MARIO JOSÉ LUCERO CULI

**BIODIGESTÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM UM
REATOR DE DUAS FASES OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA**

São Paulo

2019

MARIO JOSÉ LUCERO CULI

**BIODIGESTÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM UM
REATOR DE DUAS FASES OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências**

**Área de concentração:
Engenharia Hidráulica e Ambiental**

**Orientador: Prof. Doutor Ronan
Cleber Contrera**

**São Paulo
2019**

Autorizo a divulgação reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo ou pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 31 de janeiro de 2019

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Culi, Mario

Biodigestão da fração orgânica de resíduos sólidos em um reator de duas fases operado em bateladas sequenciais com imobilização da biomassa / M. Culi – versão corr. – São Paulo, 2019.
172 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1. Resíduos Sólidos Orgânicos 2. Digestão anaeróbia 3. Biogás 4. Hidrólise
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II. t.

A Deus todo poderoso

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades de aprendizado na vida

A Organização dos Estados Americanos e Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras pela bolsa concedida

A Universidade de São Paulo

A Universidade Católica de El Salvador

Ao professor Ronan por aceitar ser meu orientador e todo seu esforço para fazer este trabalho

Ao prof. Valdir pelos equipamentos emprestados para montar o reator

Ao prof. Theo por suas sugestões no desenvolvimento do projeto

Aos professores do departamento PHA por compartilhar seus conhecimentos

A minha família por todo o apoio recebido para acabar este sonho

Aos colegas de laboratório e de sala pela companhia e apoio nos momentos difíceis e alegres ao longo destes 4 anos

*Cumpra o pequeno dever de cada momento;
faz o que deves e está no que fazes.
(Caminho, 815).*

RESUMO

Culi, M. J. (2018). **Biodigestão da fração orgânica de resíduos sólidos em um reator de duas fases operado em bateladas sequenciais com imobilização da biomassa**. São Paulo – SP 2018. 171 p. Tese de Doutorado da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

O presente trabalho avaliou a geração de biogás em um reator de duas fases, operado em bateladas sequenciais, com resíduos coletados no CEAGESP de São Paulo-SP. O reator com volume efetivo de 10,7 L, era composto por um biofiltro anaeróbio em sua parte inferior, seguido por um separador de gases e posteriormente por um depósito de resíduos a digerir na parte superior. O inóculo era proveniente do fundo de uma lagoa de lixiviados do aterro de São Carlos-SP. O experimento foi conduzido em temperatura controlada em 30 ± 2 °C nas Etapas 1, 2 e 3. A Etapa 1 consistiu na ativação e adaptação da biomassa, utilizando-se etanol e posteriormente resíduo orgânico do CEAGESP. A Etapa 2 consistiu na operação anaeróbia do sistema com resíduo do CEAGESP com lodo já adaptado. Na Etapa 3, verificou-se o efeito da aeração no compartimento de resíduos. Na Etapa 4, avaliou-se a influência da temperatura na digestão anaeróbia e com isto foi possível a obtenção do coeficiente de Arrhenius. Na Etapa 5, comparou-se o sistema de duas fases com um segundo reator anaeróbio, com configuração parecida com a convencional. Os resultados obtidos de todas as etapas na geração de biogás no reator de duas fases foram de 0,44; 0,44; 0,47 m³ /Kg SV e as eficiências de remoção de Sólidos Voláteis foram de 82,1%; 84,5% e 84,8% nas Etapa 1, 2 e 3, respectivamente, com um tempo de reação de 14 d nas três etapas. As concentrações de metano foram de 68,4; 67,1 e 66,6%, respectivamente. Na Etapa 4, os resultados da geração de biogás foram de 0,36; 0,38; 0,41; 0,41 m³ biogás/Kg SV nas temperaturas 25,6 °C; 28,9 °C; 34,0 °C e 38,1 °C, respectivamente. Denotando que a temperatura é um fator importante na geração de biogás em digestão anaeróbia. No reator convencional, a geração de biogás foi de 0,32 m³ biogás/Kg SV.

Palavras-chave: Resíduos sólidos orgânicos, Digestão anaeróbia, Biogás, Hidrólise.

ABSTRACT

Culi, M.J. (2018). **Biodigestion of the organic fraction of solid waste in a two-phase reactor operated in sequential batch with biomass immobilization.** São Paulo - SP 2018. 171 p. Doctoral Thesis - Polytechnic School, University of São Paulo.

The present work evaluated the biogas generation in a two-phase reactor, operated in batch sequences, with residues collected at CEAGESP in São Paulo-SP. The reactor with an effective volume of 10.7 L was composed of an anaerobic biofilter in its lower part, followed by a gas separator and later by a deposit of waste to digest in the upper part. The inoculum was from the bottom of a leachate pond in the São Carlos-SP landfill. The experiment was conducted at a temperature of 30 ± 2 ° C in Steps 1, 2 and 3. Step 1, consisted of the activation and adaptation of the biomass using ethanol and then organic waste from CEAGESP. Step 2, consisted of the anaerobic operation of the system with residue of the CEAGESP with already adapted sludge. In Step 3, the effect of aeration on the waste compartment was verified. In Step 4, the influence of temperature on the anaerobic digestion was evaluated and with this it was possible to obtain the Arrhenius coefficient. In Step 5, the two-phase system was compared with a second anaerobic reactor, with the same configuration as conventional. The results of all stages in the biogas generation in the two-phase reactor were 0.44; 0.44; 0.47 m³ / Kg SV and the removal efficiencies of Volatile Solids were 82.1%; 84.5% and 84.8% in Step 1, 2 and 3 respectively; and a feed time were of 14 d in the three steps. Consequently, the percentage of methane was 68.4; 67.1 and 66.6%. In stage 4 the results in the biogas generation were 0.36; 0.38; 0.41; 0.41 m³ biogas / Kg SV at temperatures 25.6 ° C; 28.9 ° C; 34.0 ° C and 38.1 ° C respectively. In the conventional reactor the biogas generation was 0.32 m³ biogas / Kg SV.

Key words: organic solid waste, anaerobic digestion, biogas, hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Comportamento da geração e coleta dos RSU em Brasil do ano 2010 até 2017.....	27
Figura 3.2 – Formas de disposição de RSU no Brasil.....	29
Figura 3.3 – Sequências metabólicas e grupos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).	32
Figura 3.4 – Fases de um aterro sanitário. Composição do gás de acordo a Fase do aterro	36
Figura 3.5 – Descrição gráfica do modelo de Digestão de Resíduos de Animais	52
Figura 3.6 – Representação esquemática do modelo de Angelidaki.....	54
Figura 3.7 – Modelo anaeróbio implementado incluindo processos bioquímicos.....	55
Figura 4.1 – Mapa do CEAGESP.	63
Figura 4.2 – Coleta de resíduos no CEAGESP	64
Figura 4.3 – Separação para classificação de resíduos coletados no CEAGESP em três frações	65
Figura 4.4 – Picador forrageiro - GP-1500AB Garthen.....	65
Figura 4.5 – Resíduos triturados	66
Figura 4.6 – Amostra preparada para cada batelada	67
Figura 4.7 – Meio suporte para biomassa antes e após a inoculação.....	68
Figura 4.8 – Amostra de biomassa usada para inoculação do reator	69
Figura 4.9 – Esquema do reator sequencial a ser utilizado na pesquisa (medidas em cm).....	70
Figura 4.10 – Compartimento da biomassa anaeróbia.....	71
Figura 4.11 – Sistema de captação e medição do biogás	72
Figura 4.12 – Estrutura de fixação do difusor de ar e o compartimento de resíduos	72
Figura 4.13 – Bomba Prominent utilizada para recirculação do líquido.....	73
Figura 4.14 – Câmara de controle de temperatura do reator	74
Figura 4.15 – Configuração inicial do reator sem controle da temperatura externa ..	74
Figura 4.16 – Sistema de aeração do reator	75
Figura 4.17 – Esquema do reator convencional 1 (medidas em cm).	76
Figura 4.18 – Reator convencional de PVC usado no experimento	77
Figura 4.19 – Bomba recirculação Emec e Sistema de medição do biogás gerado..	78
Figura 4.20 – Montagem completa do reator convencional 1	78

Figura 4.21 – Esquema do reator convencional 2 (medidas em cm).	79
Figura 4.22 – Agitador mecânico.....	80
Figura 4.23 – Reator convencional 2.....	81
Figura 4.24 Fluxograma das etapas do experimento	82
Figura 4.25 – Enzima Lacasse imobilizada e BMP	84
Figura 5.1 – Comportamento dos Sólidos Suspensos Voláteis nas diversas fases do experimento	92
Figura 5.2 – Geração de biogás acumulada Etapa 1	93
Figura 5.3 – Geração acumulada percentual do biogás na Etapa 1.....	95
Figura 5.4 – Composição do biogás na Etapa 1.....	96
Figura 5.5 – Geração diária do biogás na Etapa 1	97
Figura 5.6 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 1.....	99
Figura 5.7 – Comportamento do pH na Etapa 1	100
Figura 5.8 – Alcalinidade total na Etapa 1	101
Figura 5.9– Comportamento dos Ácidos Voláteis na Etapa 1.	101
Figura 5.10– Comportamento da DQO total e filtrada na Etapa 1.....	102
Figura 5.11 – Sólidos Voláteis na Etapa 1.	102
Figura 5.12 – Comportamento da concentração de amônia na Etapa 1	103
Figura 5.13 – Geração de biogás acumulado na Etapa 2	104
Figura 5.14 – Geração percentual de biogás acumulada na Etapa 2.....	104
Figura 5.15 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 2	104
Figura 5.16 – Geração diária de biogás na Etapa 2	105
Figura 5.17 – Modelos ajustados. Etapa 2.	106
Figura 5.18 – Temperatura interna do reator na Etapa 2	107
Figura 5.19 – Comportamento do pH na Etapa 2.....	108
Figura 5.20 – Alcalinidade na Etapa 2.....	108
Figura 5.21 – Comportamento dos AV na Etapa 2.....	109
Figura 5.22 – DQO total e filtrada na Etapa 2	109
Figura 5.23 – COT na Etapa 2	110
Figura 5.24 – Comportamento de SV na Etapa 2.....	110
Figura 5.25 – Comportamento da amônia na Etapa 2.....	111
Figura 5.26 – Volume de biogás acumulado na Etapa 3.....	112
Figura 5.27 – Porcentagem de biogás acumulado na Etapa 3.....	112
Figura 5.28 – Geração diária de biogás na Etapa 3	113

Figura 5.29 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 3	113
Figura 5.30 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 3	115
Figura 5.31 – Comportamento do pH na Etapa 3	115
Figura 5.32 – Oxigênio dissolvido na Etapa 3	116
Figura 5.33 – Biogás acumulado na Etapa 4	118
Figura 5.34 – Biogás acumulado percentual na etapa 4.	119
Figura 5.35 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 4.	120
Figura 5.36 – Geração diária de biogás na Etapa 4.	121
Figura 5.37 – Linearização da equação de Arrhenius	123
Figura 5.38 – Aplicação da equação de Arrhenius no modelo Gompertz Modificado (GM)	125
Figura 5.39 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 4.	127
Figura 5.40 – Comportamento do pH na Etapa 4	129
Figura 5.41 – Comportamento da Alcalinidade na Etapa 4.	130
Figura 5.42 – Comportamento dos AV na Etapa 4	130
Figura 5.43 – Comportamento da DQO na Etapa 4.	131
Figura 5.44 – Comportamento dos SV na Etapa 4	131
Figura 5.45 – Comportamento da amônia na Etapa 4	132
Figura 5.46 – Geração acumulada de biogás na Etapa 5	133
Figura 5.47 – Porcentagem de biogás acumulado na Etapa 5	134
Figura 5.48 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 5	136
Figura 5.49 – Geração diária de biogás na Etapa 5	137
Figura 5.50 – Comportamento do pH na Etapa 5	140
Figura 5.51 – Ajuste dos modelos matemáticos	141
Figura A.1 – Sólidos Totais	164
Figura A.2 – Sólidos Fixos	164
Figura A.3 - Sólidos Suspensos Totais	165
Figura A.4 Sólidos Suspensos Fixos	165
Figura A.5 Condutividade	166
Figura B.1 - Reator de lodos ativados com biomassa suspensa	167
Figura B.2 - Comportamento da DQO total durante as diversas etapas do experimento	169
Figura B.3 - Comportamento da DQO solúvel durante as diversas etapas do experimento	170

Figura B.4 - Comportamento do COT durante as diversas etapas do experimento 170

Figura B.5 - Comportamento da DQO dos microrganismos durante as diversas etapas do experimento 171

Figura B.6 - Comportamento de SST durante as diversas etapas do experimento. 172

Figura B.7 - Comportamento de SSV durante as diversas etapas do experimento 172

Figura B.8 - Comportamento do pH durante as diversas etapas do experimento ... 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil. (2008)	28
Tabela 3.2 – Processo de transformação utilizados na gestão dos resíduos sólidos	31
Tabela 3.3 – Composição do biogás	35
Tabela 3.4 – Características de processos de diferentes tecnologias de digestão anaeróbia.....	40
Tabela 3.5 – Parâmetros de processos e taxa de geração de biogás termofílica (50-56 °C) digestão anaeróbia da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU).....	40
Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos do modelo Gompertz para diversos tipos de resíduos.....	57
Tabela 3.7 – Parâmetros cinéticos da modelo função logística para diversos tipos de resíduos.....	58
Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos da modelo função de transferência para diversos tipos de resíduos.	59
Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos do modelo Chen e Hashimoto para diversos tipos de resíduos.....	59
Tabela 3.10 – Parâmetros cinéticos do modelo dual-pool para diversos tipos de resíduos.....	60
Tabela 4.1 – Descrições técnicas picador forrageiro GP-1500 AB Garthen.....	66
Tabela 4.2 – Características do compartimento de biomassa inoculada no reator para fase de adaptação	69
Tabela 4.3 – Parâmetros a serem analisados, tipo de amostra e metodologia a ser utilizada.....	86
Tabela 4.4 – Pontos de amostragem do reator ascendente.....	87
Tabela 5.1 – Caracterização de lixiviado.....	89
Tabela 5.2 – Caracterização de resíduos orgânicos domésticos	89
Tabela 5.3 – Caracterização 1 do resíduo cru coletado no CEAGESP.....	90
Tabela 5.4 – Caracterização 2 do resíduo cru coletado no CEAGESP.....	90
Tabela 5.5 – Caracterização de microrganismos em diferentes etapas do experimento	91

Tabela 5.6 – Caracterização da biomassa anaeróbia a inocular nos reatores convencionais	91
Tabela 5.7 – Caracterização da biomassa aeróbia a inocular na Etapa 3	92
Tabela 5.8 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 1	97
Tabela 5.9 – Características finais do resíduo na Etapa 1	98
Tabela 5.10 – Produção de biogás e metano por kg de SV na Etapa 2.	105
Tabela 5.11 – Parâmetro cinéticos modelos ajustados. Etapa 2.	106
Tabela 5.12 – Características finais do resíduo nas diversas bateladas na Etapa 2	106
Tabela 5.13 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada. Etapa 2.	107
Tabela 5.14 – Produção de biogás e metano por kg de SV na Etapa 3.	114
Tabela 5.15 – Características finais do resíduo na Etapa 3	114
Tabela 5.16 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada. Etapa 3 micro aeração, B15 e aeração B16.	115
Tabela 5.17 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 4.	122
Tabela 5.18 – Parâmetros cinéticos do modelo Gompertz para diversas temperaturas do experimento	123
Tabela 5.19 – Parâmetro cinético de primeira ordem R_m obtido pela equação de Arrhenius.	124
Tabela 5.20 – Características finais do resíduo na Etapa 4.	126
Tabela 5.21 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 4.	128
Tabela 5.22 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 5 Reatores convencionais	138
Tabela 5.23 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Reator duas fases com enzimas	138
Tabela 5.24– Características finais do resíduo na Etapa 5.	139
Tabela 5.25 – Parâmetro cinéticos dos modelos ajustados. Etapa 5 Reator duas fases com enzimas.	141
Tabela 5.26 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 5. Reatores convencionais.	142
Tabela 5.27 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 5. Reator duas fases com enzimas.	142

Tabela B.1 - Volume de operação do reator.....	168
Tabela B.2 - Dosagem de etanol adicionado por etapas.....	168
Tabela B.3 - Metodologias analíticas	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AV	Ácidos Voláteis
CEAGESP	Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo
COT	Carbono Orgânico Total
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos
LBR	Leaching Bed Reactor
DA	Digestão Anaeróbia
RS	Resíduos Sólidos
RSM	Resíduos Sólidos Municipais
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
ST	Sólidos Totais
SF	Sólidos Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSTV	Sólidos Suspensos Totais Voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

CH_4 = Metano

NH_3 = Amônia

CO_2 = Bióxido de carbono

H_2 = Hidrogênio

B = Produção de metano [$\text{L CH}_4/\text{g DQO}$ ou mL/g SV]

B_0 = Produção máxima de metano [$\text{L CH}_4/\text{g DQO}$]

e = constante equivalente à $e^1 = 2,7183$

i = gás hidrogênio, dióxido de carbono e metano

$\rho_{\text{gas},i}$ = Taxa de transferência do gás i ;

i = Temperatura específica concernente ao coeficiente de Lei de Henry

K = constante cinética do modelo

K_{CH} = constante cinética do modelo sem dimensões

$K_{\text{H},i}$ = Coeficiente de Lei de Henry;

K_{La} = Coeficiente de transferência gás-líquido;

K_p = Coeficiente de resistência da tubulação;

K_F = constante de primeira ordem para degradação de substrato rapidamente biodegradável

K_L = constante de primeira ordem para degradação de substrato lentamente biodegradável

K_T = Parâmetro cinético aparente de primeira ordem a temperatura T

$K_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ = Parâmetro cinético aparente de primeira ordem a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

$S_{\text{liq},i}$ = Concentração de gás i ;

P = Máxima produção de biogás mL/g SV

P_{atm} = Pressão atmosférica.

$P_{\text{gás}}$ = Pressão parcial do gás i para temperatura T .

q = Fluxo de gás para o gás i ,

q_{gas} = Fluxo de gás;

R_m = Máxima taxa de geração de biogás mL/g VS d

t = tempo (d)

TD = tempo de detenção (d)

V_{ij} = Constante estequiométrica do ADM1.

θ = Tempo de retenção hidráulico [d]

θ_m = Tempo de retenção mínimo [d]

λ = lag time (d)

μ_m = máxima taxa de crescimento específico de micro-organismos (d^{-1})

α = relação entre substrato rapidamente biodegradável e substrato total degradável

θ = Coeficiente temperatura-atividade.

T = Temperatura [$^{\circ}C$].

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS.....	24
3. REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	25
3.2 LEGISLAÇÃO	25
3.3 CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	26
3.4 FORMAS DE DISPOSIÇÃO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	28
3.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	30
3.6 REATORES BIOLÓGICOS PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS - REATORES ANAERÓBIOS	38
3.7 PRÉ-TRATAMENTO PARA OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS	41
3.8 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E INIBIDORAS.....	49
3.9 MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	51
3.10 MODELOS MATEMÁTICOS DE PRIMEIRA ORDEM	55
3.11 EQUAÇÃO VAN'T HOFF-ARRHENEIUS	61
4 MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	62
4.2 INÓCULO	67
4.3 LIXIVIADO.....	69
4.4 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL	69
4.5 ETAPAS DA OPERAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	81
4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA	85
4.7 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ARRHENIUS.	85
4.8 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS.....	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO, DO RESÍDUO E BIOMASSA.	88
5.3 ETAPA 1: ETAPA DE ADAPTAÇÃO	93
5.4 ETAPA 2: OPERAÇÃO DO REATOR DE DUAS FASES ESTRITAMENTE ANAERÓBIO COM RESÍDUOS DO CEAGESP	103

5.5 ETAPA 3: OPERAÇÃO DO REATOR DE DUAS FASES COM RESÍDUOS DO CEAGESP E AVALIAÇÃO DA AERAÇÃO DO SUBSTRATO	111
5.6 ETAPA 4: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA DIGESTÃO DOS RESÍDUOS ORGÂNICOS.....	116
5.7 ETAPA 5: ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O REATOR COM SEPARAÇÃO DE FASES E O REATOR CONVENCIONAL, COM E SEM ADIÇÃO DE ENZIMAS.	132
5.8 DISCUSSÃO DE RESULTADOS DAS ETAPAS DO EXPERIMENTO	142
7. CONCLUSÕES.....	146
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	148
REFÊRENCIAS.....	149
APENDICE A – RESULTADOS ADICIONAIS.....	164
APÊNDICE B – ESTRATÉGIA DE ADAPTAÇÃO DE BIOMASSA AERÓBIA.....	167
B.1 METODOLOGIA.....	167

1. INTRODUÇÃO

A gestão dos resíduos sólidos (RS) é uma tarefa difícil no mundo, pois é um dos principais problemas de saneamento ambiental. De acordo com estatísticas do Banco Mundial, a população urbana no ano 2017, era de 4,127 bilhões de pessoas no mundo, com uma geração aproximada de resíduos igual a 3.532.252 t/d (Banco Mundial, 2018). Outro fator importante, que evidencia a problemática dos resíduos sólidos no mundo, é sua forma de disposição dos resíduos, predominando até o ano 2012 os aterros sanitários, e em países de renda média ou baixa, os lixões (HOORNWEG D; BHADA-TATA, 2012).

No Brasil, a primeira lei de gestão de resíduos foi a Lei 203 que dispõe sobre acondicionamento, coleta, tratamento, transporte e destinação dos resíduos de serviços de saúde. No ano 2010, se instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, Lei no. 12.305, e regulamentada no Decreto nº 7.404, que obriga os municípios a realizar uma gestão adequada dos resíduos. Ela estabelece uma hierarquia priorizando a não geração, a minimização, a reciclagem, o reuso, o tratamento e a disposição final somente dos rejeitos, o qual é concretizado no Plano Municipal de Resíduos Sólidos.

No Brasil, os resíduos sólidos orgânicos representam aproximadamente 50%, em massa gerados, constituindo assim, a sua maior fração. Embora a maior parte deste resíduo seja biodegradável, no Brasil, é praticamente todo disposto em aterros sanitários, aterros controlados e lixões, contribuindo fortemente para geração dos lixiviados, que quando não gerenciados de forma adequada, podem contaminar os recursos hídricos superficiais, subterrâneos assim como o solo.

As centrais de abastecimento, CEASA, no Brasil, foram criadas como pontos de reunião para comercialização de hortifrutigranjeiros e, até o ano 2017 existiam no Brasil aproximadamente 67 CEASAS. Elas são de capital misto e associadas aos governos de Estado e ao Ministério e Agricultura, Pecuária e Abastecimento. O CEAGESP foi criado em 1969 da fusão do CEASA estadual e a Companhia de Armazéns Gerais do Estado do São Paulo, CEAGESP. A sede do CEAGESP está localizada na cidade de São Paulo e possui 12 entrepostos descentralizados no

interior do Estado. Apesar dos programas internos de redução de geração e de reaproveitamento de uma parte dos resíduos gerados, o CEGESP de São Paulo ainda é um grande gerador de resíduos, gerando cerca de 150 toneladas por dia de resíduos predominantemente orgânicos. O CEGESP possui uma mínima gestão de resíduos, colocando caçambas para separação em orgânicos e não orgânicos. Embora, tudo seja colocado em um ponto de estoque para ser transportado a um aterro sanitário.

Os tipos de tratamento para resíduos sólidos podem ser físicos, químicos ou biológicos, como por exemplo trituração, compactação, incineração, biometanização, compostagem, entre outros. Os processos biológicos (compostagem e biometanização) oferecem uma alternativa eficaz de tratamento para a fração orgânica dos resíduos e, por sua vez disponibilizam produtos metabólicos de grande utilização, que são o composto e o biogás, no caso da biometanização.

A Digestão Anaeróbia ou Biometanização é uma boa alternativa de recuperação energética, que pela ação metabólica dos micro-organismos, permite a obtenção de biogás a partir de resíduos orgânicos, cuja composição principal é dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). O metano é um gás inflamável, que pode ser usado como fonte de calor para geração de eletricidade e energia alternativa e limpa. O metano é um gás de efeito estufa, assim a sua utilização gera benefício duplo, ao meio ambiente.

Existem diversos tipos de reatores para Digestão anaeróbia, desde os mais convencionais, como o indiano e o chinês, até tecnologias mais avançadas como o sistema DICOM, KOMPOGAS, DRANCO, entre outros. Cada um deles apresenta um tipo de configuração, que propicia a geração do biogás e de algum outro produto benéfico para o meio ambiente.

Em nível de pesquisa, a ênfase se centra em melhorar as condições da DA, como é o caso dos pré-tratamentos aplicados ao substrato introduzido no reator, com objetivo de melhorar a solubilização dos sólidos, bem como, as reações termodinâmicas entre as partículas e os micro-organismos, além de desenvolver outros tipos de tecnologias não convencionais e de aplicação prática.

Os pré-tratamentos tem como finalidade acelerar ou tornar mais efetiva a DA e consistem em tratar o resíduo de forma física, química ou biológica. Dentre os pré-tratamentos mais utilizados em resíduos sólidos estão: mecânico (trituração), tratamento com enzimas, micro-aeração, térmico, ácido, alcalino, entre outros. Além destes, existem outros tipos de tratamento, que podem ser usados durante o processo de DA como estratégia de operação e porem o incremento da geração de biogás e remoção de sólidos.

Outra ferramenta importante na gestão e no projeto de DA são os modelos matemáticos, desde simples baseados em Monod, modelos de primeira ordem até modelos mais complexos como o *Anaerobic Digestion Model 1*, ou simplesmente ADM1, que considera parâmetros cinéticos de crescimento de microrganismos e diversos tipos de compostos intermediários, que permitem modelar a DA a partir de um substrato.

A presente pesquisa consistiu na utilização de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com biomassa fixa e separada do resíduo, operado em bateladas sequenciais; incorporando as seguintes: Trituração, micro aeração e aeração com adição de lodo aeróbio, e adição de enzimas. Ela também visou determinar o coeficiente de Arrhenius, variando-se a temperatura de operação do sistema.

Além disso, foi efetuada uma análise comparativa do reator ascendente com dois reatores convencionais, focando na geração de biogás dos mesmos como parâmetro comparativo. E por último, foi realizada uma modelagem matemática do processo, a qual permite, por meio da obtenção de parâmetros cinéticos, aumentar a escala dos reatores, extrapolando resultados experimentais em cenários de simulação, para outras condições operacionais.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Avaliar o desempenho da configuração de reator de leito fixo, com separação entre resíduo e biomassa, na decomposição e estabilização da fração orgânica de resíduos sólidos coletados no CEAGESP.

Objetivos Específicos

- Determinar a produção de biogás do resíduo coletado no CEAGESP, utilizando um reator anaeróbio com separação de biomassa.
- Avaliar a introdução de micro aeração.
- Determinação da constante de biodegradabilidade anaeróbia utilizando a equação de Arrhenius operando a diversas temperaturas na fase mesofílica;
- Comparar a geração de biogás do reator proposto com a de um reator aeróbio convencional com biomassa em suspensão.
- Obter parâmetros cinéticos por meio da modelagem matemática do processo de Digestão Anaeróbia para o sistema proposto.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dá a definição seguinte de resíduos sólidos (RS):

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (BRASIL, 2010a).

A classificação da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT 10004 apresenta a seguinte classificação de resíduos: a) resíduos classe I - Perigosos; b) resíduos classe II – Não perigosos; resíduos classe II A – Não inertes e – resíduos classe II B – Inertes (ABNT 2004).

Existem outros tipos de classificação de RS as quais permitem estabelecer metodologias de gestão para seu tratamento e disposição final. Por exemplo, para considerações da digestão anaeróbia os resíduos sólidos podem ser classificados em 5 categorias (CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012):

- Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos FORSU;
- Resíduos orgânicos da indústria alimentícia;
- Cultivos energéticos ou resíduos de agricultura de colheita;
- Dejetos da criação de animais;
- Resíduos de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

3.2 Legislação

A gestão dos RS é muito importante para o meio ambiente sustentável e saudável, mas, na América Latina, incluindo o Brasil, existem problemas gravíssimos de contaminação ambiental por RS, sendo estes cada vez mais complexos e de difícil solução. O Brasil, em 2010, instituiu uma Política Nacional de Resíduos Sólidos, que

tem por objetivo estabelecer estratégias que ajudem a resolver o problema dos resíduos; por meio da Lei nº 12.305, de 2010. Ela estabelece diretrizes para gestão integrada dos RS, considerando o desenvolvimento sustentável e as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social com elementos fundamentais da gestão (BRASIL, 2010a). A Lei foi regulamentada pelo Decreto 7.704, de 2010 (BRASIL, 2010b); o qual estabelece normas para execução da Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Parte importante dessa política é o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, publicado em 2011, no qual se considerou os seguintes objetivos: diagnóstico da situação atual; proposição de cenários, incluindo tendências internacionais e macroeconômicas; metas de redução, reutilização, reciclagem; com vistas a reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição final ambientalmente adequada; metas para o aproveitamento energético dos gases gerados nas unidades de disposição final de resíduos (MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE, 2011).

3.3 Características dos resíduos sólidos urbanos

A Figura 3.1 ilustra os dados de geração e coleta de Resíduos Sólidos Urbanos, RSU, de 2010 até 2017, coletados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, ABRELPE (2016; 2018). O crescimento da geração de RSU foi de 166.762 t/d no ano 2010 até 214.868 t/d no ano 2017 mostrando incrementos parecidos, aproximadamente 2,6% ao ano, com exceção entre os anos de 2011 a 2012 que foi de 18%. A coleta de resíduos foi de 148.368 ton/d em 2010 até 196.050 ton/d. A porcentagem de coleta de resíduos foi de 91,2% no ano 2017 (ABRELPE 2018).

A cidade de São Paulo, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2014), apresentou no ano 2010, uma população de 11.253.503 habitantes e uma população no ano 2015 de 11.967.825 habitantes. A geração total de Resíduos Sólidos Urbanos, RSU da cidade de São Paulo no ano 2014 foi de 14.635,84 t/d (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2016); e a composição gravimétrica dos RSU, de acordo ao Plano de Gestão Integrada dos Resíduos Sólidos da cidade de

São Paulo, possui 51,2% de matéria orgânica, 34,5% de recicláveis e 14,3% de rejeitos (SECRETARIA MUNICIPAL DE SERVIÇOS, 2014).

Figura 3.1 – Comportamento da geração e coleta dos RSU em Brasil do ano 2010 até 2017.

Fonte: ABRELPE (2016, 2017 e 2018).

Os RS domésticos possuem uma porcentagem grande de matéria orgânica biodegradável, tais como restos de comida, tanto de origem animal como vegetal. E essa porcentagem é variável, e depende principalmente das características da população que os produz. Entre as principais características que influenciam a composição dos resíduos estão: nível socioeconômico, educação, tipo de consumo, entre outros. A estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil é mostrada na Tabela 3.1. Pode-se observar que os materiais recicláveis correspondem a 31,9% em massa e a matéria orgânica a 51,4%. Nesse sentido pode-se propor estratégias de reaproveitamento dos diversos resíduos, tanto através da reciclagem quanto pelo aproveitamento energético.

Tabela 3.1 – Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil. (2008)

Resíduos	Participação (%)	Quantidade (t/dia)
Material reciclável	31,9	58.527,40
Metais	2,9	5.293,50
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e tetrapak	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria orgânica	51,4	94.335,10
Outros	16,7	30.618,90
Total		183.481,50

Fonte: Ministério de Meio Ambiente (2011).

Estes dados da composição refletem e reforçam a necessidade de uma gestão integrada dos RS, pois ela permite estabelecer alternativas de tratamento e disposição final. Portanto, se a matéria orgânica fosse tratada e, por sua vez, reaproveitada energeticamente, reutilizada ou disposta adequadamente, seus impactos sobre o meio ambiente seriam muito menores. Os impactos seriam ainda menores se os RS fossem reduzidos em sua origem e, portanto, em sua disposição final.

3.4 Formas de disposição e tratamento dos resíduos sólidos

Os RS podem ser analisados de acordo com suas características as quais podem definir o tipo de tratamento e disposição final aplicável aos mesmos. Estas propriedades permitem aplicar uma melhor gestão e assim reduzir a quantidade de rejeitos para disposição final; e ao mesmo tempo obter algum benefício econômico deles. As principais características físicas, químicas e biológicas dos RS, de acordo a Tchobanoglous et al. (1994), são:

- Características físicas: Peso específico, teor de umidade, distribuição e tamanho das partículas.

- Características químicas: Ponto de fusão das cinzas, pH, análise elementar (C,H, O e N), e conteúdo energético.
- Características biológicas: Biodegradabilidade dos componentes, geração de moscas e geração de odores.

A fração orgânica dos resíduos sólidos é composta principalmente por: restos de alimentos, tanto de residências como de restaurantes e mercados, entre outros. Os resíduos sólidos urbanos do Brasil têm em média 51,4% de matéria orgânica; dessa porcentagem, 0,8% do total é processado em unidades de compostagem (MMA, 2011). Se toda a matéria orgânica fosse tratada, o seu volume seria reduzido e a vida útil dos aterros sanitários seria maior e, além disso, se poderiam aproveitar energeticamente os mesmos; assim como também se reduziria a quantidade de lixiviados gerados.

A disposição final de RS é a parte final de sua gestão, procurando soluções ambientalmente sustentáveis, bem como técnica e economicamente viáveis. A forma de disposição mais amplamente usada é o aterro sanitário, mas não é uma solução definitiva ao problema dos RS, devido à necessidade de grandes áreas de terreno para sua realização. No Brasil as quantidades diárias de RS domésticos e/ou públicos encaminhados para diferentes formas de destinação se apresenta na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Formas de disposição de RSU no Brasil

Fonte: ABRELPE (2017).

Na Figura 3.2 pode-se apreciar que não existiu uma variação com melhora considerável quanto ao tipo de disposição entre os anos de 2015 e 2017. Na qual pode-se observar que o aterro sanitário se manteve entre 58,1 e 58,5% para os anos 2015 e 2017. Para o ano 2017 entre aterro sanitário controlado e lixões soma 40,6% as quais são consideradas formas ambientalmente incorretas de disposição.

Além disso, à medida que a geração de RS cresce, é necessária a priorização do aproveitamento dos resíduos em relação à disposição final. Cada tipo de tratamento tem vantagens e desvantagens na gestão dos resíduos, e sua seleção depende das características próprias dos RS, da viabilidade técnica de implementação, da viabilidade econômica e da educação da população envolvida no processo. Na Tabela 3.2 ilustra um resumo dos principais processos de transformação utilizados na gestão dos resíduos sólidos.

3.5 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é o processo de degradação da matéria orgânica pelos micro-organismos em condições anaeróbias, ou seja, sem presença de oxigênio. A principal vantagem do processo é a produção de gás metano pelas arqueias metanogênicas (JAIN *et al.*, 2015). Na Figura 3.3 apresenta-se as sequências metabólicas e grupos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato). E na Figura 3.2 apresenta-se a sequência de reações na digestão anaeróbia de complexos macromoleculares.

Na Figura 3.3 distinguem-se as seguintes 4 fases da Digestão Anaeróbia:

- Hidrolítica;
- Acidogênica;
- Acetogênica;
- Metanogênica.

Tabela 3.2 – Processo de transformação utilizados na gestão dos resíduos sólidos

Tipo de processo	Mecanismo	Resultado
Físico		
Separação de componentes	Separação manual e/ou mecânica	Componentes individuais presentes nos resíduos sólidos urbanos.
Redução em volume	Compressão através da aplicação de energia na forma de força ou pressão	Redução de volume dos resíduos sólidos.
Redução de tamanho	Aplicação de energia em forma de trituração	Alteração da forma e redução de tamanho dos componentes residuais originais.
Químico		
Combustão	Oxidação térmica com excesso de oxigênio	Dióxido de carbono (CO ₂), dióxido de enxofre (SO ₂) e outros produtos da oxidação.
Pirólise	Destilação destrutiva sem oxigênio	Um fluxo de gás contendo uma variedade de gases, alcatrão e/ou óleos e um combustível carbonáceo.
Gasificação	Combustão com déficit de oxigênio	Um gás de baixo poder calorífico, um combustível que contem carbono e inertes originalmente no combustível, e óleo pirolítico.
Biológico		
Compostagem	Conversão biológica aeróbia	Composto (material húmico utilizado como condicionador de solo).
Digestão anaeróbia (baixo ou alto teor de sólidos)	Conversão biológica anaeróbia	Metano (CH ₄), dióxido de carbono (CO ₂), vestígios de outros gases, resíduos/lodos digeridos.

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous, Thiesen, e Vigil (1994).

Figura 3.3 – Sequências metabólicas e grupos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).

Fonte: Chernicharo (2007).

Fase hidrolítica:

A fase hidrolítica consiste na redução de compostos complexos, carboidratos, proteínas e lipídios, a compostos monoméricos, açúcares, aminoácidos, peptídeos. Sendo por ela responsáveis as bactérias fermentativas, as quais excretam enzimas extracelulares necessárias para hidrólise. A hidrólise consiste na separação dos íons de hidrogênio e hidróxido da molécula de água, ligado a produtos separados; o termo hidrólise é comumente usado para representar um conjunto de reações no processo de solubilização de compostos particulados (CHRISTENSEN, 2011).

Fase acidogênica:

A fase acidogênica consiste na produção de ácidos graxos voláteis (AGV), a partir de compostos monoméricos. As bactérias fermentativas são as encarregadas da conversão dos ácidos orgânicos, como propionato, butirato. Nesse processo produz hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂).

Fase acetogênica:

Na fase acetogênica, as bactérias acetogênicas convertem os AGV a acetato e H₂. Existem também bactérias acetogênicas consumidoras de H₂ para conversão em acetato.

Fase metanogênica:

O metano gerado na fase metanogênica é produzido por dois grupos de arqueias metanogênicas: as hidrogenotróficas e as acetoclásticas. O primeiro grupo converte H₂ e CO₂ a CH₄, representado na eq. (1); o mesmo é responsável pela geração de 30-40% do metano gerado; no segundo grupo o acetato é transformado em metano, representado pela eq. (2), o qual é responsável pela geração de 60-70% do metano.

Na digestão anaeróbia existe um fenômeno de cooperação de micro-organismos chamado consórcio sintrófico, o qual é uma interação que ocorre entre as bactérias de fermentação (sintrofia) e as arqueias metanogênicas (KOUZUMA; KATO; WATANABE, 2015).

As bactérias sintróficas oxidantes de propionato adquirem energia através da oxidação do propionato em acetato, e os equivalentes reduzidos são usados na redução de prótons para produzir H₂, eq. (3); a qual é uma reação desfavorável. Esse Hidrogênio é consumido por arqueias metanogênicas hidrogenotróficas eficientemente, consumindo o hidrogênio disponível para produzir CH₄, eq. (4). O crescimento de arqueias metanogênicas hidrogenotróficas é dependente da geração

de H₂ pelas bactérias sintróficas produtoras de H₂, pelo qual, elas têm dependência nutricional. Se as reações apresentadas nas eq. (3) e eq. (4) ocorrem concomitantemente, a degradação sintrófica do propionato se torna exergônica, eq. (5) (FELCHNER-ZWIRELLO, WINTER, GALLERT, 2013; KOUZUMA; KATO; WATANABE, 2015).

$$\Delta G^\circ = +76,1 \text{ kJ (por mol de propionato)}$$

$$\Delta G^\circ = -101,7 \text{ kJ (por 3 moles de hidrogênio)}$$

$$\Delta G^\circ = -25,6 \text{ kJ (por mol de propionato)}$$

O processo é muito importante no aproveitamento energético dos resíduos, tanto urbanos quanto agrícolas; na área de RS existem diversas pesquisas que apresentam a efetividade do processo. Por exemplo, Nasir *et al.* (2012), que apresentou uma revisão de pesquisas na área com diversas configurações de processos, tipos de resíduos, tipos de reatores, condições de operação ou ambientais. Ele concluiu que os reatores em dois estágios de mistura completa têm melhores eficiências que os reatores em bateladas sequencias de fluxo ascendente.

Lo e Liao (1985) desenvolveram um processo de digestão anaeróbia de alta taxa para tratamento de estrume de gado selecionado. O processo foi realizado nas temperaturas de 22 °C, 35 °C e 55 °C, com TDH de 1 a 15 dias, em 8 reatores de diversos materiais; com taxa de geração de gás entre 0,07 até 0,16 L CH₄ / kg SV.

Tomerlin e Dvoraček (2004) pesquisaram a geração de biogás, a partir de dejetos da criação de suínos, em um reator em bateladas obtendo 50% de remoção de DQO com TDH de 7 dias e temperatura igual a 35 °C. Wilawan, Pholchan e Aggarangsi (2014), pesquisaram a utilização de estrume de aves (galinhas) como substrato para digestão anaeróbia com finalidade de gerar biogás, usando um tanque com agitação continua. A taxa de geração de biogás foi de 0,27 L CH₄ / kg SV.

Wang *et al.* (2011) realizaram uma análise econômica da geração de eletricidade com o gás produzido pela digestão de estrume de bovino de uma fazenda, concluindo que ela é benéfica para o meio ambiente e traz benefício econômico. Mas o custo de gerar eletricidade ainda é maior que as fontes tradicionais de geração. A viabilidade técnica de geração existe de acordo a Wang *et al.*, mas para ser viável precisa de subsídio.

A composição do biogás na DA varia de acordo com o tipo de resíduo tratado; na Tabela 3.3 apresentam-se os principais constituintes do biogás e a proporção percentual de cada um deles. O biogás é incolor, inodoro, inflamável, estável e não tóxico.

Tabela 3.3 – Composição do biogás	
Constituinte	Composição
Metano (CH ₄)	55 – 75%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	30 – 45%
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	1 – 2%
Nitrogênio (N ₂)	0 – 1%
Hidrogênio (H ₂)	0 – 1%
Monóxido de Carbono (CO)	Vestígios
Oxigênio (O ₂)	Vestígios

Fonte: Hilkieh *et al.*, 2008

Para aterros sanitários, o processo de digestão anaeróbia acontece em cinco fases, as quais apresentam-se na Figura 3.4 e são as seguintes:

- I – Ajuste inicial
- II – Fase de transição
- III – Fase ácida
- IV – Fase de fermentação de metano
- V – Fase de maturação

Figura 3.4 – Fases de um aterro sanitário. Composição do gás de acordo a Fase do aterro

Fonte: Tchobanoglous e Kreit, (2002).

3.5.1 Condições ambientais do processo

As condições ambientais em processos bioquímicos são muito importantes para o desenvolvimento do mesmo. Estas podem aumentar ou diminuir a eficiência do processo ou produzir um desequilíbrio no interior dos reatores e reduzir a atividade metabólica dos micro-organismos. As principais condições ambientais para desenvolvimento do processo da DA são:

- Temperatura;
- pH;
- Disponibilidade de nutrientes;
- Oxigênio (potencial redox);
- Presença de compostos tóxicos

Temperatura: A temperatura é uma condição importante do processo, principalmente em processos bioquímicos associados a micro-organismos anaeróbios. A cinética está intrinsicamente associada a faixas de temperatura das quais são: psicrófila, de 0 – 20 °C; mesófila, de 20 – 40 °C; e termófila, de 50 – 65 °C. De acordo com Nasir et al. (2012), na maior parte de pesquisas consideradas os reatores em seu levantamento, operaram em temperatura de 35 °C (mesófila) e 55 °C (termófila). A operação de reatores anaeróbios nas faixas mesófila ou termófila têm vantagens e desvantagens, entre as quais destacam que na fase mesófila o TDH é maior do que na termófila, mas um reator mesofílico ele demanda menor quantidade de energia e a estabilidade do processo é menor no termofílico.

pH: O potencial hidrogeniônico é outro parâmetro importante do processo, pois ele permite que os microrganismos degradem a matéria orgânica em uma faixa de pH entre 6,0 e 8,0, com ótimo resultado em valores próximos de pH 7. Um pH ácido pode propiciar a morte das bactérias, assim também ele funciona como indicador de desequilíbrio no meio. Na fase inicial da DA, a produção de AG causa a diminuição do pH, mas a reação do CO₂ com íons de hidróxidos para íons de bicarbonato, gera HCO₃, fazendo com que se restabeleça a neutralidade do pH, estabilizando o processo (HILKIAH *et al.*, 2008).

Disponibilidade de nutrientes: A disponibilidade de nutrientes é um fator muito importante, principalmente macro nutrientes tais como nitrogênio e fósforo. A relação mais importante é a relação carbono/nitrogênio (C/N). Gu *et al.* (2014) recomenda uma faixa da C/N entre 20 e 30, sendo o recomendado de 25; a referida relação tem um efeito na etapa fermentativa da produção de biogás.

Oxigênio: O oxigênio é considerado como um potencial composto inibidor, parte do qual pode ser consumido no metabolismo oxidativo no processo de acidogênese (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Por outro lado, Kato, Field e Lettinga (1997) encontraram que ao contrário do comumente acreditado, no caso da metanogênese de lodo de ETE, ela tem alta tolerância ao oxigênio. O mecanismo mais importante para tolerância ao oxigênio foi a atividade de bactérias aeróbias e facultativas, que consomem o oxigênio do meio.

Presença de compostos tóxicos e inibidores: Será abordada detalhadamente no item 3.8.

3.6 Reatores biológicos para tratamento de resíduos sólidos - Reatores anaeróbios

Os reatores biológicos usados para degradação de matéria orgânica são dos mais variados tipos e apresentam diversas configurações de processos. Elas podem ser anaeróbia e aeróbia, bem como em tecnologias sequenciais em estágios anaeróbios ou outro tipo.

Gunaseelan (1997) apresentou um levantamento de diversos tipos de reatores, entre os quais destacam: mistura completa, de única etapa convencional, de fluxo pistonado, filtro anaeróbio, de dois estágios ou duas fases. Outros tipos de reatores como o processo SEBAC para tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos; os processos BIOGAS ou BIOMET, desenvolvido para mistura de esgoto com Resíduos Sólidos Municipais (RSM). As condições operacionais dos reatores oscilam entre 50 e 60 °C, sendo mais usada uma temperatura de 55 °C; Tempo de Detenção (TD) de 8 até 42 dias, Produção de gás metano de 0,07 até 0,310 m³ CH₄ / kg SV. Outros tipos de sistemas operados em escala real apresentam-se nas Tabelas 3.4 e 3.5. A continuação apresentam-se uma breve explicação dos tipos de tecnologias para tratamento de resíduos.

- DICOM: Consiste em um tipo de tratamento biológico da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos, FORSU, cuja metodologia combina o compostagem aeróbio e a digestão anaeróbia termofílica de alta taxa de sólidos em um contendor (WALKER et al., 2012).
- BTA: Consiste em três fases separadas, acidificação, hidrólise de sólidos e metanização; cuja metodologia precisa de um pre-tratamento chamado waste-pulper, o qual consiste na remoção de resíduos não biodegradáveis e gerar resíduo adequado de entrada para digestão; posteriormente a acidificação de substâncias dissolvidas, depois a separação do dissolvido e não dissolvido; conseqüentemente a separação de hidrólise anaeróbia de

sólidos biodegradável, e por último, a metanização de material dissolvido (KUBLER; SCHERTLER 1994).

- **DRANCO** (*Dry Anaerobic Conversion*): Foi desenvolvido para conversão de resíduos sólidos orgânicos, especificamente RSU, em energia e húmus como produto final, chamado humutex; a metodologia consiste nas seguintes etapas: redução de tamanho e separação das diferentes frações como pretratamento. Posteriormente passa pelo fermentador onde é digerido, e o resíduo digerido passa por desidratação à Teor de Sólidos, TS, de 60% em uma prensa de parafuso (SIX; BAERE, 1992).
- **SEBAC** (*Sequential Batch Anaerobic Composting*): Ele se desenvolve em três estágios: A etapa 1 consiste em triturar grosseiramente o resíduo biodegradável a mais o menos 10 cm, para posteriormente ser colocado no reator umedecido e inoculado por lixiviado da etapa 3. Na etapa 2 de maturidade a fermentação é ativa e balanceada. A etapa 3 permite completar a conversão de partículas cujo lixiviado retorna para etapa 1 (CHYNOWETH et al., 1991).
- **Kompogas**: Consiste em um reator horizontal de mistura completa e fluxo contínuo, as etapas da metodologia são: pretratamento dos resíduos, principalmente separação magnética e por peneira rotatória, posteriormente o digestor de fluxo horizontal, logo depois o gás é enviado à uma unidade de geração de calor e energia e o resíduo passa desidratação e pasteurização; por último o resíduo é amadurecido por revolvimento (WELLINGER et al., 1997).
- **Valorga**: Consiste principalmente em um digestor mesofílico semi-contínuo de alta taxa e etapa única de tipo flux pistonado, cujos reatores são cilíndricos verticais com encaixe lateral para fluxo da fermentação da matéria. As etapas do processo Valorga são: Pretratamento, peneira rotatória, triagem manual e separação magnética; posteriormente os digestores, o biogás é purificado e o resíduo da digestão é desidratado por filtro prensa e consequentemente estabilizado em condições aeróbias (LACLOS; SANTI-JOLY, 1997). O processo.
- **WAASA**: A tecnologia WAASA consiste em um reator vertical para digestão de resíduos entre 10-15% de SV. O processo pode ser desenvolvido em fase

mesofílica o termofílica. O reator principal é dividido em varias zonas (Karagiannidis; Perkoulidis 2008).

Tabela 3.4 – Características de processos de diferentes tecnologias de digestão anaeróbia

Processo	Tipo de resíduo	Capacidade digestão de resíduo [%SV]	Produção biogás [m ³ /t]	TD [d]
WAASA	RSM	10 – 15	100 – 150	10 – 20
Valorga	FORSU-RSM	25 – 32	80 – 160	18 – 25
DRANCO	FORSU	15 – 40	100 – 200	20
KOMPOGAS		Alto SV	100	15-20

Fonte: Karagiannidis; Perkoulidis (2008).

Legenda: RSM: Resíduos Sólidos Municipais, FORSU: Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos.

Tabela 3.5 – Parâmetros de processos e taxa de geração de biogás termofílica (50-56 °C) digestão anaeróbia da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU)

Processo	Capacidade [m ³]	Resíduo	ST [%]	TRH [d]	Produção de biogás [m ³ /Kg SV]
DICOM	900	FORSU	17	12	0,44
BTA	3,4	FORSU	6-16	12	0,39
DRANCO	56	Resíduos orgânicos	30-35	15-21	0,45
KOMPOGAS	200	Resíduos de frutas, jardim e vegetais	15-40	13	0,39
SEBAC	2,1	FORSU	-	21	0,34
DICOM	0,007	FORSU	18	7	0,17
Digestão Anaeróbia (seca)	0,005	FORSU	7	16	0,52
Digestão Anaeróbia (seca)	0,005	FORSU	30	15	0,27

Fonte: Walker, Cord-Ruwisch e Sciberras (2012).

Os reatores sequencias apresentam diversas configurações de acordo com os tipos de processos envolvidos; sendo as principais: aeróbio + anaeróbio, anaeróbios em 2 estágios, anaeróbio + anaeróbio. Nassir *et al.* (2012) avaliaram dois tipos de reatores sequencias e em estágios: Reator em 2 estágios, reator mistura completa com

temperatura de 55 °C, TRH: 17,3 dias e um UASB com temperatura de 35 °C, TDH: 44,2 dias.

Outra alternativa é o *leaching bed reactor*, *LBR*, para tratamento de resíduos sólidos. Mata-Alvarez et al. (2000) recopilou pesquisas feitas com este reator usando diversos tipos de resíduos, como resíduos de comida, ou a fração orgânica de resíduos sólidos. Chugh et al. (199) usou este reator para tratamento de resíduos sólidos municipais, as eficiências de geração de biogás foram de 0,17 a 0,19 m³ CH₄/Kg SV em Condições Normais de Temperatura e Pressão, CNTP. A redução de SV esteve entre 54,7 e 68,9%; a operação dos reatores foi feita com lixiviado de outros reatores. Demirer e Chen (2008) pesquisaram o LBR para tratamento de estrume.

3.7 Pré-tratamento para otimização de processos biológicos

Uma forma importante de melhorar a eficiência dos reatores biológicos é otimizando os processos. Nesse sentido, existem diversos tipos de tratamento prévios, os quais são classificados em físicos, químicos e biológicos. Os principais efeitos dos pré-tratamentos no substrato são (CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012):

- Redução do tamanho de partícula;
- Solubilização;
- Melhora da biodegradabilidade;
- Formação dos compostos refratários;
- Perda do material orgânico.

A redução do tamanho de partícula contribui com a solubilização da matéria orgânica, mediante o aumento de área superficial, que potencializa o contato e as reações termodinâmicas entre as partículas e os micro-organismos. A solubilização é a etapa limitante na DA, portanto sua potencialização melhora a digestão da matéria. A principal desvantagem da redução do tamanho das partículas é a perda do material orgânico facilmente biodegradável. O incremento da solubilização incide diretamente na disponibilidade de alimento para os micro-organismos na digestão

anaeróbia, e, portanto, a solubilização é um passo crítico no processo devido ao fato de que os micro-organismos necessitam da matéria orgânica em forma solúvel para sua assimilação celular (GRAUNKE e WILKIE, 2013).

Os tipos de pré-tratamento podem ser divididos em:

Processos físicos:

- Mecânicos
 - Redução do tamanho das partículas (trituração);
 - Aumento ou redução da pressão;
 - Centrifugação;
 - Extrusão;
 - Aplicação de ultrassom;
- Térmicos
 - Aquecimento;
 - Congelamento/descongelamento;
 - Aplicação de Micro-ondas.
- Aplicação de pulso de campo eletromagnético;

Processos químicos:

- Alcalinização;
- Acidificação;
- Oxidação
 - Ozonização;
 - Oxidação seca.

Processos biológicos:

- Oxigenação;
- Aplicação de enzimas
- Aplicação de fungos

3.7.1 Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico dos RS é um processo preliminar para uma posterior disposição ou tratamento dos mesmos. A vantagem do pré-tratamento é que melhora a eficiência dos processos posteriores e, por sua vez, pode reduzir custos de processamento para extração de materiais para reuso ou reciclagem.

Dentre os pré-tratamentos mecânicos pode-se destacar:

Redução física de tamanho das partículas: A redução do tamanho é principalmente usada como etapa prévia para um tratamento biológico ou químico de resíduos (CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012). Os principais processos são: Trituração e peneiramento.

A trituração é processo de reduzir o tamanho da partícula com equipamento especial. O peneiramento é o processo de utilizar malhas para separação de diversos tamanhos. Jensen *et al.* (2010) afirma que a trituração e o peneiramento prévio à combustão eliminam a maior parte dos metais, incluindo metais pesados e pode ajudar no incremento do poder calorífico das frações derivadas. Kondusamy e Kalamdhad (2014) afirmam que a trituração pode incrementar em 28% a taxa de geração de metano e a solubilização incrementa em 40%. A trituração pode ajudar na solubilização adicional da DQO em 40% e assim também no incremento de taxa de geração de metano em 28% (ARIUNBAATAR, 2014). A trituração é importante tanto para o aproveitamento energético de resíduos pela digestão anaeróbia quanto pela combustão, embora Jensen *et al.* (2010) afirmam que na etapa de trituração se perde entre 30% e 70% da parte combustível e orgânica dos resíduos. Na combustão, o tamanho da partícula, a forma e a densidade são parâmetros importantes na manipulação de combustíveis e na própria combustão, sendo a redução de tamanho essencial no aproveitamento energético (GRAVELSINS; TRASS, 2013).

O pré-tratamento físico ajuda no incremento da eficiência dos processos, sejam eles biológicos ou químicos. A conversão biológica ou gasificação de RSM é difícil de ser realizada devido à presença de plásticos, metais e vidros, portanto, nesse caso, é

importante a aplicação do pré-tratamento físico para melhorar a eficiência como por exemplo a separação na fonte e a coleta seletiva.

Aumento ou redução da pressão: Conhecido também como alta pressão é um tratamento mecânico para rompimento da célula, sua principal vantagem é não ter reação química envolvida no processo; A principal desvantagem é seu alto consumo de energia (FANG *et al.*, 2014). Seus principais usos são na emulsificação de comida, indústria farmacêutica e biológica (JIN *et al.*, 2015); e, da mesma forma na ruptura de células microbianas, por exemplo no tratamento de lodo incrementando a hidrólise do resíduo.

Centrifugação: O processo de centrifugação opera diretamente sobre o lodo adensado e assim transmite uma força centrífuga de desaguamento. O processo pode incrementar a produção de biogás de 15 a 38% para lodo de ETE (CARRÈRE *et al.*, 2010).

Extrusão: A extrusão é um tratamento para reduzir o tamanho da partícula mediante um processo termomecânico, corte, aquecimento e mistura, o qual, é usado como pré-tratamento para biomassa lignocelulósica para produção de etanol, polpação e produção de papel assim como em conversão de biomassa em metano. A extrusão quebra a estrutura lignocelulósica resultando em desfibrilação, fibrilação e encurtamento das fibras aumentando a disponibilidade para o ataque enzimático. Ela pode aumentar a taxa de geração de metano entre 9 e 28% (CHEN *et al.*, 2014). A extrusão é uma atraente opção para pré-tratamento de material lignocelulósico, devido ao fato de que ela oferece ótimo controle da temperatura, e permite uma boa mistura com a solução química (CHEN *et al.*, 2011).

Térmico (aquecimento): O tratamento térmico conhecido como hidrólise térmica é uma das principais metodologias de solubilização de matéria orgânica devido a que com ele pode obter alta solubilização, redução de patógenos, boa desidratabilidade do resíduo tratado e incremento na geração de biogás. A técnica consiste em aplicar vapor em um reator até conseguir a temperatura desejada de operação, a qual pode ser de 170 °C com TDH de 30 min; no caso da FORSU uma temperatura de 150 °C e TD de 20 min, para RSM 150 °C e TD de 20 min. A hidrólise térmica a 150 °C pode

incrementar em 30% a produção de metano e em 70% a cinética (CANO; NIELFA; FDZ-POLANCO, 2014).

Congelamento / descongelamento: Método conhecido em inglês por Freeze/thaw, FT, que consiste em congelar o resíduo em uma temperatura de -18 °C com períodos de tempos diferentes; o passo seguinte é o descongelamento por 3 h à 29 °C e com 47 a 56% de umidade relativa, para o caso de mistura de lodo. O processo ajuda a potenciar o desaguamento do lodo, mas também melhora a solubilização da matéria orgânica da matriz do lodo (HU *et al.*, 2011). O processo pode utilizar temperaturas diferentes como Montusiewicz *et al.* (2010), que usou temperaturas de -25 °C para congelar e de 20 °C para descongelar, com duração de 24 h e 12 h, respetivamente. O processo aumentou a DQO solúvel e assim também a taxa de geração de biogás em 50% em relação ao lodo bruto. Na etapa de congelamento, a temperatura abaixo de -10 °C permite a formação de cristais intracelulares, o qual provoca danos às membranas das células. Esse processo ocorre durante o congelamento rápido, resultando em rompimento das células (YANG *et al.*, 2015).

Micro-ondas: O método de micro-ondas possui uma eficiência energética mais alta que o aquecimento convencional para tratamento de resíduos de lodo ativado; o aquecimento com micro-ondas a 175 °C pode incrementar entre 31% a 37% a geração de biogás em fase mesofílica (SHAHRIARI *et al.*, 2012). A utilização de micro-ondas é um tratamento alternativo que destrói patógenos e incrementa a conversão de SV, propiciando a solubilização da matéria que, por sua vez resulta no aumento da taxa de biogás gerada (TORECIA; KENNEDY; DROSTE, 2008).

Pulso de campo elétrico: O pulso de campo elétrico, *Pulsed Electric Field (PEF)*, é conhecido como ferramenta de eletro-manipulação e eletro-fusão. Ele provoca uma alteração de célula com efeito reversível, pelo qual, quando o campo é desativado a célula retorna à sua conformação inicial íntegra. Os polos positivo e negativo estão ligados numa fonte de pulso de alta voltagem e também à terra, respetivamente. Na membrana celular, sendo dielétrico, a ocorrência da polarização durante o campo eléctrico muda rapidamente e produz acumulação de cargas desiguais separados pela estrutura de dupla camada elástica. Se um determinado valor limiar do campo eléctrico é excedido, a pressão sobre a membrana produzida, pelas forças de atração

nos polos da célula, é suficientemente elevada para provocar uma ruptura da camada dupla e a formação de poros (KOPFLOW; BARJENBRUCH; HEINZ, 2004).

O PEF incrementa a taxa de geração de gás metano na digestão anaeróbia de lodo e sua subsequente redução de biosólidos. De acordo com Ki *et al.* (2015), o tratamento PEF no lodo primário resultou em eficiências de inativação microbiana e modesta melhora na biodisponibilidade de sólidos orgânicos no lodo. E marginalmente incrementou as eficiências de conversão de DQO por metanogênese e fermentação em 8% e 7%, respetivamente, no final da batelada; a hidrólise foi incrementada de 13 a 24%.

Aplicação de ultrassom (sonólise): O processo denominado sonólise consiste na aplicação de ondas ultrassônicas com o objetivo de agitar e gerar cavitação; e por convecção física envolve nucleação, crescimento e alto impulso transiente no colapso das bolhas de gás no sistema. A aplicação do ultrassom ajuda a quebrar os radicais duros como hidrogênio (H); oxigênio (O); hidróxido (OH); e hidro-peróxido (HO_2) (UMA *et al.*, 2013). O rompimento dos radicais pode causar a destruição das células microbiológicas e a oxidação dos compostos químicos ajudando na solubilização da matéria orgânica (CESARO *et al.*, 2012)

3.7.2 Pré-tratamento químico

Os principais pré-tratamento químicos são:

Alcalinização: O processo de alcalinização consiste em adicionar álcali forte ao substrato a utilizar, com o objetivo de hidrolisar o substrato, ou gerar um efeito tampão no processo que equilibra e mantém o pH em uma faixa adequada, no caso da DA, próximo à neutralidade. As principais substâncias usadas como alcalinizante são: Hidróxido de Sódio, NaOH; hidróxido de potássio, KOH; ou hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; e Bicarbonatos.

Acidificação: A acidificação é o processo de incorporar um ácido forte, por exemplo ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido nítrico, com o objetivo de hidrolisar um substrato a ser posteriormente tratado. Todavia, como sistemas biológicos,

principalmente os anaeróbios, são muito sensíveis a pH ácido, ao final do pré-tratamento, deve existir uma etapa de neutralização, anteriormente ao biológico.

Ozonização: O processo de ozonização consiste na adição de uma substância com três átomos de oxigênio, que se decompõe no radical hidroxila e reage com a matéria orgânica, oxidando-a. Essa reação propicia a hidrólise e solubilização do substrato, reduzindo o tamanho dos compostos, fazendo com que eles sejam mais facilmente degradáveis. (CESARO; BELGIORNO, 2013)

3.7.3 Pré-tratamento biológico

Os pré-tratamentos biológicos são utilizados para melhorar a solubilização da matéria orgânica a qual está associada a substâncias de difícil degradação como é o caso dos resíduos contendo lignocelulose. Esses tipos de resíduos correspondem a uma fração importante dos RSM, especificamente os agrícolas, dejetos da criação de animais, resíduos de poda e corte ou colheita para geração de energia. A lignocelulose compreende os seguintes compostos: celulose, hemicelulose, lignina, extratos e vários materiais inorgânicos (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

Oxigenação: O processo é conhecido também como micro aeração, que consiste na introdução de uma pequena quantidade de oxigênio ou ar dentro do reator anaeróbio enquanto se mantêm as condições anaeróbias (NGHIEM *et al.*, 2014). O processo estimula a produção de exo-enzimas por organismos facultativos e propicia a hidrólise, incrementando a taxa de geração de biogás. A micro aeração pode incrementar a DQO solúvel em 5% e a taxa de geração de biogás em 18% na digestão de resíduos de alimentos (XU *et al.*, 2014). A hidrólise enzimática pode ser separada em três passos: 1) Produção de micro-organismos associados, 2) Produção de enzimas por associação de micro-organismos e 3) Reação entre enzimas e substrato. Desse modo, a micro aeração possui o potencial de afetar a hidrólise, atuando no crescimento de micro-organismos, síntese de enzimas e atividade enzimática. Os micro-organismos fermentativos incluem os facultativos e anaeróbios estritos (ZHU *et al.*, 2009).

Os tipos de micro-organismos dominantes no processo de digestão, com ou sem micro-aeração são do domínio *Bacteria* e Filo *Firmicutes* são dominantes. Em *Archaea*, a população de *Methanosarcina* diminui, enquanto a população de *Methanoculleus* aumenta como resultado da micro aeração (TANG *et al.*, 2004).

Fungos: O pré-tratamento com fungos, especificamente os brancos, são os mais efetivos e são utilizados para conversão de biomassa com lignocelulose (ZHAO; ZHENG; LI, 2014). Na pesquisa feita por Zhao, Zheng e Li (2014), o resíduo de corte e poda foi colocado em autoclave a 121 °C por 30 min. Posteriormente o inóculo preparado com fungos foi colocado em uma incubadora a 28 °C por 30 dias. O processo foi realizado em reatores em bateladas, a temperatura de 37 °C, com TDH de 40 dias. Foi obtida uma degradação máxima de 20,9%, incrementando em 154% a taxa de geração de metano.

Enzimas: O pré-tratamento com enzimas tem como objetivo melhorar a digestão, aumentando a geração de metano, principalmente potencializando a solubilização de compostos de difícil degradação. O referido tratamento é usado em compostos de lignocelulose definida anteriormente; os quais têm como atrativo a produção de energias renováveis como o bioetanol e biogás. Ele consiste em adicionar enzimas como passo prévio ao tratamento, e é conhecido como hidrólise enzimática. Por exemplo, para o tratamento de polpa de beterraba e bagaço de lúpulo foram adicionadas as enzimas Celustar XL e Agropect com variação nas doses de 0,03 e 0,75 FPU/g MS à temperatura de 50 °C, com TDH de 8 dias. Logo depois, foi utilizado um reator em semi-batelada, em condições mesófilas, a temperatura de 37 °C. O incremento na geração de biogás foi de 19% para polpa de beterraba e 13% para bagaço de lúpulo (ZIEMIŃSKI; ROMANOWSKA E KOWALSKA, 2012).

O uso de enzimas no tratamento de resíduos tem variedade de pesquisas com diversos tipos de resíduos; principalmente resíduos com lignocelulose entre os quais destacam os resíduos de colheita de milho, palha de trigo, resíduos de jardinagem, folhas, entre outros; nos quais o uso de enzimas favorece a geração de biogás através da digestão anaeróbia (LIEW; SHI; LI, 2012).

3.8 Substâncias tóxicas e inibidoras

A baixa eficiência na remoção da matéria orgânica e na geração de biogás pode ser associada a algum efeito inibidor na DA. De acordo com Chen *et al.*, (2007) a inibição da DA pode ocorrer devido às seguintes substâncias:

- Amônia
- Sulfeto
- Ânions ou cátions
- Metais pesados

3.8.1 Amônia

A amônia, presente no meio a tratar, deve estar presente em uma quantidade suficiente para assegurar a capacidade tampão da digestão anaeróbia. Todavia, a amônia é reportada como uma das principais causas de falhas no digestor devido à inibição direta sobre a atividade microbiana. Concentrações de amônia livre superiores a 700 mg N-NH₃/L inibem a digestão anaeróbia em faixas termofílica de temperatura (RAJAGOPAL; MASSÉ; SINGH, 2013).

A amônia livre é um poderoso inibidor em digestores anaeróbios, e pode facilmente causar instabilidade, o qual é indicado na diminuição da velocidade de geração de biogás e metano; ocasionando eventualmente uma falha geral do reator. O incremento da amônia livre acima de 700 mg NH₃/L resulta em desagregação de grandes aglomerados de *Methanosarcina* (YENIGÜN; DEMIREL 2013).

Assim, também para modelagem de digestão anaeróbia é importante a consideração da inibição por amônia como apresenta por Angelidaki *et al.* (1999), que considera a inibição na etapa acetoclástica e hidrolítica. A inibição por amônia livre resulta em acumulação de AGV, o qual diminui o pH (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1999). Acredita-se que a inibição pela amônia livre desempenha um papel importante na digestão anaeróbia de resíduos de estrume, na qual a amônia livre (NH₃) pode ser o componente ativo de causa de inibição por amônia (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1993).

3.8.2 Sulfeto

O Sulfeto é tóxico, corrosivo e tem um odor desagradável; na forma de ácido sulfídrico, forma desionizada, é considerado como inibitório para processos de conversão microbiológica, como é o caso da digestão anaeróbia, diminuindo a taxa de geração de metano (LAUTERBÖCK *et al.*, 2014). A principal inibição acontece nos grupos tróficos de micro-organismos acetogênicos e metanogênicos (COLLERAN & PENDER, 2002).

O sulfato pode ser reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato provocando a inibição dos micro-organismos produtores de metano. Além disso, as bactérias redutoras de sulfato podem competir com os micro-organismos produtores de metano, as arqueias, pela fonte de carbono ou hidrogênio na digestão anaeróbia (MCCARTNEY; OLESZKIEWICZ, 1991).

3.8.3 Ânions ou cátions

Os metais leves que podem causar inibição na digestão anaeróbia são: Ferro (Fe), Sódio (Na), Potássio (K), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca) e Alumínio (Al). Eles podem ser liberados na quebra da matéria orgânica, adicionada no ajuste de pH, ou estarem presentes como contaminantes. Os metais leves são necessários para o crescimento microbiano em quantidades moderadas, mas em quantidades excessivas podem desacelerar o crescimento e se as concentrações forem muito altas podem causar, inibição ou toxicidade (CHEN, CHENG, CREAMER, 2008).

Elevadas concentrações de sais, contendo íons de sódio, potássio, cálcio e magnésio, relatadas na literatura, têm provocado inibição de arqueias não adaptadas, chegando até à completa inibição. O sódio é conhecido como inibidor da digestão anaeróbia, impactando na metanogênese através do incremento da pressão osmótica ou completa desidratação dos micro-organismos. (HIERHOLTZER & AKUNNA, 2012).

3.8.4 Metais pesados

Os metais pesados mais frequentemente bi disponíveis são: Cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cromo (Cr), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobalto (Co) e molibdênio (Mo). Alguns metais pesados são requeridos em baixas concentrações e nestas condições atuam como micronutrientes para o processo. No entanto, em concentrações excessivas podem inibir ou intoxicar o processo de digestão anaeróbia (CHEN *et al.*, 2014). Mueller e Steiner (1992) concluíram que a toxicidade ou inibição no processo de DA foi causado por espécies de metais dissolvidos; entretanto, a severidade da inibição depende da espécie do metal e da concentração.

3.9 Modelagem Matemática da Digestão Anaeróbia

A modelagem matemática de Digestão Anaeróbia data dos anos 70 com Hill e Barth (1977), cujo processo evoluiu até o ano 2000 com o *Anaerobic Digestion Model 1*, ADM1 do grupo de trabalho da *International Water Association*, IWA (2002). A modelagem apresentou modelos de primeira e segunda geração e os modelos com incorporação de estudos microbiológicos, o que levou a outra geração de modelos de DA.

De acordo com Donoso-Bravo (2011), os principais autores de modelos de DA são:

- Primeira geração:
 - Modelo de simulação de Digestão de Resíduos de animais - Hill e Barth (1977)
 - Speece (1996)
- Segunda geração:
 - Hill (1982)
 - Costello et al. (1991)
- Geração de modelos com incorporação de estudos microbiológicos:
 - Angelidaki et al. (1993)
 - Batstone et al. (2000)

Os modelos de primeira geração estavam focados na descrição da etapa limitante do processo, e como essa etapa poderia se alterar, caso mudassem as condições operacionais. A segunda geração considerou a concentração de ácidos graxos voláteis como parâmetro chave, incorporando a acidogênese e a acetogênese de forma separada. Assim, os avanços em estudos microbiológicos, propiciaram avanços na geração de modelos, aos quais foram adicionados processos e espécies, além de parâmetros cinéticos incluindo-se inibição (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2011).

3.9.1 Modelo Dinâmico para simulação da Digestão de Resíduos da Criação de Animais - Hill e Barth (1977).

O modelo desenvolvido por Hill e Bath (1977) foi feito de forma iterativa considerando como passo inicial a hidrólise do resíduo para formação de ácidos. O mesmo foi feito em duas culturas microbianas, as acidogênicas (facultativas heterótrofas) e as metanogênicas (anaeróbias estritas). O modelo se desenvolveu com base no diagrama apresentado na Figura 3.5. O balanço de massa contínuo é mantido nas acidogênicas, metanogênicas, sólidos voláteis (SV), ácidos voláteis (AV), sólidos dissolvidos voláteis (SDV), cátions, dióxido de carbono e amônia. Ele considera as condições iniciais de operação e de formação de ácido, assim como os sistemas de carbonato e amônia, além do pH.

Figura 3.5 – Descrição gráfica do modelo de Digestão de Resíduos de Animais

Fonte: Hill e Barth (1977)

3.9.2 Cinética de Formação de Metano - Chen e Hashimoto (1978).

O modelo cinético de Chen e Hashimoto (1978) foi desenvolvido por derivação e as constantes cinéticas determinadas com base nos dados de metano reportados. Ele foi feito para reatores de mistura completa de fluxo contínuo sem recirculação de sólidos.

3.9.3 Modelo cinético de Monod simplificado para fermentação de metano de resíduos de animais – Hill (1983).

O modelo de Hill (1983) é dinâmico o qual pode simular estados não estacionário e estacionário; considerando como fator básico a suposição de que todos os tipos de resíduos podem ser reduzidos de suas características brutas para uma base orgânica, que não varia. Esta base orgânica consiste no material volátil que atua como substrato para as bactérias formadoras de ácido e os Ácidos Graxos Voláteis (AGV) que são substrato para as bactérias formadoras de metano.

A redução de resíduos brutos a compostos monoméricos se consegue pela determinação da biodegradabilidade dos resíduos (B_o), a qual é definida como SV consumido e que serviu como substrato para as bactérias acidogênicas. Para posteriormente encontrar os AGV multiplicando a orgânica base pelo coeficiente de ácido formadoras (Hill, 1983).

3.9.4 Modelo matemático para simulação dinâmica de digestão anaeróbia de substratos complexos – Angelidaki, Ellegaard, Ahring (1993).

O modelo desenvolvido por Angelidaki, Ellegaard, Ahring (1993) foi desenvolvido para matéria orgânica complexa, como o é caso do estrume. Ele inclui a etapa de hidrólise enzimática e quatro etapas bacterianas envolvendo 12 compostos químicos. O foco do modelo se encontra na inibição por amônia com descrição detalhada de pH e temperatura. O modelo foi aplicado a estrume de gado em um reator de mistura completa contínuo; e é representado de forma esquemática na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Representação esquemática do modelo de Angelidaki.

3.9.5 Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1)

O ADM1 foi desenvolvido no ano 2002 o qual descreve as cinco principais etapas bioquímicas, incluindo enzimas biológicas. Ele começa com desintegração, seguido de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, como apresentado na Figura 3.7 (MANJUSHA; SAJEENA 2016).

Figura 3.7 – Modelo anaeróbico implementado incluindo processos bioquímicos

- (1) Acidogênese a partir de açúcar
- (2) Acidogênese a partir de amino ácidos
- (3) Acetogênese a partir de Ácidos Voláteis de Cadeia Longa (AOCL)
- (4) Acetogênese a partir de propionato
- (5) Acetogênese a partir de butirato e valerato
- (6) Metanogênese acetoclástica
- (7) Metanogênese hidrogenotrófica

Fonte: Batstone *et al.* (2002)

3.10 Modelos matemáticos de primeira ordem

Além dos modelos matemáticos complexos, existem modelos de primeira ordem que permitem a determinação da equação de geração de biogás e extrapolar parâmetros

cinéticos envolvidos no processo. Entre os modelos de primeira ordem destacam: o modelo Gompertz modificado, a função logística, a função de transferência, o modelo de Chen e Hashimoto, e por último o modelo dual-pool.

3.10.1 Gompertz Modificado

O modelo Gompertz modificado foi introduzido por Zwietering *et al.*, (1990) o qual se baseou no modelo matemático de Bratchell, Gibson e Truman (1989), os quais usaram a curva Gompertz aplicada ao crescimento de salmonella. A equação do modelo apresenta-se na eq. (6).

$$B = P \exp \left(-\exp \left(\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) \right) + 1 \right) \quad (6)$$

No qual:

B = Biogás produzido mL g⁻¹ SV

P = Máxima produção de biogás mL g⁻¹ SV

R_m = Máxima taxa de geração de biogás mL g⁻¹ VS d⁻¹)

λ = lag time (d)

t = tempo (d)

e = constante equivalente à e¹ = 2,7183

Este modelo é amplamente usado em diversos tipos de pesquisas para modelar a geração de biogás, como por exemplo Donoso-Bravo *et al.*, (2010) na modelagem de digestão anaeróbia de lodo primário e secundário de uma ETE convencional, pré-tratado termicamente e por sonólise. Assim mesmo o modelo foi aplicado por Kafle e Kim (2015) em digestão anaeróbia de resíduos de maçã e dejetos suínos. Beneragama, Iwasaki e Umetsu (2017) aplicaram o modelo a digestão anaeróbia de esterco de gado e resíduos de leite. Na Tabela 3.6 apresentam-se alguns parâmetros cinéticos calculados com o modelo Gompertz.

Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos do modelo Gompertz para diversos tipos de resíduos.

Tipo de resíduo			Reator	P	Rm	λ	Referências
Esterco de vaca inoculo digerido) resíduos de leite (RL) E:I:L	de	50:50:0		112,66	18,98	0	
	(E),	50:40:10		196,15	16,17	0	
	(lodo	50:30:20	Reator em batelada de 1	12,71	1,65	0	Beneragama, Iwasaki e Umetsu (2017).
	(I),	50:20:30		20,67	11,83	0	
	de	25:75:0	L – Temperatura de 55 °C	114,50	16,33	0,77	
		25:65:10		298,12	15,71	0,49	
		25:55:20		19,02	5,67	0	
		25:45:30		9,23	2,82	0	
		Lodo cru Primário		587,3	112,3	0,71	
		Lodo cru secundário		243,5	33,5	0	
Lodo de ETE		Lodo pré-tratado primário	Reator em batelada de 120 mL – Temperatura 35 ± 0,6 °C	842,9	140,8	0,75	Donoso-Bravo <i>et al.</i> , (2010)
		Lodo pré-tratado secundário		878,3	62,9	0,41	

3.10.2 Modelo função logística

O modelo da função logística assume que a geração de gás é proporcional à atividade microbiana; representado a quantidade máxima de gás gerado em relação ao substrato (BEUVINK; KOGUT, 1993). A equação do modelo apresenta-se na eq. (7).

$$B = \frac{P}{1 + \exp\left(\frac{4R_m(\lambda - t)}{P} + 2\right)} \quad (7)$$

No qual:

B = Biogás produzido mL g⁻¹ SV

P = Máxima produção de biogás mL g⁻¹ SV

Rm = Máxima taxa de geração de biogás ml g⁻¹ VS d⁻¹)

λ = lag time (d)

t = tempo (d)

Tabela 3.7 – Parâmetros cinéticos da modelo função logística para diversos tipos de resíduos.

Tipo de resíduo		Reator	P	Rm	λ	Referências
Resíduos de comida: inóculo (RC:I)	0,5	Reator em	15,3	0,1	142,9	Parra-Orobio, Donoso-Bravo, Torres-Lozada (2017)
	1,0	batelada 250	17,6	0,1	63,8	
	2,0	mL –	24,9	0,1	49	
	4,0	Temperatura de 35 °C	49,3	1,5	17,8	
Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos			133	28,23	0,65	
Fração Orgânica misturada		Ensaio de Potencial de	178	48,32	0,12	
Frutas e vegetais		biometano	149	44,93	0,17	Nielfa <i>et al.</i> , (2015)
Carne e peixe		Reator em	292	21,74	3,14	
Cereais		batelada de 2 L	155	25,62	0,38	
Jardinagem			68	5,85	0,0	
Papel			211	18,36	1,16	

3.10.3 Modelo função de transferência

O modelo de função de transferência é um modelo simples para quantificação da quantidade máxima de geração de biogás; o modelo segue a tendência da cinética de primeira ordem (REDZWAN; BANKS, 2004). A equação do modelo apresenta-se na eq. (8).

$$B = P \left(1 - \exp \left(- \frac{R_m (t - \lambda)}{P} \right) \right) \quad (8)$$

No qual:

B = Biogás produzido mL g⁻¹ SV

P = Máxima produção de biogás mL g⁻¹ SV

Rm = Máxima taxa de geração de biogás mL g⁻¹ VS d⁻¹)

λ = lag time (d)

t = tempo (d)

Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos da modelo função de transferência para diversos tipos de resíduos.

Tipo de resíduo		Reator	P	Rm	λ	Referências
Resíduos de comida: inoculo (RC:I)	0,5	Reator em	17,5	0,1	0,0	Parra-Orobio,
	1,0	batelada 250	21,2	0,1	0,0	Donoso-Bravo,
	2,0	mL –	24,8	0,3	0,0	Torres-Lozada
	4,0	Temperatura de 35 °C	49,8	2,0	0,0	(2017)

3.10.4 Modelo Chen and Hashimoto

O modelo de Chen e Hashimoto está baseado no modelo de crescimento de micro-organismos de Monod, e pode ser aplicado na modelagem matemático da geração de biogás na digestão anaeróbia como demonstra Xie et al., (2016) tomando como base a dedução matemática de Ma *et al.*, (2013). A equação do modelo apresenta-se na eq. (9). A Tabela 3.9 apresenta os parâmetros cinéticos do modelo Chen e Hashimoto para diversos tipos de resíduos.

$$B = P \left(1 - \frac{K_{CH}}{TD \mu_m K_{CH} - 1} \right) \quad (9)$$

No qual:

B = biogás produzido mL g⁻¹ SV

P = máxima produção de biogás mL g⁻¹ SV

K_{CH} = constante cinética do modelo sem dimensões

TD = tempo de detenção (d)

μ_m = máxima taxa de crescimento específico de micro-organismos (d⁻¹)

Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos do modelo Chen e Hashimoto para diversos tipos de resíduos.

Tipo de resíduo		Reator	P	K _{CH}	μ _m	Referências
Esterco de Gado Estrume de Cabalo Estrume de cabra Estrume de granja Estrume suíno		Reator em	183,3	3,1	0,637	Kafle, Chen (2016)
		batelada de 0,5 L	132,4	4,2	0,564	
		– Temperatura de	129,4	5,1	0,511	
		36,5 °C	241,3	2,5	0,752	
			301,4	2,7	0,846	

3.10.5 Modelo *Dual-pool* de primeira ordem

Rao *et al.*, (2000) desenvolveu o modelo empírico de primeira ordem *dual-pool* para determinação da geração última de biogás. A equação do modelo apresenta-se na eq. (10)

$$B = P[1 - \alpha \exp(-K_f t) - (1 - \alpha) \exp(-K_L t)] \quad (10)$$

No qual:

B = Biogás produzido mL g⁻¹ SV

P = máxima produção de biogás mL g⁻¹ SV

t = tempo (d)

α = relação entre substrato rapidamente biodegradável e substrato total degradável

K_f = constante de primeira ordem para degradação de substrato rapidamente biodegradável

K_L = constante de primeira ordem para degradação de substrato lentamente biodegradável

Tabela 3.10 – Parâmetros cinéticos do modelo dual-pool para diversos tipos de resíduos

Tipo de resíduo	Reator	P	α	K_f	K_L	Referências
Resíduos de alimentos	Reator em batelada de 3,25 L – Temperatura 25 °C	31,219 (mL)	0,3464	0,0034	0,0226	Rao et al., (2000)
Feno de pastagem permanente	Ensaio de Potencial de biometano – Temperatura de 25 °C	0,5108 (m ³ Kg ⁻¹ SV)	0,5893	0,1372	0,0019	Brulé, Oechsner, Jungbluth (2014)

3.11 Equação Van't Hoff-Arrhenius

A equação de Van't Hoff-Arrhenius ajuda na correção do efeito da temperatura em coeficientes cinéticos, mediante determinação do coeficiente de atividade-temperatura e o parâmetro cinético de primeira ordem a 25 °C a equação foi tomada do trabalho de Contrera *et al.* (2014). A equação de Arrhenius apresenta-se na Eq. (27).

$$k_T = k_{25} \theta^{(T-25)} \quad (11)$$

No qual:

K_T = Parâmetro cinético aparente de primeira ordem a temperatura T

$K_{25\text{ °C}}$ = Parâmetro cinético aparente de primeira ordem a 25 °C.

θ = Coeficiente temperatura-atividade.

T = Temperatura [°C].

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi montado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da USP em São Paulo; onde foram realizadas as análises necessárias para o acompanhamento e avaliação de desempenho do sistema.

4.1 Preparação da Matéria Orgânica

A matéria orgânica utilizada na etapa experimental foi obtida através da separação da fração orgânica de resíduos sólidos (FORSU), coletados na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo, CEAGESP de endereço: Av. Dr. Gastão Vidigal, 1946 - Vila Leopoldina, São Paulo - SP, 05316-900. Com coordenadas 23°32'02,14" S e 46° 44'04.41" O.

Para se garantir a homogeneidade dos resíduos utilizados nas diversas etapas do experimento, eles foram coletados e preparados de uma única vez, pesados, acondicionados em recipientes plásticos e congelados em um freezer. A preparação dos resíduos foi feita da seguinte forma:

1. Inicialmente os resíduos foram coletados no CEAGESP localizado na Vila Leopoldina, São Paulo. O mapa do CEAGESP é apresentado na Figura 4.1.

Os resíduos foram coletados em diversos pontos dentro do CEAGESP de acordo as sugestões dos funcionários do mesmo. Eles manifestaram não ter estudos de composição gravimétrica dos resíduos, por esta razão, optou-se por estimar uma composição aproximada com o auxílio dos funcionários do CEAGESP. Na Figura 4.2 apresentam-se alguns pontos de coleta de resíduos e características do CEAGESP.

Figura 4.1 – Mapa do CEAGESP.

AM = Armazéns de Movimentação (Diversos)
 AP = Armazéns dos Produtores (Legumes)
 BP = Boxes dos Produtores (Batatas e Cebolas)
 HF = Horti-frutícolas (Frutas)
 MFE = Mercado de Frutas Estacionais (Frutas)

MLP = Mercado Livre do Produtor (Verduras e Flores)
 MSC = Mercado sobre Caminhões (Abóbora)
 PAS = Pátio da Sardinha (Pescado)
 FRISP = Frigorífico de São Paulo (Pescado)
 FAP = Frigorífico Armazenador Polivalente

A = Relógio
 B = Administração e Diretoria
 C = Dpto. de Entrepósito da Capital
 D = Dpto. de Armazenagem
 E = Auditório Nelsón Loda

F = Fiscalização
 G = Segurança
 H = Associação Nossa Turma
 LEA = Lojas, Escritórios e Administração
 OGA = Oficinas, Garagens e Apts.

Fonte: CEAGESP (2015).

Figura 4.2 – Coleta de resíduos no CEAGESP

(a) Caçamba de coleta de legumes

(b) caçamba de coleta de frutas

(c) área camiões e armazenagem de frutas

(d) mercado livre produtor

(e) caçamba coletor de resíduos orgânicos

(f) caçamba coletora na área de batatas e cebolas

2. Depois de coletada, a massa de resíduos necessária para todos os testes, incluindo material adicional para repetições, foi feita uma separação das principais frações do resíduo por tipo, considerando a seguinte classificação: folhas, legumes e frutas, como apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Separação para classificação de resíduos coletados no CEAGESP em três frações

A composição de cada fração foi a seguinte:

- a. Folhas: Alface, couve, cebolinha, acelga, casca de milho e erva doce.
 - b. Legumes: cebola, batata, quiabo, berinjela, rabanete, pepino, abobrinha, tomate, jiló, pimentão e vagem.
 - c. Frutas: Maçã, carambola, melancia, abacate, tangerina, maracujá, melão, atemóia, manga, laranja, abacaxi, pêssego e mamão.
3. Depois de separadas as frações, cada uma delas foi triturada e pesada em separado, utilizando-se um picador forrageiro - GP-1500AB Garthen, o qual se apresenta na Figura 4.4 e as características do equipamento apresentam-se na Tabela 4.1. Cada amostra foi pesada usando uma balança de laboratório não analítica;

Figura 4.4 – Picador forrageiro - GP-1500AB Garthen

Tabela 4.1 – Descrições técnicas picador forrageiro GP-1500 AB Garthen

Motor	
Potência (CV)	1,5
Ciclo (Hz)	50 ou 60
Tipo	Elétrico
Tipo e Martelo	Fixo
No. De Martelos	2
No. De facas	2
Peso bruto (kg)	35

4. O número total de amostras foi de 35 com um peso de 750 g cada uma, definido por 150 g de folhas, 300 g de legumes e 300 g de frutas a qual foi uma aproximação da composição expressada pelos trabalhadoras do CEAGESP, isso devido a que não tem um estudo de composição gravimétrica dos resíduos. Na Figura 4.5 apresentam-se os resíduos triturados de cada fração.
5. Após a composição, cada amostra foi acondicionada em um pote plástico de 1 L, depois numerada e congelada, como apresenta-se na Figura 4.6.

Figura 4.5 – Resíduos triturados

Figura 4.6 – Amostra preparada para cada batelada

Quando cada amostra tinha que ser utilizada, ela era descongelada com 24 h de antecedência em um recipiente estanque para não se perder nem os líquidos que pudessem se formar no descongelamento.

4.2 Inóculo

O inóculo usado no filtro anaeróbio foi coletado no fundo de uma lagoa anaeróbia de lixiviado do antigo aterro sanitário de São Carlos-SP, o qual atualmente (2016) se encontra desativado. Essa biomassa foi coletada e utilizada pela primeira vez no ano 2006 para o trabalho de Contrera (2008) e posteriormente para o trabalho de Silva (2016), tendo apresentado bons resultados. O aterro sanitário de São Carlos iniciou operação no ano 1994 e foi desativado no ano 2011; e está localizado na Fazenda Guaporé, São Carlos-SP, a 15 Km do centro da cidade.

A biomassa foi estocada em um recipiente de 10 L e mantido a temperatura ambiente até sua utilização. Posteriormente, foi peneirada para eliminar detritos vegetais e inorgânicos. Como meio suporte para biomassa foram utilizados segmentos de bobs de cabelo preenchidos com espuma de poliuretano com diâmetro de aproximadamente 1,0 cm e comprimento de aproximadamente 1,25 cm conforme ilustrado nas Figuras 4.7 (a) e (b). Esta composição foi feita com a finalidade de se evitar a compactação da espuma, dando-se maior rigidez à estrutura do meio suporte. Os bobs com espuma foram submergidos na biomassa líquida limpa por dois meses para fixar os mesmos a espuma dentro do bob, gradualmente foram alimentados com etanol com o objetivo de reativar a biomassa; posteriormente os bobs foram peneirados para drenagem dos líquidos e excesso de

biomassa e posteriormente acondicionados dentro do reator. A Figura 4.7 (c) apresenta o aspecto do meio suporte após a inoculação.

Figura 4.7 – Meio suporte para biomassa antes e após a inoculação

(a) Bobs e espuma

(b) Bob com espuma incorporada

(c) Meio suporte inoculado

4.2.1 Medida da concentração de biomassa no reator

A quantificação da biomassa realizou-se em três ocasiões: uma na inoculação, uma segunda antes do início das bateladas com temperatura controlada e uma ao final das bateladas. O procedimento para amostragem dos micro-organismos realizou-se como se apresenta na sequência:

Cada amostra foi composta por cinco amostras contendo cada uma 20 (inoculação inicial) ou 10 bobs (fase início bateladas). Cada amostra continha bobs coletados na parte superior, meio e inferior do leito, de forma que fossem representativas.

Depois, separou-se, para cada amostra, os seus respectivos bobs, espumas e biomassa, acondicionando-os em capsulas separadas, como apresenta-se na Figura 4.8; para serem colocadas na estufa a 105 °C por 24 h. Para remoção da biomassa dos bobs e espuma realizou-se lavagens sucessivas com água destilada até que ao final a água ficasse visivelmente limpa. As amostras estiveram na estufa por 5 dias. Posteriormente, cada amostra foi pesada e as capsulas contendo biomassa foram colocadas na mufla em uma temperatura de 550 °C até peso constante. Ao final elas foram colocadas num dessecador para finalmente serem pesadas novamente.

Figura 4.8 – Amostra de biomassa usada para inoculação do reator

As características do compartimento da biomassa apresentam-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características do compartimento de biomassa inoculada no reator para fase de adaptação

Descrição	Medida	Unidade
Altura	0,260	m
Diâmetro	0,145	m
Área	0,0165	m ²
Volume	0,00429	m ³
	4,29	L

4.3 Lixiviado

O lixiviado utilizado no experimento teve origem no aterro operado pela empresa Estre Ambiental da cidade de Paulina no interior do Estado de São Paulo. O lixiviado foi coletado pela própria Estre e entregue no Laboratório de Saneamento da USP.

4.4 Montagem do Aparato Experimental

A montagem do aparato experimental dividiu-se em duas partes sendo: o reator anaeróbio micro aerado com leito fixo e separação da biomassa, e o reator anaeróbio convencional como apresentado a seguir:

4.4.1 Reator anaeróbio micro aerado operado em bateladas

O reator foi confeccionado com um tubo de acrílico com 14,5 cm de diâmetro interno e 65 cm de altura, perfazendo um volume total de aproximadamente 14,6 L, com separação de biomassa (filtro anaeróbio) e resíduos (compartimento de resíduos), além de um sistema de bombeamento para recirculação de líquido utilizado como meio de transporte de substrato solubilizado. Na Figura 4.9 apresenta-se um esquema do reator utilizado nesta pesquisa.

Como o reator necessitava ser mantido com temperatura controlada em 30 ± 2 °C ele foi montado dentro de um armário de madeira com portas, possuindo no interior uma fonte de calor (resistência elétrica), um sistema de circulação de ar (ventilador) e um termostato para controle da faixa de temperatura.

Figura 4.9 – Esquema do reator sequencial a ser utilizado na pesquisa (medidas em cm).

De baixo para cima o reator possui um espaço de 5,0 cm destinado à distribuição dos líquidos de recirculação, que ocorre no sentido ascensional. Na sequência,

apoiado sobre uma base perfurada de aço inox (Figura 4.10 (a)) vem o filtro anaeróbio com 25 cm de altura, preenchido com segmentos de 'bobs' de cabelo contendo espuma de poliuretano em seu interior (Figura 4.10 (b)), contido na parte superior por uma peneira de aço inox (Figura 4.10 (c)).

Figura 4.10 – Compartimento da biomassa anaeróbia

Na sequência, acima do filtro biológico foi instalado um separador de gases (Figura 4.11 (a)) com formato de funil invertido e com 10 cm de altura, que coletava o biogás gerado direcionando-o para ser medido em um frasco de Mariotte com volume de 20 L, que media a geração de biogás por deslocamento de líquidos (Figura 4.11 (d)).

Como o separador de gases ficava submerso, na parte externa do reator foi instalado também um separador de líquidos que eventualmente eram arrastados junto com o biogás (Figura 4.11 (b)). Este separador consistia de uma garrafa de 500 mL com entrada de biogás+líquido à meia altura, saída de biogás na parte superior e saída de líquido na parte inferior. Na sequência, conectado à mangueira do biogás antes do Mariotte existia mais um frasco separador para impedir retorno de líquido do Mariotte em caso de inversão de pressão e ocorrência de sifonamento (Figura 4.11(c)).

Figura 4.11 – Sistema de captação e medição do biogás

(a) Separador de gases

(b) Separador de líquidos

(c) Sistema anti-retorno de líquidos

(d) Frasco de Mariotte

Acima do separador de gases existia um espaço de 8,0 cm onde foi instalado um sistema de aeração composto por uma estrutura de PVC onde era fixada ao centro uma pedra porosa de aquário (Figura 4.12 (a)). Logo acima do aerador foi acondicionado o compartimento de resíduos onde ficava a amostra de resíduo orgânico a ser tratado, medindo 8,0 cm de altura e com volume de aproximadamente 1,2 L dentro de um cilindro confeccionado em PVC (Figura 4.12 (b)), com base e tampa confeccionadas em acrílico perfurado para passagem de líquidos e gases. Para que não houvesse perda de resíduos internamente ao fundo do compartimento e também na tampa foram instaladas peneiras com abertura de malha da ordem de 1,0 mm. E por fim, acima da amostra de resíduos existia um espaço livre de 15,0 cm para ser ocupado pelos líquidos de recirculação (~5,0 cm) e pelos gases da aeração a serem liberados para atmosfera e possivelmente uma fração de espuma (~10,0 cm).

Figura 4.12 – Estrutura de fixação do difusor de ar e o compartimento de resíduos

(a) Estrutura do difusor de ar

(b) Compartimento de resíduos e sua tampa perfurada

Esperava-se com esta configuração promover a aeração dos resíduos favorecendo o crescimento de microrganismos hidrolíticos-fermentativos aeróbios/facultativos (fungos e bactérias), que são mais eficientes que os anaeróbios na fase de hidrólise liberando para fase líquida a matéria orgânica dissolvida e hidrolisada, que era acidificada e recirculada para parte inferior do sistema onde existia o filtro biológico, que consumia a matéria orgânica dissolvida e devolia para o compartimento de resíduos um líquido com menor carga orgânica para receber novamente os compostos hidrolisados e assim sucessivamente.

Para recirculação dos líquidos foi utilizada uma bomba tipo diafragma da marca Prominent tipo Conc0223NP1000A002 (Figura 4.13) com capacidade de bombeamento na faixa de 0,74 a 23 L/h. A vazão de bombeamento foi fixada experimentalmente para se obter 24 ciclos por dia com base no volume de líquidos do reator (~7,5 L) assim resultando em 7,5 L/h.

Figura 4.13 – Bomba Prominent utilizada para recirculação do líquido

O reator foi operado em bateladas sequenciais e após a colocação da amostra de resíduo dentro reator, o mesmo era em seguida preenchido com lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante, uma vez que ele possui elevada alcalinidade e os micro-organismos anaeróbios já estavam adaptados a ele, pois eram provenientes do fundo de uma lagoa de lixiviados.

O tempo de reação de cada batelada era fixado em função da geração de biogás, tendo como critério de parada uma geração diária inferior a cerca de 1% do total acumulado até aquele dia.

Para se manter a temperatura do sistema controlada, utilizou-se uma câmara de madeira que se consistiu em um armário (Figura 4.14 (a)) com sistema elétrico de aquecimento. O sistema completo de controle de temperatura constituía-se de um termostato digital com um sensor de temperatura (Figura 4.14 (b)) que acionava um relê de estado sólido (Figura 4.14 (c)), que por sua vez estava ligado a um conjunto de lâmpadas incandescentes que realizavam o aquecimento (Figura 4.14 (d)). Um ventilador acima das lâmpadas realizava a recirculação do ar dentro da câmara.

Figura 4.14 – Câmara de controle de temperatura do reator

(a) Armário

(b) Termostato Novus

(c) Relê

(d) Lâmpadas
incandescentes

A Figura 4.15 (a) apresenta o sistema montado previamente à introdução dele na câmara para realização de testes e a Figura 4.15 (b) apresenta o sistema já dentro da câmara, após se verificar que o sistema funcionava adequadamente.

Figura 4.15 – Configuração inicial do reator sem controle da temperatura externa

(a) Montagem sem controle de temperatura para
realização de testes

(b) Montagem final no interior da câmara com
controle de temperatura

O sistema de aeração do sistema era composto por um compressor de ar de aquário e um rotâmetro para ajustes da vazão do ar, com a limitante que o rotâmetro estava graduado de 1 a 10 L/min. O sistema de aeração apresenta-se na Figura 4.16. O compressor de ar possuía uma potência de 3 W, pressão de 0,01 MPa e capacidade de vazão de 2,2 L/min.

Figura 4.16 – Sistema de aeração do reator

(a) Compressor de ar

(b) Rotâmetro para ajuste da vazão

4.4.2 Reator convencional anaeróbio 1

A segunda etapa consistiu em montar um outro reator, convencional fim de comparar a configuração do reator sequencial com este. As características do reator convencional são as mesmas do reator sequencial (diâmetro, quantidade de resíduos e biomassa, volume de lixiviados, etc.) com a diferença que a biomassa e o resíduo foram misturados no interior deste reator. Na Figura 4.17 apresenta-se a montagem do reator convencional anaeróbio.

Figura 4.17 – Esquema do reator convencional 1 (medidas em cm).

O reator foi confeccionado em PVC, com diâmetro interno de 14,5 cm e 60 cm de altura, possuindo um espaço de 5,0 cm destinado à distribuição dos líquidos de recirculação na parte inferior do mesmo, que ocorria no sentido ascensional. Posteriormente, sobre um disco de acrílico perfurado e uma peneira com abertura de 1,0 mm estava localizado o compartimento de resíduos no qual eram adicionados os resíduos misturados com os micro-organismos anaeróbios com a mesma concentração do reator de duas fases. A Figura 4.18 apresenta as principais partes e componentes do reator.

A saída do biogás foi situada na parte superior do reator e o biogás era medido com um frasco Mariotte com volume de 10 L. Na parte superior do reator existia um espaço de 10 cm de borda livre, e a 15 cm abaixo da tampa se encontra a saída para recirculação do lixiviado.

Figura 4.18 – Reator convencional de PVC usado no experimento

(a) Corpo e apoio do reator feitos em PVC e a saída de líquidos para recirculação

(b) Tampa do reator com saída de biogás

(c) Base do reator com entrada de líquidos

Para recirculação dos líquidos foi utilizada uma bomba tipo diafragma da marca Emec FCE 0505 com capacidade de 1 a 10 L/h, programável, de 500 kPa e usando mangueiras de PVC (Figura 4.19 (a)). A vazão de bombeamento foi fixada experimentalmente e como o volume de líquido era de aproximadamente 7,5 L, foi ajustada inicialmente uma vazão de 7,5 L/h, como no primeiro reator experimental como foi feito no trabalho de Silva (2016).

O sistema de medida de biogás (Mariotte) foi confeccionado com um frasco rígido de 10 L, que era um antigo garrafão de água. A medida do volume gerado de biogás era obtida medindo-se o volume de água deslocado no intervalo de tempo (Figura 4.19(b)). O reator completo montado dentro da câmara de controle de temperatura é apresentado na Figura 4.20.

A operação do reator foi realizada em bateladas, com tempo de detenção determinado pela produção de biogás, com o mesmo critério de parada do outro sistema. Depois da colocação da amostra de resíduo dentro reator, o mesmo era misturado com a biomassa de inóculo e posteriormente era preenchido com lixiviado até o nível desejado e a partir daí se iniciavam as bateladas.

Figura 4.19 – Bomba recirculação Emec e Sistema de medição do biogás gerado

(a) Bomba de recirculação

(b) Mariotte para medida do biogás

Figura 4.20 – Montagem completa do reator convencional 1

4.4.3 Reator convencional anaeróbio 2

O segundo reator convencional foi feito devido ao fato de que o primeiro entupia frequentemente, uma vez que o resíduo com a biomassa eventualmente flutuava entrando no sistema de recirculação, mesmo utilizando-se um filtro na entrada deste sistema. O reator foi uma modificação do reator 1 usando um sistema de agitação mecânica no lugar da recirculação de líquidos. Na Figura 4.21 apresenta-se um esquema do reator convencional 2.

Figura 4.21 – Esquema do reator convencional 2 (medidas em cm).

Este segundo reator convencional também foi construído em PVC, com as mesmas dimensões do anterior, entretanto eliminando-se a placa de acrílico perfurado no fundo e substituindo-se o sistema de recirculação por um sistema de agitação mecânica composto por uma haste com pás em aço inox. Para se evitar que saísse biogás pelo orifício da haste, foi realizado um encamisado da haste com um tubo de

PVC de 19 mm de diâmetro, desde a tampa até as suas pás, próximo ao fundo do reator.

O sistema de agitação mecânico consistiu em um agitador de marca nova ética modelo M210-VERP-3K# de 3300 RPM, conforme a Figura 4.22 (a). A haste de aço inox com duas pás é apresentada na Figura 4.22 (b) e o controle de agitação é apresentado na Figura 4.22 (c).

Figura 4.22 – Agitador mecânico

(a) Motor de agitação

(b) Haste e pás em aço inox

(c) Sistema de controle de agitação

O reator convencional 2 completamente montado dentro da câmara de controle de temperatura apresenta-se na Figura 4.23.

Figura 4.23 – Reator convencional 2

Tanto a operação do reator convencional 1, quanto a do convencional 2 foram realizadas simultaneamente dentro da câmara em conjunto com o reator com separação de biomassa para que fosse possível se realizar comparações de resultados.

4.5 Etapas da Operação do Experimento

Antes de se iniciar as etapas de operação do sistema, três amostras do resíduo orgânico foram utilizadas para caracterização e verificação da homogeneidade do material. A operação do sistema foi realizada em cinco etapas e cada uma delas foi feita pelo menos em triplicada para se verificar a reprodutibilidade dos resultados e desempenhos.

Para todas as etapas, não foram fixados os tempos de reação das bateladas o critério de parada para cada batelada era o fim da produção de biogás, ou quando a produção total acumulada era menos de 1%. A seguir apresenta-se um diagrama de fluxo das 5 etapas do experimento e uma descrição resumida de cada uma delas.

Figura 4.24 Fluxograma das etapas do experimento

Etapa 1: A etapa de adaptação consistiu em adaptar a biomassa à configuração do reator, para o qual utilizou-se etanol como substrato e lixiviado procedente do aterro de Paulínia-SP para os testes iniciais sem controle de temperatura. A estratégia de utilizar etanol como substrato para dar partida ao reator foi adotada de Contrera *et al.* (2013). A fase de ativação de biomassa consistiu na adição de etanol como fonte de carbono durante quatro semanas. No início de cada batelada eram adicionados 25 mL de etanol ao reator.

Posteriormente, realizou-se uma batelada teste com resíduos orgânicos coletados em duas residências. A massa de resíduos foi de 750 g, para o qual, o resíduo foi picado de forma manual com faca antes de ser colocado no compartimento de resíduos.

Depois que todo o sistema foi montado dentro da câmara de temperatura controlada, realizaram-se três bateladas teste para se determinar a produção de biogás do reator com temperatura controlada utilizando novamente etanol como substrato.

Posteriormente, com o reator montado realizou-se uma etapa de adaptação dos microrganismos usando o resíduo coletado no CEAGESP, nomeada fase de adaptação 2 com temperatura de 30 ± 2 °C.

Etapa 2: Com o sistema previamente adaptado e estabilizado, utilizando-se amostras de resíduos coletadas no CEAGESP com massa de 750 g, o sistema foi operado na faixa mesofílica com temperatura de 30 ± 2 °C. Nesta etapa o sistema foi operado estritamente anaeróbio e a diferença em relação aos sistemas convencionais era justamente a separação da biomassa e recirculação da fase líquida.

Etapa 3: Procurando-se aumentar a eficiência do sistema principalmente com relação à hidrólises dos resíduos, foi verificado se ocorreria aumento de desempenho do sistema com incorporação de micro-aeração ou aeração dos resíduos dentro do reator. Nesta etapa, o resíduo foi inoculado com microrganismos aeróbios em sua massa para se favorecer a hidrólise que é a etapa inicial da

digestão. A biomassa aeróbia utilizada como inóculo foi adaptada ao meio com lixiviado de acordo com o apresentado no Apêndice B.

Etapa 4: Esta etapa consistiu em operar o reator com separação de biomassa em quatro temperaturas distintas (25, 29, 34 e 38 °C) para se determinar o coeficiente de Arrhenius através de ajustes de um modelo matemático de primeira ordem. Nesta etapa, utilizou-se amostras de 500 g de resíduos ao contrário das amostras de 750 g utilizadas nas etapas anteriores.

Etapa 5: Com o objetivo de se comparar o sistema de duas fases com sistemas convencionais, esta etapa consistiu na operação do reator um convencional e o reator de duas fases operado nas mesmas condições de temperatura, alcalinidade, umidade e carga orgânica. Nesta etapa os sistemas foram mantidos à temperatura de 34 ± 2 °C e foram realizadas 7 bateladas. No reator convencional 1 operou-se com amostras de 750 g e com o reator convencional 2 foi operado com amostras de 500 g. Por fim, nesta última etapa foi verificado ainda o efeito de adição de enzimas ao resíduo. As enzimas utilizadas no sistema são utilizadas em grande escala em sistemas de branqueamento de celulose, que já apresentam comprovada eficiência em processos e também em sistemas de tratamento de efluentes industriais contendo lignina. As dosagens utilizadas foram dosagens consideradas altas (2,0 mL/L), uma vez que tinham como objetivo verificar o efeito da adição da enzima e não otimizar sua dosagem. A enzima usada foi a Lacasse imobilizada Ec 10.3.2 da indústria AB emzyme (Figura 4.25). Nesta etapa o sistema foi mantido à temperatura de 34 ± 2 °C e foram realizadas 3 bateladas.

Figura 4.25 – Enzima Lacasse imobilizada e BMP

4.6 Modelagem matemática

Com os resultados experimentais obtidos foi feito o ajuste de um modelo matemático. Os modelos matemáticos considerados foram: Função Logística, função de transferência e Gompertz modificado os quais de acordo a revisão da literatura foram os mais utilizados em diversos experimentos. Para realização dos ajustes foram utilizados os softwares Microsoft Excel e a eq. (12) para reduzir o erro e ajustar os dados a equação do modelo adotado.

$$\sum_i^n (X_{\text{observado}} - X_{\text{modelo}})^2 \approx 0 \quad (12)$$

No qual:

$X_{\text{observado}}$: Dado experimental

X_{modelo} : Dado do modelo sem ajustar

4.7 Determinação do coeficiente de Arrhenius.

A determinação dos parâmetros cinéticos realizou-se através do modelo Gompertz aplicando a equação de Arrhenius (Eq. 6) para diferentes temperaturas. Para encontrar o coeficiente de Arrhenius através do modelo Gompertz considerou-se o parâmetro R_m como parâmetro cinético de primeira ordem K_T . A primeira etapa foi a determinação dos parâmetros cinéticos do Gompertz (Tabela 5.18), utilizando uma regressão non-linear com excel e minimizando os resíduos com a Eq. (12).

Posteriormente, para encontrar os coeficientes θ e R_{m25} realizou-se uma linearização da equação aplicando logaritmo natural (LN) como se apresenta na Eq. (29)

$$LN(R_m) = LN(R_{m25}) + (T - 25)LN(\theta) \quad (13)$$

Considerando a Eq. (11) como equação linear da forma da Eq. (13) resulta a Eq. (15).

$$Y = B_0 + B_1X \quad (15)$$

No qual:

$$Y = \text{LN} (R_m)$$

$$B_0 = \text{LN} (R_{m25})$$

$$B_1 = \text{LN} (\theta)$$

4.8 Análises Físico-Químicas das Amostras

As análises foram feitas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005). A Tabela 4.4 apresenta variáveis determinadas, bem como o tipo de amostra e a metodologia empregada. De forma geral, foram analisadas amostras do líquido de recirculação, amostras do resíduo sólido antes e depois de ser tratado, amostras da biomassa do filtro anaeróbio e amostras dos gases gerados. A amostragem do reator baseou-se em uma batelada teste atingindo os pontos principais da curva de geração diária e adotou-se o protocolo mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros a serem analisados, tipo de amostra e metodologia a ser utilizada.

PARÂMETRO	TIPO DE AMOSTRA	METODOLOGIA	FREQUÊNCIA
pH	Líquida	Potenciometria	Semanal
Alcalinidade bicarbonato	Líquida	Titulação	Semanal
Condutividade	Líquida	Condutímetro	Semanal
Temperatura	Líquida e sólida	Termômetro de mercúrio e digital	Diária
Sólidos	Líquida e sólida	Filtração e Gravimetria	Semanal
COT	Líquida e sólida	Analizador de carbono	Semanal
DQO	Líquida e sólida	Titulação e espectrofotometria	Semanal
AV	Líquida	Titulação (Dilallo e Albertson 1961).	Semanal
NH ₃	Líquida	Destilação e titulometria	Semanal / Quinzenal
Gases (vol.)	Gasosa	Volumétrica	Diária
Gases (composição)	Gasosa	Absorção de CO ₂	Diária

Tabela 4.4 – Pontos de amostragem do reator ascendente

Dia	→	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tipo de amostra	Amostrador	Pontos de amostragem														
Líquida	A	X	X	X	X	X		X			X			X		X
	B		X	X		X		X						X		X
Gasosa		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Sólida		X														X

O teor de metano do biogás foi obtido através de um dispositivo desenvolvido pelo Professor Ronan Cleber Contrera que utiliza um recipiente contendo líquido com solução concentrada de NaOH para captura do CO₂ e faz a medição direta da porcentagem de Metano utilizando uma seringa de 1 mL graduada. Uma amostra de gás era coletada diariamente dos reatores para determinação da porcentagem de metano.

Outro fator importante definido experimentalmente foi o tempo de secagem para determinar os sólidos para sólidos totais (ST). O tempo de secagem foi de 5 dias, uma vez que se pôde observar através de medidas que a partir do quinto dia o peso da amostra seca já não se alterava, como recomenda o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator com separação de fases foi operado em 5 etapas, sendo uma preliminar de reativação de biomassa e adaptação dos microrganismos ao resíduo e as demais realizadas na sequência, como descrito a seguir:

Etapa 1: Etapa de adaptação:

- 1.1 Ativação da biomassa alimentando o sistema com etanol como substrato e operando à temperatura ambiente.
- 1.2 Realização de batelada teste com resíduos orgânicos domésticos como substrato operando o sistema à temperatura ambiente.
- 1.3 Operação com etanol como substrato e controle de temperatura para verificação da estabilidade operacional.
- 1.4 Adaptação do sistema aos resíduos orgânicos do CEAGESP com controle de temperatura na faixa mesofílica em $29\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Etapa 2: Operação do reator de duas fases com resíduos do CEAGESP estritamente anaeróbio.

Etapa 3: Operação do reator de duas fases com resíduos do CEAGESP e avaliação da aeração do substrato.

Etapa 4: Avaliação do efeito da temperatura na digestão dos resíduos orgânicos.

Etapa 5: Análise comparativa com reatores convencionais com adição e sem adição de enzimas.

5.1 Caracterização do lixiviado, do resíduo e biomassa.

O lixiviado coletado na ESTRE Paulínia apresenta as características apresentadas na Tabela 5.1. Como se observa, as características do lixiviado corresponde a um lixiviado gerado em aterro sanitário em fase IV de fermentação metanogênica, de acordo a Figura 3.2.

Tabela 5.1 – Caracterização de lixiviado

Parâmetro	Concentração	Unidade
pH	8,3	
DQO total	3681	mg/L
DQO filtrada	3645	mg/L
COT	1735,7	mg C/L
Amônia	2532	mg N/L
Alcalinidade Total	13000	mg CaCO ₃ /L
Ácidos Voláteis	263	mg H Ac./L
Sólidos Totais	14660	mg/L
Sólidos Fixos	11200	mg/L
Sólidos Voláteis	3460	mg/L
Sólidos Suspensos Totais	586	mg/L
Sólidos Suspensos Fixos	256	mg/L
Sólidos Suspensos Voláteis	330	mg/L
Sólidos Dissolvidos Totais	14500	mg/L
Sólidos Dissolvidos Fixos	11040	mg/L
Sólidos Dissolvidos Voláteis	3460	mg/L

A caracterização de resíduos domésticos usados na Etapa 1.2 apresenta-se na Tabela 5.2. Na Tabela 5.3 apresenta-se a caracterização realizada para resíduos coletados no CEAGESP; e na Tabela 5.4 apresenta-se a caracterização do resíduo do CEAGESP na etapa final do experimento, depois de aproximadamente um ano congelado. A caracterização do resíduo do CEAGESP foi realizada em duas ocasiões para monitorar se as características mudariam com o passar do tempo.

Para se verificar a reprodutibilidade da caracterização assim como a homogeneidade das amostras, cada amostra analisada foi dividida em 5 frações de massas aproximadamente iguais.

Tabela 5.2 – Caracterização de resíduos orgânicos domésticos

Fração	Peso Amostra [g]	Água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [%]	SV/Amostra (g/g)
1	60,346	50,4470	9,8990	8,9980	0,9010	90,9%	0,1491
2	62,222	51,7100	10,5120	9,6590	0,8530	91,9%	0,1552
3	54,512	44,6730	9,8390	8,5820	1,2570	87,2%	0,1574
4	53,424	44,9320	8,4920	7,7150	0,7770	90,8%	0,1444
5	59,078	49,5130	9,5650	8,6960	0,8690	90,9%	0,1472
Media	57,9164	48,2550	9,6614	8,7300	0,9314	90,4%	0,1507
DP	3,1587	2,7620	0,5063	0,4788	0,1302	1,25%	0,0045
Composição		83,3%	16,7%	15,1%	1,6%		

Tabela 5.3 – Caracterização 1 do resíduo cru coletado no CEAGESP

Fração	Peso Amostra (g)	Água (g)	ST (g)	SV (g)	SF (g)	SV/ST [%]	SV/Amostra [g/g]
1	50,2836	45,0246	5,2590	4,7680	0,4910	90,7%	0,0948
2	50,2331	44,9191	5,3140	4,7970	0,5170	90,3%	0,0955
3	50,5319	45,2089	5,3230	4,8200	0,5030	90,6%	0,0954
4	50,2209	44,9339	5,2870	4,7770	0,5100	90,4%	0,0951
5	50,0600	44,501	5,5590	5,0750	0,4840	91,3%	0,1014
Média	50,2659	44,9175	5,3484	4,8474	0,5010	90,6%	0,0964
DP	0,1135	0,1666	0,0842	0,0910	0,0108	0,11%	0,0020
Composição		89,4%	10,6%	9,6%	1,0%		

Tabela 5.4 – Caracterização 2 do resíduo cru coletado no CEAGESP

Fração	Peso Amostra (g)	Água (g)	ST (g)	SV (g)	SF (g)	SV/ST %	SV/Amostra
1	25,028	22,523	2,505	2,255	0,250	90,0%	0,0901
2	25,0206	22,4716	2,549	2,293	0,256	90,0%	0,0916
3	25,0821	22,5501	2,532	2,273	0,259	89,8%	0,0906
4	25,0101	22,4581	2,552	2,294	0,258	89,9%	0,0917
5	25,0870	22,545	2,542	2,292	0,250	90,2%	0,0914
Média	25,0456	22,5096	2,5360	2,2814	0,2546	90,0,	0,0911
DP	0,0257	0,0289	0,0158	0,0129	0,003	0,10%	0,0006
Composição		89,9%	10,1%	9,1%	1,0%		

Na caracterização de resíduos (Tabela 5.3 e 5.4) pode-se observar que o resíduo congelado perdeu uma porcentagem leve de material volátil de 0,5% entre a caracterização 1 e 2; e, por conseguinte, um incremento na porcentagem de água.

A caracterização de microrganismos anaeróbios no reator de duas fases realizou-se em três tempos ao longo do experimento. A C1 foi feita antes da partida do experimento, a C2 foi feita um ano depois da partida e a C3 foi feita antes do começo da fase 4. As massas de microrganismos são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Caracterização de microrganismos em diferentes etapas do experimento

	C1	C2	C3	Unidades
Sólidos Totais	0,485	0,387	0,452	[g ST/g Bob]
	4,658	4,324	3,549	[g ST/g Espuma]
	0,116	0,093	0,052	[g ST/ unidade de Bob]
Sólidos Voláteis	0,146	0,151	0,193	[g SV/g Bob]
	1,410	1,671	1,519	[g SV/g Espuma]
	0,035	0,036	0,046	[g SV/unidade de Bob]
Relação SV/ST	0,304	0,390	0,428	[SV/ST]

Dos dados apresentados na Tabela 5.5 pode-se observar que o crescimento de biomassa entre as caracterizações 1 e 2 medido como [g SV/unidade de bob] cresceu 3% em um período de um ano aproximadamente; enquanto, o crescimento entre a C2 e C3 foi de 27% em um período de 14 meses.

Os microrganismos no meio líquido, medidos como SSV, apresentam-se na Figura 5.1, a qual demonstra que o crescimento de microrganismos no meio líquido cresce conforme o incremento e a diminuição da DQO ou AV aplicados.

A biomassa anaeróbia usadas nas etapas 1, 2, e 3 foi a mesma usada na etapa 5 nos reatores convencionais. As características dessa biomassa ilustram-se na Tabela 5.6. Inoculando 1,3 L dos microrganismos ativados com etanol nos reatores convencionais.

Tabela 5.6 – Caracterização da biomassa anaeróbia a inocular nos reatores convencionais

	ST	SF	SV
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
A	98.720	26.894	71.825
B	100.980	28.240	72.740
Média	99.850	27.567	72.283

Figura 5.1 – Comportamento dos Sólidos Suspensos Voláteis nas diversas fases do experimento

Na Etapa 3 de micro aeração, como a aeração foi feita usando inóculo de microrganismos aeróbios coletados em um tanque de lodos ativados com nitrificação e desnitrificação simultânea, adaptados a lixiviado como descrito na metodologia apresentada no apêndice B, as características dos microrganismos medidos como SV apresentam-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Caracterização da biomassa aeróbia a inocular na Etapa 3

	ST	SF	SV
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
A	19.920	7.580	12.340
B	19.840	7.540	12.300
Média	19.880	7.560	12.320

Considerando que em uma amostra de 750 g existem 72,33 g SV adotou-se uma relação de 5% de SV dos microrganismos com respeito aos SV dos resíduos,

obtendo que o volume necessário para inocular os reatores foi de 0,0293 L equivalente a 293 mL de meio líquido contendo microrganismos aeróbios.

5.2 Etapa 1: Etapa de adaptação

5.2.1 Biogás

A Etapa 1 consistiu em 4 estágios, os quais são apresentadas na sequência. O biogás foi o principal parâmetro de análise do experimento considerando seu volume acumulado (Figura 5.2), acumulado porcentual (Figura 5.3), assim como sua geração diária (Figura 5.4). Outro fator importante relativo ao biogás foi a porcentagem de metano (Figura 5.5) no mesmo, o qual auxilia na avaliação sobre o aproveitamento energético futuro do resíduo considerando sua digestão anaeróbia.

Figura 5.2 – Geração de biogás acumulada Etapa 1

(a) Etapa 1.1 adaptação com etanol

(b) Etapa 1.2 adaptação Resíduos domésticos

(c) Etapa 1.3 adaptação com etanol

(d) Etapa 1.4 adaptação Resíduos CEAGESP

Na Figura 5.2 (a) apresenta-se a geração acumulada de biogás operando a temperatura ambiente e com etanol como substrato, na qual o tempo de reação final foi de 10 dias e uma geração total acumulada de 11,3 L aproximadamente. Na Figura 5.2 (c) mostra-se a operação do reator com controle de temperatura utilizando-se também o etanol como substrato, no qual o tempo de reação foi reduzido para 6 dias obtendo-se um volume acumulado total de 12,4 L em média. Comparando as duas situações, houve um aumento de aproximadamente 9,4% melhorando-se também o tempo de reação que diminuiu de 10 d para 6 d. Na porcentagem acumulada para as mesmas bateladas (Figura 5.3 (a) e 5.3 (c)) pode-se observar que nas bateladas 1 e 2 atingiu-se 100% no décimo dia, enquanto após a adaptação nas bateladas com controle de temperatura atingiu-se 99% no quinto dia, evidenciando a adaptação do sistema.

Na Figura 5.2 (b) apresenta-se a geração acumulada do reator operado a temperatura ambiente com resíduos orgânicos domésticos (Etapa 1.2), na qual a geração final foi 71,6 L com tempo de reação de 31 dias. Na Figura 5.3 (b) é apresentada a geração percentual de biogás obtida para o resíduo orgânico doméstico utilizado nesta etapa de adaptação do sistema.

Nas Figuras 5.2 (d) apresentam-se os resultados da geração de biogás em condições CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão) do reator com resíduos coletados no CEAGESP (Etapa 1.4) nas quais pode-se observar que o acumulado final (Figura 5.3 (d)), foi similar entre as bateladas sendo de 31,54 L a média com o mesmo tempo de reação de 14 d. Nesta etapa a geração de biogás atingiu 93% no dia 8, e 99% da geração foi alcançado no dia 12.

Figura 5.3 – Geração acumulada percentual do biogás na Etapa 1

Na Figura 5.4 apresenta-se a porcentagem de metano no biogás na Etapa 1. Nas primeiras duas bateladas 1 e 2 sem controle de temperatura, não se conseguiu medir a porcentagem de metano de forma contínua, somente em alguns pontos durante a batelada. A média das duas bateladas foi de 89,0% de metano no biogás. Enquanto a batelada teste com resíduos domésticos, Etapa 1.2 apresentada na Figura 5.4 (a), a média foi 93,0% de metano no biogás. Nas bateladas com etanol e temperatura controlada a média da composição de metano foi de 88,4% (Figura 5.4(b)). No caso das bateladas com resíduos do CEAGESP (Figura 5.4 (c)) a média para a Etapa 1.4 foi de 68,4%. A composição de metano se iniciou em 52,0% e finalizou em 86,9%.

Figura 5.4 – Composição do biogás na Etapa 1 **(a) Etapa 1.2 adaptação - Resíduos domésticos** **(b) Etapa 1.3 adaptação - etanol** **(c) Etapa 1.4 adaptação - Resíduos CEAGESP**

Com relação à geração diária de biogás pode-se observar que ao comparar as Figuras 5.5 (a) e 5.5 (c), o pico de geração variou do segundo ou terceiro dia no primeiro caso, para o primeiro dia nas bateladas com controle de temperatura. O pico de geração esteve entre 1,9 e 2,7 L para as bateladas iniciais com etanol e para as bateladas com etanol e com controle de temperatura o pico de geração foi de 4,1 e 5,0 L no primeiro dia de geração; reduzindo o tempo de reação em 4 dias. Na batelada com resíduos domésticos (Figura 5.5 (b)) o pico de geração foi de 3,7 L no dia 12, a demora na obtenção do pico pode ser associada a dificuldade de solubilizar o resíduo e falta de adaptação dos microrganismos a esse tipo de substrato retardando a hidrólise do mesmo. Na Figura 5.5 (d) apresentam-se os dados da geração diária de biogás na etapa de adaptação com resíduos do CEAGESP na qual pode-se observar que o pico de geração foi no segundo as B7 e B8 e no primeiro dia as bateladas B9 e B10, a média do pico teve um volume de 7,08 L em condições CNTP. A produção de biogás e metano na Etapa 1 apresenta-se na Tabela 5.8, bem como as eficiências de remoção de SV nas diversas bateladas.

Figura 5.5 – Geração diária do biogás na Etapa 1 **Tabela 5.8 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 1**

Batelada	Volume		SVin	SVfi	Elim. SV	Produção		
	Biogás [mL]	Metano [mL]				Biogás [m³ biogás/Kg SV]	Metano [m³ CH ₄ /Kg SV]	Metano [%]
B3	71609	55782	113,0071	6,8010	94,0%	0,63	0,49	77,9%
B7	31615	22550	72,3301	12,4102	82,8%	0,44	0,31	71,3%
B8	31637	21423	72,3301	11,6554	83,9%	0,44	0,30	67,7%
B9	31347	21181	72,3301	10,5569	85,4%	0,43	0,29	67,6%
B10	31574	21179	72,3301	17,1595	76,3%	0,44	0,29	67,1%
Média	31543	21583	72,3301	12,9455	82,1%	0,44	0,30	68,4%
DP	98	483	0	2,1070	2,9%	0,001	0,007	1%

Observando-se as eficiências de remoção de SV na Etapa 1 com resíduos (Tabela 5.8) a média foi de 82,1% com resíduos do CEAGESP e 94,0% com resíduos domésticos, a produções de biogás na etapa 1 foi de 0,44 m³/Kg SV na média e para metano foi de 0,30 m³ CH₄/Kg SV com resíduos do CEAGESP e para resíduos

domésticos a geração de biogás foi de 0,63 m³/Kg SV e de metano foi de 0,49 m³ CH₄/Kg SV.

5.2.2 Características finais do resíduo digerido

As características dos resíduos digeridos das diversas bateladas da Etapa 1 apresentam-se na Tabela 5.9, tanto para o resíduo doméstico, como do CEAGESP. Na batelada com resíduo doméstico (B3) a eficiência de redução de massa foi de 88,8% e com resíduos do CEAGESP (B7, B8, B9 e B10) a redução foi de 83,9%, com massa inicial de 750 g, na média e um desvio padrão de 5,4 g da massa final para as 4 bateladas com um 90% de umidade.

Tabela 5.9 – Características finais do resíduo na Etapa 1

Batelada	Massa final de resíduo [g]	Redução de massa do resíduo [%]	Peso água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [g/g]
B3	84,059	88,8%	74,900	9,159	2,039	7,120	0,2226
B7	114,0529	84,8%	97,8297	15,7544	12,4102	3,3442	0,7877
B8	116,8513	84,4%	107,5628	15,4207	11,6554	3,7653	0,7558
B9	120,5784	83,9%	108,7692	14,0190	10,5569	3,4621	0,7530
B10	131,6216	82,5%	114,8476	21,1023	17,1595	3,9428	0,8132
Média	120,7761	83,9%	107,2523	16,5741	12,9455	3,6286	0,7774
DP	5,4228	0,7%	4,7113	2,2641	2,1070	0,2255	0,0230

5.2.3 Comportamento da temperatura interna do reator

Na Figura 5.6 ilustra-se o comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 1. Como mostrado nas Figuras 5.6 a temperatura interna do reator se manteve estável em uma faixa de 30 ± 2 °C usando uma câmara com controle de temperatura. As primeiras duas etapas de adaptação, 1.1 e 1.2 (Figura 5.6 (a) e 5.6 (b)) foram feitas a temperatura ambiente com uma variação de temperatura interna de $\pm 3,5$ °C; isso se evidencia melhor na Etapa 1.1 de adaptação com etanol 1 (Figura 5.6 (a)). Na Etapa 1.2 de adaptação usando resíduos orgânicos domésticos, Etapa 1.2 (Figura 5.6 (b)) a diferença entre a temperatura interna mínima e máxima foi de 2,5 °C trabalhando à temperatura ambiente, sendo, portanto, uma variação

relativamente pequena. Na Etapa 1.3 de adaptação usando etanol e com controle de temperatura (Figura 5.6 (c)) obteve-se uma temperatura mais estável no reator a partir do dia 1. Na Etapa 1.4 (Figura 5.6 (d)) com resíduos do CEAGESP a temperatura foi estável e em torno de 30 ± 2 °C.

Figura 5.6 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 1.

5.2.4 pH

O comportamento do pH na Etapa 1 apresenta-se na Figura 5.7. Nas Figuras 5.7 (a) e 5.7 (b) pode-se observar uma queda do pH a partir do primeiro dia, tendo o seu valor mínimo entre o segundo e quarto dia para as bateladas com etanol. Na batelada com resíduos domésticos (Etapa 1.2) o valor mínimo ocorreu no segundo dia (pH 6,96). Nas bateladas com etanol e controle de temperatura (Figura 5.7 (c)) a o pH mínimo de 7,3 ocorreu no primeiro dia e depois retornou lentamente próximo ao valor inicial. Usando resíduo do CEAGESP (Figura 5.7 (d)) o pH mínimo aconteceu no primeiro dia atingindo o valor de 7,2 em média para lentamente nos dias seguintes voltar a subir. Na batelada com resíduos domésticos com resíduos do

CEAGESP o pH mínimo foi de 6,96 e 7,2 respetivamente, e, portanto, ainda dentro da faixa ótima do processo de digestão anaeróbia. O aumento do pH nos dias seguintes ocorreu devido ao predomínio do consumo dos ácidos no sistema evidenciando a ativação e adaptação dos microrganismos à digestão de resíduos sólidos.

Figura 5.7 – Comportamento do pH na Etapa 1

5.2.5 Alcalinidade

Na Figura 5.8 apresenta-se o comportamento da alcalinidade total para uma batelada da Etapa 1 de adaptação com resíduos do CEAGESP, na qual se observa que entre o dia zero e o primeiro dia existiu um consumo de alcalinidade de 1000 mg/L o qual coincide com o valor mínimo de pH. A partir do segundo dia se inicia a recuperação da alcalinidade com consumo de ácidos aumentando-se a metanogênese verificada pelo incrementando na porcentagem de metano no biogás.

Figura 5.8 – Alcalinidade total na Etapa 1

5.2.6 AV

Na Figura 5.9 apresenta-se o comportamento da concentração dos Ácidos Voláteis na Etapa 1. Na qual o pico de formação de AV foi 3.168 mg/L no segundo dia, coincidindo com o pico de geração de biogás (ver Figura 5.9). Posteriormente, a tendência foi uma queda contínua até se chegar a um valor próximo ao inicial de 900 mg/L. Na fase de adaptação a tendência das três bateladas foi similar com um pico de formação no primeiro dia de aproximadamente 3.000 mg/L com queda gradual e lenta até se chegar a um valor próximo ao inicial.

Figura 5.9– Comportamento dos Ácidos Voláteis na Etapa 1.

5.2.7 DQO

Na Figura 5.10 apresentam-se os comportamentos da concentração de DQO total e filtrada medidas nos lixiviados de recirculação, na etapa 1 do experimento.

Figura 5.10– Comportamento da DQO total e filtrada na Etapa 1.

A Etapa 1 apresenta uma variação de DQO inicial de 4.500 mg/L até 8.700 mg/L no dia zero, medindo-se 3 horas após o início da batelada. O pico de DQO ocorreu no dia 1 com aproximadamente 9.100 mg/L, sendo que nos dias seguintes se iniciou o predomínio do consumo pelos microrganismos até chegar a um valor de 4.300 mg/L.

5.2.8 Sólidos Voláteis

O comportamento da concentração dos Sólidos Voláteis (SV) apresentam-se na Figura 5.11. Os Sólidos Totais e Fixos apresentam-se no apêndice A.1 e A.2. Os SV apresentaram tendência similar à DQO e AV, onde o pico de concentração máximo coincidiu com o pico de geração de biogás. As concentrações iniciam no dia zero com valores próximos a 4.000 mg/L ocorrendo um pico de 6.000 mg/L no primeiro dia, chegando até valores próximos do inicial no final da batelada.

Figura 5.11 – Sólidos Voláteis na Etapa 1.

5.2.9 Nitrogênio amoniacal

Na Figura 5.12 apresenta-se o comportamento da concentração de amônia na etapa 1. A amônia manteve-se estável nas diversas Etapas do experimento mostrando incrementos devido à sua solubilização no lixiviado, tendo como origem a degradação dos resíduos de origem proteica. Nesta etapa a concentração inicial partiu de 1.200 mg N/L, chegando-se a 1.751 mg N/L ao final da batelada.

Figura 5.12 – Comportamento da concentração de amônia na Etapa 1

5.3 Etapa 2: Operação do reator de duas fases estritamente anaeróbico com resíduos do CEAGESP

5.3.1 Biogás

Na Figura 5.13 apresentam-se os resultados da geração de biogás acumulada da operação do reator com resíduos coletados no CEAGESP na Etapa 2 nas quais pode-se observar que o acumulado final foi de aproximadamente 38,5 L com o mesmo tempo de reação de 14 d. A diferença entre a etapa 1 e 2 está na declividade da curva entre o início e nos dias 1 e 2, pode-se observar que a declividade é maior na Etapa 2 que na Etapa 1, isso devido a que o pico de geração se incrementou no primeiro dia para a Etapa 2; assim também nesta etapa 92% da geração foi atingido no dia 6 e 99% da geração, foi alcançado no dia 11.

Figura 5.13 – Geração de biogás acumulado na Etapa 2 **Figura 5.14 – Geração percentual de biogás acumulada na Etapa 2**

O percentual médio de metano no biogás (Figura 5.15) foi de 67,1% na média. A composição de metano se iniciou em 55,5% e se finalizou em 86,8%.

Figura 5.15 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 2

A geração diária de biogás apresenta-se na Figura 5.16, na qual se observa que em média o pico de geração foi de 12,2 L para as bateladas B11, B12 e B14, sempre no primeiro dia. No caso da B13 o pico de geração foi de 15,1 L. A diferença do pico da B13 pode ser devido à amostra possivelmente ter um conteúdo um pouco maior de

material facilmente biodegradável, uma vez que é difícil se ter amostras perfeitamente homogêneas. A tendência mostrada nas diversas bateladas não apresenta diferenças nos dias posteriores ao pico de geração, excluindo-se a B11 entre os dias 3 e 6.

Figura 5.16 – Geração diária de biogás na Etapa 2

Na Tabela 5.10 apresentam-se as eficiências de remoção de Sólidos Voláteis e as produções de biogás nas diversas bateladas da Etapa 2. As eficiências de remoção de SV na Etapa 2 foram em média de 84,5%. A produção de biogás foi de 0,44 m³/Kg SV e do metano foi de 0,35 m³ CH₄/Kg SV em média.

Tabela 5.10 – Produção de biogás e metano por kg de SV na Etapa 2.

Batelada	Volume		SV _{in}	SV _{fi}	Elim. SV	Produção		
	Biogás	Metano				Biogás	Metano	Metano
	[mL]	[mL]	[g]	[g]	[%]	[m ³ biogás/ Kg SV]	[m ³ CH ₄ / Kg SV]	[%]
B11	31024	21560	72,3301	11,5679	84,0%	0,43	0,30	69,5%
B12	33831	22907	72,3301	10,1755	85,9%	0,47	0,32	67,7%
B13	32109	21742	72,3301	10,7010	85,2%	0,44	0,30	67,7%
B14	30818	19527	72,3301	12,3504	82,9%	0,43	0,27	63,4%
Média	31945	21434	72,3301	11,1987	84,5%	0,44	0,30	67,1%
DP	1025	953		0,7604	1,1%	0,014	0,013	1,9%

Modelos matemáticos

Na Figura 5.17 apresentam-se os diversos modelos matemáticos ajustados aos dados da geração de biogás obtidas na Etapa 2. Na Tabela 5.11 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos de cada modelo ajustado.

Figura 5.17 – Modelos ajustados. Etapa 2. **Tabela 5.11 – Parâmetro cinéticos modelos ajustados. Etapa 2.**

Parâmetro	FT	GM	FL
B exp. [mL/Kg SV]	539,4	539,4	539,4
B teórico [mL/Kg SV]	539,3	529,0	525,3
P [mL/Kg SV]	540,6	529,0	525,3
Rm [mL/Kg SV d]	234,8	144,5	135,4
L [d]	0,08	0,00	0,00
R ²	0,99	0,99	0,99

5.3.2 Características finais do resíduo digerido na Etapa 2

As características do resíduo ao final das bateladas, na Etapa 2, apresentam-se na Tabela 5.12, na qual se observa que nessa etapa a massa de resíduos apresentou uma redução de 85,6% em média, com relação à massa inicial de 750 g, chegando a um valor médio de 107,83 g e um desvio padrão de 2,73 g.

Tabela 5.12 – Características finais do resíduo nas diversas bateladas na Etapa 2

Batelada	Massa final de resíduo [g]	Redução de massa do resíduo [%]	Peso água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [g/g]
B11	111,9262	85,1%	99,8103	14,4673	11,5679	2,8994	0,7996
B12	105,2033	86,0%	101,6440	13,4097	10,1755	3,2342	0,7588
B13	106,3606	85,8%	95,7263	13,4655	10,7010	2,7645	0,7947
B14	122,7882	83,6%	108,1041	15,7204	12,3504	3,3700	0,7856
Média	107,8300	85,6%	99,0602	13,7808	10,8148	2,9660	0,7844
DP	2,7308	0,4%	2,2226	0,4576	0,5021	0,1788	0,0170

5.3.3 Variação da temperatura interna do reator

A variação da temperatura interna do reator apresenta-se na Figura 5.18. A temperatura teve um comportamento estável em torno de 30 ± 2 °C. Na Tabela 5.13 apresenta-se um resumo das médias de temperaturas tanto ambiente como dentro da câmara.

Figura 5.18 – Temperatura interna do reator na Etapa 2

Tabela 5.13 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada. Etapa 2.

Batelada	Temperatura ambiente (°C)			Temperatura câmara (°C)			T reator (°C)
	Max	Atual*	Min	Max	Atual*	Min	
B11	28,3	27,7	26,8	30,4	29,9	29,2	30,3
B12	28,7	28,1	26,9	30,8	30,4	29,5	31,0
B13	28,3	27,6	26,5	30,5	30,0	29,4	30,4
B14	26,3	25,7	39,4	29,4	29,0	28,1	29,2
Média	28,4	27,8	26,7	30,6	30,0	29,3	30,6
DP	0,1714	0,2083	0,1587	0,1825	0,1968	0,1286	0,2708

* No momento da medida diária.

5.3.4 pH

Na Figura 5.19 apresenta-se o comportamento do pH na etapa 2; o pH mínimo teve um valor de 7,2 no primeiro dia, coincidindo com os picos de geração de biogás.

Figura 5.19 – Comportamento do pH na Etapa 2.

5.3.5 Alcalinidade

Na Etapa 2 o consumo de alcalinidade nas diversas bateladas apresenta-se na Figura 5.20. A qual no primeiro dia a concentração esteve entre 1.000 e 2.000 mg/L entre o dia zero e o dia 1, variando para cada batelada. Pôde-se observar que na batelada 12 aconteceu um consumo de 1.000 mg/L entre o segundo e terceiro dia, sem acontecer variações em outros parâmetros como o pH, podendo ser um erro analítico, ou de amostragem. O consumo de alcalinidade foi maior entre o dia zero e o dia 1, logo depois a concentração incrementou até chegar em média a 9.290 mg/L.

Figura 5.20 – Alcalinidade na Etapa 2.

5.3.6 AV

O comportamento dos Ácidos Voláteis no lixiviado na Etapa 2 apresenta-se na Figura 5.21. O valor inicial de AV foi de 670 mg/L em média, cujo incremento foi até

uma concentração de 2.977 mg/L no dia 1. Posteriormente decresceu até chegar a uma concentração de 641 mg/L, ou seja, próxima à inicial.

Figura 5.21 – Comportamento dos AV na Etapa 2.

5.3.7 DQO

Na Etapa 2 a concentração inicial de DQO filtrada foi em média 2.610 mg/L no lixiviado (Figura 5.22 (a)), com um pico de DQO filtrada de 9.233 mg/L; chegando à uma concentração final de 1.747 mg/L. Enquanto a DQO_{total} (Figura 5.22 (b)) apresentou tendência similar às apresentadas pela DQO_{filtrada}.

Figura 5.22 – DQO total e filtrada na Etapa 2

5.3.8 COT

O comportamento das concentrações de Carbono Orgânico Total no lixiviado para Etapa 2 apresenta-se na Figura 5.23. Devido à quebra do equipamento do COT, foi

possível se realizar as medidas somente para esta etapa de experimento. Cujo perfil apresenta resultados similares aos da DQO filtrada. A concentração inicial foi de aproximadamente 950 mg/L, o pico de concentração foi no mesmo dia zero, duas horas depois, com concentrações de 3.400 mg/L até chegar a uma concentração de 950 mg/L no final das bateladas.

Figura 5.23 – COT na Etapa 2

5.3.9 Sólidos Voláteis

O comportamento dos Sólidos Voláteis apresenta-se na Figura 5.24. A concentração inicial era em média de 2.770 mg/L com um pico intermediário de 4.303 mg/L e uma concentração final de 2.953 mg/L.

Figura 5.24 – Comportamento de SV na Etapa 2

5.3.9 Nitrogênio amoniacal

O comportamento da amônia na Etapa 2 do experimento apresenta-se na Figura 5.25. Na qual denota que a concentração inicial apresentava valor médio de 1.324 mg N/L chegando-se a concentração média de 1.530 mg N/L no final das bateladas. Observa-se novamente um acúmulo de nitrogênio amoniacal no lixiviado ao fim das bateladas.

Figura 5.25 – Comportamento da amônia na Etapa 2.

5.4 Etapa 3: Operação do reator de duas fases com resíduos do CEAGESP e avaliação da aeração do substrato

5.4.1 Biogás

Na Etapa 3 foi realizada a aeração do compartimento de resíduos do reator de duas fases sendo que, a batelada B15 corresponde à micro aeração e a batelada B16 corresponde à aeração. Na geração acumulada (Figura 5.26), nota-se que usando micro aeração (vazão menor a 0,5 L/min) a geração final foi similar à das bateladas da Etapa 2, não mostrando incremento nem redução na produção de biogás. Na batelada B16 optou-se por incrementar a aeração para 1,9 L/min e aparentemente a geração de biogás se incrementou, mas a porcentagem de metano foi elevada o que sugere que ao invés de biogás, foi ar entrando no sistema de recirculação e que foi medido como biogás. Além disso, o incremento do fluxo de ar arrastou parte do resíduo pela recirculação o qual se depositou no biofiltro, saturando o mesmo e obstruindo a saída do biogás incrementando a pressão interna. Na Figura 5.27 apresenta-se a geração acumulada percentual de biogás. Na batelada B17 o reator

entupiu devido à acumulação de resíduo e a geração de biogás parou desequilibrando todo o processo. O volume gerado na B15 foi de 27,1 L e na B16 foi de 52,5 L, o que não corresponde a um aumento real de biodegradabilidade e sim de entrada de ar contabilizada como biogás.

Figura 5.26 – Volume de biogás acumulado na Etapa 3

Figura 5.27 – Porcentagem de biogás acumulado na Etapa 3

Na Figura 5.28 apresenta-se a geração diária de biogás, na qual se observa que o pico de geração foi variável devido a mudança de micro aeração à aeração, no primeiro caso o pico de geração foi de 10,7 L; no caso de aeração o pico de geração foi de 21,4 L incrementado devido a entrada de ar na recirculação e consequentemente na medida do biogás.

Figura 5.28 – Geração diária de biogás na Etapa 3

O percentagem de metano no biogás apresenta-se na Figura 5.29, sendo que na batelada B15 esteve entre 57,5% e 87,0%; e na batelada B16 esteve entre 81,5% e 97%. Esse elevado percentagem de metano na etapa de aeração pode ser devido a entrada de ar na recirculação através da geração de espuma no lixiviado. Como a medida do metano era obtida por neutralização do CO_2 , ao entrar ar e o N_2 , sendo inerte, ele era contabilizado como metano.

Figura 5.29 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 3

A produção de biogás e metano na Etapa 3 apresenta-se na Tabela 5.14. Na Batelada B15 a produção de biogás foi de $0,37 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e de metano foi $0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$. A B16 teve a interferência do oxigênio na geração de biogás, pelo qual a produção incrementou com respeito a B15.

Tabela 5.14 – Produção de biogás e metano por kg de SV na Etapa 3.

Batelada	Volume		SV _i	SV _f	Elim.	Produção		
	Biogás	Metano			SV	Biogás	Metano	Metano
	[mL]	[mL]	[g]	[g]	[%]	[m ³ biogás/ Kg SV]	[m ³ CH ₄ / Kg SV]	[%]
B15	33831	22515	72,3301	10,9865	84,8%	0,47	0,31	66,6%
B16	52471	46642	72,3301	12,2289	83,1%	0,73	0,64	88,9%

Através desta etapa nota-se que a micro aeração não foi capaz de aumentar a hidrólise dos resíduos e consequentemente a produção de biogás.

5.4.2 Características finais do resíduo digerido

Na Tabela 5.15 apresentam-se as características finais do resíduo na Etapa 3. Na qual se observa que a redução de massa foi de 73,2% na B15 e 83,5% na B16 isso devido ao arraste de resíduos para o leito do filtro.

Tabela 5.15 – Características finais do resíduo na Etapa 3

Batelada	Massa final de resíduo [g]	Redução de massa do resíduo [%]	Peso água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [g/g]
B15	134,11	73,2%	88,4751	14,2867	10,9865	3,3001	0,7690
B16	82,33	83,5%	90,3975	14,799	12,2288	2,5701	0,8263

5.4.3 Temperatura

O comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 3 apresenta-se na Figura 5.30. Na qual se observa que a temperatura esteve em 30 ± 2 °C nas duas bateladas da Etapa. Na Tabela 5.16 apresentam-se um resumo das temperaturas ambiente e da câmara na Etapa 3.

Figura 5.30 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 3

Tabela 5.16 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada. Etapa 3 - micro aeração, B15 e aeração B16.

Batelada	Temperatura ambiente (°C)			Temperatura câmara (°C)			T reator (°C)
	Max	Atual*	Min	Max	Atual*	Min	
B15	26,7	26,0	24,8	29,6	29,2	28,3	29,5
B16	25,5	24,9	23,7	29,2	28,8	28,2	29,2
Média	26,1	25,5	24,3	29,4	29,0	28,3	29,3
DP	0,6	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1

* No momento da realização da medida (~ 17:30 h)

5.4.4 pH

Na Figura 5.31 apresenta-se o comportamento do pH na Etapa 3, no qual o mínimo foi atingido no dia 1 com um valor de 7,2; logo depois sua tendência foi incrementar até um valor próximo do inicial.

Figura 5.31 – Comportamento do pH na Etapa 3

5.4.5 Oxigênio Dissolvido

A medição do oxigênio dissolvido na Etapa 3 do experimento apresenta-se na Figura 5.32.

Figura 5.32 – Oxigênio dissolvido na Etapa 3

A média de concentração de oxigênio dissolvido na batelada 15 foi de 0,22 mg/L e na 16 foi de 0,93 mg/L, a B15 corresponde à micro aeração e B16 à aeração. No caso da B15 a geração de biogás não mostrou incremento ou diminuição, assim, optou-se por aumentar a vazão de ar, mas o problema ao aumentar a aeração foi que o ar arrastou parte dos resíduos da câmara de resíduos, fazendo com que eles atingissem o filtro na entrada da recirculação, levando ao seu entupimento e além disso o ar também entrou no separador de fases, sendo encaminhado para o medidor de biogás.

5.5 Etapa 4: Avaliação do efeito da temperatura na digestão dos resíduos orgânicos

5.5.1 Biogás

A geração de biogás acumulada na Etapa 4 apresenta-se na Figura 5.33, o qual foi operado às temperaturas médias de 25,6 (Figura 5.33 (a)); 28,9 (Figura 5.33 (b)); 34,1 (Figura 5.33 (d)); e 38,1 °C (Figura 5.33 (e)). É importante ressaltar que nesta etapa utilizou-se amostras de resíduos com massas de 500 g ao invés de 750 g

utilizadas nas etapas anteriores, assim, as produções de gás foram menores, que nas etapas anteriores.

A geração média de biogás acumulada ao final das bateladas foi de 17,1; 18,4; 19,6 e 19,9 L para as temperaturas de 25,6; 28,9; 34,1 e 38,1 °C, respectivamente. À medida que a temperatura se incrementou a geração incrementou também, assim como a taxa de geração nos primeiros dias foi maior à medida que se aumentava a temperatura, como pode ser visto na Figura 5.33. Além disso, o tempo de reação diminuiu de 12 dias para 7 dias nas bateladas de maior temperatura. Nas bateladas operadas a 34 °C e 38 °C a diferença foi pequena na geração final e no tempo de reação foi igual. Na Figura 5.34 apresenta-se a geração percentual de biogás acumulada, na qual, pode-se observar que a geração de biogás atingia uma porcentagem maior em menor tempo à medida que a temperatura era aumentada. Assim, para se atingir valores próximos a 90% da geração total de biogás observou-se que à temperatura de 25,6 °C atingiu 93% no dia 7; à temperatura de 28,9 °C alcançou 93% no dia 5, e à temperatura de 34 e 38 °C chegou-se à 92% no dia 4, embora apresentassem uma diferença de 4 °C.

Figura 5.33 – Biogás acumulado na Etapa 4

(a) Temperatura 25,6 °C

(b) Temperatura 28,9 °C

(c) Temperatura 34,1 °C

(d) Temperatura 38,1 °C

Figura 5.34 – Biogás acumulado percentual na etapa 4.

As composições percentuais de metano da Etapa 4 estão apresentadas na Figura 5.35. A média da composição de metano em cada etapa foi de: 67% para 25,6°C, 66% para 28,9 °C, 64% para 34 °C, 70% para 38,1 °C. As primeiras três temperaturas mostraram uma tendência similar na composição percentual de metano, iniciando em 65% até chegar a 80%. Na temperatura de 38,1 °C a porcentagem inicial foi de 68% até chegar a 83%. A diferença entre as bateladas a 34,1°C e 38,1°C está na maior porcentagem de metano no biogás na batelada realizada a 38,1°C.

Figura 5.35 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 4.

A geração diária de biogás apresenta-se na Figura 5.36, na qual pode-se observar que a intensidade do pico de geração apresentou diferenças de acordo a temperatura adotada. A última temperatura de 38 °C não mostrou diferença significativa com relação à de 34 °C. Para 25,6 °C o pico de geração médio foi de 5,0 L, para 28,9 °C, foi de 7,4 L, para 34,0 °C, foi de 9,1 L e para 38,1 °C foi também de 8,8 L.

Figura 5.36 – Geração diária de biogás na Etapa 4.

Na Etapa 4 (Tabela 5.17) as produções de biogás e metano foram de 0,42; 0,45; 0,48; e 0,50 m³/Kg SV nas temperaturas de 25,6 °C; 28,9 °C; 34,0 °C; e 38,1 °C respectivamente; e para metano foram de 0,28; 0,30; 0,31; e 0,34 m³ CH₄/Kg SV respectivamente. A temperatura foi um fator limitante na velocidade de geração de biogás de acordo os resultados obtidos. Nas temperaturas de 34 e 38 °C não existiu diferença significativa na produção de biogás gerado. A principal diferença ficou na produção de metano gerado, a qual incrementou de 0,31 a 0,34 m³ CH₄/Kg SV com o aumento da temperatura.

As eficiências de remoção de SV foram de 77,6% para 25,6 °C, de 85,8% para 28,9 °C, de 87,0% para 34 °C e de 86,9% para 38,1 °C. À medida que a temperatura foi incrementada a eficiência de remoção melhorou até a temperatura de 34 °C. Entre a temperatura de 34 e 38,1 °C não existiu diferença significativa na remoção de SV.

Tabela 5.17 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 4.

Batelada	Temperatura [°C]	Volume		SV _i [g]	SV _f [g]	Rem. SV [%]	Produção		
		Biogás [mL]	Metano [mL]				Biogás [m ³ biogás/ Kg SV]	Biogás [m ³ biogás/ Kg SV]	Metano [%]
B7	25,6	17391	11834	48,22	15,8279	67,2%	0,36	0,25	68,0%
B8		17281	11823	48,22	9,6876	79,9%	0,36	0,25	68,4%
B9		16767	10583	48,22	6,9134	85,7%	0,35	0,22	63,1%
Média		17146	11413	48,22	10,8096	77,6%	0,36	0,24	66,5%
DP		253	553	0	3,3455	6,9%	0,005	0,011	2,3%
B2	28,9	17861	11501	48,22	6,449485	86,6%	0,37	0,24	64,4%
B5		18643	12437	48,22	7,412712	84,6%	0,39	0,26	66,7%
B6		18803	12633	48,22	6,746087	86,0%	0,39	0,26	67,2%
Média		18436	12190	48,22	6,8694	85,8%	0,38	0,25	66,1%
DP		383	459	0	0,3622	0,8%	0,008	0,010	1,1%
B10	34,0	19597	11801	48,22	5,756318	88,1%	0,41	0,24	60,2%
B11		19530	12801	48,22	7,421218	84,6%	0,41	0,27	65,5%
B12		19809	13111	48,22	6,247973	87,0%	0,41	0,27	66,2%
Média		19645	12571	48,22	6,4752	86,6%	0,41	0,26	64,0%
DP		109	513	0	0,6307	1,3%	0,002	0,011	2,5%
B14	38,1	20273	13959	48,22	6,829422	85,8%	0,42	0,29	68,9%
B15		19673	13598	48,22	5,277294	89,1%	0,41	0,28	69,1%
B16		19813	13990	48,22	6,846986	85,8%	0,41	0,29	70,6%
Média		19919	13849	48,22	6,3179	86,9%	0,41	0,29	69,5%
DP		236	167	0	0,6937	1,4%	0,005	0,003	0,7%

Determinação do coeficiente de Arrhenius.

A determinação dos parâmetros cinéticos realizou-se através do modelo Gompertz aplicando a equação de Arrhenius (Eq. 11) para diferentes temperaturas. Para encontrar o coeficiente de Arrhenius através do modelo Gompertz considerou-se o parâmetro Rm como parâmetro cinético de primeira ordem K_T. A primeira etapa foi a determinação dos parâmetros cinéticos do Gompertz (Tabela 5.18).

Tabela 5.18 – Parâmetros cinéticos do modelo Gompertz para diversas temperaturas do experimento

Parâmetro	Gompertz Modificado			
Temperatura	25,6	28,9	34,0	38,1
P	344,78	372,18	392,48	397,06
R _m	81,71	119,50	173,33	184,17
L	0,00	0,00	0,05	0,10

Com os dados ajustados a uma equação linear obteve-se os dados da Figura 5.37.

Figura 5.37 – Linearização da equação de Arrhenius

Aplicando uma regressão linear da curva usando Excel determinaram-se as variáveis Bo e B1 como a seguir:

Bo = 0,0653	B1 = 4,455	Valor-P= 0,039	R ² = 0,9228
-------------	------------	----------------	-------------------------

O valor-P mostra que existe uma relação forte entre as variáveis definidas e o R² indica que o modelo explica 92,28% da variabilidade de LN (R_m).

Aplicando exponencial a Bo e B1 resulta:

R _{m 25} = 86,06	θ = 1,07
---------------------------	----------

Com o coeficiente de Arrhenius calculado, obteve-se os coeficientes R_m para cada temperatura, como apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Parâmetro cinético de primeira ordem Rm obtido pela equação de Arrhenius.

Temperatura	Rm Arrhenius
25,6	89,49
28,9	111,02
34,0	154,89
38,1	202,44

A equação do modelo Gompertz considerando os resultados anteriores é como mostrado na Eq. (7).

$$B = P \exp \left(-\exp \left(\left(\frac{86,06 \times 1,07^{(T-25)} \times 2,7183}{P} \right) (\lambda - t) + 1 \right) \right) \quad (7)$$

Dadas as equações e os parâmetros cinéticos do modelo Gompertz realizou-se uma comparação entre os resultados experimentais considerando-se ou não a correção pelo coeficiente obtido, cujas representações gráficas apresentam-se na Figura 5.38 para todas as temperaturas. Os resultados de R² para os ajustes das diversas temperaturas foi de 0,99 para todos os ajustes, comprovando-se a aderência do modelo e a validade da correção da temperatura através do coeficiente de Arrhenius.

Figura 5.38 – Aplicação da equação de Arrhenius no modelo Gompertz Modificado (GM).

Nota: B= Geração Biogás Acumulado, GM = Geração biogás ajuste do modelo Gompertz Modificado e B GM-Arrhenius = Geração de biogás do ajuste do modelo Gompertz introduzindo a equação de Arrhenius.

5.5.2 Características finais do resíduo digerido

Na Etapa 4 (Tabela 5.20) a massa inicial de resíduo foi de 500 g obtendo os seguintes resultados de redução em cada patamar de temperatura: 25,6 °C foi de 84,9%, 28,9 °C foi de 84,5%, 34 °C foi de 87,2% e 38,1 °C foi de 87,6%. Entre as duas primeiras temperaturas aparentemente a temperatura menor obteve melhor redução de massa de resíduo, mas esse leve incremento foi devido a vazamento do resíduo para o biofiltro. De forma geral, conforme se aumentou as temperaturas, aumentou-se também a remoção de sólidos voláteis.

Tabela 5.20 – Características finais do resíduo na Etapa 4.

Batelada	Massa final de resíduo [g]	Redução de massa do resíduo [%]	Peso água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [g/g]
B7	58,2536	83,7%	42,8219	17,6951	15,8279	1,8672	0,8945
B8	93,4527	84,5%	83,4933	12,3478	9,6876	2,6602	0,7846
B9	74,7895	85,0%	67,7773	9,2073	6,9134	2,2939	0,7509
Média	75,4986	84,4%	64,6975	13,0834	10,8096	2,2738	0,8100
DP	11,9694	0,4%	14,5837	3,0745	3,3455	0,2710	0,0563
B2	81,3205	88,3%	70,8448	9,9403	6,4495	3,4908	0,6488
B5	77,3358	81,3%	68,4953	9,8751	7,4127	2,4624	0,7506
B6	75,2219	85,0%	67,9401	9,3615	6,7461	2,6154	0,7206
Média	77,9594	84,9%	69,0934	9,7256	6,8694	2,8562	0,7067
DP	2,2407	2,4%	1,1676	0,2428	0,3622	0,4231	0,0386
B10	62,7876	87,4%	57,0722	7,9206	5,7563	2,1643	0,7268
B11	62,4155	87,5%	54,2519	10,2754	7,4212	2,8542	0,7222
B12	66,1806	86,8%	59,5484	8,4231	6,2480	2,1751	0,7418
Média	63,7945	87,2%	56,9575	8,8730	6,4752	2,3979	0,7303
DP	1,5907	0,3%	1,8037	0,9349	0,6307	0,3042	0,0077
B14	64,1607	87,2%	57,2737	9,0117	6,8294	2,1823	0,7578
B15	56,0842	88,8%	51,0482	7,2232	5,2773	1,9459	0,7306
B16	65,1979	87,0%	59,1147	8,9599	6,8470	2,1129	0,7642
Média	61,8143	87,6%	55,8122	8,3983	6,3179	2,0804	0,7509
DP	3,8200	0,8%	3,1760	0,7834	0,6937	0,0896	0,0135

5.5.3 Temperatura

O comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 4 apresenta-se na Figura 5.39. Na qual se observa que o comportamento da temperatura esteve em ± 2 °C do valor estipulado em cada etapa. Na Tabela 5.21 apresenta-se um resumo das temperaturas médias ambiente, do interior da câmara e interna do reator de cada batelada da Etapa 4.

Figura 5.39 – Comportamento da temperatura interna do reator na Etapa 4.

(a) Temperatura 25,6 °C

(a) Temperatura 28,9 °C

(a) Temperatura 34,1 °C

(a) Temperatura 38,1 °C

Tabela 5.21 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 4.

Descrição	Temperatura ambiente (°C)			Temperatura câmara (°C)			T reator (°C)
	Max	Atual	Min	Max	Atual	Min	
B7	22,5	22,0	29,1	25,0	24,6	24,0	25,3
B8	22,8	22,6	21,3	25,3	24,8	23,9	25,6
B9	23,3	23,0	21,2	25,7	25,1	24,4	26,0
Média	22,9	22,5	23,9	25,3	24,8	24,1	25,6
DP	0,3	0,4	3,5	0,3	0,2	0,2	0,2
B2	25,0	24,4	23,5	29,2	28,4	27,8	28,8
B5	23,3	22,7	21,6	28,6	28,4	27,8	28,9
B6	22,9	22,5	19,0	28,4	28,1	27,2	29,0
Média	23,7	23,2	21,3	28,8	28,3	27,6	28,9
DP	0,9	0,8	1,6	0,3	0,1	0,3	0,1
B10	22,7	22,3	21,1	33,3	32,9	31,6	33,7
B11	23,9	23,6	22,4	33,5	33,1	31,9	34,3
B12	24,6	24,1	23,0	33,4	33,0	32,1	34,1
Média	23,7	23,3	22,2	33,4	33,0	31,8	34,1
DP	0,7	0,7	0,7	0,1	0,1	0,2	0,2
B14	26,2	26,0	25,0	37,6	37,0	36,0	38,2
B15	26,0	25,5	24,5	37,3	36,3	35,3	38,2
B16	25,9	25,5	24,2	37,7	36,4	35,5	37,8
Média	26,0	25,7	24,6	37,6	36,6	35,6	38,1
DP	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2

5.5.4 pH

Na Figura 5.40 apresenta-se o comportamento de pH na Etapa 4. Nesta Etapa o pH mínimo obtido esteve sempre entre 7,2 e 7,4, valor similar às bateladas das demais etapas. A diferença esteve em que quando a temperatura se elevava esse mais rápido ocorria a acidificação dos resíduos no sistema. Na temperatura de 25,6 °C o pH mínimo foi atingido no dia 2, na temperatura de 28,9 °C no dia 1, na temperatura de 34,1 °C no dia zero duas horas depois de iniciada a batelada e na temperatura 38,1 °C foi um pouco menos rápido (entre o dia zero e o primeiro dia).

Figura 5.40 – Comportamento do pH na Etapa 4.

5.5.5 Alcalinidade Total

Na Etapa 4 o comportamento da alcalinidade (Figura 5.41) foi similar ao das Etapas 1 e 2, com a diferença de que o consumo de alcalinidade foi um pouco maior à medida que a temperatura era incrementada. O consumo variou entre 500 e 700 mgCaCO₃/L na fase de acidificação do reator até recuperar uma parte de alcalinidade perdida no processo.

Figura 5.41 – Comportamento da Alcanilidade na Etapa 4.

5.5.6 AV

Na Etapa 4 em cada temperatura se apresentou uma tendência diferente na formação de AV (Figura 5.42), tanto nas concentrações observadas nos picos de formação e no consumo ao longo da batelada. As bateladas com temperatura menores de 30 °C apresentam um pico de concentração de 2.150 mg/L aproximadamente no primeiro ou segundo dia. As bateladas acima de 30 °C apresentam concentrações de AV duas horas depois de iniciada a batelada e um pico próximo à concentração amostrada no dia zero (concentração de ~ 1.800 mg/L).

Figura 5.42 – Comportamento dos AV na Etapa 4.

5.5.7 DQO

O comportamento da DQO na Etapa 4, é apresentado na Figura 5.43. A DQO filtrada apresentou maiores concentrações quando se observou também o pico de geração de biogás. De forma geral, quanto maior era a temperatura, mas rápido a DQO no líquido era consumida.

Figura 5.43 – Comportamento da DQO na Etapa 4.

5.5.8 SV

O comportamento da matéria orgânica medida como Sólidos Voláteis apresenta-se na Figura 5.44. A concentração de SV apresentou um pico de concentração no primeiro com queda nos dias seguintes, como os demais parâmetros de medida de matéria orgânica, todavia, com maiores variabilidades, devido à menor precisão da metodologia. Na B14 ocorreu um pico intermediário no dia 4 que pode ter ocorrido devido a um vazamento de resíduo do compartimento de resíduos, ou a alguma falha de amostragem ou analítica.

Figura 5.44 – Comportamento dos SV na Etapa 4.

5.5.9 Nitrogênio amoniacal

O comportamento da amônia apresenta-se na Figura 5.45, cuja concentração manteve-se estável nas diversas bateladas com valores entre 1.000 e 2.500 mg/L.

Observa-se que nas bateladas de maiores temperaturas, as concentrações efluentes de amônia eram ligeiramente maiores que as afluentes.

Figura 5.45 – Comportamento da amônia na Etapa 4.

5.6 Etapa 5: Análise comparativa entre o reator com separação de fases e o reator convencional, com e sem adição de enzimas.

5.6.1 Biogás

Na Etapa 5 comparou-se reatores convencionais com o reator de duas fases, objeto principal desta pesquisa. O reator convencional 1, com recirculação de líquidos, teve problemas de entupimento pelo qual optou-se por modificar sua configuração eliminando-se a recirculação e substituindo-a por um agitador mecânico (Reator convencional 2).

A geração acumulada do reator convencional 1 apresenta-se na Figura 5.46 (a). O reator 1 foi operado com uma amostra de 750 g com uma geração total de biogás de 19,9 L com um tempo de reação de 14 d. A geração acumulada do reator convencional 2 apresenta-se na Figura 5.46 (b), no qual foram utilizadas amostras de 500 g e se obteve uma geração final de biogás de 18,5 L em média com um tempo de reação de 13 d. Nota-se que apesar da diferença de 250 g nas amostras das duas configurações obteve-se uma diferença de geração de somente 1,4 L e redução do tempo de reação em um dia. Na geração percentual acumulada de biogás acumulado do reator 1 (Figura 5.47 (a)) se conseguiu 91% no dia 11, por

outro lado no reator 2 (Figura 5.47 (b)) obteve-se 90% de geração entre os dias 9 e 12.

Ao comparar as bateladas C-3, C-4 e C-5 (reator convencional) com as bateladas B10, B11 e B12 (duas fases) da Etapa 4 (com temperatura similar) a diferença entre o reator convencional 2 e o reator de duas fases foi que a média de geração do reator convencional 2 foi de 18,5 L e do reator de duas fases nas bateladas da Etapa 4 foi de 23,2 L, ou seja, 25% maior.

Figura 5.46 – Geração acumulada de biogás na Etapa 5

(a) Reator convencional 1

(b) Reator convencional 2

(c) Reator de duas fases

(d) Reator convencional com enzimas

(e) Reator de duas fases com enzimas

Figura 5.47 – Porcentagem de biogás acumulado na Etapa 5.

Posteriormente, operou-se o reator 2 com adição de enzimas, o que corresponde às bateladas C-6 e C-7 (Figura 5.46 (d)), sendo que a batelada C-6 foi realizada em condições similares às bateladas C-3 à C-5. Na C-7 utilizou-se o mesmo lixiviado e inóculo da C-6, somente peneirando o conteúdo do reator e acrescentando uma nova amostra de resíduo, o que derivou no incremento da geração de biogás devido ao fato de que os microrganismos estavam melhor adaptados para digerir os resíduos. A geração de biogás foi de 15,6 L e 25,1 L para C-6 e C-7 respectivamente, com um tempo de reação de 16 d. Comparando-se a batelada C-7 com as bateladas C-3 à C-5 o incremento foi de 36,0% mas o tempo de reação aumentou de 13 para

16 dias e além disso, a biomassa estava mais adaptada, o que torna difícil qualquer conclusão nesta situação. As bateladas C-6 e C-7 atingiram 92% da geração de biogás no dia 13 tendo uma diferença entre ambas de 60,9% da C-7 sobre a batelada C-6 (Figura 5.46 (d)).

Na Figura 5.46 (d) apresentam-se as bateladas do reator de duas fases com adição de enzimas. O comportamento das bateladas foi similar para os primeiros dois dias, posteriormente cada batelada teve uma tendência diferente e tempo de reação também diferentes de 9, 7 e 10 dias para E-2, E-3 e E-4, respectivamente. A média de geração de biogás foi 26,2 L com um tempo de reação médio de 8,7 d. A produção acumulada de 91% em relação ao total (Figura 5.47 (f)) foi atingido no dia 4 de operação nas três bateladas.

Ao comparar o reator de duas fases com e sem adição de enzimas, a produção de biogás aumentou de 23,2 L (Etapa 4) para 26,2 L (Etapa 5), ou seja, um incremento de 12,9%. O tempo de reação também foi um pouco maior, indo para 9 dias se comparado com as bateladas de 34,1 °C da Etapa 4, que foram de 7 dias para o reator de duas fases sem enzimas. O incremento da produção de biogás em conjunto com o tempo de reação, comprova neste caso, a ação das enzimas, que atuaram principalmente nos compostos de difícil degradação e por isso aumentaram a produção de biogás principalmente no final das bateladas estendendo o tempo médio de reação.

A Figura 5.48 apresenta a composição porcentual de metano no biogás na Etapa 5. Para o reator convencional 1 a média de composição de metano no biogás foi de 61,5% (Figura 5.48 (a)) tendo partido de 29,0% no dia 1. Essa porcentagem baixa de metano pode ser devido à falta de adaptação dos microrganismos aos resíduos sólidos. No reator convencional 2 (Figura 5.48 (b)) a média de composição de metano foi de 62,0%, partindo de 25-35% no dia 1; e chegando a 84% no último dia. Nas bateladas C-6 e C-7 (Figura 5.48 (d)) as médias de composições de metano foram de 61,4% e 68,6%, respectivamente, sendo no primeiro dia de 55% e 62% para as mesmas. No reator de duas fases operado com enzimas (Figura 5.48 (e)) a média da composição de metano foi de 68,7%. A tendência mostrada esteve entre 65,7% no primeiro dia até 76,7% no final das bateladas.

Figura 5.48 – Porcentagem de metano no biogás na Etapa 5 **(a) Reator convencional 1** **(b) Reator convencional 2** **(c) Reator duas fases** **(d) Reator convencional com enzimas** **(e) Reator duas fases com enzimas**

Na Figura 5.49 apresentam-se as gerações diárias de biogás na Etapa 5. Na Etapa 5, o pico de geração teve uma maior variabilidade; no reator convencional 1 (Figura 5.49 (a)), o pico de geração aconteceu no primeiro dia com um volume de 5,2 L, mas a porcentagem de metano foi de 29% o que indica uma maior geração de CO_2 no biogás e pode estar associado a falta de adaptação dos microrganismos a esse tipo de resíduo, já que em cada batelada se trocavam também os microrganismos. No reator convencional 2 (Figura 5.49 (b))) o pico de geração esteve entre o primeiro e o terceiro dia, com uma média de 2,4 L; a diferença no pico pode ser devido ao fato

de que o equipamento de agitação mecânica não estava em estado ótimo de funcionamento, ou à falta de adaptação dos microrganismos ao resíduo. Nas bateladas de 34,1 °C da Etapa 4 (Figura 5.49 (c)) o pico foi de 10,8 L, o qual foi o maior dos picos obtidos no reator convencional 2. Além disso, a estabilidade na geração foi melhor no reator de duas fases com valores similares nas diversas bateladas.

Figura 5.49– Geração diária de biogás na Etapa 5

(a) Reator convencional 1

(b) Reator convencional 2

(c) Reator duas fases

(d) Reator convencional com enzimas

(e) Reator duas fases com enzimas

Nas bateladas C-6 e C-7 (Figura 5.49 (d)) com adição de enzimas o pico de geração da C-6 foi 2.770 mL e da C-7 foi de 7.290 mL no primeiro dia. No reator de duas fases com enzimas (Figura 5.49 (e)) o pico de geração foi no primeiro dia gerando 12,4 L e em comparação a batelada de 34 °C da Etapa 4 (10,8 L) o incremento foi de 15% maior a C-7. Logo depois do dia 2 a tendência das bateladas denota uma leve diferença até o dia 4; posteriormente as curvas apresentaram convergência na fase final.

As taxas de geração de biogás e metano apresentam-se nas Tabelas 5.22 e 5.23.

Tabela 5.22 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Etapa 5 Reatores convencionais

Batelada	Volume		SV _i	Produção		
	Biogás	Metano		Biogás	Metano	Metano
	[mL]	[mL]	[g]	[m ³ biogás/ Kg SV]	[m ³ CH ₄ / Kg SV]	[%]
C-2	16203	9965	72,3300	0,22	0,14	61,50%
C-3	15196	10606	48,2200	0,32	0,26	69,80%
C-4	16402	10153	48,2200	0,34	0,24	61,90%
C-5	15194	9405	48,2200	0,32	0,24	61,90%
Média	15597	10055	48,2200	0,32	0,25	65%
DP	144	552	0	0,003	0,011	4%
C-6	15585	9570		0,32	0,20	61,4%
C-7	25145	17243		0,52	0,36	68,6%

Tabela 5.23 – Produção de biogás e metano por kg de SV. Reator duas fases com enzimas

Batelada	Volume		SV _i	SV _f	Rem SV [%]	Produção		
	Biogás	Metano				Biogás	Metano	Metano
	[mL]	[mL]	[g]	[g]		[m ³ biogás/Kg SV]	[m ³ CH ₄ /Kg SV]	[%]
E-2	22969	15814	47,6926	6,4977	86%	0,48	0,33	69%
E-3	20386	14238	47,6926	6,6718	86%	0,43	0,30	70%
E-4	22071	14860	47,6926	5,8658	88%	0,46	0,31	67%
Média	21808	14971	47,6926	6,3451	87%	0,46	0,31	0,69
DP	948	562	0	0,3195	1%	0,020	0,012	1%

Na Etapa 5 (Tabela 5.22) as produções de biogás e metano foram as seguintes: 0,22 e 0,32 m³/Kg SV para biogás; e 0,14 e 0,25 m³ CH₄/Kg SV para metano no reator convencional 1 e 2, respectivamente. Para os reatores convencionais a quantidade de amostra foi diferente (reator 1: 750 g e reator 2: 500 g) o que demonstra que nos reatores convencionais mesmo com uma menor quantidade de resíduo obteve-se uma maior taxa de geração de biogás e, por conseguinte de metano. Os tempos de reação foram similares, 14 d reator 1 e 13 d reator 2.

Na operação do reator de duas fases com enzimas (Tabela 5.23) a porcentagem de remoção de SV foi 86,7% em média e a produção de biogás foi de 0,46 m³/Kg SV e 0,31 CH₄/Kg SV.

5.6.2 Características finais do resíduo na Etapa 5.

As características finais do resíduo na Etapa 5, especificamente para a resíduo obtido da operação do reator de duas fases, apresenta-se na Tabela 5.24. Na operação do reator de duas fases com adição de enzimas a redução de massa do resíduo foi de 84,0% na média.

Tabela 5.24– Características finais do resíduo na Etapa 5.

Batelada	Massa final de resíduo [g]	Redução de massa do resíduo [%]	Peso água [g]	ST [g]	SV [g]	SF [g]	SV/ST [g/g]
E2	74,0895	85,2%	65,3067	8,7828	6,4977	2,2851	0,7398
E3	89,5061	82,1%	80,3039	9,2022	6,6718	2,5304	0,7250
E4	75,8169	84,8%	67,9626	7,8543	5,8658	1,9885	0,7468
Média	79,8042	84,0%	71,1911	8,6131	6,3451	2,2680	0,7372
DP	6,4680	1,3%	6,0752	0,5059	0,3195	0,1863	0,0081

5.6.3 pH

O comportamento do pH na Etapa 5 apresenta-se na Figura 5.50. O valor mínimo de pH atingido foi de 6,5 no reator convencional 1, e no reator 2 foi de 6,8. Na operação do reator convencional 2 com enzimas o pH mínimo foi de 6,8 e do reator de duas

fases com enzimas foi de 7,4, o que demonstra que o reator de duas fases foi mais estável que o convencional neste experimento.

Figura 5.50 – Comportamento do pH na Etapa 5.

(a) Reator convencional 1

(b) Reator convencional 2

(c) Reator duas fases

(d) Reator convencional com enzimas

(e) Reator duas fases com enzimas

Modelo matemático

O modelo matemático escolhido para o ajuste foi o modelo Gompertz Modificado cujo resultados do ajuste apresentam-se na Figura 5.51. E na Tabela 5.24 apresentam-se os parâmetros cinéticos do modelo ajustado.

Figura 5.51 – Ajuste dos modelos matemáticos **Tabela 5.25 – Parâmetro cinéticos dos modelos ajustados. Etapa 5 Reator duas fases com enzimas.**

Parâmetro	Valor
B exp. [mL/Kg SV]	470,6
B teórico [mL/Kg SV]	446,84
P [mL/Kg SV]	446,88
Rm [mL/Kg SV d]	186,28
L [d]	0,0
R ²	0,996

Nesta Etapa a diferença entre o biogás produzido e o esperado foi de 5% para o modelo Gompertz. O coeficiente R^2 foi igual a 99% no ajuste.

5.6.3 Temperatura

Na Tabela 5.26 e 5.27 apresenta-se um resumo da temperatura ambiente, da câmara e interna do reator.

Tabela 5.26 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 5. Reatores convencionais.

Descrição	Temperatura ambiente (°C)			Temperatura câmara (°C)		
	Max	Atual*	Min	Max	Atual*	Min
C-2	25,7	24,9	23,9	33,7	30,4	31,6
C-3	26,1	25,5	24,3	34,5	33,9	31,4
C-4	26,4	25,8	24,9	35,4	34,3	32,7
C-5	26,7	26,1	24,9	35,1	34,5	31,7
Média	26,4	25,8	24,7	35,0	34,2	32,0
DP	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5
C-6	26,9	26,4	25,5	36,9	35,1	31,2
C-7	26,9	26,7	25,7	34,7	34,3	32,5

* No momento da medida, por volta das 17:30 h.

Tabela 5.27 – Resumo de temperaturas ambiente, da câmara e interna do reator médias de cada batelada da Etapa 5. Reator duas fases com enzimas.

Descrição	Temperatura ambiente (°C)			Temperatura câmara (°C)			T reator (°C)
	Max	Atual*	Min	Max	Atual*	Min	
E2	27,1	26,7	25,5	37,2	34,9	30,3	33,6
E3	26,9	26,3	25,5	35,2	35,0	31,5	33,6
E4	26,7	26,2	25,7	34,8	34,5	32,0	35,0
Média	26,9	26,4	25,6	35,7	34,8	31,3	34,1
DP	0,1	0,2	0,1	1,0	0,2	0,6	0,6

* No momento da medida, por volta das 17:30 h.

5.7 Discussão de resultados das etapas do experimento

As eficiências de geração de biogás na etapa 1 na média foi de 0,44 m³ biogás/Kg SV e 0,30 m³ CH₄/Kg SV; na etapa 2 foi de 0,44 m³ biogás/Kg SV e 0,30 m³ CH₄/Kg SV em condições Normais, de Temperatura e Pressão, CNTP, a 0 °C e 1 atmosfera. As duas etapas demostram resultados similares, mas a diferença está na maior estabilidade do processo na etapa 2, assim como na obtenção de maior quantidade de biogás nos primeiros dias em um tempo menor. O Volume final foi bastante parecido e o tempo de reação final foi de 14 d.

A etapa 3 de micro-aeração apresenta resultado parecido da etapa 2, obtendo uma eficiência de geração de $0,47 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,31 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV em CNTP. O problema da micro-aeração pode ser devido baixa a transferência de oxigênio ao resíduo e ao problema da difusão do ar na pedra porosa. Assim como por o congelamento do resíduo que derivou na morte de micro-organismos aeróbios no resíduo.

A etapa 4 de Arrhenius demonstro que a temperatura é um fator importante na digestão anaeróbia, as eficiências de geração de biogás foram as seguintes: Temperatura de $25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $0,36 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,24 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV; a temperatura de $28,9$ foi de $0,38 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV; na temperatura $34,1 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $0,41 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,26 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV; e temperatura de $38,1 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $0,41 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,29 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV todas em CNTP. Dos resultados de eficiências pode-observar que a maior eficiência foi a temperatura de $38,1 \text{ }^\circ\text{C}$, como também uma redução no tempo de reação, descendo de 12 d na temperatura de $25,6 \text{ }^\circ\text{C}$, a 7 d na temperatura de $38,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

A etapa 5 a eficiência média de geração de biogás do reator convencional 2 foi de $0,32 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV em CNTP; com um tempo de reação de 13 d. A geração de biogás foi instável o qual se evidencia em que o pico de geração foi em diferente dia nas três bateladas. As bateladas

A operação do reator de duas fases com enzimas apresenta as seguintes eficiências de geração: $0,46 \text{ m}^3$ biogás/Kg SV e $0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ /Kg SV em CNTP. Nesta etapa a eficiência de geração incremento das etapas anteriores, mas esse incremento pode ser devido a DQO da enzima. A etapa com enzimas foi um teste para analisar se o uso de enzimas incrementava a geração embora isso tenha acontecido pelo incremento a DQO disponível na enzima em se.

Analizando as 5 etapas em CNTP pode-se observar que as eficiências de geração não apresentam muita diferença no resultado, mas no tempo de reação a diferença foi considerável na diminuição no tempo necessário para reagir. Comparando o reator de duas fases com o reator convencional, o primeiro uma maior eficiência de geração de biogás (28% maior), mas não assim na geração de metano a qual teve

uma diferença pequena (incremento de 4%). A diferença principal está no tempo de reação o qual foi de 7 no reator de duas fases (Temperatura 34,1 °C da etapa 4) e 13 d no reator convencional.

Em quanto ao uso de enzimas a eficiência de geração de biogás incrementou um 12% e a eficiência de geração de metano foi similar. Além disso, o tempo de reação incrementou a 9 d, embora no reator de duas fases fosse de 7 d. O qual indica que carga orgânica foi acrescentada devido a DQO da enzima.

García-Peña et al., (2011) usaram resíduos de frutas, e vegetais em um reator em bateladas anaeróbio a 30 °C. Duas condições do experimento foram feitas usando como inoculo estrume de gado, uma com adição de sais como buffer e a outra foi com adição de sais e NH_4Cl . As eficiências de geração foram de 0,23 m³ biogás/Kg SV e 0,42 m³ de biogás/Kg SV; a remoção de SV foi de 70% no primeiro caso e de 86% no segundo caso. A porcentagem de metano foi de 45% e 53% respectivamente.

Bouallagui et al., (2003) pesquisaram um reator semi continuo misturado tubular, com teor de sólidos de 4, 6 e 8% a 35 °. Os resíduos foram misturados com biomassa de um digestor anaeróbio e estrume de vaca líquida. O reator foi operado O tempo de detenção oscilou entre 12 e 20 dias. As eficiências de geração de biogás estiveram entre 0,514 e 0,707 m³ biogás/Kg SV. SV 58,8% a 75,91%; 50 a 65% de metano.

Wang et al., (2014) testaram dois reatores, um de fase única e outro de duas fases, em co-digestão de resíduos de frutas y vegetais como resíduos de cozinha com micro-organismos. Os resultados das eficiências de geração de metano estiveram entre 0,20 e 0,49 m³ CH₄/Kg SV; a porcentagem de metano esteve entre 58,4 e 59,7.

Bouallagui et al. (2009) experimentou com um reator ascendente sequencial em bateladas de 2 L a uma temperatura de 55 °C; com resíduos de frutas obteve uma eficiência de geração de 0,48 m³ CH₄/Kg SV. Com uma eficiência de remoção de SV de 79% e um porcentagem de metano 60%.

Viswanath, et al. (1989) utilizou resíduos de frutas e vegetais em um reator semi contínuo e 50 L a temperatura de 30 °C. A diferentes proporções dos resíduos obteve eficiências de geração entre 0,13 e 0,60 m³ biogás/Kg SV; a porcentagem de metano esteve 0,22 e 0,61. O tempo de reação entre 12 e 20 d.

7. CONCLUSÕES

A produção de biogás obtida no reator de duas fases na etapa estritamente anaeróbia foi de $0,44 \text{ m}^3$ biogás / kg SV e de gás metano $0,30 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ / kg SV; cujos resultados comparados aos encontrados na literatura foram similares. Além disso, a configuração adotada do reator com biomassa e resíduo separado, permite extrair o resíduo digerido para ser utilizado em outro processo como compostagem permitindo que o mesmo possa ser posteriormente estabilizado por completo.

A introdução de micro aeração na operação do reator com adição de lodo aeróbio não resultou em aumento na geração de biogás a qual foi de $0,47 \text{ m}^3$ biogás / kg SV e de gás metano $0,31 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ / kg SV. A configuração adotada para introduzir o oxigênio no resíduo não melhorou a taxa de geração de biogás bem como a digestão do resíduo.

A influência da temperatura na biodegradabilidade anaeróbia é um fator importante demonstrado através dos coeficientes cinéticos dos diversos modelos os quais incrementaram de acordo com o aumento da temperatura, resultando em aumento das taxas de geração de biogás, o que permitiu a determinação do coeficiente de Arrhenius, que é utilizado para correção de parâmetros cinéticos em função da temperatura operacional.

A comparação do reator de duas fases com um reator convencional anaeróbio, comprovou que o reator de duas fases teve eficiência melhor de geração de biogás e de digestão de resíduo, assim como uma melhor estabilidade operacional ao oferecer resultados similares nas diversas bateladas quanto a biogás gerado, e quedas com amplitudes menores nos valores mínimos de pH. Assim como uma redução no tempo de reação. A termodinâmica envolvida entre os micro-organismos e os resíduos foi melhor no reator de duas fases o derivou numa melhor eficiência de geração.

Os resultados obtidos da operação do reator de duas fases permitiram ajustar os resultados experimentais a diversos modelos de primeira ordem como o modelo

Gompertz Modificado e assim foram obtidos os diversos parâmetros cinéticos dos mesmos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros do reator com separação de biomassa:

- ✓ No caso de se aumentar a quantidade resíduos, verificar se o aumento não gerará um incremento da pressão interna do biofiltro, favorecendo em arraste de lixiviado do reator até o sistema anti-retorno ou até o Mariotte.
- ✓ Considerar um tempo de contato maior entre o lodo aeróbio e o resíduo a digerir, para favorecimento da hidrólise, pois na Etapa 2 desse trabalho inoculou-se com microrganismos aeróbios e não ocorreu incremento na produção de biogás.
- ✓ No caso de se continuar os testes com micro aeração considerar outra forma de difusão do ar dentro do reator para melhorar a transferência ar-liquido e minimizar o arraste de sólidos.

REFÊRENCIAS

ABNT. 10.004. Classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro 2004.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015. (2016). Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2015/>> Acesso em: 20 jul. 2018.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016. (2017). Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2016/>>. Acesso em: 20 jul. 2018.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017. (2018). Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/>>. Acesso em: 20 jul. 2018.

ALTAŞ, L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 1551–1556, 2009.

ANGELIDAKI I., ELLEGAARD L., A. B. Applications of the Anaerobic Digestion Process. In: AHRING B. (Ed.). **Biomethanation II. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. p. 1–32.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, n. 2, p. 159–166, 1993.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 63, n. 3, p. 363–372, 1999.

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

APHA: AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th Ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 1368 p.

BANCO MUNDIAL. 2018. Estadísticas Banco Mundial. Disponível em: <<https://datos.bancomundial.org/>>. Acesso em: 6 dez. 2018.

BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002.

BENERAGAMA, N.; IWASAKI, M.; UMETSU, K. Methane production from thermophilic co-digestion of dairy manure and waste milk obtained from therapeutically treated cows. **Animal Science Journal**, v. 88, n. 2, p. 401–409, 2017.

BEUVINK, J. M.; KOGUT, J. Modeling gas production kinetics of grass silages incubated with buffered ruminal fluid. **Journal of animal science**, v. 71, n. 4, p. 1041–1046, 1993.

BONG, C. P. C.; LIM, L. Y.; LEE, C. T.; KLEMEŠ, J. J.; HO, C. S.; HO, W. S. The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1545–1558, 2018.

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

BOUALLAGUI, H.; RACHDI, B.; GANNOUN, H.; HAMDİ, M. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. **Biodegradation**, v. 20, n. 3, p. 401–409, 2009.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**, Lei nº. 12.305. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, DF, 2 de agosto de 2010a. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 29 nov. 2016.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. Decreto**, nº 7.404. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, DF, 2e de dezembro de 2010b. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/decreto/d7404.htm>. Acesso em: 29 nov. 2016.

BRATCHELL, N.; GIBSON, A. M.; TRUMAN, M.; KELLY, T. M.; ROBETS, T. A. Predicting microbial growth: The consequences of quantity of data. **International Journal of Food Microbiology**, v. 8, n. 1, p. 47–58, 1989.

BRULÉ, M.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T. Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: A tool for evaluation of biochemical methane potential assays. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 9, p. 1759–1770, 2014.

CANO, R.; NIELFA, A.; FDZ-POLANCO, M. Thermal hydrolysis integration in the anaerobic digestion process of different solid wastes: Energy and economic feasibility study. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 14–22, 2014.

CARLSSON, M.; LAGERKVIST, A.; MORGAN-SAGASTUME, F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, v. 32, n. 9, p. 1634–1650, set. 2012.

CARRÈRE, H.; DUMAS, C.; BATTIMELLI, A.; BATSTONE, D. J.; DELGENÈS, J. P.; STEYER, J. P.; FERRER, I. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1-3, p. 1–15, 2010.

CHRISTENSEN, T. H. **Solid Waste Technology and Management**. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd. 2011. 1026 p.

CESARO, A.; BELGIORNO, V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 931–936, 2013.

CESARO, A.; NADDEO, V.; AMODIO, V.; BELGIORNO V. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 596–600, 2012.

CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, A. G., Kinetics of methane fermentation, **Biotechnology and Bioengineering Symposium**, v. 8, n. 269, 1978.

CHEN, J. L. et al. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 8, p. 1523–1534, 2014.

CHEN, W. H. et al. Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10451–10458, 2011.

CHEN, X. et al. Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment. **Applied Energy**, v. 122, p. 34–41, 2014.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2007.

CHERNICHARO, C. **Reatores anaerobios**. 2. ed. Belo Horizonte, Brasil: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007. 379 p.

CHUGH, S.; CHYNOWETH, D. P.; CLARKE, W.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; RUDOLPH, V. Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 103–115, 1999.

CHYNOWETH, D. P.; BOSCH, G.; EARLE, J. F. K.; LEGRAND, R.; LIU, K. for Anaerobic Composting of Municipal Solid Waste. v. 28, 1991.

COLLERAN, E.; PENDER, S. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sulphate-containing wastewaters. **Water science and technology**, v. 45, n. 10, p. 231–235, 2002.

COMPANHIA DE ENTREPOSTOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO. **Mapa CEAGESP**. S.f. Disponível em: <http://www.ceagesp.gov.br/wp-content/uploads/2015/04/ETSP-Localize-se.png>. Acesso em: 20 de nov. 2016.

CONTRERA, R. Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada seqüencial. 2008. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. doi:10.11606/T.18.2008.tde-15022009-221141. Acesso em: 2016-09-23

CONTRERA, R. C.; DA CRUZ SILVA, K. C.; MORITA, D. M.; DOMINGUES RODRIGUES, J. A.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. First-order kinetics of landfill leachate treatment in a pilot-scale anaerobic sequence batch biofilm reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 385–393, 2014.

CONTRERA, R.C.; SARTI, A.; ALVES, C.; FORESTI, E.;ZAIAT, M.; SCHALCH, V. Ethanol addition as a strategy for start-up and acclimation of an AnSBBR for the treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 1767–1777, 2013.

SILVA, K.C.C. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos em um reator anaeróbio operado em bateladas sequências com separação de biomassa**. 2016. Universidade de São Paulo, 2016.

DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Anaerobic biogasification of undiluted dairy manure in leaching bed reactors. **Waste Management**, v. 28, p. 112–119, 2008.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. Volatile acids by direct titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 350-364.

DONOSO-BRAVO, A.; MAILIER, J.; MARTIN, C.; RODRÍGUEZ, J. ACEVES-LARA, C.; WOUWER, A. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5347–5364, 2011.

DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 607–614, 2010.

FANG, W.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; JIN, S.; LI, D.; ZHANG, M.; XU, X. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 167–172, 2014.

FELCHNER-ZWIRELLO, M.; WINTER, J.; GALLERT, C. Interspecies distances between propionic acid degraders and methanogens in syntrophic consortia for optimal hydrogen transfer. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 20, p. 9193–9205, 2013.

GARCIA-PEÑA, E. I.; PARAMESWARAN, P.; KANG, D. W.; CANUL-CHAN, M.; KRAJMALNIK-BROWN, R. Anaerobic digestion and co-digestion processes of vegetable and fruit residues: Process and microbial ecology. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9447–9455, 2011.

GHATAK, M. Das; MAHANTA, P. P. Kinetic Model Development for Biogas Production from Cattle Dung. **AIP Conference Proceedings 1859**, p. 1–7, 1999. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4990163>>.

GRAUNKE, R. E.; WILKIE, A. C. Examining the mechanisms of short-term solubilization of ground food waste for high-rate anaerobic digestion. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 86, p. 327–333, 2014.

GRAVELSINS, R. J.; TRASS, O. Analysis of grinding of pelletized wood waste with the Szego Mill. **Powder Technology**, v. 245, p. 189–198, 2013.

GU, Y.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; JIN, S.; LI, D.; ZHANG, M.; XU, X. Effect of inoculum sources on the anaerobic digestion of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 149–155, 2014.

GUNASEELAN, V. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 1-2, p. 83–114, 1997.

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

HILKIAH IGONI, A.; AYOTAMUNO, M. J.; EZE, C. L.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S.D. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. **Applied Energy**, v. 85, n. 6, p. 430–438, 2008.

HILL, D. T. Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. **Agricultural Wastes**, v. 5, n. 1, p. 1–16, 1983.

HILL, D. T.; BARTH, C. L. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. **Journal of the Water Pollution Control Association**, v. 10, n. 10, p. 2129–2143, 1977.

HIERHOLTZER, A.; AKUNNA, J. C. Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process. **Water science and technology**, v. 66, n. 7, p. 1565–73, 2012.

HOORNWEG, D.; PERINAZ B. **What a waste: a global review of solid waste management. Urban development series knowledge papers**. Washington, United States: World Bank, v. 15, 2012. 98 p.

HOORNWEG D; BHADA-TATA P. **What a waste A Global Review of Solid Waste Management**. Whanington, United States: World Bank, 2012. 98 p. Disponivel em:

<http://documentos.bancomundial.org/curated/es/302341468126264791/pdf/68135-REVISED-What-a-Waste-2012-Final-updated.pdf> Acesso em: 15 jul. 2018.

HU, K.; JIANG, J.; ZHAO, Q.; LEE, D.; WANG, K.; QIU, W. Conditioning of wastewater sludge using freezing and thawing: Role of curing. **Water Research**, v. 45, n. 18, p. 5969–5976, 2011.

HUSAIN, A. Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion - A selected review. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5–6, p. 561–571, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Informações Estadísticas São Paulo. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/493>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

JAIN, S.; JAIN, S.; TIM, I.; LEE, J.; WAH, Y. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142–154, 2015.

JENSEN, J. W.; FELBY, C.; JØRGENSEN, H.; RØNSCH, G.; NØRHOLM, N. Enzymatic processing of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2497–2503, 2010.

JIN, S. Zhang, G.; Zhang, P.; Jin, L.; Fan, S.; Li, F. Comparative study of high-pressure homogenization and alkaline-heat pretreatments for enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production of grass clipping. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 104, p. 477–481, 2015.

JIUNN-JYI, L.; YU-YOU, L.; NOIKE, T. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1518–1524, 1997.

KAFLE, G. K.; CHEN, L. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using

different statistical models. *Waste Management*, v. 48, p. 492–502, fev. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.021>>.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. ***Applied Energy***, v. 103, p. 61–72, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.018>>.

KATO, M.T.; FIELD, J.A.; LETTINGA, G. Anaerobe Tolerance to Oxygen and the Potentials of Anaerobic and Aerobic Cocultures for Wastewater Treatment. ***Brazilian Journal of Chemical Engineering***, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 395-407, 1997.

KARAGIANNIDIS, A.; PERKOULIDIS, G. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. ***Bioresource Technology***, v. 100, n. 8, p. 2355–2360, 2009.

KI, D. PARAMESWARAN, P.; RITTMANN, B.; TORRES, C. Effect of Pulsed Electric Field Pretreatment on Primary Sludge for Enhanced Bioavailability and Energy Capture. ***Environmental Engineering Science***, v. 32, n. 10, p. 831–837, 2015.

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

KOPPLOW, O.; BARJENBRUCH, M.; HEINZ, V. Sludge pre-treatment with pulsed electric fields. ***Water Science and Technology***, v. 49, n. 10, p. 123–129, 2004.

KOUZUMA, A.; KATO, S.; WATANABE, K. Microbial interspecies interactions: Recent findings in syntrophic consortia. ***Frontiers in Microbiology***, v. 6, n. MAY, p. 1–8, 2015.

KOYA, P. R.; GOSHU, A. T. Generalized Mathematical Model for Biological Growths. ***Open Journal of Modelling and Simulation***, v. 1, n. 4, p. 42–53, 2013.

KÜBLER, H.; SCHERTLER, C. Three-phase anaerobic digestion of organics wastes. **Wat. Sci. Tech.**, v. 30, n. 12, p. 367–374, 1994. Disponível em: <<http://www.iwaponline.com/wst/03012/0367/030120367.pdf>>.

LACLOS, H.; DESBOIS, S.; SAINT-JOLY, C. Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste. **Water Science & Technology**, v. 36, n. 6–7, p. 457–462, 1997.

LAUTERBÖCK, B. NIKOLAUSZ, M.; LV, Z.; BAUMGARTNER, M.; LIEBHARD, G.; FUCHS, W. Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 209–216, 2014.

LAY, J.; LI, Y.; NOIKE, T. The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. **Water Environment Research**, v. 70, n. 5, p. 1075–1082, 1998.

LI, D.; HUANG, X.; WANG, Q.; YUAN, Y.; YAN, Z.; LI, Z.; HUANG, Y.; LIU, X. Kinetics of methane production and hydrolysis in anaerobic digestion of corn stover. **Energy**, v. 102, p. 1–9, 2016.

LIEW, L. N.; SHI, J.; LI, Y. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 125–132, 2012.

MANJUSHA, C.; SAJEENA B. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. **Procedia Technology** v. 24, p. 654 – 660, 2016.

MCCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. **Water Research**, v. 25, n. 2, p. 203–209, 1991.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource technology**, v. 74, p. 3–16, 2000.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2011. 103 p. Disponível em:

http://www.sinir.gov.br/documents/10180/12308/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf/e183f0e7-5255-4544-b9fd-15fc779a3657. Acesso em 14 set. 2014.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Diagnostico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2014**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2014>>. Acesso em: 16 fev. 2016.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M.; ROZEJ, A.; ZACHARSKA, E.; PAWŁOWSKI, L. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3466–3473, 2010.

MUELLER, R. F.; STEINER, A. Inhibition of anaerobic digestion caused by heavy metals. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 3-4, p. 835–846, 1992.

NASIR, I. M.; GHAZI, T. I. M.; OMAR, R. Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: A review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 2, p. 321–329, 2012.

NIELFA, A.; CANO, R.; FDZ-POLANCO, M. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. **Biotechnology Reports**, 2015.

NGHIEM, L. D. et al. Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 443–447, 2014.

PARRA-OROBIO, Brayan A.; DONOSO-BRAVO, Andrés; TORRES-LOZADA, Patricia. Anaerobic digestion of food waste. Predicting of methane production by comparing kinetic models. **Ing. compet., Cali**, v. 19, n. 1, p. 219-227, Junho 2017.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos**. São Paulo: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 285 p.

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

RAPOSO, F.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R.; BÉLINE, F.; CAVINATO, C.; DEMIRER, G.; FERNÁNDEZ, B.; FERNÁNDEZ-POLANCO, M.; FRIGON, J. C.; GANESH, R.; KAPARAJU, P.; KOUBOVA, J.; MÉNDEZ, R.; MENIN, G.; PEENE, A.; SCHERER, P.; TORRIJOS, M.; UELLEND AHL, H.; WIERINCK, I.; DE WILDE, V. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1088–1098, 2011.

RAO, M. S.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K.; SODHA, M. S. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: Assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Applied Energy*, v. 66, n. 1, p. 75–87, 2000.

REDZWAN, G.; BANKS, C. The use of a specific function to estimate maximum methane production in a batch-fed anaerobic reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 10, p. 1174–1178, 2004.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria Municipal de Serviços. **Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos da Cidade de São Paulo**. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/upload/servicos/arquivos/PGIRS-2014.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2016.

SHAHRIARI, H. Warith, M.; Hamoda, M.; Kennedy, K. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. **Waste Management**, v. 32, n. 1, p. 41–52, 2012.

SHEN, F.; YUAN, H.; PANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, B.; ZOU, D.; LIU, Y.; MA, J.; YU, L.; LI, X. Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW)

and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 80–85, 2013.

SOLERA DEL RÍO, R. **Aspectos biológicos de la digestión ananeróbica II.2. De residuo a recurso: Procesos de biotransformación de la materia orgánica**. Madrid, España: Ediciones Paraninfo, S.A., 2014.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology**. Tennessee, United States: Archae press. 1996. 394 p.

TANG, Y. SHIGEMATSU, T.; IKBAL, S.; KIDA, K. The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester. **Water Research**, v. 38, n. 10, p. 2537–2550, 2004.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651. 2008.

TCHOBANOGLOUS, G.; THIESEN, H.; VIGIL, S. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th ed. New York, United States: McGraw-Hill Professional, 2003. 1848 p.

TCHOBANOGLOUS, G.; THIESEN, H.; VIGIL, S. **Gestión Integral de Residuos Sólidos**. Madrid, España: McGraw-Hill, 1994. 1107 p.

TCHOBANOGLOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of Solid Waste Management**. 2a. ed. United States: McGraw-Hill Professional, 2002. 834 p.

TORECI, I.; KENNEDY, K. J.; DROSTE, R. L. Evaluation of continuous mesophilic anaerobic sludge digestion after high temperature microwave pretreatment. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1273–1284, 2009.

UMA RANI, R. ADISH KUMAR, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.; RAJESH BANU, J. Enhancing the anaerobic digestion potential of dairy waste activated sludge by two

step sono-alkalization pretreatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1065–1074, 2014.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment. A practical guide for regions with a hot climate**. New York, United States: Jhon Wiley & Sons. Ltd. 1994. 226 p.

VISWANATH, P.; SUMITHRA DEVI, S.; NAND, K. Anaerobic digestion of fruit and vegetable processing wastes for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 40, n. 1, p. 43–48, 1992.

WALKER, L.; CORD-RUWISCH, R.; SCIBERRAS, S. Performance of a commercial-scale DiCOM™ demonstration facility treating mixed municipal solid waste in comparison with laboratory-scale data. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 404–411, 2012.

WANG, L.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; LI, X. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2627–2633, 2014.

WANG, Q.; THOMPSON, E.; PARSONS, R.; ROGERS, G.; DUNN, D. Economic feasibility of converting cow manure to electricity: A case study of the CVPS Cow Power program in Vermont. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 10, p. 4937–4949, out. 2011.

WILAWAN, W.; PHOLCHAN, P.; AGGARANGSI, P. Biogas Production from Co-digestion of Pennisetum purpurem cv . Pakchong 1 Grass and Layer Chicken Manure Using Completely Stirred Tank. **Energy Procedia**, v. 52, p. 2–5, 2014.

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

XIE, S.; HAI, F. I.; ZHAN, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 498–512, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.015>>.

XU, S.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Optimization of micro-aeration intensity in acidogenic reactor of a two-phase anaerobic digester treating food waste. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 363–369, 2014.

YANG, C.; Liu, W.; He, Z.; Thangavel, S.; Wang, L.; Zhou, A.; Wang, A. Freezing/thawing pretreatment coupled with biological process of thermophilic *Geobacillus* sp. G1: Acceleration on waste activated sludge hydrolysis and acidification. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 509–516, 2015.

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

ZHAO, J.; ZHENG, Y.; LI, Y. Fungal pretreatment of yard trimmings for enhancement of methane yield from solid-state anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 176–181, 2014.

ZHU, M. et al. Regulating the hydrolysis of organic wastes by micro-aeration and effluent recirculation. **Waste Management**, v. 29, n. 7, p. 2042–2050, 2009.

ZIEMIŃSKI, K.; ROMANOWSKA, I.; KOWALSKA, M. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1131–1137, 2012.

ZWIETERING M, H.; JONGENBURGER I, L.; ROMBOUTS, F, M.; VAN RIET, K. Modeling of the bacterial growth curve. **Applied and environmental microbiology**, v. 56, n. 6, p. 1875–1881, 1990.

APENDICE A – RESULTADOS ADICIONAIS

Figura A.1 – Sólidos Totais

Figura A.2 – Sólidos Fixos

(c) Etapa 4

Figura A.3 - Sólidos Suspensos Totais

(a) Etapa 1

(b) Etapa 2

(c) Etapa 4

Figura A.4 Sólidos Suspensos Fixos

(a) Etapa 1

(b) Etapa 2

(c) Etapa 4

Figura A.5 Condutividade

(a) Etapa 2

(c) Etapa 4

Apêndice B – Estratégia de adaptação de biomassa aeróbia

B.1 Metodologia

Microrganismos aeróbios e lixiviado

Os microrganismos aeróbios foram obtidos de uma estação de tratamento de esgoto com um sistema de lodos ativados adaptado para remoção de nitrogênio (sistema de pré-desnitrificação). O lixiviado foi obtido do aterro sanitário da Estre Paulínia, do município de Paulínia em São Paulo. As características do lixiviado são: DQO total 3.680 mg.L⁻¹, DQO solúvel 3.645 mg/L, alcalinidade 13.000 mg/L, COT 1.735 mg/L, ST 14.660, STV 3460 mg/L e amônia 2.532 mg/L.

Aparato experimental

O aparato experimental consistiu em um tanque de lodos ativados de 15 L de capacidade total e operado com diversos volumes de lixiviado em diferentes etapas, como apresentado na Tabela B.1. O sistema de aeração consistiu em um compressor de ar de 1,9 L/min. Na Figura B.1 apresenta-se um esquema do reator.

Figura B.1 - Reator de lodos ativados com biomassa suspensa

Etapas do experimento

O processo de adaptação dos microrganismos consistiu em incrementar a porcentagem de diluição dos mesmos com lixiviados, cujos volumes estão apresentados na tabela 1. Cada uma das etapas foi realizada por 6 dias, totalizando 36 dias para todas as fases. A alimentação da biomassa foi com etanol com 95% de pureza, mesma estratégia adotada por Contrera et al., (2014b) na partida de um

reator anaeróbio. A dosagem de etanol em cada fase foi como apresentada na Tabela B.2, considerando 1 mL para cada litro da mistura dos microrganismos e lixiviado.

Tabela B.1 - Volume de operação do reator

Etapa	Diluição	Volume de microrganismos [L]	Volume de lixiviado [L]	Volume total [L]
1	10%	8,2	0,8	9,0
2	20%	9,0	1,8	10,8
3	40%	9,3	3,8	13,0
4	60%	8,0	4,8	12,8
5	80%	5,3	4,2	9,5
6	100%	3,2	3,2	6,4

Tabela B.2 - Dosagem de etanol adicionado por etapas

Etapa	Volume etanol [mL]
1	9
2	11
3	13
4	13
5	10
6	6

Os volumes de etanol foram diferentes, uma vez que para cada etapa o volume total (meio + microrganismos) foi variável. Essa variação do volume ocorreu porque antes de realizar cada diluição o sistema ficava em repouso para sedimentação da biomassa por 30 minutos e todo sobrenadante era descartado após esse período.

Cada etapa do experimento foi de 6 dias e a alimentação com etanol foi feita a cada dois dias. As coletas de amostras foram somente no início e final de cada fase, sendo que a inicial foi coletada em seguida à adição de etanol. Os resultados foram analisados em função da matéria orgânica (DQO e COT) e do crescimento dos microrganismos (SSV).

Metodologias analíticas

Todas as análises foram realizadas conforme o *Standard Methods* (2005), como apresentadas na Tabela B.3, no laboratório de Saneamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP em São Paulo.

Tabela B.3 - Metodologias analíticas

Parâmetro	Metodologia	Norma
pH	Potencial de Hidrogeno	<i>Standard Methods</i> 4500
Sólidos	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> 2540
DQO	Refluxo fechado	<i>Standard Methods</i> 5220
COT	-	<i>Standard Methods</i> 5310

Nas duas primeiras etapas não foram coletadas amostras. A partir da diluição do 40% que se iniciaram a análises das amostras. Ao término dos 36 dias foram realizados três ensaios para analisar o comportamento dos microrganismos quanto ao consumo de etanol.

B.2 Resultados

Matéria Orgânica

O comportamento da matéria orgânica nas diversas fases do experimento foi determinado através da DQO total e filtrada, assim como do Carbono Orgânico Total (COT). O comportamento da matéria orgânica em termos de DQO total e solúvel apresenta-se na Figura 2 e 3, respectivamente.

A DQO total (Figura B.2) na etapa de 40% de diluição incrementou de 7.200 para 10.192 mg/L, o qual sugere que os microrganismos estavam em fase de adaptação ao meio e não conseguiram consumir o substrato adicionado. Na diluição de 60% a redução foi de 6%, correspondente a 476 mg/L, enquanto nas etapas de 80 e 100%, a redução foi de 12 e 3%, respectivamente. Em cada etapa a partir dos 60% a redução de DQO foi positiva embora acontecesse crescimento dos microrganismos. Nos testes 1, 2 e 3 as eficiências de remoção foram de 34, 24 e 11%, respectivamente.

Figura B.2 - Comportamento da DQO total durante as diversas etapas do experimento

Na Figura B.3 está apresentado o comportamento da DQO solúvel, cuja tendência foi similar a DQO total, mas com porcentagens maiores de eliminação de matéria orgânica. Na diluição do 40% a DQO incrementou, o que sugere que todas as etapas iniciais foram de lenta adaptação da biomassa ao lixiviado. Posteriormente, na diluição de 60% houve uma redução de concentração de 11%; a partir dessa diluição as eficiências de remoção foram positivas. Para diluição do 80% a eficiência foi de 54%, na diluição de 100% foi de 18%. Nos testes finais T1, T2 e T3 as eficiências de remoção foram de 22, 45 e 45%, respectivamente.

Figura B.3 - Comportamento da DQO solúvel durante as diversas etapas do experimento

O comportamento do COT durante as diversas fases do experimento apresenta-se na Figura B.4. A matéria orgânica medida como Carbono Orgânico Total, COT, apresentou tendência similar a DQO solúvel. Na diluição do 40% a eficiência de remoção foi negativa; porém posteriormente melhorou, apresentado as seguintes porcentagens de redução: diluição 60% foi 39%, diluição 80% foi de 37% e diluição 100% foi de 22%. Nos testes finais 1, 2 e 3 as eficiências foram de 28, 49 e 35%, respectivamente.

Figura B.4 - Comportamento do COT durante as diversas etapas do experimento

Microrganismos

A medição dos microrganismos no reator foi realizada através de dois parâmetros: DQO particulada ($DQO_{total} - DQO_{filtrada}$) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).

Na Figura 5 apresenta-se a DQO referente aos microrganismos, considerando que todo material particulado era microrganismo. Na diluição do 40%, aparentemente os microrganismos cresceram, mas analisando o comportamento da DQO solúvel demonstra que eles não consumiram o substrato, o que dificulta o crescimento dos mesmos. Na etapa do 60% o crescimento ainda é negativo. Posteriormente, na diluição do 80% o crescimento foi de 40% e na diluição de 100% foi de 10%. Nos testes finais o crescimento para os testes 1, 2 e 3 foram de -78%, 6% e 17%; somente no teste inicial o crescimento foi negativo, posteriormente os microrganismos conseguiram crescer.

Figura B.5 - Comportamento da DQO dos microrganismos durante as diversas etapas do experimento

O comportamento dos Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) apresenta-se na Figura B.6 e B.7, respectivamente. Quanto aos SST, a tendência demonstra que em um primeiro momento a concentração caiu de 5.720 à 4.560 mg/L de SST, isso pode ser causado pela diluição a um porcentagem maior, de 40 a 60%. Em seguida a tendência foi de incremento de 4.560 até 7.780 mg/L no final dos 100% de diluição. Nos testes finais 1, 2 e 3 a concentração de SST foi de 7.205 à 9.660 mg/L.

O comportamento dos SSV (Figura B.7) indica uma tendência constante entre as diluições de 60% e 80%, e incremento de 20% na Fase de 80%. Na fase de 100%,

houve incremento de 18%, de uma concentração de 4.570 à 5.380 mg/L. Nos testes 1, 2 e 3 as porcentagens foram de -4%, 2% e 0% o que demonstra que a taxa de crescimento dos microrganismos foi lenta ou nula.

Figura B.6 - Comportamento de SST durante as diversas etapas do experimento

Figura B.7 - Comportamento de SSV durante as diversas etapas do experimento

pH

O comportamento do pH durante todo o experimento apresenta-se na Figura 8. O pH se manteve entre 7,6 e 8,7 durante todo o experimento. A faixa ótima de pH para crescimento de microrganismos está entre 6,5 e 7,5 para um processo equilibrado para a biomassa (Tchobanoglous et al., 2003).

Figura B.8 - Comportamento do pH durante as diversas etapas do experimento

Na diluição de 40% a eficiência de remoção de matéria orgânica foi negativa, mudando posteriormente na diluição de 60%. Nos ensaios finais as eficiências para DQO solúvel e COT foram de 45% e 35%, respectivamente, o que sugere que o lixiviado é um meio agressivo para organismos aeróbios provenientes de um sistema de lodo ativado.

Os microrganismos cresceram 191% em todas as fases, foram de uma concentração de 3.780 a 7.220 mg/L, em todo o processo de adaptação. O que demonstra que a estratégia seguida para adaptar os microrganismos contribuiu ao aumento dos mesmos em um reator de lodo ativado cujo médio líquido foi lixiviado.