 49,1% e 59,4 % de CH_4 .

LO e LIAO (1985) comparando o desempenho de reatores de alta taxa convencionais e de reatores com biomassa imobilizada obtiveram biogás com maiores teores de CH_4 nos reatores com biomassa imobilizada, com concentração de metano

entre 64,0% e 67,8% à 35°C, enquanto que os reatores convencionais apresentaram entre 43,4% e 63,8,2%.

Em estudo realizado por LIAO e LO (1987) em reatores com biomassa imobilizada comparando frações líquidas de estrume bovino obtidas por peneiramento e decantação não houve diferença entre os métodos de obtenção da fração líquida em relação à composição do biogás. No estudo a concentração de CH₄ no biogás variou entre $55,4 \pm 0,8\%$ e $57,4 \pm 0,6\%$.

RICO *et al.* (2011) em estudo avaliando a digestão anaeróbia da fração líquida de estrume bovino em um digestor CSTR em escala piloto obteve biogás com concentração variando de 57% a 72%. A concentração de biogás variou em função do TDH, apresentando concentrações médias de 63%, 65%, 63% e 68% para 20, 16,7, 12,5 e 10 dias TDH, respectivamente.

VIDAL (2015) avaliando a produção de biogás em reator anaeróbio de alta taxa com biomassa imobilizada em leito ordenado tratando a fração líquida de estrume bovino obteve biogás com $57,6 \pm 0,5\%$ de CH₄.

Figura 5.32 – Variação temporal da composição do biogás

Um resumo da comparação entre a concentração de metano obtida no RAnH e resultados obtidos em outros estudos é apresentada na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Concentração de metano obtida pela digestão anaeróbia de estrume bovino em diferentes condições

Autor	Tipo de efluente	Tipo de reator	Temperatura	pH	TDH	Concentração de CH ₄
Presente estudo	Fração líquida obtida por peneiramento (# 0,5 mm) e decantação	Reator anaeróbio de alta taxa com biomassa imobilizada	Ambiente	7,95 ± 0,3	2,24 - 1,17 dias	89 ± 3%
Liao, Lo & Chieng (1984)	Estrume bovino sem pré-tratamento	Digestor anaeróbio de mistura completa (CSTR)	35° C	6,9 < pH < 7,2	10 / 8 / 6 dias	49,1 - 59,4 %
	Fração líquida obtida por peneiramento (# 2mm)			6,9 < pH < 7,2	10 / 8 / 6 dias	63,5 ± 1%
Lo & Liao (1985)	Fração líquida obtida por peneiramento (# 2 mm)	Reator anaeróbio de alta taxa convencional	35 ° C	n/i	16 - 2 dias	43,4 - 63,8%
		Reator anaeróbio de alta taxa com biomassa imobilizada	35° C	6,9 < pH < 7,2	16 - 0,04 dias	64,0 - 67,8%
Liao & Lo (1987)	Fração líquida obtida por peneiramento (# 2mm)	Reator anaeróbio de alta taxa com biomassa imobilizada	35 °C	n/i	1 dia	57,2 ± 2,8 %
	Fração líquida obtida por decantação					57,4 ± 0,6 %
	Fração líquida obtida por peneiramento e decantação					55,4 ± 0,8 %
Rico et al. (2011)	Fração líquida obtida por peneiramento	Digestor anaeróbio de mistura completa (CSTR) em escala piloto	37 ± 1 °C	7,7 ± 1	20 dias	63%
				7,8 ± 1	16,7 dias	65%
				7,9 ± 1	12,5 dias	63%
				7,8 ± 1	10 dias	68%
Vidal (2015)	Fração líquida obtida por peneiramento (# 2 mm)	Reator anaeróbio de alta taxa com biomassa imobilizada	Ambiente	7,3 < pH < 7,8	3 / 5 dias	57,6 ± 0,5 %

* n/i: não informado

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os resultados verificados na literatura, observa-se que a concentração de metano produzida no RAnH é significativamente mais elevada, não sendo encontrado nenhum estudo que apresentasse concentrações de metano similares. Entretanto, atribui-se esta elevada concentração de metano no biogás às características da água residuária e ao equilíbrio químico do carbono inorgânico.

A água residuária estudada apresentou pH de em média $7,89 \pm 0,16$ na etapa experimental. Desta forma, devido ao equilíbrio químico, em meio a este pH o carbono inorgânico tende a apresentar-se na forma de bicarbonato (HCO_3^-) e não na forma de gás carbônico (CO_2). Como o biogás é composto majoritariamente por gás carbônico e metano, com a redução de gás carbônico, obtém-se maior porcentagem de metano no biogás.

Em adição, na etapa experimental a água residuária apresentou alcalinidade parcial efluente de em média $3.985 \pm 593 \text{ mg.L}^{-1}$. Correlacionando este parâmetro com o pH médio obtido no mesmo período ($7,89 \pm 0,16$), por meio do estudo de MCCARTY (1964), tem-se que a concentração de gás carbônico em efluentes com essa característica é de cerca de 10 %, como pode ser observado na Figura 5.33, verificando-se que a concentração de metano obtida é condizente com as características do efluente.

Figura 5.33 – Relação entre pH, alcalinidade e concentração de CO_2 no biogás à 35 °C

Fonte: MCCARTY (1964)

Conhecendo-se a vazão e a composição do biogás, foi possível obter o volume de metano real produzido pelo reator. Em adição, como o metano é um dos produtos finais da digestão anaeróbia pela via metanogênica, o volume de metano produzido no reator anaeróbio pode ser estimado por meio da quantidade de matéria orgânica removida no processo de tratamento. Desta forma, os resultados de produção de metano e sua comparação com a produção teórica em relação à remoção de carga orgânica solúvel são apresentados na Figura 5.34.

Figura 5.34 - Variação temporal da produção de metano real a partir do 215º dia de operação e sua comparação com as produções teóricas

Avaliando-se a variação temporal da produção real de metano verifica-se que houve uma queda no volume produzido durante o período avaliado. Esta queda ocorreu devido à redução da temperatura ambiente no local de instalação do RAnH. O monitoramento da variação da temperatura durante o período avaliado é apresentado na Figura 5.35.

Figura 5.35 – Variação temporal da temperatura

Verifica-se que entre o 215° e 231° dia de operação, no qual a temperatura média foi de $21 \pm 1^\circ \text{C}$, a produção de metano real foi de em média de $1,158 \pm 0,141 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. No mesmo período a produção de metano teórica foi de $1,808 \pm 0,279 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, verificando-se que a produção real correspondeu à 64% da produção teórica. Já após este período, no qual a temperatura média foi de $17 \pm 2^\circ \text{C}$, a produção real reduziu para o valor médio de $0,552 \pm 0,108 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, enquanto que a produção teórica foi de $2,178 \pm 0,666 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, observando-se elevada diferença entre produção real e teórica.

Esta diferença foi atribuída ao aumento da solubilização dos gases, ocasionada pela redução da temperatura, associado a uma limitação do método de medição de temperatura, o qual permitiu a aferição deste parâmetro apenas durante o dia. Desta forma, como a temperatura durante a noite é, em geral, menor do que a temperatura durante o dia obteve-se uma produção teórica superestimada e maior efeito de solubilização, aumentando a diferença entre produção real e teórica.

Em adição, neste período foi observada a ocorrência de uma purga de sólidos no reator. Esta purga de sólidos pode ter ocasionado problemas no sistema de separação trifásico do RAnH por meio do acúmulo de sólidos na interface líquido-gás do separador trifásico, impedindo a separação e, consequente, medição do volume real de biogás produzido.

Para avaliar comparativamente a produção de metano, o volume de metano produzido foi expresso em função do volume útil do reator e dos SV adicionados ao reator. Os valores médios obtidos no período avaliado foram de $0,220 \pm 0,098 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,056 \pm 0,036 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$, sendo que as médias entre o período com temperatura média de 21°C (215° a 230° dia de operação) foram de $0,331 \pm 0,040 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,086 \pm 0,025 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$ e as médias após com temperatura média de 17°C foram de $0,151 \pm 0,044 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,026 \pm 0,004 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$.

Comparando-se com estudos verificados na literatura tem-se que, LIAO, LO e CHIENG (1984) obtiveram para a fração líquida do estrume bovino, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP – 0°C e 760 mmHg), uma produção de metano de $0,71 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e para o estrume sem pré-tratamento uma produção de $0,24 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, ambos com TDH de 8 dias. Em relação aos SV adicionados, a produção variou entre $0,126 - 0,180 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$.

Em estudo comparando a operação de reatores de leito fixo, LO e LIAO (1985) obtiveram a produção de $3,56 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,109 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$ em reator de leito fixo em escala de laboratório com TDH de 1 dia à 35°C .

LIAO e LO (1987) em estudo avaliando sobrenadante de estrume sem pré-tratamento, sobrenadante de estrume peneirado e estrume peneirado tratados em reator de leito fixo com TDH de 1 dia operando à 35°C , obtiveram, respectivamente, as seguintes produções de metano: $1,17 \pm 0,03$; $1,06 \pm 0,12$ e $1,23 \pm 0,12 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Em relação aos SV adicionados a produção foi de, respectivamente, $0,031 \pm 0,001 \text{ m}^3$; $0,060 \pm 0,007$ e $0,046 \pm 0,004 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$.

Em estudo realizado por VIDAL (2015) em reator anaeróbio de leito fixo ordenado operando sob temperatura ambiente obteve-se uma produção média diária de $0,104 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e de $0,023 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ quando foi aplicada uma COV de 5 kg DQO. $\text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e TDH de 1 dia.

Um resumo comparando os valores de produtividade obtidos neste e em outros estudos é apresentado na Tabela 5.10. Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com os estudos nos quais foram aplicadas as condições de temperatura controlada a 35° e TDH de 1 dia, verifica-se que o aumento e o controle da temperatura favoreceram a produção de metano, uma vez que foram obtidas maiores produtividades. Entretanto, comparando-se o presente estudo com uma aplicação operando sob temperatura ambiente em condições similares de carga orgânica aplicada e TDH,

verifica-se que o RAnH apresentou melhores resultados, com maior produtividade em relação ao volume útil do reator e em relação aos SV aplicados.

Tabela 5.10 – Comparação entre produtividades de metano obtidas em diferentes estudos

Referência	Temperatura	TDH (d)	Produtividade média de metano	
	(°C)		(m ³ CH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	(m ³ CH ₄ . kg SV _{ad})
Presente estudo	Ambiente	1	0,220	0,056
LIAO, LO e CHIENG (1984)*	35	8	0,71	0,157
LO e LIAO (1985)	35	1	3,56	0,109
LIAO e LO (1987)	35	1	1,06	0,060
VIDAL (2015)	Ambiente	1	0,104	0,023

* O estudo foi realizado a 35°, porém os resultados apresentados foram padronizados para a CNTP

5.3.8. *Potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás*

O cálculo do potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás foi realizado com base no volume de metano produzido por volume de efluente tratado. No período avaliado (215° ao 260° dia de operação) este parâmetro apresentou valor médio de $0,298 \pm 0,165$ m³ CH₄.m³, sendo que o metano possui poder calorífico de 35.846 kJ.m⁻³ CH₄ (METCALF & EDDY, 2016).

Para a produção de energia elétrica, considerou-se a transferência de metano para motores de combustão interna acoplados a geradores, os quais apresentam 30% de eficiência global de transformação em energia elétrica (JORDÃO e PESSOA, 2011). O potencial de produção de energia elétrica por metro cúbico de efluente obtido foi de 0,89 kWh.m⁻³. Os parâmetros utilizados para sua estimativa apresentado na Tabela 5.11.

Para entender a dimensão deste potencial de produção de energia elétrica, avaliando-se a implantação do RAnH para o tratamento da vazão total gerada na Fazenda Colorado (3.500 m³.d⁻¹) obtém-se que o sistema poderia apresentar uma produção mensal de 93.543 kWh. Esta quantidade de energia seria suficiente para suprir o fornecimento mensal de energia elétrica de 615 residências com consumo médio de 152,2 kWh. Considerando-se a tarifa de consumo de energia elétrica para área rural de

R\$ 0,12652 por kWh consumido (AES, 2017), o sistema geraria uma economia de R\$ 11.835,09 por mês.

Tabela 5.11 – Potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás

Parâmetro	Valor
Produtividade de metano ($\text{m}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}$)	0,298
Poder calorífico do metano ($\text{kJ}.\text{m}^{-3}$)	35.846
Fator de conversão de kJ para kWh	0,000278
Rendimento global da transformação em energia elétrica	0,30
Potencial de produção de energia elétrica ($\text{kWh}.\text{m}^{-3}$)	0,89

Vale ressaltar que os cálculos foram realizados para uma estimativa preliminar da potencialidade de produção de energia e que para constatar a viabilidade técnica e econômica do reaproveitamento energético do biogás é preciso que seja realizado um estudo detalhado do custo de implantação do sistema reaproveitamento e das potenciais aplicações da energia produzida.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal resultado a constatação da viabilidade técnica da aplicação do reator anaeróbio híbrido (manta de lodo e leito fixo), visando à remoção de matéria orgânica e à produção de biogás, no tratamento da fração líquida de estrume proveniente de bovinocultura de leite.

O reator anaeróbio híbrido (RAnH) apresentou bom desempenho em relação à remoção de matéria orgânica perante o aumento progressivo da COV aplicada associado à redução progressiva do TDH. Foi alcançada a aplicação de COV bruta total de $25,50 \pm 2,53 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e a COV solúvel total de $7,69 \pm 0,02 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, com TDH de $1,27 \pm 0,004 \text{ d}$. Durante a etapa experimental a eficiência média de remoção de DQO solúvel foi de $65 \pm 4 \%$, obtendo-se concentração final média de $1.324 \pm 185 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A produção média de metano, operando com temperatura média de 21°C , foi de $0,310 \pm 0,095 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,098 \pm 0,018 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg SV}_{\text{ad}}$ e a porcentagem de metano média obtida no biogás durante todo o período monitorado foi de $89 \pm 3\%$.

Em relação aos resultados específicos do trabalho, as seguintes conclusões são apresentadas:

- O tratamento primário aplicado, composto por peneira estática e decantador, auxiliou na melhoria das características da água residuária para aplicação no RAnH, removendo parcela do material fibroso não biodegradável presente no estrume bovino. Neste sistema obteve-se remoção média $50 \pm 24 \%$ de SST e $39 \pm 20 \%$ de DQO bruta;
- A perda de sólidos suspensos com o efluente do reator influenciou na eficiência de remoção de matéria orgânica particulada, reduzindo o potencial de produção de biogás do sistema. Entretanto, observou-se por meio do perfil do reator que não houve o acúmulo de sólidos no leito fixo, fator que poderia influenciar no escoamento hidráulico e na transferência de massa no interior do reator;
- O perfil de concentrações do RAnH indicou que nesta configuração de reator a manta de lodo atua na degradação da matéria orgânica prontamente disponível (solúvel) e a manta de Biobob® atua na degradação da matéria orgânica particulada, propiciando maior aproveitamento do sistema;
- Apesar de o estrume bovino ser “auto inoculável”, devido à presença de microrganismos provenientes do rúmen dos bovinos, o teste de

biodegradabilidade comprovou que a utilização de inóculo é favorável para a digestão anaeróbia, pois acelera a produção de metano e aumenta a produção, produtividade e biodegradabilidade da fração líquida de estrume bovino, sendo alcançada uma produtividade cerca de 30% maior que a condição sem inóculo.

Desta forma, com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, conclui-se que o RAnH possui potencial para ser utilizado no tratamento da fração líquida de estrume bovino em escala real, apresentando como grandes vantagens o baixo TDH, o qual implica diretamente em menor área de implantação, e a elevada concentração de metano presente no biogás. Contudo, alternativas que possibilitem explorar ainda mais a potencialidade da água residuária em estudo para produção de biogás precisam ser testadas.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de aprimorar e complementar os resultados obtidos neste trabalho sugere-se:

- Estudar novas configurações de reator anaeróbio híbrido, contemplando variação do volume de material suporte, retirada do separador trifásico e recirculação do efluente apenas no leito fixo;
- Avaliar novos suportes para a imobilização celular, bem como arranjo do material suporte no leito reacional (leito empacotado e leito ordenado);
- Investigar outros métodos de pré-tratamento e/ou pós-tratamento para realizar a remoção dos sólidos presentes na fração líquida de estrume bovino.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADORNO, M.A.T.; TOMITA, I. (2014) Desenvolvimento e validação de método para determinação de nitrogênio, hidrogênio, metano e gás carbônico por CG/DCT. In: 37ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal – RN.
- ADORNO, M.A.T; HIRASAWA, J.S; VARESCHE, M.B.A. (2014) Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal Of Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 05, n. 07, p.406-414.
- AES ELETROPAULO (2017) Tarifa de energia elétrica. Disponível em: <<https://www.aeseletropaulo.com.br/para-sua-casa/prazos-e-tarifas/conteudo/tarifa-de-energia-eletrica>>. Acesso em: 17/08/2017.
- AGUIRRE-VILLEGAS, H. A.; LARSON R. A. (2017) Evaluating greenhouse gas emissions from dairy manure management practices using survey data and lifecycle tools. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 169 – 179.
- ALVIM, F.; NETO, A. G. C. (2005) Alimentos e Alimentação para Bovinos Leiteiros – Parte I. ReHAgro, p.2.
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZEONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J.L.; GUWY, A.J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J.B. (2009) Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, p. 927-934.
- APHA (2012) Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.
- ARAÚJO, T. L. S (2014) Desempenho de reator anaeróbio hídrido (leito fixo e manta de lodo) tratando esgoto sanitário em escala piloto. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, p. 101.
- BRASIL (2014) Plano Mais Pecuária. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica. – Brasília: MAPA/ACS, p. 32.

- BUENDÍA, I. M. *et al.* (2008) Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. **Water Research**, 42:3767.
- BURKHOLDER, J.; LIBRA, B.; WEYER, P.; HEATHCOTE, S.; KOLPIN, D.; THORNE, P.S.; WICHMAN, M. (2007) Impacts of waste from concentrated animal feeding operations on water quality. *Environmental Health Perspectives*, v. 115, p. 308-312.
- CAMPOS, A. T. (1997) Análise da viabilidade da reciclagem de bovinos com tratamento biológico em sistema intensivo de produção de leite. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Faculdade de Ciências Agrônômicas do campus de Botucatu – Universidade do Estado de São Paulo, p. 141.
- CAMPOS, J. R. (1999) Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, p 464.
- CUETOS, M.J. *et al.* (2008) Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (*OFMSW*). **Biochemical Engineering Journal**, 40:99.
- DEMIRER, G.N.; CHEN, S. (2005) Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 40, n. 11, p.3542-3549.
- DIAS, M.C.O.; PEREIRA, M.C.B.; DIAS, P.L.F.; VIRGÍNIO, J.F. (1999) Manual de Impactos Ambientais - Orientações Básicas sobre Aspectos Ambientais de Atividades Produtivas. Fortaleza: Banco do Nordeste, p. 297. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/manual_bnb.pdf>, Acesso em: 05/06/2017.
- EASTMAN, J.A; FERGUSON, J.F. (1981) Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion. **Water Pollution Control Federation**, v. 53, p. 352-366.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2001) Instrução Técnica para o Produtor de Leite – Tratamento e Manejo de Bovinos. Sustentabilidade da Atividade Leiteira, p. 2.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2002) Sistemas de Produção (Cerrado), p. 2. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Leite/LeiteCerrado/infra/15.html>>. Acesso em: 05/06/2017.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2006) Livestock's long shadow - Environmental issues and options. Roma. Disponível em: <<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a0701e/a0701e.pdf>>. Acesso em: 05/06/2017.

- FBB – Fundação Banco do Brasil (2010) Bovinocultura de Leite. Desenvolvimento Regional Sustentável – Série de cadernos de propostas para atuação em cadeias produtivas. v.1, p. 57 .
- FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999) Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. *In: CAMPOS, J.R. (Coord.). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Rio de Janeiro: ABES, p.29-52.
- GHOSH, S. (1981) Kinetics of acid-phase fermentation anaerobic digestion. **Biotechnology Bioeng**, 2:301.
- GUIOT, S. R.; van den BERG, L. (1984) Performance and biomass retention of the anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter. **Biotechnology Letters**, 6(3): 161-164.
- HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. (2009) Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 1, p.10-18.
- HOLM-NIELSEN, J.B.; SEADI, T. Al; OLESKOWICZ-POPIEL, P. (2009) The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 22, p.5478-5484.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2006) Censo Agropecuário 2006. Rio de Janeiro, p. 1-777.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015) Produção da Pecuária Municipal. v. 43. Rio de Janeiro, p.1-49.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2014) Produção da Pecuária Municipal. v. 42. Rio de Janeiro p.1-39.
- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. (2011) Tratamento de Esgotos Domésticos, Rio de Janeiro, 6ª Ed., p. 1050.
- KENNEDY, K. J.; GUIOT, S. R. (1986) Anaerobic upflow development and application, **Water Science and Technology**, 18(12): 71-86.
- LEITAO, R.C; VAN HANDEL; A.C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. (2006) The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 9, p.1105-1118.
- LETTINGA, G.; HULSHOFF P. L. W.; ZEEMAN G. (1996) Biological wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture notes. Wageningen Agricultural University, January.

- LETTINGA, G.; van VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; de ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. (1980) Use of the upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology & Bioengineering**, 22: 699 -734.
- LIAO, P. H.; LO, K. V. (1987) Methane Production from Dairy Manure Filtrate and Supernatants. **Biomass**, 12, p. 1-6.
- LIAO, P. H.; LO, K. V.; CHIENG, S. T. (1984) Effect of liquid-solids separation on biogas production from dairy manure. **Energy in Agriculture**, 3, 61-69.
- LO, K. V., LIAO, P. H. (1985) High-rate Anaerobic Digestion of Screened Dairy Manure. **J. agric. Engng Res.**, 32(1985), p. 349-358.
- LO, K. V.; LIAO, P. H.; MARCH, A. C. (1985) Thermophilic Anaerobic Digestion of Screened Dairy Manure. **Biomass**, 6 (1985), p. 301-315.
- MADSEN, M.; HOLM-NIELSEN, J.B.; ESBENSEN, K.H. (2011) Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 15, n. 6, p.3141-3155.
- MANI, S.; SUNDARAM, J.; DAS, K.C. (2016) Process simulation and modeling: Anaerobic digestion of complex organic matter. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v.93, p.158-167.
- MCCARTY, P. L. (1964) Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Public Works. v.95, p.123-126.
- MELADO, J. (2003) Pastoreio racional voisin: fundamentos, aplicações e projetos. Viçosa - MG: Aprenda Fácil, p. 300.
- METCALF, E.; EDDY, M. (2016) Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, p.1980.
- METCALF, E.; EDDY, M. (2003) Wastewater engineering: treatment and reuse. 4ª ed. New York: McGraw-Hill, p.1.820.
- MORRIS, D.R.; LATHWELL, D.J. (2004) Anaerobically digested dairy manure as fertilizer for maize in acid and alkaline soils. **Communications in Soil Science Plant Analysis**, v. 35, p. 1757–1771.
- MOSEY, F. E. (1983) Mathematical modelling of the anaerobic digestion: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, 15:209-232.
- PAGE, L.H.; NI, J; HEBER, A.J; MOSIER, N.S.; LIU X.; JOO, H.; NDEGWA, P.M.; HARRISON, J.H. (2014) Characteristics of volatile fatty acids in stored dairy

- manure before and after anaerobic digestion. **Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 118, p.16-28.
- PAGE, L.H.; NI, J.; ZHANG, H.; HEBER, A.J.; MOSIER, N.S.; LIU X.; JOO, H.; NDEGWA, P.M.; HARRISON, J.H. (2015) Reduction of volatile fatty acids and odor offensiveness by anaerobic digestion and solid separation of dairy manure during manure storage. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 152, p.91-98.
- PAVLOSTATHIS, S.G (2011) Municipal Wastes - Kinetics and Modeling of Anaerobic Treatment and Biotransformation. Elsevier, p. 385-397.
- POHLMANN, M. (2000) Levantamento de Técnicas de Manejo de Resíduos da Bovinocultura Leiteira no Estado de São Paulo. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Agrícola – Universidade Estadual de Campinas, p. 102.
- RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 4; 135-156.
- RICO, C.; GARCIA, H.; RICO, J. L. (2011) Physical–anaerobic–chemical process for treatment of dairy cattle manure. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 3, 2143-2150.
- RICO, C.; RICO, J. L.; GARCÍA, H.; GARCÍA, P. A. (2012) Solid – Liquid separation of dairy manure: Distribution of components and methane production. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 39, p.370-377.
- RICO, C.; RICO, J. L.; TEJERO, I.; MUNÓZ, N.; GÓMEZ, B. (2011) Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. **Waste Management**, [s.l.], v. 31, n. 9-10, p.2167-2173.
- RICO, J.L.; GARCIA, H.; RICO, B.; TEJERO, I. (2007) Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 98, n. 5, 971-979.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength. **Water Pollution Control Federation**, Vol. 58, No. 5, pp. 406-411.
- SALGADO, M. M. (2013) O futuro do leite no Brasil: Uma análise de ambiente da cadeia produtiva de lácteos. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados – Universidade Federal de Juiz de Fora, p. 73.

- STAMS, A.J.M. (1994) Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66:271-294.
- THIELE, J. H.; CHARTRAIN, M.; ZEIKUS, J.G. (1988) Control of interspecies electron flow during anaerobic digestion: role of the floc formation. **Applied and Environmental Microbiology**; 54: 10 -19.
- TILCHE, A.; VIEIRA M. M. (1991) Discussion report on reactor design of anaerobic filters and sludge bed reactors. **Water Science and Technology**, 24(8); 193-206.
- UTEMBERGUE, B. L.; AFONSO, E. R.; PEREIRA, A. S. C. (2013) Manejo de Dejetos em confinamento de bovinos de corte. In: II Simpósio de Sustentabilidade e Ciência Ambiental. p. 4.
- VIDAL, A. G. (2015) Produção de biogás em reator anaeróbio de alta taxa alimentado com fração líquida de esterco bovino peneirado. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, p.76.
- WILKIE, A. C.; CASTRO, H.F.; CUBINSKI, K.R.; OWENS, J.M.; YAN, S.C (2004) Fixed-film Anaerobic Digestion of Flushed Dairy Manure after Primary Treatment: Wastewater Production and Characterisation. **Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 89, n. 4, p.457-471.
- YANG, S. T.; GUO, M. (1990) Kinetics of methanogenesis from whey permeate in packed bed immobilized cells bioreactor. **Biotechnology Bioengineering**, 36:427.
- ZEN, S.; BARIONI, L. G.; BONATO, D. B. B.; ALMEIDA, M. H. S. P.; RITTL, T. F. (2008) Pecuária de Corte Brasileira: Impactos Ambientais e Emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE). Trabalho publicado pelo Centro de Estudo Avançados em Economia Aplicada. Departamento de Economia, Administração e Sociologia. Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz” – Universidade de São Paulo, p. 4.
- ZWIETERING, M.H; JOGENBURGUER, I.; ROMBOUTS, F.M. VAN’S RIET, K. (1990) Modeling of the bacterial growth curve. **Applied Environmental Microbiology**, 56, 1895-1881.