UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ANANDA CRISTINA FROES ALVES

**Investigação do comportamento da digestão anaeróbia de resíduos
agroindustriais utilizando lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante**

-

São Paulo
2021

ANANDA CRISTINA FROES ALVES

Investigação do comportamento da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais utilizando lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante

Versão Corrigida

Dissertação de mestrado apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em ciências.

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronan Cleber Contrera

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e 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, 19 de novembro de 2021

Assinatura do autor:

Ananda f. Alves

Assinatura do orientador:

[Assinatura]

Catálogo-na-publicação

ALVES, Ananda Cristina Froes

Investigação do comportamento da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais utilizando lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante / A. C. F. ALVES -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
143 p.

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

1. Acidificação 2. Biogás 3. Carga orgânica 4. Inibição 5. Percolado
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II. t.

Universidade de São Paulo

ATA DE DEFESA

Aluno: 3147 - 10342870 - 2 / Página 1 de 1

Ata de defesa de Dissertação do(a) Senhor(a) Ananda Cristina Froes Alves no Programa: Engenharia Civil, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 20 dias do mês de setembro de 2021, no(a) realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Ananda Cristina Froes Alves, apresentada para a obtenção do título de Mestra intitulada:

"Investigação do comportamento da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais utilizando lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Ronan Cleber Contrera	Presidente	EP - USP	<u>APROVADA</u>
Marcus Cesar Avezum Alves de Castro	Titular	UNESP - Externo	<u>APROVADA</u>
José Alberto Domingues Rodrigues	Titular	EEM-IMT(EESC)	<u>APROVADA</u>

Resultado Final: APROVADA

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Elias Alves de Almeida _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 20 dias do mês de setembro de 2021.

Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

José Alberto Domingues Rodrigues

Ronan Cleber Contrera
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em _____ e, portanto, o(a) aluno(a) _____, jus ao título de Mestra em Ciências obtido no Programa Engenharia Civil - Área de concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

DEDICATÓRIA

,

À minha mãe, Jacy Froes Correa.

AGRADECIMENTOS

À Deus, início e fim de todas as coisas.

À minha mãe, pai e irmã, por entender e apoiar a minha jornada à muitos quilômetros de distância de casa.

Ao Professor Dr. Ronan Contrera, pela orientação e, acima de tudo, pela imensa empatia, dedicação e paciência nos últimos quatro anos.

Ao Professor Dr. Théo Syrto, pelas contribuições à pesquisa e a minha formação como pesquisadora.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado e auxílio à pesquisa através do Processo 424218/2016-0.

Aos meus amigos do NATUREN Matheus Augusto, Ian Kim, Fabinho Alves, Alessandra Ferreira, Larissa Bicheli, Raquel Ferreira, João Sprovieri e, especialmente, minha querida amiga Alessandra Giordani.

Aos meus grandes amigos Fábio Paiva e Gabriela Fragoso, por terem acreditado e cuidado de mim quando nem eu mesma era capaz.

Às queridas amigas Clara, Thaís, Laura, Lore, Luana, Cirlene, Shinkai, Erika, Athena, Gabriel, Anne, Maria Cristina, Kazuyo e Diosne, que me apoiaram mesmo espalhados pelo país.

À nossa querida Wandréa, por toda assistência e suporte em questões acadêmicas e pessoais.

Ao Dr. Fábio Campos, por todo apoio no Laboratório de Saneamento.

Aos funcionários do prédio de Engenharia Civil da Escola Politécnica, que me recebiam todos os finais de semana com muito zelo.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo investigar como a elevada alcalinidade inerente aos lixiviados de aterros sanitários se comporta como agente tamponador na digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais ácidos em reatores com diferentes cargas orgânicas aplicadas. A primeira etapa do experimento consistiu na análise da atividade metanogênica do inóculo. Posteriormente, o procedimento de medição do volume de biogás produzido foi validado utilizando celulose microcristalina como substrato. Finalmente, a terceira e principal etapa do trabalho investigou diferentes relações M_{AT}/M_{STV} utilizando lixiviado de aterro sanitário como fonte de alcalinidade, empregando relações M_{AT}/M_{STV} entre 4,1 e 0,2. O lixiviado e o inóculo foram coletados no aterro sanitário do município de São Carlos – SP. O resíduo agroindustrial foi coletado em uma indústria de processamento de alimentos no município de Fernando Prestes – SP. Foi verificado que o método de medição do volume do biogás gerado foi suficientemente preciso para as condições analisadas. Foi observada inibição parcial da produção de metano decorrente da sobrecarga orgânica, que acompanhou os valores de M_{AT}/M_{STV} aplicados nos experimentos. Porém, ocorreu a recuperação da produção de metano nessas condições de forma que a produção final de metano nas dezesseis condições foram muito semelhantes (entre 388 e 484 NmL CH₄/gSTV). A inibição parcial foi atribuída a queda do pH decorrente do acúmulo dos subprodutos da acidogênese nos digestores visualizado nos dados de DQO solúvel. Foi observado também que a relação inóculo-substrato (I/S) analisada conjuntamente às relações M_{AT}/M_{STV} podem ser utilizadas como ferramenta para operação de digestores em batelada, permitindo a aplicação de maiores cargas orgânicas quando fornecidas alcalinidade e biomassa adequadas. Foi possível observar as diferentes dinâmicas e adaptações da biomassa anaeróbia às condições de carga e alcalinidade quando observadas as relações CH₄/CO₂ e volume diário médio obtido no experimento. O lixiviado de aterro sanitário se mostrou no contexto do trabalho uma boa fonte de alcalinidade para o processo anaeróbio desde que seja utilizado biomassa adaptada para as condições deste.

Palavras-chave: Acidificação; Biogás; Carga orgânica; Inibição; Percolado.

ABSTRACT

This research aims to investigate how the high alkaline content of landfill leachate would behave as main buffer in the anaerobic digestion of acidic agro industrial waste with different organic loading rates. The first stage of the experiment consisted in the analysis of the methanogenic activity of the inoculum. Next, the biogas volume measurement procedure was validated using microcrystalline cellulose as substrate. Finally, different M_{AT}/M_{STV} ratios, from 4.1 to 0.2, were tested. Landfill leachate and inoculum were collected from the municipal landfill of São Carlos – SP. The agro industrial waste as collected from a food processing industry at Fernando Prestes – SP. The biogas measurement procedure was precise enough for the conditions tested. A partial methane production inhibition was noticed due to high organic loading rate, which followed the applied M_{AT}/M_{STV} ratios. However, the following recovery of the methanogenesis resulted in very similar final methane yield in all condition tested (between 388 and 484 NmL CH₄/gVS). The partial inhibition observed was attributed to the pH decrease due to the accumulation of acidogenic sub products in the digesters according to the soluble COD values. M_{AT}/M_{STV} and IS ratios can be used in unison as an operational tool to improve OLR according to available alkalinity and inoculum. It was noticeable the anaerobic biomass adaptation dynamics when CH₄/CO₂ ratios and daily biogas volume production were combined in a graphic analysis. In this context, landfill leachate could be considered a good source of alkalinity to anaerobic digestion processes as long as the adequate inoculum is applied.

Keywords: Acidification; Biogas; Organic loading rate; Inhibition; Lecheate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão esquemática das possíveis rotas tecnológicas para conversão e utilização da energia da biomassa.	27
Figura 2 – Decomposição anaeróbia típica	29
Figura 3 – Comportamento da concentração do substrato em reatores que operam em bateladas	31
Figura 4 – Divisão de estágios em reatores anaeróbios.....	32
Figura 5 – Composição estequiométrica do biogás de acordo o estado de oxidação médio do carbono orgânico no substrato assumindo a sua completa mineralização.....	35
Figura 6 - Equilíbrio químico entre dióxido de carbono - íon bicarbonato – íon carbonato.....	42
Figura 7 – Mudanças na intensidade de tamponamento (B) com pH em diversas fontes de alcalinidade comumente encontradas em digestores anaeróbios	43
Figura 8 – Etapas experimentais da pesquisa.....	51
Figura 9 – Resíduos antes da separação e pesagem	52
Figura 10 – Frascos “zerados” dispostos na incubadora <i>shaker</i> de piso	58
Figura 11 – Sequência de procedimentos realizados (protocolo de operação dos frascos)	60
Figura 12 – Garrafas utilizadas e medição do deslocamento do nível de líquido	61
Figura 13 – Desenho esquemático do frasco utilizado no ensaio.	62
Figura 14– Relação entre o volume de ar inserido na garrafa e o deslocamento do líquido no frasco.....	62
Figura 15 – Tampa adaptada e procedimento de coleta do biogás	63
Figura 16 – Comparação entre metodologias para determinação da composição do biogás	64
Figura 17 – Volume de metano e percentual de metano produzido no ensaio de verificação da atividade da biomassa anaeróbia do inóculo	70
Figura 18 – Valores de pH e alcalinidade total no ensaio de verificação da atividade da biomassa anaeróbia do inóculo.....	70
Figura 19 – Produção acumulada de metano dos ensaios de validação do método.....	72

Figura 20 – Produção acumulada média de metano do controle positivo.....	73
Figura 21 – Valores de pH médio obtidos ao longo do experimento para o controle positivo	74
Figura 22 – Valores de Alcalinidade Total média obtidos ao longo do experimento para o controle positivo.....	74
Figura 23 – Valores de Demanda Química de Oxigênio solúvel média obtidos ao longo do experimento para o controle positivo	75
Figura 24: Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 25g de substrato	78
Figura 25: Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 50g de substrato	79
Figura 26: Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 75g de substrato	80
Figura 27: Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições em ensaios com obtidas 100g de substrato	81
Figura 28 – Produção de metano acumulada das dezesseis condições testadas nos ensaios BMP	84
Figura 29 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 25g de substrato aplicado	88
Figura 30 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 50g de substrato aplicado	89
Figura 31 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 75g de substrato aplicado	90
Figura 32 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 100g de substrato aplicado	91
Figura 33 – Série temporal de pH para condições com 25g de resíduo aplicado	96
Figura 34 – Série temporal de pH para condições com 50g de resíduo aplicado	97
Figura 35 – Série temporal de pH para condições com 75g de resíduo aplicado	98
Figura 36 – Série temporal de pH para condições com 100g de resíduo aplicado.	99
Figura 37 – Valores médios de alcalinidade total ao longo do experimento ...	103

Figura 38 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 25g de substrato aplicado.....	106
Figura 39 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 50g de substrato aplicado.....	107
Figura 40 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 75g de substrato aplicado.....	108
Figura 41 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 100g de substrato aplicado.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variabilidade da composição de resíduos alimentares e agroindustriais aplicados em processos de digestão anaeróbia	22
Tabela 2 – Principais culturas no setor agroindustrial brasileiro, seus respectivos resíduos e quantidades.	24
Tabela 3 – Poder calorífico e potencial energético (em kWh/ano) dos resíduos gerados na agroindústria das principais culturas brasileiras (2009)	26
Tabela 4 – Metodologias para concepção de sistemas anaeróbios com TDC superior ao TDH.....	34
Tabela 5 – Exemplos do emprego de ensaios BMP em pesquisas	38
Tabela 6 – Valores médios e faixas de concentração das principais variáveis de caracterização de lixiviados de aterros sanitários	48
Tabela 7 - Variáveis determinadas, tipo de amostra e metodologia analítica utilizada na caracterização inicial	53
Tabela 8 – Relações M_{AT}/M_{STV} empregados no experimento	55
Tabela 9 – Identificação das condições estudadas no experimento	56
Tabela 10 – Relações inóculo-substrato das condições ensaiadas.....	56
Tabela 11 – Resumo do ensaio de controle positivo	57
Tabela 12 – Montagem do ensaio branco	57
Tabela 13 – Cronograma de medições e pontos de amostragem referente às análises físico-químicas	66
Tabela 14 – Características físico-químicas do lixiviado e do inóculo utilizado no experimento.	68
Tabela 15 – Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis do inóculo, lixiviado e substrato utilizados no experimento.	69
Tabela 16 – Condições ensaiadas para validação das medições de volume e composição do biogás	71
Tabela 17 – Produção final média acumulada de metano ($NmL\ CH_4/gSV$)	82
Tabela 18 – Tempo de meia vida, dia de pico de volume produzido de biogás e duração total do ensaio	86
Tabela 19 – Possível correlação entre as relações M_{AT}/M_{STV} e I/S aplicadas em reatores em batelada como indicadores de instabilidade na produção de metano.....	94

Tabela 20 – Valores iniciais, finais e médios de alcalinidade total em todas as repetições consideradas.	101
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

RSI	Resíduos sólidos industriais
FORSU	Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos
M_{AT}	Massa de alcalinizante
M_{STV}	Massa de sólidos voláteis no substrato
A_T	Alcalinidade total
DQO_s	Demanda química de oxigênio solúvel
I/S	Relação inóculo - substrato
TMV	Tempo de meia vida
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TDC	Tempo de detenção celular
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSF	Sólidos em Suspensão Fixos
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	19
2.1.	OBJETIVO GERAL	19
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, RESÍDUOS PROVENIENTES DO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS E BIOMASSA	20
3.1.1.	Produção de resíduos agroindustriais no Brasil	23
3.2.	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	28
3.2.1.	Conceitos	28
3.2.2.	Reatores anaeróbios	31
3.2.3.	Substratos	35
3.2.4.	Ensaio de potencial bioquímico de metano (BMP)	36
3.3.	ACIDIFICAÇÃO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS.....	39
3.3.1.	Tipos de alcalinidades e capacidade de tamponamento	41
3.3.2.	Controle de acidificação em reatores anaeróbios.....	45
3.4.	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	47
4.	MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1.	SUBSTRATO	51
4.2.	INÓCULO ANAERÓBIO.....	52
4.3.	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	53
4.4.	MONTAGEM EXPERIMENTAL E OPERAÇÃO	54
4.4.1.	Montagem experimental.....	54
4.4.2.	Operação dos frascos	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS COMPONENTES DO EXPERIMENTO	68

5.2. VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE METANOGENICA DO INÓCULO (ETAPA 1)	69
5.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE MEDIÇÃO DE VOLUME DE GÁS (ETAPA 2)	71
5.4. ENSAIOS DE CONTROLE POSITIVO (ETAPA 3)	73
5.4.1. Comportamento dos parâmetros físico-químicos para o ensaio de controle positivo	73
5.5. ENSAIO PRINCIPAL: RESULTADOS DA DIGESTÃO DO SUBSTRATO AGRO INDUSTRIAL COM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO ALCALINIZANTE (ETAPA 4)	76
5.5.1. Produção acumulada de metano	76
5.5.2. Produção e composição diária de biogás no experimento	87
5.5.3. Análise do comportamento dos parâmetros físico-químicos ..	94
5.6. ANÁLISES CONSOLIDADAS	111
6. CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
APÊNDICE A – Desvios padrão do volume de biogás produzido nas condições válidas do experimento	135
APÊNDICE B – Desvios padrão dos valores de alcalinidade total nas condições válidas do experimento	139
APÊNDICE C – Tabela de montagem dos frascos	143

1. INTRODUÇÃO

As discussões envolvendo resíduos sólidos acompanham o desenvolvimento social e tecnológico da humanidade, passando de veículo de doenças e estigma social para uma possível fonte de recursos (VELLOSO, 2008). Sendo tema de grande interesse científico e de comoção social, os resíduos sólidos urbanos e/ou industriais são tópicos de discussão também em órgãos e instituições de proteção ambiental e de saúde pública.

Dentre os objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) está a adoção e o incentivo à pesquisa e desenvolvimento de tecnologias limpas que reduzam os impactos ambientais gerados pela disposição inadequada dos resíduos sólidos. Além disso, a ecoeficiência também é citada entre os princípios da lei, reiterando que a gestão de resíduos sólidos deve visar não apenas a destinação final, mas a obtenção da máxima quantidade de recursos desse material antes da disposição em aterros.

A disposição de resíduos composto majoritariamente por matéria orgânica biodegradável diretamente em aterros municipais é uma das soluções mais frequentemente utilizadas no Brasil e em outros países da América Latina. Essa alternativa, porém, apresenta várias desvantagens como o potencial risco de liberação de gases causadores do efeito estufa para a atmosfera, riscos a estabilidade estrutural e diminuição da vida útil do aterro (NGUYEN; KURUPARAN; VISVANATHAN, 2007). Além disso, a conversão da matéria orgânica em biogás em aterros com aproveitamento energético pode ser considerada de baixa qualidade quando comparado a outras formas de produção de biogás (JONSSON et al., 2003).

O pré-tratamento desses resíduos para redução do volume e carga orgânica, aproveitamento do potencial energético e produção de biofertilizantes é altamente vantajosa tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2017). A digestão anaeróbia tem sido largamente utilizada como alternativa de tratamento e aproveitamento energético de resíduos orgânicos biodegradáveis em diversos locais do mundo.

O Inventário Energético de Resíduos Rurais (BRASIL, 2014) divide a biomassa com potencial de aproveitamento energético no Brasil em três grupos: a biomassa energética florestal, a biomassa energética agrícola e os rejeitos urbanos. A biomassa agrícola inclui as culturas agro-energéticas (como

a cana-de-açúcar) e subprodutos de atividades agrícolas, agroindustriais e de produção animal.

Resíduos orgânicos provenientes das atividades agroindustriais possuem considerável potencial de produção de biogás através da biodigestão, como pode ser visto em larga escala em países da Europa e em outras partes do mundo utilizando, por exemplo, dejetos de animais, resíduos agrícolas e outros (MADSEN; HOLM-NIELSEN; ESBENSEN, 2011). A União Europeia permite desde 2003 que o biogás produzido em instalações industriais seja agregado à rede de gás natural (EUROPEAN PARLIAMENT, 2003) e comercializados à preços que justificam o investimento nessa tecnologia (MOLINO *et al.*, 2013).

A expressiva produção agropecuária e industrial no Brasil reitera esse potencial, sendo possível produzir 66,3 milhões de metros cúbicos por dia de metano através dos resíduos agropecuários e 12,7 milhões de metros cúbicos por dia dos resíduos industriais (ZANETTE, 2009). As indústrias alimentícias (produção e processamento de alimentos), por sua vez, também geram resíduos orgânicos passíveis de serem degradados anaerobiamente. O retorno econômico do aproveitamento do biogás em indústrias também deve ser levado em consideração, já que o Brasil ainda apresenta dificuldades na distribuição e na qualidade de energia elétrica, especialmente em áreas rurais (FERNANDES; MARIANI, 2019).

Desta forma, a investigação da digestão anaeróbia para tratamento de resíduos sólidos de fonte urbana e/ou industrial é bastante interessante no sentido econômico e ambiental. Naturalmente, uma das melhores formas de aumentar o interesse por essa biotecnologia é através da redução de custos de investimento e operacionais. Nos últimos anos o mercado de saneamento, as indústrias e a comunidade científica têm observado como atrativo também o desenvolvimento de tecnologias que ofertem flexibilidade operacional e redundância em termos de segurança e estabilidade.

O lixiviado proveniente de aterros sanitários municipais (também chamado de percolato ou chorume) é usualmente visto como o subproduto mais indesejado da disposição final de resíduos sólidos, devido à sua composição complexa, variabilidade de concentrações de poluentes, variabilidade sazonal de volumes gerados e alta toxicidade aos possíveis

tratamentos empregados (normalmente exigindo combinação de processos para remoção dos poluentes). Enquanto várias pesquisas buscaram por métodos para remoção/eliminação dos contaminantes para posterior lançamento do lixiviado em corpos hídricos, outras buscam formas de extrair os potenciais desse subproduto.

O presente trabalho é baseado nas recomendações da pesquisa desenvolvida por Silva (2016), que desenvolveu nova configuração de reator anaeróbio com separação de fases, biomassa imobilizada e lixiviado de aterro sanitário como líquido de recirculação e meio para as diversas reações que ocorrem durante a digestão. No estudo da autora foi levantada a discussão sobre a relação entre a massa de alcalinizante e a massa de sólidos voláteis do substrato e a potencialidade do uso desta relação como indicador de acidificação em reatores anaeróbios em batelada. Foi verificado o interesse em maiores investigações para entender o comportamento desta possível ferramenta operacional em contextos diversos.

Considerando que aplicação da capacidade de tamponamento inerente ao lixiviado de aterro sanitário foi pouquíssima explorada em pesquisas científicas ou no meio comercial, o trabalho tem como principal objetivo entender os potenciais do lixiviado de aterro sanitário como principal fonte de alcalinidade na digestão anaeróbia de resíduos sólidos através de ensaios em laboratório com resíduo agroindustrial de característica ácida e rapidamente degradável.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliação do uso de lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante da digestão anaeróbia de resíduo sólido de uma indústria de processamento de alimentos com potencial de acidificação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação e validação de digestores anaeróbios em escala de laboratório com metodologia de medição de volume e composição do biogás produzido e amostragem do meio ao longo do experimento;
- Averiguar o potencial do lixiviado maduro de aterro sanitário como agente alcalinizante no processo de digestão anaeróbia de resíduos com potencial para rápida acidificação do meio;
- Avaliação da aplicação de diferentes relações de massa de alcalinizante, massa de substrato (M_{AT}/M_{STV}) e biomassa (inóculo) em reatores batelada quando a alcalinidade do meio é proveniente de lixiviado de aterro sanitário;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, RESÍDUOS PROVENIENTES DO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS E BIOMASSA

A política nacional de resíduos sólidos define resíduos sólidos industriais (RSI) como resíduos gerados em processos produtivos e instalações industriais. A resolução 313 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2002), por sua vez, descreve esse tipo de resíduo de forma mais específica, considerando o estado físico (sólido, semissólido, gasoso e líquido) dos resíduos de procedência industrial que não podem ser lançados na rede pública de esgoto ou em corpos d'água.

Devido ao seu potencial danoso ao meio ambiente, à economia e à saúde pública, esse tipo de resíduo necessita de atenção especial das empresas cujas atividades resultem na produção de RSI, assim como dos órgãos ambientais competentes. Apesar de incipiente, algumas atualizações na legislação brasileira tentam encaminhar o setor industrial para um funcionamento mais sustentável. É previsto na Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) que o poder público poderá incentivar economicamente as iniciativas que visem reduzir ou prevenir a geração de resíduos sólidos no processo de produção e pesquisas que busquem desenvolver tecnologias limpas aplicáveis.

Atividades industriais geram diversos tipos de resíduos, com diferentes potenciais de poluição e diferentes formas de tratamento. A identificação e caracterização desses materiais são, portanto, atividades prioritárias na gestão de RSI. A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT propõe através da NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) classificação dos resíduos de acordo com os riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública em Classe I (perigosos) e Classe II (não perigosos), sendo esta categoria dividida em II A (não inertes) e II B (inertes).

Naturalmente, identificar as múltiplas fontes desses resíduos é uma das primeiras etapas no gerenciamento e tratamento de RSI. É necessário entender os processos de produção, os insumos necessários e a rotina operacional da indústria da qual se pretende fazer o gerenciamento dos resíduos. Posteriormente, é necessário compreender as características físicas,

químicas e biológicas do RSI para que, com isso, todo procedimento de tratamento e disposição final seja estabelecido.

Resíduos provenientes de atividades industriais podem ser orgânicos ou inorgânicos, biodegradáveis, não biodegradáveis ou inertes (PATWARDHAN, 2013). Segundo Mata-alvarez; Macé e Llabres (2000), resíduos sólidos orgânicos podem ser vagamente definidos como resíduos biodegradáveis orgânicos com teor de umidade abaixo de 85% - 90%.

O conceito de resíduo alimentar ou resíduo de alimentos (*food waste*) não é tão bem definido na literatura e pode compreender resíduos de diferentes fontes e composições. Uma das melhores e mais completas definições de resíduo alimentar foi dada por Östergren *et al.*, (2014), que descreve como qualquer alimento ou parte não comestível de um alimento que foi perdido ou retirado da cadeia de suprimentos de alimentos para ser recuperado ou descartado (incluindo processos como compostagem, aplicação em solos agricultáveis e/ou não agricultáveis, digestão anaeróbia, produção de biocombustíveis, cogeração, incineração, disposição em redes de esgotamento ou em aterros). Essa definição desconsidera outros resíduos sólidos orgânicos que não tem relação com a produção de alimentos para consumo humano.

Além das fontes agroindustriais, os resíduos alimentares também podem ser gerados em ambientes domésticos, comerciais (restaurantes) e institucionais (como restaurantes de escolas e universidades) (LI *et al.*, 2018). Por esses motivos, os resíduos alimentares são reconhecidos por sua grande variabilidade em termos de características físico-químicas, bioquímicas e elementares (FISGATIVA; TREMIER; DABERT, 2016).

Algumas composições de resíduos alimentares de diversas origens foram levantadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Variabilidade da composição de resíduos alimentares e agroindustriais aplicados em processos de digestão anaeróbia

Tipo de resíduo	Fonte	VS/TS¹ (%)	pH	C/N²	N-amoniaco (mg/L)	Carbono orgânico (mg/L)
Resíduo alimentar	IZUMI <i>et al.</i> , 2010	94	6,7	13,2	-	250,5
Batata e açúcar de beterraba (industrial)	PARAWIRA <i>et al.</i> , 2004	95-84	5,7-6,8	35-14	-	-
Resíduo alimentar	ZAMANZADEH <i>et al.</i> , 2016	90	3,9	-	504	271
Resíduo alimentar sintético	RAFIEENIA <i>et al.</i> , 2017	95,4-97,3	-	-	-	58,7-66,3
Resíduo alimentar sintético	KONG <i>et al.</i> , 2016	91,1-94,5		13,9	526	-
Resíduo alimentar sintético	CAPSON-TOJO <i>et al.</i> , 2017	96,2	5,6	16,3	-	-
Resíduo de restaurante	ZHANG <i>et al.</i> , 2019	82,7	4,6	14,5	0,13	353,3
Resíduo de restaurante	PARRA-OROBIO <i>et al.</i> , 2018	80	5,64	-	-	112,5
Bagaço de uva e tomate (industrial)	ACHMON <i>et al.</i> , 2019	94-95	4,25-4,53	47,25-19,12	-	-
Cascas de laranja (industrial)	CALABRÒ; PANZERA, 2018	96,8	3,5-3,4	-	-	-
Resíduo alimentar sintético	ZAHAN <i>et al.</i> , 2018	94,3	5	18,1	111	182,5
Bagaço de azeitona	(SANTORI <i>et al.</i> , 2016)	98	6,1	25,9	-	-

¹ Parcela de sólidos voláteis nos sólidos totais² Relação Carbono/Nitrogênio

Outra terminologia muito utilizada para resíduos como os apresentados na Tabela 1 é o conceito de biomassa. De acordo com a Comissão Legislativa da União Europeia em diretriz sobre energias renováveis (EUROPEAN PARLIAMENT, 2009) a biomassa pode ser definida como a fração biodegradável dos produtos, resíduos ou rejeitos de origem biológica resultante da atividade agropecuária, florestal, aquicultura, assim como as frações orgânicas dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) e industriais. Todavia, no meio científico, biomassa pode ser também entendida um inóculo composto por uma cultura mista de microrganismos em processos biológicos de tratamento.

Quando necessário dar visibilidade a fonte dos resíduos, outro conceito pode ser usado. Resíduos provenientes do processamento industrial de produtos da atividade agrícola são comumente chamados de resíduos agroindustriais (SADH; DUHAN; DUHAN, 2018). Essa classificação muitas vezes se confunde com o conceito de resíduo alimentar na literatura por existirem resíduos que se encaixem em ambas as nomenclaturas (alguns dos resíduos citados na Tabela 1 são considerados pelos autores como resíduos agroindustriais).

Após a classificação e caracterização do tipo de resíduo produzido, o gerenciamento de resíduos agroindustriais avança em direção a escolha da logística de tratamento e disposição final ou de acondicionamento e transporte para o local onde serão realizadas as operações de tratamento e disposição.

3.1.1. Produção de resíduos agroindustriais no Brasil

Do ponto de vista agroindustrial, o setor de produção de alimentos pode ser dividido em dois tipos básicos: os que são minimamente processados, (frutas e verduras comercializadas em seu estado natural, por exemplo) e os que sofrem processamento para separação de frações de interesse para alimentos ou bioenergia (cana de açúcar e complexo de soja) (WOICIECHOWSKI *et al.*, 2013). O Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA (2012) identificou e quantificou as principais culturas, permanentes ou temporárias em 2009 processadas no Brasil, resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais culturas no setor agroindustrial brasileiro, seus respectivos resíduos e quantidades.

Culturas	Produção total colhida (t)	Produção consumida em natura (t)	Produção industrializada (t)	Fator residual (%)	Resíduos (t)	Efluentes (m³)
Soja	57.345.382	-	57.345.382	73	41.862.129	-
Milho	50.745.996	-	50.745.996	58	29.432.678	-
Cana-de-açúcar (Bagaço e torta de filtro)	671.394.957	-	671.394.957	30	201.418.487	-
Cana-de açúcar (vinhaça)	-	-	-	-	-	604.255.461
Feijão	3.486.763	-	3.486.763	53	1.847.984	-
Arroz	12.651.774	-	12.651.774	20	2.530.355	-
Trigo	5.055.525	-	5.055.525	60	3.033.315	-
Mandioca	23.786.281	-	-	-	-	-
Café	2.440.057	-	2.440.057	50	1.220.029	-
Cacau	218.487	-	218.487	38	83.025	-
Banana	6.642.739	6.443.457	199.282	50	99.640	-
Laranja	18.385.991	735.440	17.650.551	60	405.009	-
Coco-da-baía	964.303	289.291	675.012	60	405.009	-
Castanha-de-caju	220.505	110.253	110.253	73	80.484	-
Uva	1.365.720	751.146	614.574	40	300.459	-
TOTAL	854.704.480	8.329.587	822.588.613	-	291.138.870	604.255.461

Fonte: IPEA (2012).

Apesar de ser as geradoras do resíduo ou subproduto, boa parte das indústrias brasileiras em muitos casos dispensam pouca ou nenhuma atenção à responsabilidade de gerenciamento, aproveitamento e redução de passivos ambientais de seus resíduos (SISINNO, 2003). Um setor agroindustrial que segue na contramão da realidade brasileira é o sucroalcooleiro. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e de açúcar do mundo e é o segundo maior produtor de etanol, ficando entre os líderes mundiais na exportação de açúcar (NACHILUK, 2020). De acordo com Paiva e Maria, (2018), a grande maioria dos produtores canavieiros do Estado de São Paulo aderem ao Protocolo Agroambiental, que garante o selo de conformidade agroambiental ao bioetanol produzido, abrangendo práticas como uso racional de água, preservação de reservas e matas ciliares, redução da emissão de poluentes e, especialmente gerenciamento de resíduos da fabricação de açúcar e etanol (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2015).

A caracterização dos subprodutos gerados no setor agroindustrial permite identificar as suas respectivas potencialidades de aproveitamento na própria indústria alimentícia (BICAS, 2016; SARAIVA *et al.*, 2018) no aproveitamento energético e/ou produção de alimentação animal (GIORDANI JUNIOR; CAVALI; PORTO, 2014).

O aproveitamento energético da biomassa proveniente da produção agroindustrial é assunto recorrente de pesquisas nas Universidades brasileiras, centros de pesquisa como a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMPRABA e órgãos governamentais. O mesmo relatório do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2012) apresenta um extenso estudo dos potenciais de aproveitamento energético das principais culturas no Brasil mencionadas na Tabela 2. O potencial energético a partir de resíduos agroindustriais, calculado em relação ao poder calorífico atribuído a cada cultura foi calculado e apresentado por Estado no relatório. O potencial cenário de aproveitamento energético dos resíduos agroindustriais para o ano de 2012 é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Poder calorífico e potencial energético (em kWh/ano) dos resíduos gerados na agroindústria das principais culturas brasileiras (2009)

Cultura	Resíduo considerado no processamento	Poder calorífico (kcal/kg)	Potencial energético (kWh/ano)
Soja	Palha e resíduos	3.300	3.422
Milho	Palha, sabugo e resíduos	3.570	2.406
Cana-de-açúcar	Bagaço e torta de filtro	3.641	16.464
Feijão	Palha e resíduos	3.700	143
Arroz	Casca e palha	3.300	175
Trigo	Palha e resíduos	3.750	238
Café	Casca e resíduos	3.800	97
Cacau	Casca e resíduos	3.900	7
Coco-da-baía	-	4.557	39
Castanha-de-caju	-	4.700	8
Mandioca	-	3.306	NA

Fonte: Instituto de pesquisa econômica aplicada (2012)

Diversas rotas tecnológicas podem ser utilizadas quando o objetivo central é o aproveitamento energético de biomassa. A mais tradicional dentro do mercado energético mundial é a combustão direta da biomassa para produção de calor, alcançando em alguns casos grau de competitividade com os combustíveis fósseis (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY, 2009).

De acordo com Zanette (2009) as rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa podem ser agrupadas em três grupos: conversão termoquímica (como a combustão direta, gasificação e pirólise), conversão bioquímica (digestão anaeróbica, a fermentação/destilação e a hidrólise) e os processos físico-químicos (compressão, extração e esterificação). As principais rotas de conversão energética da biomassa são apresentadas esquematicamente na Figura 1.

Figura 1 - Visão esquemática das possíveis rotas tecnológicas para conversão e utilização da energia da biomassa.

Fonte: IEA (2009)

A seleção da tecnologia depende majoritariamente do tipo de biocombustível desejado. De acordo com Mckendry (2002), as principais funcionalidades das bioenergias de acordo com a rota de obtenção são:

- Biocombustíveis provenientes do processo de pirólise, fermentação e extração mecanizada (trans-esterificação) produzem biocombustíveis líquidos adequados para uso em veículos;
- Bio-óleos provenientes da pirólise e biocombustíveis líquidos como os ésteres metílicos da colza (*RME*) são apropriados apenas a motores à diesel;
- Biocombustíveis a base de álcool são apropriados para motores de ignição por centelha
- Biocombustíveis a base de álcool são considerados muito custosos para uso em motores de ignição estática. Apenas os biogases produzidos a partir da gaseificação/pirólise e digestão anaeróbia são apropriados para esse uso em termos de custo-benefício.

3.2. DIGESTÃO ANAERÓBIA

3.2.1. Conceitos

De forma simplificada, a digestão anaeróbia pode ser definida como a degradação da matéria orgânica através da ação sintrófica de microrganismos em condições anaeróbias. O desenvolvimento dessa tecnologia teve início no começo do século XIX, perdendo espaço para os tratamentos aeróbios e terciários durante a segunda guerra mundial e ressurgindo fortemente após a crise de 1970 (MATA-ALVAREZ, 2002). O continente europeu teve papel fundamental no desenvolvimento e aperfeiçoamento do uso do biogás derivado de resíduos agropecuários, incentivado pelas legislações aplicadas ao uso sustentável de energia, sendo a Alemanha o país com maior quantidade de patentes e pesquisas científicas publicadas em relação à tecnologia (LORA GRANDO *et al.*, 2017).

A digestão anaeróbia é uma forma muito eficiente de diminuição da matéria orgânica biodegradável no resíduo a ser digerido, gerando como subproduto compostos mineralizados como NH_4^+ , PO_4^{3-} , S^{2-} no efluente (LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008). Entretanto, o subproduto mais valorizado desse processo é o biogás, que pode ser reutilizado como fonte de energia renovável.

A digestão anaeróbia é um processo complexo que exige a cooperação entre diversos microrganismos anaeróbios e facultativos (bactérias e arqueias) para realização das quatro principais etapas (Figura 2): Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese (REN *et al.*, 2017; MADIGAN *et al.*, 2010; KHANAL, 2008).

Figura 2 – Decomposição anaeróbia típica

Fonte: Madigan (2008).

Durante a hidrólise, carboidratos, proteínas e lipídios são quebrados em polímeros solúveis e monômeros, para posterior utilização pelos microrganismos (GUJER; ZEHNDER, 1983). Essa etapa ocorre de forma extracelular (CONFER; LOGAN, 1998). Alguns estudos classificam a hidrólise como etapa limitante da digestão anaeróbia tendo em vista a possível incompatibilidade entre as enzimas extracelulares excretadas pelos microrganismos existentes no meio e as macromoléculas a serem hidrolisadas (NOIKE *et al.*, 1985; VAVILIN; RYTOV; LOKSHINA, 1996), já que os organismos envolvidos nas etapas seguintes só conseguem utilizar em seu metabolismo partículas mais simples ou menores resultantes do processo de hidrólise.

Durante a acidogênese são gerados ácidos orgânicos voláteis, como o propionato e o butirato através do metabolismo de microrganismos

fermentativos a partir dos subprodutos da hidrólise (KHANAL, 2008). Essa etapa costuma ser rápida e com isso pode resultar no acúmulo dos ácidos orgânicos voláteis no reator e eventual queda do pH (VENKITESHWARAN *et al.*, 2015).

A acetogênese consiste na etapa de conversão dos ácidos gerados na acidogênese em acetato, gás hidrogênio e gás carbônico. Acetato também pode ser gerado a partir do metabolismo das bactérias homoacetogênicas a partir de gás hidrogênio e gás carbônico (DIEKERT e WOHLFARTH, 1994).

Finalmente, durante a etapa de metanogênese gás carbônico e metano são produzidos pelas arqueias metanogênicas. Estas arqueias são classificadas de acordo com o tipo de substrato utilizado em seu metabolismo, sendo as que utilizam H_2 e CO_2 chamadas de arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, as que utilizam acetato chamadas de arqueias metanogênicas acetoclásticas e as que utilizam compostos de metil são denominadas arqueias metanogênicas metilotróficas (normalmente de menor relevância) (LIU; WHITMAN, 2008). Comumente, entre 60 e 70% da produção total de metano em digestores operando em condições típicas é atribuído ao consumo do acetato pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas (LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008).

A metanogênese também pode ser considerada a etapa limitante de digestão anaeróbia em alguns casos. Essa percepção vem da observação de diversos fatores que podem causar instabilidade e até mesmo inibir a metanogênese. Estudos atribuem a inibição da metanogênese à sensibilidade das metanogênicas as alterações de pH no sistema, concentração de nitrogênio amoniacal e outras substâncias (POHLAND; GHOSH, 1971).

O efeito dessas variáveis na metanogênese depende também de qual grupo de arqueias está sendo observado. Arqueias hidrogenotróficas foram reportadas como mais resistentes à meio com concentrações elevadas de ureia em comparação às acetoclásticas (TIAN *et al.*, 2018), ao efeito do acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (MAHDY *et al.*, 2020) e a em sistemas com alto teor de sólidos (ZHOU *et al.*, 2019). Portanto, é necessário atenção ao definir o processo metanogênico como “inibido”, já que a inibição pode ocorrer no grupo acetoclástico e resultar em grande diminuição do volume de biogás gerado, porém, as arqueias hidrogenotróficas podem continuar seu metabolismo

normalmente. O que acontece nessas condições, portanto, é uma inibição parcial da metanogênese.

De acordo com Schink (1997), devido à metanogênese ser um processo pouco energético, os microrganismos participantes necessitam cooperar entre si de forma extremamente eficiente. Essa relação de dependência devido à escassez energética é tão profunda que os microrganismos passam a depender metabolicamente um do outro exclusivamente, a esse fenômeno é dado o nome de sintrofia.

3.2.2. Reatores anaeróbios

A necessidade por sistemas mais flexíveis e eficientes fez com que os reatores anaeróbios ganhassem características de construção e operação diferentes. Khalid *et al.* (2011) dividiu os reatores anaeróbios em três principais grupos mais comumente utilizados: reatores em batelada, reator estágio único com alimentação contínua e reatores multi-estágio com alimentação contínua.

De acordo com os autores citados anteriormente, os reatores operados em bateladas são os mais simples, já que os resíduos são depositados nos reatores e são retirados após o tempo de reação da digestão. O comportamento deste tipo de alimentação na concentração do substrato no reator é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Comportamento da concentração do substrato (esgoto sanitário) em reatores que operam em bateladas

Fonte: Khanal (2009)

Esse tipo de reator tem grande aplicação no estudo do comportamento da degradação da matéria orgânica de um determinado resíduo, da atividade de um inóculo, da inibição da digestão anaeróbia ou obtenção de parâmetros cinéticos da digestão (RAPOSO *et al.*, 2012).

A divisão de estágios nos reatores de alimentação contínua (Figura 4) visa a estabilidade e eficiência do processo de digestão. Isso ocorre devido a diferentes necessidades fisiológicas, nutricionais, metabólicas e de crescimento dos microrganismos envolvidos nas fases acidogênica e metanogênica (POHLAND; GHOSH, 1971). Portanto, a divisão dessas etapas em reatores diferentes resulta na melhoria no processo, como por exemplo, redução de sólidos voláteis no efluente e melhorias na produção de gás hidrogênio (DE GIOANNIS *et al.*, 2017). A Figura 4 apresenta uma das possíveis divisões entre as fases da digestão em reatores.

Figura 4 – Divisão de estágios em reatores anaeróbios

Fonte: Fox e Pohland (2012).

Outra classificação dos reatores pode ser feita de acordo com a faixa de temperatura na qual estes operam, sendo os reatores mesofílicos entre 30 e 35°C e os termofílicos entre 50 e 55°C (CHERNICHARO, 2007). O efeito da temperatura na digestão é relacionado aos microrganismos existentes no substrato e sua temperatura ótima.

Operar na faixa termofílica de temperatura pode impactar positivamente no tamanho do reator e no tempo de detenção hidráulica (MOSET *et al.*, 2015). Além disso, reatores termofílicos também apresentam maiores potenciais de produção de biogás (PAVAN *et al.*, 2004). Entretanto, exigem gastos de implantação e operação superiores (MAO *et al.*, 2015) e a qualidade do sobrenadante é inferior em relação a faixa mesofílica (BUHR; ANDREWS, 1977). Essa faixa de temperatura de operação é bem mais instável devido à tendência de acúmulo de ácidos no reator (FERRER; VÁZQUEZ; FONT, 2010; LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2014) e por permitir uma comunidade microbiana menos diversa do que reatores mesofílicos (KIM *et al.*, 2018).

Sistemas anaeróbios tratando resíduos também podem ser classificados conforme o teor de sólidos do substrato a ser digerido. A digestão via úmida (ou de baixo teor de sólidos) ocorre com substrato cujo teor de sólidos se encontra entre 10 e 15%, enquanto a digestão via seca (ou de alto teor de sólidos) ocorre com substratos entre 25 e 40% de TS (LUNING; VAN ZUNDERT; BRINKMANN, 2003).

Sistemas anaeróbios que operam via úmida possuem mais dados literários e foram bem mais experimentados tecnicamente em comparação aos via seca (ROCAMORA *et al.*, 2020), o que resulta em maior conhecimento técnico agregado para o dimensionamento, comissionamento e operação desses reatores. Sistemas anaeróbios que operam com baixo teor de sólidos também são tradicionalmente mais estáveis e tem menores riscos de inibição (BI *et al.*, 2019), enquanto os de digestão via seca são mais suscetíveis à produção e acúmulo de substâncias como o nitrogênio amoniacal ou AOV (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010). A digestão via seca, por outro lado, requer tanques com menores volumes, raramente necessitam de pré-tratamento do substrato orgânico, não apresentam problemas decorrentes à sedimentação, geração de espumas ou crostas na interface do reator e não necessitam de agitação interna (CHIUMENTI; DA BORSO; LIMINA, 2018).

Reatores com leito fixo em batelada ou contínuos têm aparecido cada vez mais frequentemente em estudos científicos com o objetivo de diferenciar o tempo de detenção celular (TDC) e o tempo de detenção hidráulica (TDH)

(KHANAL, 2009). Na Tabela 4 são citados diferentes tipos de reatores anaeróbios para tratamento de resíduos concebidos com esse objetivo.

Tabela 4 – Metodologias para concepção de sistemas anaeróbios com TDC superior ao TDH

Metodologia	Mecanismo de retenção de biomassa	Tipo de reator anaeróbio
Imobilização da biomassa em sistemas com crescimento aderido	Microrganismos anaeróbios aderidos às mídias (plástico, pedregulho, areia, e carvão ativado) para incentivar a formação de biofilme.	Filtros anaeróbios, reatores anaeróbios rotativos de contato, reatores anaeróbios de leito expandido/fluidizado;
Formação de grânulo e flocos biológicos	Microrganismos se aglomeram formando grânulos e flocos que sedimentam no reator	Reatores UASB, reatores de leito estático granular, reatores anaeróbios de batelada sequenciais, reatores anaeróbios compartimentados;
Recirculação da biomassa	Reatores anaeróbios alimentados com resíduos com alto teor de sólidos suspensos que permitem a aderência dos microrganismos aos sólidos, formando flocos sedimentáveis que são recirculados	Reatores anaeróbios de contato, Claridigestores;
Retenção da biomassa	Integração entre reatores anaeróbios e sistemas de membranas que permitam a retenção dos microrganismos	Biorreatores anaeróbios de membrana

Fonte: Khanal (2009)

O surgimento de reatores híbridos acompanhou o avanço do entendimento dos mecanismos e inter-relações químicas e biológicas do processo de digestão anaeróbia. Estes surgem da necessidade de sistemas cada vez mais eficientes, com menores custos de implantação e operação e maior flexibilidade e segurança operacional. Um dos tipos mais interessantes do ponto de vista da digestão de resíduos agroindustriais, por exemplo, são os reatores anaeróbios com leito fixo e recirculação do percolado (Em inglês, *Leach-bed reactors*). Esses sistemas permitem a digestão eficiente e estável de resíduos com alto teor de sólidos e difícil hidrólise, podendo ser implantado

com alimentação contínua ou em bateladas e/ou integrados a sistemas UASB (LEHTOMÄKI *et al.*, 2008; MICHELE *et al.*, 2015; RIGGIO *et al.*, 2017).

3.2.3. Substratos

De acordo com Deublein e Steinhauser (2010), todos os tipos de biomassa podem ser utilizados como substrato desde que estes contenham carboidratos, proteínas, lipídeos, celulose ou hemicelulose como principais componentes. A composição do biogás produzido no digestor pode ser definida teoricamente pelo estado médio de oxidação do carbono nos compostos orgânicos presentes no substrato (definido estequiometricamente pela Figura 5), assim como pelo teor de saturação do gás carbônico na fase líquida do digestor e pelo conteúdo de compostos nitrogenados presentes no substrato (GUJER; ZEHNDER, 1983).

Figura 5 – Composição estequiométrica do biogás de acordo o estado de oxidação médio do carbono orgânico no substrato assumindo a sua completa mineralização

Fonte: Gujer e Zehnder (1983a)

A degradação simplificada de carboidratos como celulose e amido (Equação 1), proteínas (Equação 2) e lipídeos como gordura e óleo vegetal

(Equação 3) resultam em produções de biogás com proporção CH₄:CO₂ bem definidas estequiometricamente. De forma geral, as proporções teóricas para a monodigestão de carboidratos, proteínas e gorduras são 50:50, 55:45 e 70:30 respectivamente (MARSH *et al.*, 2005).

O entendimento das proporções estequiométricas de produção de metano e gás carbônico pela digestão anaeróbia desses substratos possibilita que cálculos teóricos do potencial de produção acumulada de metano de um substrato de acordo com sua composição. Dois modelos principais podem ser ligados a essas proporções: o modelo baseado nos percentuais de carboidratos, proteínas e lipídeos (BMPthOFC) e o modelo baseado na composição atômica do substrato (BMPthAtC) (MOHAMED *et al.*, 2018). Esses valores teóricos podem ser utilizados para averiguar e validar experimentos nos quais a produção acumulada de metano é o objetivo, como em ensaios de potencial bioquímico de metano - BMP.

Dentre os resíduos orgânicos biodegradáveis mais comumente utilizados na digestão anaeróbia são os restos de alimentos (que podem ser resultantes da fração de resíduos sólidos municipais ou de agricultura), excretas de animais, lodo de esgoto e resíduos de processos industriais. Arvanitoyannis (2008) cita as indústrias de processamento de leites e derivados, indústrias que utilizam processos fermentativos (cervejarias, destilarias, vinícolas e outras), indústrias de processamento de frutas, verduras, cereais e grãos como exemplos de geradoras de resíduos orgânicos.

3.2.4. Ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP)

Os ensaios de potencial bioquímico de metano (*Biochemical methane potential*) são testes realizados em batelada que tem como objetivo determinar o potencial de geração de metano de um substrato através da ação de

microrganismos anaeróbios (JENSEN; GE; BATSTONE, 2011). Em análises onde o objetivo é somente avaliar a produção de metano, o principal resultado gerado pelos ensaios são os valores de volume de metano por massa orgânica do substrato (massa normalmente medida em termos de sólidos voláteis totais, mas também podem ser utilizados valores de DQO e DBO) (STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014).

Apesar da finalidade mais comum do ensaio BMP ser a obtenção desse potencial, esse tipo de teste vem sendo utilizado para diversas outras finalidades, como obtenção de parâmetros cinéticos e modelagem (BILGILI; DEMIR; VARANK, 2009; GUNASEELAN, 2004; NGUYEN *et al.*, 2019), definição de proporções e combinações de substratos utilizados em reatores de co-digestão anaeróbia (DECHRUGSA; KANTACHOTE; CHAIPRAPAT, 2013; LISBOA; LANSING, 2013) definição de composição ótima de substrato em casos de mono-digestão (EDWIGES *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2015) e influência e definição de inóculos na digestão (ELBESHBISHY; NAKHLA; HAFEZ, 2012; KOCH; LIPPERT; DREWES, 2017) e outros. Esse tipo de ensaio também foi validado como opção de parâmetro para reatores de escala real (EL ACHKAR *et al.*, 2016; TORRIJOS *et al.*, 2017), ou seja, essa metodologia pode ser utilizada para entender melhor como um reator em escala real pode se comportar em determinada situação. A Tabela 5 mostra a variabilidade de estudos que utilizaram ensaios BMP e os valores de produção de metano obtidos.

Tabela 5 – Exemplos do emprego de ensaios BMP em pesquisas

Fonte	Objetivo da pesquisa	Substrato/Origem	Potencial de produção de metano (LCH₄/kg SV)
CAVALEIRO <i>et al.</i> (2013)	Efeito de seis tipos de pré tratamento do resíduo na hidrólise	Resíduo industrial da produção de torresmos (sebo)	919 - 305
CABBAI <i>et al.</i> (2013)	Efeito da adição de diferentes composições da FORSU em reatores anaeróbios de digestão de lodo	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos - FORSU	644 - 99
VALENTI <i>et al.</i> (2018)	Efeito da co-digestão de diferentes resíduos agroindustrial	Resíduo do processamento de polpa de tomate, frutas cítricas, resíduo de azeitonas, dejetos de aves, sanfeno italiano.	260 – 236,7
KAFLE; CHEN, (2016)	Comparação da produção de metano e biogás de diferentes estrumes gerados na pecuária	Resíduo de estrume de aves, suínos, gado, cavalo e cabra.	155 – 323
NAROSNOVA; MØLLER; SCHEUTZ, (2016)	Caracterização do potencial de produção de metano de partes individuais do resíduo orgânico doméstico	Resíduos de origem animal, vegetal, papel de cozinha, vegetação, papelão e outros.	572 – 110
CAPSON-TOJO <i>et al.</i> , (2017b)	Avaliar o efeito da adição de resíduos de papelão na cinética da co-digestão de resíduos de alimentos	Resíduo alimentar sintético e papelão	464 - 298

3.3. ACIDIFICAÇÃO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS

Segundo XU *et al.*, (2017), uma das instabilidades mais comuns em reatores anaeróbios é a drástica queda do pH, que pode levar à inibição da digestão caso a capacidade de tamponamento não seja suficiente. Essa diminuição do pH é acúmulo de ácidos no começo da digestão (KONG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2019).

A inibição da produção de metano por efeito do pH ocorre devido a sensibilidade das arqueias metanogênicas acetoclásticas à essa variável, cujo intervalo de mais adequado se encontra entre 6,8 e 7,2 (ALI SHAH *et al.*, 2014; STAMS, 1994), apesar de existirem algumas poucas espécies que atuem em faixas mais ácidas ou mais básicas (GARCIA; PATEL; OLLIVIER, 2000). O efeito da queda dos valores de pH na produção de metano já foram observados muitas vezes na literatura científica, como por exemplo em estudo realizado por Chen, Zhang e Wang (2015) observando o efeito de diferentes fontes de alcalinidade, onde o valor de pH do ensaio controle (reator anaeróbio sem adição de alcalinizante) reduziu até 4,1 em 4 dias devido a falta de alcalinidade no meio, resultando na inibição completa do processo por 20 dias e prejudicando a produção de metano final.

A produção excessiva de ácidos orgânicos pode ocorrer devido ao tipo de resíduo utilizado (resíduos de frutas e verduras ou resíduos com altas quantidades de carboidratos (HICKEY; SWITZENBAUM; HICKEY, 2013), por exemplo) ou a carga orgânica aplicada (quanto maior a carga orgânica, maior a tendência de acidificação) (PARKIN; OWEN, 2008; XU *et al.*, 2017).

A acidificação devido à sobrecarga orgânica foi amplamente estudada em diferentes tipos de reatores, empregando diferentes tipos de resíduos e em diferentes condições de operação, como nas pesquisas de Xie *et al.* (2017), Dhar *et al.* (2016), Ciotola *et al.* (2014), Jiang *et al.* (2013), Nagao *et al.* (2012), Babae e Shayegan (2011), Rincón *et al.* (2008) e outras. A partir desses trabalhos é possível entender que a relação entre a carga orgânica aplicada no reator e a sua estabilidade depende fortemente das condições e características de cada sistema. A partir do observado nos diversos estudos citados, foi possível definir a carga orgânica aplicada a um sistema anaeróbio é um dos

parâmetros mais importantes no dimensionamento e operação desse tipo de plantas em escala real (SCANO *et al.*, 2014).

De acordo com Ahring; Sandberg e Angelidaki (1995) e Hori *et al.* (2006), o acúmulo dos ácidos graxos voláteis pode ser resultado do desequilíbrio entre a rápida produção destes nas etapas de hidrólise e acidogênese e a velocidade de conversão desses ácidos em acetato e posteriormente metano. A partir desses trabalhos, diversas pesquisas subsequentes utilizaram os ácidos orgânicos voláteis (AOV) como principal indicador de instabilidade devido à acidificação em reatores anaeróbios (LI *et al.*, 2017).

Franke-Whittle *et al.*, (2014) realizou experimentos em reatores anaeróbios mesofílicos e termofílicos para verificar o impacto da variação dos ácidos orgânicos voláteis nas comunidades metanogênicas. Surpreendentemente, mesmo com o aumento significativo nas concentrações de ácidos orgânicos voláteis, a produção de biogás permaneceu em níveis adequados. Isso pode ser explicado pela boa capacidade de tamponamento dos reatores, que se manteve praticamente estável em termos de pH. Os resultados obtidos pelo autor corroboraram com o entendimento da importância do tamponamento em sistemas anaeróbios e que os valores de ácidos graxos voláteis não devem ser analisados como único indicador de estabilidade em relação à acidificação

A alcalinidade se destaca como parâmetro para entender melhor a capacidade dos reatores de suportarem mudanças de pH. Pequenas alterações nos valores de pH podem resultar em grandes consumos de alcalinidade, já que o pH é dado em escala logarítmica (CHERNICHARO, 2007). A relação entre os ácidos orgânicos voláteis e a alcalinidade devido ao íon bicarbonato foi sugerida como indicador de tamponamento e estabilidade em reatores, especialmente em sistemas cuja flutuação de parâmetros básicos dificultam a análise do sistema (BARAMPOUTI; MAI; VLYSSIDES, 2005).

Essa variável foi utilizada como um dos parâmetros de monitoramento mais usuais da digestão anaeróbia por outros estudos também devido a sua simplicidade em termos de medição (comparado aos ácidos orgânicos voláteis) e por prever a acidificação do reator antes que o pH (MARTÍN-GONZÁLEZ; FONT; VICENT, 2013; PALACIOS-RUIZ *et al.*, 2008). Contudo, estudos

relacionados ao entendimento de indicadores para monitoramento do tamponamento do meio anaeróbio avançaram consideravelmente nos últimos anos, especialmente em reatores de fluxo contínuos. Investigações sugerem que a relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial podem ser uma das melhores ferramentas de previsão do acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no reator. A produção e o consumo de alcalinidade em sistemas anaeróbios são discutidos no subtópico seguinte.

3.3.1. Tipos de alcalinidades e capacidade de tamponamento

A alcalinidade de um sistema é definida como a capacidade de neutralização de ácidos e é tradicionalmente medida através de métodos titulométricos (APHA, 2017). Os principais constituintes da alcalinidade em águas naturais são os íons bicarbonato (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxido (OH^-) e a distribuição destes na solução aquosa é função majoritária do pH (VON SPERLING, 2014). Esses íons são provenientes de compostos de cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônia mais frequentemente, e compostos de boratos, silicatos e fosfatos eventualmente (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2016). De forma prática, a alcalinidade no meio pode ser definida pela relação apresentada na (Equação 4).

$$ALC, \frac{eq}{m^3} = \frac{meq}{L} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Equação 4})$$

De acordo com Deublein e Steinhauser (2010), dois sistemas de tamponamento são responsáveis pela prevenção de acidificações fortes e fracas em meios anaeróbios. Eles são, respectivamente o equilíbrio entre o gás carbônico/bicarbonato/carbonato e o equilíbrio entre a amônia livre/ion amônio.

No equilíbrio entre as formas carbônicas, o gás carbônico produzido pela digestão entra em equilíbrio com os íons bicarbonato e carbonato no meio aquoso conforme o pH do meio líquido. Com a redução do pH, mais CO_2 produzido é dissolvido no meio reacional, enquanto durante o aumento do pH no meio, o equilíbrio é deslocado e o CO_2 forma ácido carbônico que dissocia em CO_3^{2-} e H^+ . Na Figura 6 é apresentado graficamente o comportamento do tamponamento em soluções aquosas e o ponto de equilíbrio entre as formas gasosas e solúveis no sistema (pH=6,52).

Figura 6 - Equilíbrio químico entre dióxido de carbono - íon bicarbonato – íon carbonato.

Fonte: Kunz, Steinmetz e Amaral (2019), adaptado de Deublein e Steinhauser (2010)

Ainda segundo o autor, acidificações fracas são evitadas pelo equilíbrio entre a amônia livre (NH_3) e a sua forma protonada, o íon amônio (NH_4^+). Neste equilíbrio, com a queda do pH em meio aquoso íons amônio e hidroxilas são formados, enquanto na elevação do valor de pH os íons amônios retornam para a forma de amônia livre e íons H^+ .

A partir do entendimento dos subsistemas que regem a capacidade de tamponamento do sistema, o parâmetro denominado Capacidade de Tamponamento pode ser calculado. Na Figura 7 é apresentado o diagrama de capacidade de tamponamento para as espécies em concentrações tipicamente encontradas em processos anaeróbios.

Figura 7 – Mudanças na intensidade de tamponamento (B) com pH em diversas fontes de alcalinidade comumente encontradas em digestores anaeróbios

Fonte: LAHAV; MORGAN (2004)

A composição do resíduo a ser degradado contribui de formas diferentes no consumo ou produção de alcalinidade no meio ao longo da digestão anaeróbia. Substratos de fácil degradabilidade resultam em grande consumo da alcalinidade no meio devido à reação de neutralização dos ácidos orgânicos voláteis acumulados (KHANAL, 2009), conforme apresentado na (Equação 5).

Na digestão anaeróbia de substratos constituídos por compostos nitrogenados ocorre a geração de amônia na forma NH_3 , que por sua vez reage com o dióxido de carbono e a água, produzindo alcalinidade no meio. Genericamente, essa reação de produção de nitrogênio amoniacal pela degradação de proteínas e a geração de alcalinidade é representada pelas (Equação 6 e Equação 7 (KHANAL, 2009)).

Estequiometricamente, no processo de amonificação de compostos nitrogenados 1mol de NTK (14gN) resulta em 1 equivalente de alcalinidade (VAN HAANDEL, 1994). Alguns estudos conseguiram bons resultados em termos de tamponamento do sistema quando nitrogênio amoniacal é gerado ou adicionado no sistema (MURTO; BJÖRNSSON; MATTIASSON, 2004), como em casos de substrato com composição essencialmente proteica (KAYHANIAN, 1994; ZHANG *et al.*, 2005). Entretanto, em altas concentrações o efeito desse composto pode ser a inibição da produção de metano devido à sensibilidade das metanogênicas acetoclásticas ao nitrogênio amoniacal (ANGELIDAKI; AHRING, 1993; RAJAGOPAL; MASSÉ; SINGH, 2013).

Existe uma parcela da alcalinidade no processo anaeróbio decorrente do consumo os ácidos orgânicos voláteis, mas que não é relevante em termos de tamponamento do sistema. Essa alcalinidade é resultante da diferença entre os cologaritmos da constante ionização (pK) do acetato e dos AOV (RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986).

A partir dos entendimentos referentes aos equilíbrios e aos processos de formação e consumo de alcalinidade em reatores anaeróbios, foram estudadas estratégias titulométricas para avaliação indireta da produção de ácidos (LAHAV; MORGAN, 2004). Jenkins, Morgan e Sawyer (1983) propuseram que a alcalinidade de sistemas anaeróbios seria mais bem representada redefinindo o ponto de titulação para 5,75, de forma a titular 80% da alcalinidade atribuída ao bicarbonato, mas menos de 20% da alcalinidade referente aos AOV (alcalinidade parcial). A alcalinidade resultante da titulação do pH da amostra de 5,75 para 4,3 é denominada alcalinidade intermediária, referente somente à parcela dos AOV.

Entendendo, portanto, que a alcalinidade de interesse em digestores anaeróbios seria a alcalinidade a bicarbonato (parcial) e que deveria ser evitado o aumento da concentração de AOV, Ripley, Boyle e Converse, (1986) verificaram que a razão entre as alcalinidades intermediárias e parciais

resultaram em excelente indicador para monitoramento indireto do consumo de alcalinidade em reatores anaeróbios.

Foi verificado mais recentemente que a relação entre a concentração de AOV e a Alcalinidade Parcial pode ajudar a prever instabilidades relacionadas à acidificação devido à carga orgânica em reatores anaeróbios 20 dias antes de o evento ocorrer (LI *et al.*, 2017). Essas variáveis também podem ser utilizadas junto à alcalinidade intermediária para compreender melhor o consumo da alcalinidade em sistemas mais complexos (MARTÍN-GONZÁLEZ; FONT; VICENT, 2013). Importante ressaltar que, apesar das variáveis citadas serem muito importantes operacionalmente, a análise de AOV exige equipamentos raramente encontrados nos laboratórios de aterros sanitários ou Estação de Tratamento de Esgoto sanitário, além de serem demoradas e exigirem mão de obra qualificada para execução do ensaio.

Na tentativa de simplificar essas análises, diversas metodologias de titulação da alcalinidade observando pontos de parada mais apropriados para efluentes anaeróbios foram descritas em estudos científicos nos últimos anos. Sun, Wu e Dong (2016) citam quinze métodos de titulação, divididos em grupos pela metodologia matemática utilizada: métodos de estimativa teórica do equilíbrio ácido-base, métodos de regressão linear e sistemas de equação algébrica linear. O autor ressalta que a busca contínua por melhores técnicas e metodologias de titulação para análise da alcalinidade, AOV e do sistema carbônico de efluentes anaeróbios são resultado da grande vantagem em termos de custo/benefício que a metodologia de análise titulométrica apresenta.

3.3.2. Controle de acidificação em reatores anaeróbios

O estudo da acidificação de reatores anaeróbios depende, portanto, das características físico-químicas do sistema, do monitoramento de diversos parâmetros ao longo da digestão e do comportamento da comunidade microbiana naquele tipo de digestão. Ações na concepção ou na operação do sistema podem ser realizadas para prevenir a acidificação em processos anaeróbios com base nesses dados.

Os reatores de dois estágios, conforme citado anteriormente, garantem a separação da microbiota responsável pela hidrólise e acidogênese da

microbiota metanogênica, garantindo estabilidade ao processo. Entretanto, essa opção é muitas vezes inviabilizada devido ao custo de construção e operação. De acordo com Alavi-borazjani, Capela e Tarelho, (2020), o desenvolvimento de técnicas eficientes de separação sólido-líquido na primeira fase e a transferência do material hidrolisado para o segundo estágio do reator se apresenta como estratégia promissora para controle de acidificação em reatores duplo estágio.

O desenvolvimento de reatores com múltiplos estágios agrega frequentemente a recirculação de líquido entre os estágios. O líquido recirculado pode ser simplesmente o líquido percolado resultante da solubilização e degradação da matéria orgânica em reatores via úmida ou pode ser resultante da adição de outros líquidos no reator.

Múltiplos estudos relatam o efeito positivo da recirculação em reatores anaeróbios no pH e na prevenção da acidificação, na de hidrólise e na velocidade de produção de metano (CYSNEIROS *et al.*, 2012; JUN *et al.*, 2009; LUO; WONG, 2019; SHAHRIARI *et al.*, 2012; STABNIKOVA; LIU; WANG, 2008). No estudo realizado por Feng *et al.* (2019), lixiviado de aterro sanitário com diferentes valores de DQO foi recirculado junto ao percolado na digestão da FORSU em reator em escala de laboratório. Os autores observaram apenas efeitos positivos no controle de pH e na taxa de hidrólise em concentrações de DQO de até 6.000 mg/L, enquanto lixiviado com concentração de DQO de 9.000 mg/L inibiu o processo.

A periodicidade e o volume de líquido recirculado se apresentam como parâmetro chave nesse tipo de operação. Degueurce, Trémier e Peu, (2016) observaram que para digestão via seca de estrume bovino a periodicidade de reciclo foi o parâmetro mais importante em relação à produção acumulada de metano. SILVA (2016), por outro lado, não observou efeitos significativos na produção de metano na digestão da FORSU quando a periodicidade do reciclo foi aumentada de 12 para 24 ciclos/dia. Os diferentes resultados encontrados nas pesquisas podem indicar que o efeito da recirculação de líquido no reator é correlacionado ao tipo de substrato utilizado.

Outras formas de melhoria da resistência de digestores anaeróbios à acidificação também foram observadas em literatura. Reatores com material suporte podem oferecer mais resistência ao acúmulo de ácidos orgânicos

voláteis no sistema (BJÖRNSSON; MATTIASSON; HENRYSSON, 1997), mas poucas pesquisas foram feitas em relação a essa configuração e o efeito da acidificação no biofilme formado. O pré-tratamento alcalino utilizando Hidróxido de Cálcio melhorou significativamente os valores de DQO solúvel e melhorou as produções de metano em experimentos com resíduos sólidos orgânicos e lodo de sistemas de lodos ativados (LÓPEZ TORRES; ESPINOSA LLORÉNS, 2008; RAY; LIN; RAJAN, 1990).

Quando é utilizada fonte de alcalinidade externa, achar o tipo de alcalinizante adequado é vital para o equilíbrio dos processos bioquímicos que acontecem em um reator anaeróbio (JUN *et al.*, 2009), mas também é essencial considerar questões logísticas e, conseqüentemente, econômicas na operação do sistema de gerenciamento de resíduos sólidos.

3.4. LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A NBR 8419 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992) define chorume ou sumeiro como líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada Demanda Biológica de Oxigênio - DBO. A norma também define o processo de lixiviação como o deslocamento ou arraste de substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos por meio líquido.

De acordo com Wiszniowski *et al.* (2006), lixiviados são compostos pela mistura de contaminantes orgânicos e inorgânicos em alta concentração como ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, xenobióticos e sais inorgânico que devem ser removidos devido à sua toxicidade antes do lançamento.

A idade do aterro sanitário contribui consideravelmente com as características do lixiviado. Aterros em fase ácida (novos) resultam lixiviados com baixo pH, altas concentrações de matéria orgânica biodegradável, enquanto lixiviados gerados em aterros em fase metanogênica (antigos) tem baixo pH e baixa relação DBO/DQO (CHRISTENSEN *et al.*, 2001). São apresentadas na Tabela 6 as principais características físico-químicas dos lixiviados de acordo com o grau de estabilização do aterro sanitário.

Tabela 6 – Valores médios e faixas de concentração das principais variáveis de caracterização de lixiviados de aterros sanitários

Parâmetro	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Média	Faixa	Média	Faixa
pH	6.1	4,5 – 7,5	8	7.5 - 9
DBO	13000	4000 - 40000	180	20 - 550
DQO	22000	6000 – 60000	3000	500 - 4500
DBO/DQO	0.58		0.06	
Sulfato	500	70 – 1750	80	10 - 420
Cálcio	1200	10 -2500	60	20 - 600
Magnésio	470	50-1150	180	40 - 350
Ferro	780	20-2100	15	3 - 280
Manganês	25	0,6 - 65	0.7	0.03 - 45
Zinco	5	0,1 - 120	0,6	0,03 - 4
N-NH ₃	<400		>400	
NTK	0,1 - 2		-	
Alcalinidade	12875	3540 - 26200	4946	955 - 8070

Fonte: Adaptado de Christensen *et al.*, (2001), Kurniawan; Lo; Chan, (2006) e Tatsi e Zouboulis, (2002)

Outro fator que altera consideravelmente as características físico-químicas do lixiviado é a recirculação deste no aterro. A recirculação é uma prática bastante explorada na operação de aterros sanitários pelo mundo devido ao seu efeito positivo na composição do lixiviado em termos de DQO, velocidade de degradação da matéria orgânica, qualidade do biogás gerado e estabilização do aterro sanitário (CHAN; CHU; WONG, 2002; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008; MORRIS *et al.*, 2003; POHLAND; AL-YOUSFI, 1994).

Devido às possibilidades de mudança na composição e volume do lixiviado, a combinação entre tecnologias de tratamento biológica e físico-químicas é a opção mais segura para garantir o atendimento de padrões de lançamento mais restritivos (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). No Brasil, a opção de tratamento mais utilizada são os tratamentos biológicos de baixo custo como lagoas de estabilização, filtros biológicos, *wetlands* ou até mesmo o

encaminhamento do lixiviado para Estações de Tratamento de Esgoto municipais (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

O nitrogênio amoniacal foi apontado como o contaminante do lixiviado que mais causa preocupações em longo prazo (KJELDSEN *et al.*, 2002), já que a concentração deste componente só aumenta com a estabilização do aterro. O nitrogênio amoniacal também é conhecido por resultar em toxicidade aos tratamentos biológicos que podem ser empregados no tratamento do lixiviado (junto às substâncias refratárias) (REN *et al.*, 2017a).

As diversas literaturas técnicas e as publicações científicas internacionais pareceram por muito tempo focar em formas de eliminação desse componente dos lixiviados de aterro sanitário. Porém, é possível notar o interesse em desenvolver novos métodos de aproveitamento desse composto nos lixiviados. A nova percepção sobre o reaproveitamento de nutrientes resultou em um *boom* de novas informações relacionadas às múltiplas formas de recuperação desse nutriente na forma de biofertilizantes e precipitação de estruvita, por exemplo (CHANG *et al.*, 2019; DI IACONI *et al.*, 2010; DOS SANTOS *et al.*, 2020; EDMUNDSON; WILKIE, 2013; LI; ZHAO, 2003; SCHWARZWÄLDER SPROVIERI; OCTAVIO DE SOUZA; CONTRERA, 2020; ZICO *et al.*, 2021).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Todos os experimentos e análises foram realizados no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O estudo compreende na avaliação do comportamento da digestão anaeróbia em diferentes relações de massa de alcalinizante (M_{AT}) e massa de sólidos voláteis do substrato (M_{STV}) utilizando resíduo agroindustrial como substrato e lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante.

A pesquisa foi dividida em quatro etapas resumidos em fluxograma na Figura 8 e descritas abaixo:

- A **primeira etapa** teve como objetivo verificar se o inóculo selecionado possuía potencial metanogênico. Nessa etapa foi utilizado como substrato álcool etílico e foi adicionado lixiviado de aterro sanitário para verificar possíveis inibições devido a substâncias tóxicas e recalcitrantes no lixiviado.
- A **segunda etapa** consistiu na validação do método de medição do volume de biogás e de metano através de ensaio com substrato padrão (celulose microcristalina) e na ausência de lixiviado. Nesta etapa foi adicionado uma solução de bicarbonato de sódio para prevenir acidificação.
- A **terceira etapa** do estudo compreendeu o ensaio de controle positivo com celulose microcristalina e lixiviado de aterro sanitário e foi realizada concomitantemente a cada rodada experimental da etapa 4.
- Finalmente, a **etapa 4** consistiu na digestão do resíduo agroindustrial e lixiviado de aterro sanitário em dezesseis diferentes composições. O objetivo desta etapa foi entender o potencial do lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante em termos de neutralização dos ácidos orgânicos voláteis resultantes da acidogênese, das características naturalmente ácidas do substrato selecionado e da fácil biodegradabilidade deste. Esta etapa utilizou como principal critério a relação entre a massa de alcalinidade e a massa de sólidos voláteis do substrato (M_{AT}/M_{STV}) para entender como o conteúdo alcalino do lixiviado reagiria em condições normais e críticas de carga orgânica.

Figura 8 – Etapas experimentais da pesquisa

4.1. SUBSTRATO

O substrato utilizado para produção de biogás na presente pesquisa foi coletado em uma indústria de processamento de alimentos localizada no município de Fernando Prestes – SP, que produz legumes processados (cebola, cenoura, batata, abobrinha, cebolinha, cabotiá, chuchu, mandioca, pimenta biquinho, beterraba salsinha e tomate) em diferentes formatos (moído, em rodela, ondulado, pasta, fatias, picado em diferentes tamanhos), de acordo com a necessidade do cliente.

O resíduo gerado pela indústria no período da coleta consistia basicamente em cascas e pedaços de cebola, cenoura e batata que foram descartados (Figura 9). De acordo com informações fornecidas pela a empresa, a proporção do resíduo gerado no período da coleta era de aproximadamente 60% cebola, 20% cenoura e 20% batata em massa. Essa proporção foi adotada também na montagem do experimento.

Figura 9 – Resíduos antes da separação e pesagem

Após a coleta, os resíduos foram triturados, divididos em porções, pesados, identificados e congelados. Antes do início dos experimentos, as porções foram descongeladas e as principais características físico-químicas do resíduo bruto eram determinadas.

4.2. INÓCULO ANAERÓBIO

O inóculo utilizado no experimento foi obtido no fundo de lagoa anaeróbia de lixiviados do aterro sanitário de São Carlos-SP, seguindo o que foi realizado na pesquisa de Silva (2016). O inóculo em particular foi selecionado por ser pré-adaptado ao lixiviado de aterro sanitários e por já ter produzido bons resultados em outros experimentos como os estudos de Contrera (2008) e Silva (2016).

Com o objetivo de evitar variações nas características físico-químicas e biológicas, o lodo anaeróbio utilizado como inóculo foi preparado antes da primeira batelada com volume suficiente para a realização de todo experimento. O inóculo foi acondicionado em bombona de plástico fechada e era alimentado periodicamente com etanol para manter a população microbiana anaeróbia ativa. Essa alimentação era interrompida 10 dias antes do início de cada batelada para que não houvesse produção de biogás devido ao consumo do etanol.

4.3. LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado utilizado como alcalinizante foi coletado no aterro sanitário de Paulínia – SP, aterro sanitário Classe II gerenciado pela empresa de serviços ambientais Estre (ESTRE, 2017). O lixiviado em questão foi escolhido para pesquisa devido elevado valor de alcalinidade e a estabilidade das características físico-químicas ao longo do tempo. A estabilidade das características físico-químicas desse lixiviado se deve ao aterro ser antigo e a maior parte da matéria orgânica de fácil biodegradabilidade já ter sido consumida. Sendo assim, era esperado que o lixiviado se mantivesse inerte à degradações aeróbias durante a montagem dos frascos e anaeróbias durante o experimento, já que a matéria orgânica restante no lixiviado é muito pouco biodegradável.

O lixiviado utilizado nos ensaios também foi acondicionado em bombona de plástico e caracterizado antes das bateladas mesmo que este muito provavelmente não apresentasse mudanças nessas características. Foram realizadas as análises físico-químicas para caracterização inicial do substrato (resíduo agroindustrial e celulose), lixiviado de aterro sanitário e inóculo (Tabela 7).

Tabela 7 - Variáveis determinadas, tipo de amostra e metodologia analítica utilizada na caracterização inicial

Variável	Amostra	Método de medição
pH	Substrato, lixiviado e inóculo.	Potenciometria
Alcalinidade total	Lixiviado e inóculo	Titulometria
Série de sólidos	Substrato, lixiviado e inóculo.	Filtração e Gravimetria
Nitrogênio amoniacal	Lixiviado	Destilação e titulometria
NTK	Inóculo	Digestão, destilação e titulometria
DQO total	Lixiviado	Colorimétrico (refluxo aberto)
	Substrato	Titulometria (refluxo fechado)

4.4. MONTAGEM EXPERIMENTAL E OPERAÇÃO

A etapa experimental consistiu na avaliação da relação entre substrato aplicado e alcalinidade disponível no ambiente da digestão anaeróbia através de ensaios de frascos. Os ensaios realizados na pesquisa foram concebidos para que fosse possível obter tanto o potencial de produção de metano do resíduo quanto amostras para avaliação das características físico-químicas do meio líquido ao longo do teste. Cada frasco pode ser considerado, portanto um reator anaeróbio que foi operado de acordo com os critérios apresentados a seguir na metodologia.

4.4.1. Montagem experimental

Dentro de cada frasco foi colocado volume de 1 litro da mistura de resíduo, lixiviado, inóculo e água. No Apêndice C são apresentados detalhadamente os volumes adicionados em cada condição testada. Conforme mencionado anteriormente, o lixiviado atuou como alcalinizante e como meio para transferência de massa na digestão. A água foi adicionada para diluir o lixiviado quando foram ensaiadas condições mais críticas de massa de alcalinizante e massa de sólidos voláteis do substrato. Além disso, adicionar água aos frascos permitiu que o volume final desejado fosse alcançado sem que fosse necessário aumentar a quantidade de lixiviado ou resíduo, permitindo assim que as relações M_{AT}/M_{STV} almejadas para o experimento fossem testadas sem ultrapassar a capacidade dos frascos.

Garrafas pet vazias de água gaseificada com volume total de 1,37 litros foram utilizadas como frascos no experimento. O modelo de garrafa selecionado para o experimento era transparente e possuía garganta delgada e longa, características estas que permitiram melhor visualização do nível de líquido dentro da mesma. Todas as garrafas utilizadas em cada repetição eram novas, ou seja, as garrafas utilizadas como frascos em bateladas anteriores não poderiam ser reutilizadas para evitar incoerências na medição de volume de gás produzido.

A definição das condições testadas seguiram os seguintes critérios:

- A massa de substrato a ser aplicada não poderia ultrapassar 100g em massa úmida do resíduo selecionado para o experimento. Esse critério foi estabelecido com o objetivo de evitar que a produção de biogás ultrapassasse

o volume disponível no frasco, devido à alta biodegradabilidade do substrato selecionado para o ensaio, que foi verificado em ensaios informais realizados antes do início do experimento;

- Deveria ser testada em ao menos um frasco relação M_{AT}/M_{STV} semelhante a adotada na pesquisa de Silva (2016), cuja relação média foi de 1,0975 gCaCO₃/gSTV;
- Também era de interesse da pesquisa verificar se altos valores de M_{AT}/M_{STV} poderiam prejudicar ou inibir a metanogênese quando lixiviado de aterro sanitário fosse utilizado como fonte de alcalinidade, portanto, também essas condições também deveriam ser ensaiadas.

Foi estabelecido que as condições ensaiadas deveriam obedecer a um esquema de composição de combinações experimentais que permitisse a avaliação da relação M_{AT}/M_{STV} em blocos. Este delineado experimental permitiria observar se a razão entre as duas variáveis é válida para ordens de grandezas diferentes (dentro das limitações do método de medição de volume de gás produzido).

A massa de alcalinizante no experimento é dada pela soma das alcalinidades do lixiviado e do inóculo multiplicado pelos seus respectivos volumes. A massa de sólidos voláteis totais foi obtida através da análise de sólidos do substrato (resíduo) e é referente à carga orgânica na qual o sistema é submetido. Finalmente, as relações M_{AT}/M_{STV} selecionadas para o experimento são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Relações M_{AT}/M_{STV} empregados no experimento

		Massa de sólidos voláteis totais M_{STV} (g STV)			
		1,3	2,7	4,0	5,3
Massa total de alcalinizante M_{AT} (gCaCO ₃)	5,4	4,1	2,0	1,4	1,0
	3,9	2,9	1,5	1,0	0,7
	2,4	1,8	0,9	0,6	0,5
	0,9	0,7	0,3	0,2	0,2

Após definidas as relações, foram atribuídos nomes aos ensaios apresentados na Tabela 9 de forma a identificar os frascos e facilitar as discussões.

Tabela 9 – Identificação das condições estudadas no experimento

		Massa de sólidos voláteis totais M_{STV} (g STV)			
		1,3	2,7	4,0	5,3
Massa total de alcalinizante M_{AT} (gCaCO ₃)	5,4	Ensaio A1	Ensaio A2	Ensaio A3	Ensaio A4
	3,9	Ensaio B1	Ensaio B2	Ensaio B3	Ensaio B4
	2,4	Ensaio C1	Ensaio C2	Ensaio C3	Ensaio C4
	0,9	Ensaio D1	Ensaio D2	Ensaio D3	Ensaio D4

Com as condições definidas e identificadas, a razão inóculo-substrato (I/S) empregadas em cada ensaio são apresentadas na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 – Relações inóculo-substrato das condições ensaiadas

Massa de STV do substrato (g STV)	Condições	Razão inóculo-substrato (I/S)
1,3	A1, B1, C1 e D1	4,4
2,7	A2, B2, C2 e D2	2,2
4,0	A3, B3, C3 e D3	1,5
5,3	A4, B4, C4 e D4	1,1

De acordo com as instruções de Holliger *et al.* (2016) para ensaios BMP, resíduos com tendência a biodegradar rapidamente devem ter relação inóculo-substrato acima de 4. Nesse trabalho foram testadas propositalmente relações mais baixas, já que o objetivo é entender os limites da acidificação na digestão de resíduos facilmente biodegradáveis quando lixiviado de aterro é utilizado como alcalinizante.

Considerando a grande quantidade de condições de interesse no estudo e a limitação de tempo de análise e espaço disponível na incubadora tipo *shaker*, as dezesseis condições de interesse, um controle positivo e um ensaio branco foram realizadas em batelada. Sendo assim, foram feitas três bateladas com dezoito frascos (exceto quando foram identificadas necessidades de mais repetições devido às diferenças significativas na produção de metano).

4.4.1.1. Controle Positivo

Para validar o experimento e assegurar que todas as repetições foram realizadas com as mesmas condições ambientais, foram realizados ensaios de controle positivo usando como substrato padrão a celulose microcristalina, conforme estabelecido por Holliger *et al.* (2016) para validação de ensaios BMP. Foram utilizadas 3,5 gramas de celulose microcristalina P.A. da marca Synth.

Era importante garantir que a digestão nesse frasco ocorresse de forma segura e que os microrganismos anaeróbios possuísem meio estável para produção de metano sem risco de inibição. Por esse motivo, foi empregada relação M_{AT}/M_{STV} igual a 1,6 na condição de controle positivo. Este valor foi considerado seguro tendo como base o experimento realizado por Silva (2016) anteriormente. Na Tabela 11 são apresentadas as relações empregadas no ensaio de controle positivo

Tabela 11 – Resumo do ensaio de controle positivo

Massa de STV do substrato (g STV)	Relação M_{AT}/M_{STV}	Identificação da condição	Razão inóculo-substrato (I/S)
3,5	1,6	Controle Positivo (CP)	1,7

4.4.1.2. Ensaio branco “Blank assay”

O ensaio em branco (sem a presença de substrato) é compulsório em ensaios BMP. Junto às condições testadas, foram realizados ensaios brancos, contendo apenas a mistura de lixiviado e lodo. Os volumes de gás produzidos no branco foram considerados como referentes ao metabolismo endógeno dos microrganismos e foram desconsiderados (subtraídos) da produção de biogás de todos os frascos em todas as repetições. Na Tabela 12 são apresentados os componentes do ensaio branco.

Tabela 12 – Montagem do ensaio branco

	Branco (Br)
Massa de substrato	0
Inóculo (gSTV)	5,81

Alcalinidade (Lixiviado+Inóculo) (gCaCO ₃)	5,4
Volume reacional (mL)	1000

4.4.2. Operação dos frascos

Definida as condições experimentais a serem ensaiadas, foram estabelecidos os protocolos de operação dos frascos. Foi utilizada uma incubadora tipo *shaker* de piso, da marca *Ethik Technology* modelo Incubadora 430 (Figura 10) com controle de temperatura e agitação por rotação horizontal para que o conteúdo dos frascos fosse mantido em condições mais próximas a mistura completa possível. Foram adotados para o experimento temperatura de 30°C e agitação de 100 rotações por minutos.

Figura 10 – Frascos “zerados” dispostos na incubadora tipo *shaker* de piso

Os dados de interesse a serem medido em cada frasco ao longo do experimento e suas respectivas justificativas conforme objetivo do estudo foram:

- **Volume do biogás produzido:** Quantificação de todo padrão de geração de biogás em cada frasco;
- **Composição do biogás produzido em termos de CO₂ e CH₄:** Variável a ser utilizada para avaliar a metanogênese e possíveis inibições no processo;

- **pH:** Avaliar as condições do meio no qual a digestão estava ocorrendo;
- **Alcalinidade total:** Avaliar como a alcalinidade do lixiviado iria se comportar conforme o substrato era transformado e consumido ao longo da digestão;
- **Demanda química de oxigênio (DQO) solúvel:** Avaliar o comportamento do substrato no meio e possíveis perturbações na solubilização deste devido ao alcalinizante.

Tanto a alcalinidade total quando a DQO solúvel precisaram ser quantificadas utilizando métodos tradicionais de análise laboratorial e, portanto, foi necessário obter amostras do conteúdo dos frascos periodicamente. Para que todos os dados necessários fossem obtidos, foi estabelecido um protocolo de operação no qual os frascos seriam abertos após a medição do volume e da composição do biogás pelo intervalo de tempo mais breve possível apenas para coleta da amostra e medição do pH. Devido à quantidade de condições experimentais, toda manipulação dos frascos seguia um protocolo de medições, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Sequência de procedimentos realizados (protocolo de operação dos frascos)

4.4.2.1. Medição do volume de biogás produzido

A medição do volume de biogás gerado no frasco no presente experimento se baseia na expansão da garrafa plástica resultante da pressão do gás produzido. No início do experimento ($t=0$ dias) e após cada rodada de medições, o frasco plástico era ajustado manualmente de forma que a superfície do líquido subisse até a parte inferior da rosca da garrafa plástica, deixando o menor volume possível de gás atmosférico no frasco.

A linha inferior da rosca plástica foi definida como nível “zero” também por outros dois motivos: por ser a linha mais alta que o líquido poderia atingir no frasco sem o risco de transbordamento e por ser a linha horizontal mais visualmente identificável no frasco, garantindo que fácil identificação da interface do líquido na garrafa após cada ajuste. A pressão resultante da produção do biogás resultava na expansão progressiva da garrafa plástica e,

consequentemente no deslocamento da interface do conteúdo do frasco para baixo, que era medido com uma régua plástica (Figura 12).

Figura 12 – Garrafas utilizadas e medição do deslocamento do nível de líquido

A relação entre o deslocamento do líquido (em cm) e o volume de gás gerado (em mL) foi estabelecida em ensaios preliminar. Primeiramente, o modelo de garrafa escolhido foi preenchido com 1 litro de água e o nível foi ajustado conforme a Figura 13 abaixo. Foram inseridas quantidades conhecidas de ar utilizando uma seringa graduada através de uma tampa adaptada para o experimento que será descrita posteriormente. A cada injeção de um volume conhecido de ar no frasco ajustado (1 mL, 2mL, 5mL e assim por diante), era medido o respectivo deslocamento da interface utilizando uma régua flexível.

Figura 13 – Desenho esquemático do frasco utilizado no ensaio.

Após cinco repetições desse procedimento utilizando diferentes versões da mesma garrafa e tampa adaptada e injetando diferentes quantidades de ar, foi possível correlacionar os dados de volume de gás e deslocamento do líquido (r^2 0,9998) e graduar o frasco para medição de volume de gás produzido (Figura 14).

Figura 14– Relação entre o volume de ar inserido na garrafa e o deslocamento do líquido no frasco

Foram realizados ensaios para validação do método descrito também em duplicata. A descrição das condições avaliadas e os respectivos resultados foram apresentados no subtópico **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

4.4.2.2. Composição do gás

Para que fosse possível obter uma amostra do gás produzido, as tampas da garrafa PET utilizada como frasco foram adaptadas (Figura 15). As tampas foram lixadas e foi feito um furo na tampa plástica de aproximadamente 2 mm de diâmetro, que foi preenchido com uma camada generosa de silicone acético incolor. Após secagem de no mínimo 24 horas, as tampas passaram por testes para garantir a vedação com garrafas cheias de água e com nível ajustado conforme procedimento citado no subtópico anterior. Só após teste da qualidade da vedação da tampa adaptada, estas foram consideradas aptas a serem utilizadas no experimento.

Figura 15 – Tampa adaptada e procedimento de coleta do biogás

A composição do biogás em percentual de metano foi medida através de procedimento de lavagem alcalina do gás gerado em equipamento desenvolvido pelo Prof. Ronan C. Contrera no próprio laboratório de saneamento da USP. O método de medição compreende em uma solução de hidróxido de sódio que reage com o dióxido de carbono (CO_2) presente na amostra de gás injetado no equipamento, formando carbonato de sódio e água, que fica na solução. A parte da amostra gasosa que não reage com a solução de hidróxido de sódio é considerada metano. Foi admitido que a parte que não reage com a solução é a proporção de metano gerado.

Na pesquisa desenvolvida por Silva (2016), o equipamento em questão foi aferido e comparado com o método de cromatografia gasosa e foi verificada boa comparabilidade entre os métodos de medição. Na Figura 16 são apresentados os resultados obtidos por Silva (2016) referentes à verificação entre o método de lavagem alcalina de gases e a cromatografia gasosa.

Figura 16 – Comparação entre metodologias para determinação da composição do biogás

Fração	Cromatografia [% vol.]			Por Neutralização em NaOH [% vol.]		
	Injeção 1	Injeção 2	Média	Injeção 1	Injeção 2	Média
CO_2	30,1	30,4	30,2	34,0	32,0	33,0
CH_4	68,0	65,7	66,9	66,0	68,0	67,0
N_2	1,9	3,9	2,9	-	-	-

Fonte: Silva (2016)

4.4.2.3. pH

As medições diárias de pH foram feitas logo após a medição da composição do biogás, quando o frasco poderia ser aberto, utilizando um pHmetro de bancada modelo Orion 720A plus. A sonda do pHmetro era imersa no conteúdo do frasco até a estabilização da medida no visor do equipamento.

4.4.2.4. Coleta e preparação da amostra para análises físico-químicas

Após a medição do pH, uma amostra de 7,5 mL do conteúdo do frasco era coletada utilizando uma pipeta. O volume de cada coleta foi definido a partir do cronograma de análises (Tabela 13) e considerando que apenas 10% do volume total poderia ser retirado de cada frasco para realização das análises.

A garrafa foi fechada, “zerada” logo após a coleta e devolvida à incubadora. Finalizado o procedimento de manipulação dos frascos, as amostras coletadas eram centrifugadas e 5 mL da amostra centrifugada era diluída vinte vezes para realização das análises de Alcalinidade Total e Demanda Química de Oxigênio Solúvel.

4.4.2.5. Alcalinidade total

Foi utilizado o método titulométrico para determinar a alcalinidade do lodo e da solução alcalinizante. Titulou-se amostras diluídas com solução de H_2SO_4 0,002 N de seu pH inicial até pH igual a 4,30.

4.4.2.6. Demanda química de oxigênio solúvel

Foi utilizado método colorimétrico refluxo fechado conforme protocolo 5520 D para medição da matéria orgânica solúvel no meio. A amostra foi previamente filtrada em membrana 0,45 μm .

O cronograma de coleta de amostras e medições foi definido com base na cinética típica de produção de metano para substratos facilmente degradáveis. Sendo assim, era de interesse da pesquisa obter o comportamento dos parâmetros físico-químicos do meio nos primeiros cinco dias da digestão. Após a primeira semana, as amostragens do meio eram progressivamente espaçadas, já que era esperado que as mudanças nos parâmetros ocorressem mais lentamente. Os volumes e composição do biogás

e pH eram medidos diariamente. Na Tabela 13 é apresentado o cronograma de amostragem estabelecido e seguido em todos os ensaios.

Tabela 13 – Cronograma de medições e pontos de amostragem referente às análises físico-químicas

Tempo de experimento (dias)	Volume/Composição do biogás	pH	Alcalinidade total	DQO_{sol}
0	-	X	X	X
1	X	X	X	X
2	X	X	X	X
3	X	X	X	X
4	X	X	X	X
5	X	X	X	X
6	X	X		
7	X	X	X	X
8	X	X		
9	X	X	X	X
10	X	X		
11	X	X		
12	X	X	X	X
13	X	X		
14	X	X		
15	X	X	X	X
16	X	X		

17	X	X		
18	X	X	X	X
19	X	X		
20	X	X		
21	X	X		
22	X	X	X	X
23	X	X		
24	X	X		
25	X	X		
26	X	X		
27	X	X	X	X
...	X	X	Não havia amostragem do meio nesse período (o volume total retirado do meio é igual a 10% do volume reacional)	
<i>n 3º dia</i> ($\sum CH_4 < 1\%$)	X	X	X	X

O ensaio era finalizado quando a produção de metano diária era inferior à 1% da produção de metano acumulada por três dias consecutivos. Todas as medições de volume foram corrigidas para condições normais de temperatura e pressão (CNTP), considerando a temperatura de operação da incubadora e pressão atmosférica de 93500 Pa estimada pela altitude do local de realização dos experimentos.

Após a obtenção e tabulação de todos os dados obtidos nas repetições, os ensaios cuja de produção final de metano por grama de sólido volátil resultasse em desvio padrão superior a 10% em comparação as outras condições foram descartados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS COMPONENTES DO EXPERIMENTO

Foram determinados parâmetros físico-químicos do lixiviado, inóculo e resíduo agroindustrial utilizados na montagem dos digestores. A caracterização dos parâmetros físico-químicos da fase líquida consistiram nas análises de pH, nitrogênio amoniacal, alcalinidade total e Demanda Química de Oxigênio (DQO), conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 – Características físico-químicas do lixiviado e do inóculo utilizado no experimento.

Variável	Lixiviado		Inóculo	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,44	-	7,03	-
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	11660	26,6	4376	5,7
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	2830	6,4	-	-
DQO (mg O ₂ /L)	3701	14	-	-
NTK (mg N-NTK/L)	-	-	2828	171

A DQO do resíduo foi obtida através do método de refluxo aberto (em triplicata) e média obtida foi de 1551 mgO₂/mg_{massa seca}. Também foi realizada a caracterização quanto aos valores de sólidos totais (ST), fixos (STF), voláteis (STV), em suspensão total (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) do inóculo (em triplicata), resíduo (em quadruplicata) e lixiviado (em triplicata), conforme apresentado na Tabela 15. Os sólidos voláteis presentes no resíduo correspondem a aproximadamente 91% dos sólidos totais. O teor de sólidos do resíduo agroindustrial era de cerca de 6%.

Tabela 15 – Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis do inóculo, lixiviado e substrato utilizados no experimento.

	Inóculo		Lixiviado		Resíduo	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Teor de umidade (%)	90,70	0,01			94,14	0,07
ST (g/L)	97,03	0,84	13,6	0,27		
ST (g/g)					0,0586	0,0002
STF (g/L)	53,96	0,51	10,7	0,39		
STF (g/g)					0,0054	0,0002
STV (g/L)	43,07	0,35	2,9	0,13		
STV (g/g)					0,0533	0,0001
SST (g/L)			1,0	0,26		
SSF (g/L)			0,3	0,15		
SSV (g/L)			0,7	0,12		

O pH ácido do resíduo (3,4), resultado da massa de cebola na composição, também ajudou no consumo de alcalinidade e na respectiva queda do pH no começo da digestão, conforme será apresentado no subtópico 5.5. A caracterização do lixiviado de aterro sanitário ressaltou as características maduras do percolado, além da ausência de odor percebida no percolado.

5.2. VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE METANOGENICA DO INÓCULO (ETAPA 1)

Foram realizados ensaios preliminares para verificar a reativação e potencial de geração de metano do lodo anaeróbio escolhido com inóculo (Figura 17). Para isso, foi utilizado 5 mL de álcool etílico 92,8% (INPM) como substrato, lixiviado, água e o inóculo em questão (realizado em duplicata). O ensaio durou 17 dias e o volume total de biogás produzido foi de 542,8 NmL. Os percentuais de metano foram consideravelmente altos (87,8% de metano em média).

Figura 17 – Volume de metano e percentual de metano produzido no ensaio de verificação da atividade da biomassa anaeróbia do inóculo

Foi verificado no inóculo o potencial de produção de biogás dos microrganismos anaeróbios presentes e ativos na presença do lixiviado. Os resultados de pH e alcalinidade total seguem os comportamentos conhecidos em termos de digestão anaeróbia. No início do experimento, os valores de alcalinidade e pH sofreram uma queda, que acontece tipicamente nos períodos de produção de ácidos orgânicos voláteis. Posteriormente, ambos os parâmetros se recuperam, conforme pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 – Valores de pH e alcalinidade total no ensaio de verificação da atividade da biomassa anaeróbia do inóculo

A partir desses resultados, o lodo anaeróbio proveniente do tratamento de lixiviados do aterro sanitário de São Carlos foi considerado apropriado como inóculo para o experimento e pronto para utilização nos ensaios.

5.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE MEDIÇÃO DE VOLUME DE GÁS (ETAPA 2)

Foram realizados dois ensaios de produção de metano sem retirada de amostras para validar o método de medição de volume e composição de biogás com os frascos selecionados. Nessa etapa, os ensaios foram realizados em duplicada e as condições testadas foram denominadas Ensaios V1 e V2. Os ensaios para validação empírica consistiram em frascos contendo celulose microcristalina da marca *Synth* como substrato, inóculo e bicarbonato de sódio como alcalinizante, em proporções conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 – Condições ensaiadas para validação das medições de volume e composição do biogás

	Validação 1 (V1)	Validação 2 (V2)
Massa de celulose microcristalina – substrato (gSTV)	7,0	3,5
Inóculo (gSTV)	3,92	5,82
Alcalinidade (gCaCO ₃)	2,63	5,25
I/S	0,56	1,67
M _{AT} /M _{celulose}	0,38	1,50

Volume reacional (mL)	1000	1000
-----------------------	-------------	-------------

O principal objetivo dessa etapa era a obtenção da produção acumulada e normalizada de metano e comparar esse valor ao valor teórico, seguindo os mesmos procedimentos de verificação de controles positivos estabelecidos por HOLLIGER *et al.* (2016). Sendo assim, para que o método fosse validado, era necessário que a produção acumulada normalizada de metano dos testes V1 e V2 correspondessem a no mínimo 85% e no máximo 100% da produção teórica de metano desse tipo de substrato controle (para celulose entre 352 e 414 NmL CH₄/gSV celulose de acordo com Holliger *et al.*, (2016)).

Na Figura 19 são apresentadas as curvas de produção acumulada de metano das condições V1 e V2, assim como os seus respectivos valores de potencial de produção de metano por grama de sólidos voláteis no substrato.

Figura 19 – Produção acumulada de metano dos ensaios de validação do método

Os ensaios V1 e V2 tiveram 38 e 26 dias de duração em média e as produções acumuladas finais foram de 372,0 ($\pm 19,7$) e 381,2 ($\pm 5,8$), respectivamente. Em ambas as condições a produção de metano demorou cinco dias para iniciar, provavelmente devido à adaptação da biomassa do

inóculo ao substrato, já que não houve qualquer produção de biogás nesse período. Após a fase lag, a cinética de produção de metano medida utilizando o método de medição de volume e composição descrito na metodologia se mostrou semelhante a outras curvas de ensaios BMP.

5.4. ENSAIOS DE CONTROLE POSITIVO (ETAPA 3)

A cinética de produção de metano pelo controle positivo foi consideravelmente parecida nos três ensaios/repetições feitas, demonstrando que não ocorreram variações significativas na composição do inóculo ao longo de todo período de realização das bateladas. Esta observação também ajuda a validar o processo por demonstrar que a exposição do conteúdo dos frascos às condições aeróbias por um curto período de tempo não alteraram significativamente os resultados. A produção de metano média acumulada da celulose no ensaio de controle positivo apresentado na Figura 20 foi de 356 (± 6) NmL CH₄/gSV.

Figura 20 – Produção acumulada média de metano do ensaio controle positivo

5.4.1. Comportamento dos parâmetros físico-químicos para o ensaio de controle positivo

O comportamento das variáveis físico-químicas do controle positivo (Figura 21, Figura 22 e Figura 23) ajudou a confirmar que o protocolo de

amostragem ao longo do experimento não afeta o processo de digestão. O valor de pH médio inicial e final foi de 8,55 e 7,40, respectivamente. Os valores de pH só começaram a diminuir após o oitavo dia de experimento, o que indica, conjuntamente aos resultados de produção de biogás, que a celulose só começou a ser digerida pelos microrganismos após esse período

Figura 21 – Valores de pH médio obtidos ao longo do experimento para o controle positivo

O consumo da alcalinidade presente no sistema iniciou no décimo segundo dia de digestão. Nos dias anteriores o valor médio de alcalinidade se manteve, confirmando que a acidogênese ainda não estava ocorrendo. Os valores de alcalinidade no final do ensaio foram muito semelhantes aos valores iniciais (5685 mg $\text{CaCO}_3/\text{L} \pm 178$ e 5640 mg $\text{CaCO}_3/\text{L} \pm 226$, respectivamente).

Figura 22 – Valores de Alcalinidade Total média obtidos ao longo do experimento para o controle positivo

É possível observar que o desvio padrão da DQO solúvel foi relativamente alto, provavelmente devido ao lixiviado de aterro sanitário presente no meio, que pode ter em sua composição substâncias que alteram os resultados da análise realizada pelo método colorimétrico.

Figura 23 – Valores de Demanda Química de Oxigênio solúvel média obtidos ao longo do experimento para o controle positivo

5.5. ENSAIO PRINCIPAL: RESULTADOS DA DIGESTÃO DO SUBSTRATO AGRO INDUSTRIAL COM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO ALCALINIZANTE (ETAPA 4)

Em virtude da grande quantidade de dados referentes à produção de biogás nas dezesseis condições avaliadas ao longo das três repetições, os resultados brutos foram disponibilizados no Apêndice A.

5.5.1. Produção acumulada de metano

Devido à alta heterogeneidade do resíduo utilizado como substrato e a grande quantidade de condições testadas no experimento foram observadas variações significativas nas cinéticas das bateladas. Entretanto, os valores de sólidos voláteis no resíduo utilizado como substrato foram os mesmos em todas as bateladas.

A hipótese mais provável é que o processo de preparação do substrato antes da montagem dos frascos não tenha sido suficiente para homogeneizar amostras tão volumosas e heterogêneas como as utilizadas no estudo. Provavelmente pedaços relativamente grandes de fibras, pequenos insetos (larvas) e outras contaminações da amostra coletada tenham causado essas variações, já que estes elementos possuem composição em termos de carboidrato, proteínas e lipídeos diferentes da massa de resíduo de cebola, cenoura e batata investigado.

Apesar disso ainda foi possível identificar comportamentos padronizado em relação à resposta da biomassa às condições de alcalinidade e alimento disponível no meio. Considerando que o objetivo principal do estudo era observar como a alcalinidade resultante do lixiviado e carga de substrato afetariam a produção de metano, foram apresentadas primeiramente as curvas normalizadas de produção acumulada de metano em cada uma das repetições, assim como o respectivo valor médio. Essa forma de apresentação dos resultados das repetições no lugar da barra de desvios padrão melhora também a visualização dos resultados gráficos.

São apresentados a seguir os gráficos das produções acumuladas de metano de cada batelada (1, 2 e 3) e os valores finais de potencial de geração de metano por grama de substrato de cada batelada. A curva média

apresentada em vermelho nos gráficos é referente à média diária de volume de metano produzido acumulado, que foi utilizada para possibilitar a comparação entre as cinéticas das produções de metano entre as condições mais à frente.

Após o final do experimento, todos os ensaios foram contabilizados e foram descartados aqueles cujo desvio padrão da produção acumulada normalizada de metano fosse maior que 10%. Esse critério foi definido devido à alta heterogeneidade do substrato e as diferentes cinéticas observadas. Também é importante ressaltar que as condições C3, C4, D3 e D4 foram repetidas pela quarta vez devido à alta variabilidade das cinéticas e estas bateladas também foram representadas nos gráficos das respectivas condições. Os gráficos foram agrupados conforme massa de substrato:

- Condições com massa de substrato igual a 25 g (A1, B1, C1 e D1): apresentadas na Figura 24;
- Condições com massa de substrato igual a 50 g (A2, B2, C2 e D2): apresentadas na Figura 25;
- Condições com massa de substrato igual a 75 g (A3, B3, C3 e D3): apresentadas na Figura 26;
- Condições com massa de substrato igual a 100 g (A4, B4, C4 e D4): apresentadas na Figura 27.

Figura 24 - Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 25g de substrato

Figura 25 - Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 50g de substrato

Figura 26 - Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições obtidas em ensaios com 75g de substrato

Figura 27 - Comportamento da produção de metano acumulada média e repetições em ensaios com obtidas 100g de substrato

A alta biodegradabilidade do substrato e a pré-ativação do inóculo resultaram no imediato consumo da matéria orgânica pela biomassa anaeróbia e produção de biogás em todas as condições, até mesmo nas condições que apresentaram fase-lag. Durante o acompanhamento visual dos frascos na incubadora *shaker*, já era verificado produção de gás nas primeiras duas horas de experimento. Devido à fácil hidrólise e acidificação dos carboidratos que compõem o substrato, diversas condições testadas já entravam na fase estacionária de produção final de metano entre 10 e 15 dias de experimento.

Entretanto, as condições C3, C4, D3 e D4 apresentaram alguma dificuldade na produção de metano nos primeiros 10 dias da digestão. Na primeira repetição realizada para a condição D4, essa dificuldade na metanização do substrato chegou a durar cerca de 20 dias. A condição citada só voltou a produzir metano após entre 10 e 20 dias de experimento, dependendo do grau de instabilidade do processo em cada repetição. Mais detalhes sobre essa cinética e a relação entre composição e volume de biogás produzido será apresentado no subtópico seguinte

Conforme descrito anteriormente na metodologia, a produção total de metano normalizada apresentada na Tabela 17 foi calculada considerando a produção final de cada batelada no momento de parada (inferior a 1% por três dias consecutivos) de cada batelada.

Tabela 17 – Produção final média acumulada de metano (NmL CH₄/gSV)

	1	2	3	4
A	451 (±20)	446 (±28)	470 (±28)	471 (±22)
B	451 (±27)	444 (±29)	462 (±31)	457 (±27)
C	435 (±23)	444 (±26)	473 (±11)	438 (±26)
D	388 (±17)	447 (±32)	484 (±17)	477 (±14)

É possível observar que as condições analisadas resultaram em potenciais de produção de metano muito semelhantes, considerando o desvio padrão, mesmo nas condições que apresentaram dificuldades na metanogênese no começo do experimento. Sendo assim, é possível afirmar que o potencial de produção de metano do substrato foi pouco afetado pelas condições de alcalinidade e carga de substrato no meio, mesmo quando condições críticas de M_{AT}/M_{STV} foram empregadas.

Em termos cinéticos, porém, a dificuldade de produção de metano nos primeiros dez dias de experimento resultaram bateladas com duração de até 58 dias (condição D4, repetição 1), por exemplo. Na Figura 28 são apresentadas as curvas médias de produção de metano normalizada e acumulada para as dezesseis condições analisadas no estudo e para o ensaio de controle positivo.

É importante ressaltar que as curvas médias apresentadas a seguir foram elaboradas de forma que os dados obtidos na triplicata (ou duplicata, no caso da condição A1 e D2) fossem considerados na cinética média. Dessa forma, parte dos dados finais obtidos em algumas condições das réplicas foi desconsiderada nas curvas médias e, por esse motivo, o patamar de estabilização (fase estacionária de produção de metano) dessas curvas é mais curto.

Figura 28 – Produção de metano acumulada das dezesesseis condições testadas nos ensaios BMP

A Figura 28 possibilita a comparação visual entre as cinéticas de produção de metano das condições de interesse da pesquisa e o controle positivo. É possível observar um aglomerado de condições que não apresentaram fase-*lag*, compreendendo todas as condições estudadas exceto os ensaios D3, D4 e o Controle Positivo. A análise gráfica da Figura 28 junto às Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27 permite afirmar que essas condições sem fase-*lag* visível apresentaram taxas específicas de produção de metano (μ_m) diferentes, podendo ser divididas em dois tipos de curvas tradicionalmente vistas nesse tipo de estudo:

- As condições A1, B1 e C1 apresentaram curvas de volume acumulado de metano semelhantes ao formato de L reverso (*Reverse L-shape*);
- As condições A2, B2, C2, C3, A3, B3 e A4 D1, D2, B4 e C4 apresentaram curvas mais semelhantes ao formato alongado em forma de “S” (*Elongated S-shape*).

A condição C4 especificamente apresenta um formato alongado no início e um degrau no meio do ensaio devido às diferenças nas cinéticas das repetições (Figura 27). As curvas das condições D3 e D4 se assemelham com o tipo de curva escalonada ou com degraus (*Stepped curve*), mas diferente do controle positivo, essas curvas mostraram que a produção de metano iniciou brevemente antes de entrar na fase-*lag*.

Complementando os resultados de produção de metano acumulado, são apresentados na Tabela 18 os tempo de meia-vida (TMV) referente ao dia no qual mais que 50% do volume de biogás havia sido produzido, dia de maior produção de biogás (Pico) e duração total do experimento (Final) em cada uma das repetições realizadas no experimento.

Tabela 18 – Tempo de meia vida, dia de pico de volume produzido de biogás e duração total do ensaio

		Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	Repetição 4
A1	TMV	7	5	17 (exc)	-
	Pico	7	2	20 (exc)	-
	Final	20	23	33 (exc)	-
A2	TMV	8	7	7	-
	Pico	6	2	6	-
	Final	25	30	23	-
A3	TMV	11	8	6	-
	Pico	3	3	5	-
	Final	33	33	24	-
A4	TMV	12	7	7	-
	Pico	3	2	2	-
	Final	31	36	26	-
B1	TMV	7	6	6	-
	Pico	7	2	3	-
	Final	21	19	23	-
B2	TMV	9	7	5	-
	Pico	6	2	3	-
	Final	24	27	21	-
B3	TMV	11	8	6	-
	Pico	14	2	2	-
	Final	30	33	23	-
B4	TMV	17	7	7	-
	Pico	17	2	2	-
	Final	39	39	26	-
C1	TMV	8	6	4	-
	Pico	7	2	2	-
	Final	23	20	18	-
C2	TMV	9	8	5	-
	Pico	10	2	2	-
	Final	28	29	20	-
C3	TMV	16	12	6	6
	Pico	16	2	4	2
	Final	44	38	24	24
C4	TMV	24	19	8	9
	Pico	22	20	7	1
	Final	52	32	29	29
D1	TMV	9	10	4	-
	Pico	10	6	2	-
	Final	25	26	17	-
D2	TMV	14	20 (exc)	8	-
	Pico	13	9 (exc)	2	-
	Final	33	46 (exc)	26	-
D3	TMV	23	29 (exc)	17	18
	Pico	22	28 (exc)	17	19
	Final	56	56 (exc)	36	37
D4	TMV	28	34 (exc)	22	22
	Pico	26	33 (exc)	20	21
	Final	58	48 (exc)	43	45

Exc: excluído da análise dos resultados

5.5.2. Produção e composição diária de biogás no experimento

Foi realizada a análise gráfica da evolução do volume e da composição produzido do biogás em termos de CH_4/CO_2 diárias com o objetivo de analisar com mais detalhes como a biomassa se adaptou à grande produção de ácidos orgânicos voláteis na etapa de acidogênese e quais os efeitos das condições do meio nesses parâmetros. Os gráficos com os dados das dezesseis condições foram novamente agrupados conforme massa de substrato aplicada no ensaio:

- Condições com massa de substrato igual a 25 g (A1, B1, C1 e D1): apresentadas na Figura 29;
- Condições com massa de substrato igual a 50 g (A2, B2, C2 e D2): apresentadas na Figura 30;
- Condições com massa de substrato igual a 75 g (A3, B3, C3 e D3): apresentadas na Figura 31;
- Condições com massa de substrato igual a 100 g (A4, B4, C4 e D4): apresentadas na Figura 32.

Importante ratificar que os valores apresentados a seguir são resultado das médias entre as três repetições (exceto para a condição A1 e D2, que foram feitas em duplicata), desta forma o valor médio não é mais apresentado no gráfico quando um dos três ensaios era finalizado.

Figura 29 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 25g de substrato aplicado

Figura 30 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 50g de substrato aplicado

Figura 31 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 75g de substrato aplicado

Figura 32 – Volume e composição diária média do biogás produzido em ensaios com 100g de substrato aplicado

É possível observar nos dados apresentados na Figura 29 que o volume diário de biogás seguiu o esperado para substratos facilmente biodegradáveis em condições normais de digestão, ou seja, o início do patamar mais alto de produção ocorre logo no segundo ou terceiro dia de digestão. Os maiores volumes foram gerados nos primeiros 10 dias da digestão e a composição do biogás variou pouco ao longo do experimento. Nos primeiros dias o percentual de metano no biogás sofreu uma pequena e esperada redução, permanecendo dentro do normal para digestão anaeróbia (entre 50% e 70% de metano).

As condições A2, B2, C2 e D2 apresentadas na Figura 30 mantiveram o mesmo comportamento gráfico em termos de volume produzido e composição do biogás, porém com queda mais acentuada na parcela de metano nos primeiros três dias de digestão.

As condições A3, B3, C3 e D4 apresentadas na Figura 31 mostram duas respostas distintas da biomassa às condições do meio. As condições A3, B3 e C3 (relação M_{AT}/M_{STV} igual a 1,4, 1,0, 0,6 e 0,2 respectivamente) apresentaram padrão de produção de biogás e composição do metano no biogás semelhantes às condições anteriores, porém a parcela de metano no biogás nos três primeiros dias apresentou uma queda significativa, atingindo valores médios inferiores entre 30% e 35% de metano.

Alterações na relação CH_4/CO_2 no biogás são indicadores muito utilizados para averiguar o desbalanceamento do sistema em termos de carga orgânica aplicada (CHEN *et al.*, 2020; TOPRAK, 1995). De acordo com LI *et al.*, (2017a), a razão entre os dois principais componentes do biogás indica a severidade da inibição a ocorrer no sistema devido à sobrecarga orgânica, onde $CH_4/CO_2 < 1,2$ indica instabilidade e $CH_4/CO_2 < 0,9$ indica instabilidade severa.

O aumento significativo da parcela de CO_2 no biogás nessas condições pode ser explicado estequiometricamente pela reação de neutralização dos ácidos orgânicos voláteis pelos íons bicarbonatos presentes no meio, conforme explicitado por Khanal (2009) na (Equação 5). A observação desse evento ratifica o potencial de uso do lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante, comprovando que ocorrem reações de neutralização de ácidos presentes no meio.

Por sua vez, a condição D3 apresentou queda contínua e expressiva no volume de biogás gerado nos cinco primeiros dias do experimento. Os baixos volumes de biogás produzidos permaneceram dessa forma por aproximadamente seis dias antes de apresentarem alguma melhora visível. A composição de metano no pouco biogás gerado também era consideravelmente baixa, chegando a 24% da composição do biogás no quarto e quinto dia do experimento. Com isso foi possível perceber as condições do meio afetando não somente a qualidade do biogás nos, mas também a quantidade produzida mesmo em de abundância de substrato de fácil consumo.

Finalmente, a condição D4 (M_{AT}/M_{STV} igual a 0,2), apresentada na Figura 32, passou por período de inibição da metanogênese e da produção de biogás mais longo dentre todas as condições analisadas. Nas primeiras 24 horas do experimento já era possível observar a baixa qualidade do biogás gerado e no 5º dia de experimento o gás metano correspondia a apenas 14% do volume de biogás produzido. O pico de produção de biogás na condição D4 só foi atingido no 21º dia do experimento. A qualidade do biogás em termos de metano melhorou antes da recuperação do volume de biogás produzido no ensaio. As outras condições na Figura 32 seguiram o mesmo comportamento nos parâmetros analisados, entretanto, a relação CH_4/CO_2 foi pior que as outras condições.

Analisando conjuntamente os resultados de produção e composição de biogás, é possível verificar a conexão entre a relação M_{AT}/M_{STV} e as instabilidades na metanização do substrato. Fica visível a inibição parcial da produção de metano nas condições com relação M_{AT}/M_{STV} igual a 0,2 (D3 e D4) em comparação às outras condições executadas no experimento (Figura 28). As condições com relação M_{AT}/M_{STV} de 0,6 e 0,5 (C3 e C4) não apresentaram uma fase-lag em termos de cinética de produção de metano, porém o estresse do sistema era visível quando analisada a relação CH_4/CO_2 .

Uma das condições chama atenção por não seguir o esperado: a condição D2. Observando somente a baixa relação M_{AT}/M_{STV} empregada nessa condição, eram esperados sinais mais severos de instabilidade na produção de metano. Analisando a relação I/S empregada nos experimentos, é possível estabelecer a hipótese de que este parâmetro pode ter auxiliado a balancear a

geração e o consumo de ácidos orgânicos voláteis, minimizando a tendência a acidificação.

Para melhor visualização da discussão, na Tabela 19 são apresentadas novamente as relações M_{AT}/M_{STV} e I/S das condições testadas, separando por cores as condições conforme os seguintes critérios:

- Com instabilidade na produção de gás e na relação CH_4/CO_2 : Vermelho;
- Com instabilidade na relação CH_4/CO_2 apenas ($CH_4/CO_2 < 0,9$ por mais de três dias): amarelo;
- Sem instabilidades visíveis: Verde.

Tabela 19 – Possível correlação entre as relações M_{AT}/M_{STV} e I/S aplicadas em reatores em batelada como indicadores de instabilidade na produção de metano

		Massa de sólidos voláteis totais M_{STV} (g STV)			
		1,3	2,7	4,0	5,3
Massa total de alcalinizante M_{AT} (gCaCO ₃)	5,4	4,1	2,0	1,4	1,0
	3,9	2,9	1,5	1,0	0,7
	2,4	1,8	0,9	0,6	0,5
	0,9	0,7	0,3	0,2	0,2
		4,4	2,2	1,5	1,1
Relação I/S					

É possível inferir a partir da Tabela 19 que a combinação entre as relações M_{AT}/M_{STV} e I/S em reatores anaeróbios para digestão de resíduos apresenta potencial relevante como ferramenta importante para prever instabilidades na produção de metano em reatores funcionando em bateladas.

5.5.3. Análise do comportamento dos parâmetros físico-químicos

5.5.3.1. pH

Na Figura 33, Figura 34, Figura 35 e Figura 36 são apresentadas as medições de pH para as condições com 25g, 50g, 75g e 100g de substrato respectivamente. Foi possível verificar que o comportamento da variável é semelhante ao comportamento de outras séries temporais de pH durante processos de digestão anaeróbia (LIN *et al.*, 2013; MAO *et al.*, 2019): queda

dos valores nos cinco primeiros dias, recuperação e estabilização do pH até o final do experimento. Nas condições menos críticas, as quedas dos valores de pH foram menores e a recuperação e estabilização dos valores foram mais rápidas.

Figura 33 – Série temporal de pH para condições com 25g de resíduo aplicado

Figura 34 – Série temporal de pH para condições com 50g de resíduo aplicado

Figura 35 – Série temporal de pH para condições com 75g de resíduo aplicado

Figura 36 – Série temporal de pH para condições com 100g de resíduo aplicado.

O menor valor de pH observado nos ensaios foi de 4,83 no 9º dia de experimento da condição D4 repetição 2 (descartada) e 4,92 no 5º e 6º dia de experimento da condição D4 repetição 1 (não descartada). É possível visualizar a forte correlação visual entre o comportamento do pH (nas figuras acima) no meio e o percentual de metano no biogás (Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32). A correlação entre essas duas variáveis também já foi observada em outros estudos, já que as arqueias metanogênicas são sensíveis às variações de pH. O lixiviado de aterro sanitário, portanto resulta em comportamentos usuais em termos de variação de pH no meio ao longo do processo de digestão. Essa observação foi confirmada pelo consumo da alcalinidade total analisado no tópico a seguir.

Foi observado anteriormente por Latif, Mehta e Batstone (2017) redução de cerca de 30% no potencial de produção de metano na digestão anaeróbia de lodo biológico em pH igual a 5,0 (relação I/S de 1,6). Interessante observar que mesmo em ambiente com valores consideravelmente baixos de pH, como nas condições C4 e D4, a biomassa conseguiu progressivamente responder e reestabelecer a produção de metano ao longo do presente experimento.

5.5.3.2. Alcalinidade total (AT)

Após a amostragens, análises e tabulação dos dados, foi observado uma variação significativa entre os valores absolutos de alcalinidade total (Apêndice B). O comportamento da variável em cada uma das repetições foi muito consistente ao longo do experimento, possibilitando a compreensão das variações da variável nesse período. Entretanto, os valores absolutos variaram principalmente nas condições A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 e B4. Coincidentemente, essas foram as condições com maiores valores de alcalinidade disponível no sistema (5,4 e 3,9 gramas de CaCO_3 nas condições A e B, respectivamente). Na Tabela 20 são apresentados os valores de alcalinidade total inicial e final de todas as repetições realizadas, assim como as médias iniciais e finais e seus respectivos desvios padrões. Importante ressaltar que os valores finais apresentados na tabela se referem ao valor de alcalinidade total medida no último dia de cada repetição.

Tabela 20 – Valores iniciais, finais e médios de alcalinidade total em todas as repetições consideradas.

COND	Valor	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Média	DP
A1	Inicial	2040	5600	-	-	4260	1895
	Final	2920	6316	-	-	4998	1864
A2	Inicial	2800	5880	5640	-	4773	1713
	Final	3680	6600	5760	-	5347	1503
A3	Inicial	2960	5000	5560	-	4507	1368
	Final	3880	6748	5960	-	5529	1482
A4	Inicial	2720	5600	5560	-	4627	1651
	Final	4160	6688	6040	-	5629	1313
B1	Inicial	2400	3680	3920	-	3333	817
	Final	2760	4692	4833	-	4095	1158
B2	Inicial	2040	4040	3960	-	3347	1132
	Final	2920	5040	4240	-	4067	1071
B3	Inicial	2080	3960	3840	-	3293	1052
	Final	3080	5040	4480	-	4200	1010
B4	Inicial	2000	3880	3760	-	3213	1052
	Final	3440	4972	4680	-	4364	813
C1	Inicial	1560	2440	2400	-	2133	497
	Final	2040	2756	2720	-	2505	403
C2	Inicial	1440	2320	2360	-	2040	520
	Final	2360	3080	2967	-	2802	387
C3	Inicial	-	2240	2200	2200	2220	28
	Final	2640	-	3120	3200	2987	303
C4	Inicial	1320	2360	2160	2200	1893	497
	Final	3064	-	3472	3509	3348	247
D1	Inicial	760	720	920	-	800	106
	Final	1400	1324	1400	-	1375	44
D2	Inicial	600	-	920	-	760	226
	Final	1680	-	1806	-	1743	89
D3	Inicial	720	-	960	920	867	129
	Final	2044	-	2083	2000	2042	42
D4	Inicial	680	-	920	720	773	129
	Final	2340	-	2250	2389	2326	70

As alcalinidades finais em todas as repetições foram maiores que as iniciais, ou seja, ocorreu produção de alcalinidade medida em termos de carbonato de cálcio ao longo da digestão.

Além dos dados iniciais e finais, foram coletadas amostras do meio ao longo do experimento para entendimento do comportamento dessa variável em diferentes momentos da digestão. Para melhor visualização dos resultados dessa variável, as condições foram reagrupadas e apresentadas na Figura 37 conforme massa de alcalinidade disponível no meio: Condições com 5,4, 3,9, 2,4 e 0,9 gramas de alcalinidade em termos de carbonato de cálcio, referentes respectivamente às condições do grupo A (A1, A2, A3 e A4), grupo B (B1, B2, B3 e B4), grupo C (C1, C2, C3 e C4) e do grupo D (D1, D2, D3 e D4). Os pontos apresentados nas figuras são valores médios das três réplicas. Apesar do desvio padrão e das diferentes cinéticas nas repetições, o comportamento do consumo e geração de alcalinidade no meio possibilitou uma avaliação visual consistente.

Figura 37 – Valores médios de alcalinidade total ao longo do experimento

Comparando os valores médios de pH aos valores de alcalinidade total, é possível perceber que, apesar do comportamento muito semelhante, a alcalinidade mostrou sinais da recuperação do sistema em condições críticas (C3, C4, D3 e D3) algumas dias antes que as outras variáveis discutidas anteriormente (volume de biogás produzido, pH ou composição do biogás CH₄/CO₂). O consumo progressivo da alcalinidade do meio pode ser relacionado, portanto à geração de ácidos orgânicos voláteis, que acompanha o aumento do percentual de CO₂ nas condições com relação M_{AT}/M_{STV} inferior a 2 e I/S de 2,2 e 1,1 (A2, B2, C2, D2, A3, B3, C3, D3, A4, B4, C4 e D4).

Contrera (2008) observou uma forte correlação entre a concentração de nitrogênio amoniacal e a alcalinidade total (em mg CaCO₃/L) no lixiviado do Aterro Sanitário de São Carlos – SP. O autor estendeu a investigação para outros lixiviados descritos em literatura (nacional e internacional) com coeficiente de correlação r² igual a 0,9904, para a (Equação 8).

$$NAT = 0,2440 \cdot AT - 354,8 \quad (\text{Equação 8})$$

No qual:

NAT: Nitrogênio amoniacal (mg N-NH₃/L)

AT: Alcalinidade Total (mg CaCO₃/L)

Ainda de acordo com Contrera (2008), essa relação é justificada pelo fato do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado de aterro sanitário estar, em sua maior parte, na forma de bicarbonato de amônio (NH₄HCO₃). De acordo com Georgacakis; Sievers; Iannotti (1982), a neutralização de ácidos orgânicos voláteis pelo bicarbonato de amônio ocorre segundo a (Equação 9).

Curiosamente, a adição de fonte de alcalinidade externa diretamente na forma de NH₄HCO₃ não resultou em melhoria na alcalinidade do meio anaeróbico já em acidificado na pesquisa realizada por Li *et al.* (2019) com a digestão de resíduos vegetais com carga orgânica de 4 gSV/L.dia.

É possível inferir que na presente pesquisa o lixiviado de aterro conseguiu atribuir alcalinidade ao meio, e que foi consumido conforme a produção dos produtos intermediários ácidos da digestão anaeróbia e do próprio resíduo utilizado. A partir do observado e devido à escassez de informações sobre o comportamento da alcalinidade resultante do bicarbonato de amônio em sistemas anaeróbios, é recomendável que em futuros estudos a relação entre o comportamento e as relações entre nitrogênio amoniacal, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis sejam investigada ao longo do processo de digestão.

5.5.3.3. Demanda Química de Oxigênio solúvel

A DQO é uma análise consolidada na avaliação da quantidade de matéria orgânica quimicamente degradável presente no meio, inclusive em efluentes anaeróbios (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006). Assim como nas outras variáveis estudadas na presente pesquisa, a DQO solúvel também apresentou variações nos valores absolutos, mas comportamento geral consistente e cuja análise gráfica foi pertinente.

Na Figura 38, Figura 39, Figura 40 e Figura 41 são apresentados os valores de DQO solúvel média, os valores de cada repetição considerada e a DQO_s média no final de cada batelada (em laranja) para as condições com 25g, 50g, 75g e 100g de substrato aplicado no reator, respectivamente. É importante relembrar que o valor de DQO_s média final é referente a diferentes tempos de encerramento do experimento devido às diferentes cinéticas.

Figura 38 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 25g de substrato aplicado

Figura 39 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 50g de substrato aplicado

Figura 40 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 75g de substrato aplicado

Figura 41 – Comportamento da DQO solúvel ao longo do experimento para as condições com 100g de substrato aplicado

Quanto a solubilização da matéria orgânica medida através da DQO solúvel, não foram observadas dificuldades e/ou inibições na hidrólise mesmo em condições de baixo pH. As bactérias acidogênicas responsáveis pela etapa seguinte à hidrólise tem a capacidade de metabolizar matéria orgânica até mesmo em valores de pH abaixo de 4, por exemplo (KONDUSAMY; KALAMDHAD, 2014). Bactérias hidrolíticas também não tem seu metabolismo afetado em valores de pH do meio entre 5 e 6 (MENZEL; NEUBAUER; JUNNE, 2020).

O patamar de valores alto de DQOs por mais de 10 dias apresentado na Figura 40 e Figura 41 nas condições C3, D3, C4 e D4 confirma a inibição parcial da metanogênese devido ao acúmulo de subprodutos da hidrólise e acidogênese, consumo da alcalinidade e queda do pH no meio. Essa confirmação é resultado da comparação entre as condições onde a alcalinidade disponibilizada pelo lixiviado e a relação inóculo/substrato eram suficientes que as arqueias metanogênicas consumissem a matéria orgânica solúvel em forma de ácido acético e a mineralizasse em forma de CO₂ e CH₄ (além de produção de energia celular).

Pode ser averiguado que o percentual de metano no biogás começou a apresentar melhora entre o quinto e sexto dias, e entre o oitavo e nono dias de experimento nas condições D3 e D4 respectivamente. Entretanto, o consumo da matéria orgânica solúvel só pôde ser observado após o décimo segundo e décimo oitavo dias de experimento nessas condições. Uma das hipóteses para a recuperação progressiva da produção de metano é a alteração da comunidade metabolicamente mais ativa das metanogênicas acetoclásticas para as metanogênicas hidrogenotróficas. Esse fenômeno já havia sido observado anteriormente em reatores sob estresse devido à sobrecarga orgânica (CIOTOLA *et al.*, 2014; GOUX *et al.*, 2015; MAHDY *et al.*, 2020). Análises de biologia molecular no estudo feito por Mahdy *et al.* (2020) apontaram a mudança do grupo de metanogênicas dominantes das *Methanosarcina* para as *Methanobacterium* e *Methanoculleus*, o que possibilitou a recuperação da produção de metano ao longo do experimento realizado pelos autores.

Os efeitos da aplicação progressiva de carga orgânica em reatores contínuos e a consequência dessa sobrecarga sob as arqueias e bactérias

também foram observadas anteriormente por Ferguson, Coulon e Villa (2016). Nesse estudo, ocorreram variações em termos de abundância não só das arqueias metanogênicas, mas também foi definida forte correlação entre a rápida recuperação da metanogênese e a sintrofia entre bactérias *Clostridia* e as arqueias.

5.6. ANÁLISES CONSOLIDADAS

O interesse no aproveitamento energético de resíduos independente da origem pode ser notado em diversas esferas. A recente NBR 16.849 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020), que estabelece requisitos para aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos, lista uma série de resíduos passíveis de incorporação ao aproveitamento energético de RSU. Interessantemente, são listados diversos resíduos agroindustriais, incluindo o tipo de resíduo utilizado na presente pesquisa.

A norma citada se refere à prática de co-digestão de resíduos sólidos no item citado acima, assunto extensamente pesquisado no meio acadêmico e realidade na operação de digestores em escala real em diversos países. A co-digestão de resíduos para produção de biogás apresenta inúmeras vantagens: melhoria na qualidade do biogás produzido, maior estabilidade no processo, diluição de compostos inibitórios, maior sinergia entre os microrganismos e maior flexibilidade operacional (HAGOS *et al.*, 2017). A disposição de resíduos industriais não perigosos em aterros sanitários municipais é rotineira no Brasil, especialmente de resíduos provenientes de atividades que envolvem a manipulação de grandes quantidades de alimentos (COELHO *et al.*, 2016; LOPES, 2006; SISINNO, 2003).

Considerando a realidade discutida, digestores anaeróbios que trabalham com a possibilidade de receber substratos de composições diversas e operam com diferentes cargas orgânicas necessitam ser flexíveis operacionalmente. Nesse contexto, a utilização do lixiviado como alcalinizante e meio para digestão anaeróbia surge como uma alternativa operacional atraente em reatores em escala real, especialmente nos que operam próximo ou dentro dos aterros municipais. A primeira vantagem seria o aproveitamento de um subproduto majoritariamente visto como indesejável, valorando-o por

meio da exploração da sua capacidade de tamponamento. Outro aspecto interessante é a redução de custos relacionados à logística de recebimento, armazenamento e manuseio de produtos químicos alcalinizantes como o carbonato de cálcio, bicarbonato de sódio ou outros.

O cenário apresentado acima é apenas uma das potencialidades observadas, observando contextos operacionais comuns em aterros em toda América Latina e em diversos outros países do sul global. O uso de lixiviado de aterro sanitário como alternativa na operação de reatores necessita, porém, que o inóculo correto seja utilizado. Essa medida facilita a especialização da comunidade microbiana para que a mesma sobreviva às substâncias inibitórias presentes no lixiviado de aterro.

Outro cenário de aplicação do objeto de investigação dessa pesquisa é em casos como o reator desenvolvido por Silva (2016). Na tentativa de se adaptar as necessidades de resíduos mais específicos com a necessidade de sistemas mais eficientes, novos modelos de reatores têm sido desenvolvidos e testados, especialmente no ambiente de pesquisa e desenvolvimento industrial e acadêmico. Essas novas configurações de reatores buscam combinar diferentes designs, métodos de operação e pré-tratamentos para fazer com que o processo de digestão seja mais eficiente, mais seguro ou, em alguns casos, apenas viável.

Portanto, quando um novo modelo de reator é imaginado, diversos pontos além da nova configuração precisam ser ensaiados. Questões como partida do reator, relação substrato-inóculo, manutenção e diversos aspectos precisam ser ensaiados previamente, já que os valores apontados em literatura não necessariamente são apropriados para o novo reator. Muitos estudos que tentaram novas configurações de reatores anaeróbios foram bem sucedidos em escala de laboratório e piloto.

Em termos de resultados obtidos na presente pesquisa, foi possível observar que a relação M_{AT}/M_{STV} aplicada em reatores batelada aliada à relação inóculo/substrato conseguem prever satisfatoriamente tendências à acidificação no meio devido à sobrecarga de carga orgânica quando lixiviado de aterro sanitário é usado como alcalinizante. Essas relações se apresentam, portanto como importantes ferramentas na operação de reatores anaeróbios em batelada. Importante ressaltar, entretanto, que a dinamicidade e

complexidade entre as relações sintróficos dos diversos grupos de microrganismos na digestão anaeróbia dificultam a previsão de uma inibição completa ou parcial do sistema conforme discutido anteriormente.

A ligação entre a fase-lag observada na metanogênese e o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis devido à sobrecarga minimiza a hipótese de inibição da metanogênese devido à toxicidade do nitrogênio amoniacal. A biomassa do inóculo utilizado no experimento, teoricamente adaptado às altas concentrações de amônia, consumiu imediatamente o substrato facilmente degradável, mas teve dificuldade de iniciar a hidrólise da celulose microcristalina utilizada no controle positivo e nas validações.

Feng *et al* (2019) observou que na utilização de lixiviado como líquido de recirculação em reatores anaeróbios, a amonificação de composto nitrogenados do substrato em amônia ao longo da digestão teve como consequência o acúmulo desse íon nos últimos estágios do processo. Entretanto, outro comportamento foi observado na pesquisa realizada por Silva (2016), que não verificou o acúmulo de nitrogênio amoniacal no reator operado de forma semelhante aos reatores de do trabalho anterior. No caso da presente pesquisa, o substrato utilizado era constituído basicamente de carboidratos e fibras e já era esperado que o efeito da amonificação não fosse visualizado nos ensaios. São recomendados futuros estudos que englobem o acompanhamento do comportamento do nitrogênio amoniacal inicial, final e pontos entre a digestão para entendimento do comportamento dessa variável em diferentes situações, inclusive na digestão de substratos com conteúdo proteico significativo.

6. CONCLUSÕES

O método de medição de volume de biogás gerado no digestor de baixo custo através do deslocamento de líquido no frasco se mostrou suficientemente preciso para o experimento realizado. É recomendado em próximos estudos utilizando o mesmo método se a pressão interna na garrafa tem efeito significativo na solubilização dos gases na fase líquida e, conseqüentemente, na produção de metano. É recomendado também que rotações ligeiramente mais altas sejam utilizadas, já que foi visualizado um pequeno acúmulo de sólidos no fundo das garrafas plásticas.

Foram realizadas três rodadas experimentais com o objetivo de obter triplicatas das condições ensaiadas, entretanto, devido à grande heterogeneidade do resíduo utilizado como substrato e a grande quantidade de condições testadas no experimento, foram observados desvios padrões expressivos. Mesmo assim, os comportamentos gerais de todas as variáveis analisadas no experimento resultaram em explicações muito pertinentes e padronizadas quanto ao efeito da alcalinidade proveniente do lixiviado à tendência de acidificação.

As produções de metano finais normalizadas de acordo com a massa de sólidos voláteis no substrato foram muito semelhantes em quase todas as condições testadas. Os potenciais obtidos ficaram entre 388 NmL CH₄/gSV (± 17) e 484 NmL CH₄/gSV (± 17). Em termos cinéticos, as condições com relação M_{AT}/M_{STV} superiores a 0,2 não apresentaram atrasos na produção de metano, enquanto as relações D3 e D4 apresentaram dificuldades na produção de metano que perduraram por mais de dez dias.

Observando os dados de volume e composição diária do biogás gerado, foi possível identificar com mais detalhes a adaptação da biomassa às condições de alcalinidade e carga de substrato no meio. Foi possível verificar instabilidades menores devido à sobrecarga no sistema em condições com maiores relações I/S. Desta forma, as relações M_{AT}/M_{STV} e I/S podem ser utilizadas conjuntamente como ferramentas de otimização da operação de reatores anaeróbios que funcionem com alimentação em batelada, permitindo que uma maior carga seja aplicada desde que se garantam alcalinidade e biomassa suficientes para a degradação do substrato.

Quanto às análises físico-químicas da fase líquida dos digestores, foram observados comportamentos muito concisos entre as condições analisadas e a relação M_{AT}/M_{STV} aplicada. O menor valor de pH observado foi igual a 4,83 na condição com menor M_{AT}/M_{STV} e I/S. A análise de alcalinidade total, por sua vez, expôs o comportamento do tamponamento resultante do lixiviado de aterro sanitário. As alcalinidades finais foram superiores às alcalinidades iniciais em todas as condições testadas. Pode ser entendido que o provável responsável pelo tamponamento do sistema, o bicarbonato de amônio ou sal amoníaco (NH_4HCO_3), presente no lixiviado conseguiu prover capacidade de tamponamento ao sistema.

Os resultados da análise de DQO solúvel demonstraram que nas condições com baixa relação M_{AT}/M_{STV} e baixo I/S os subprodutos da hidrólise acumularam na fase líquida e permaneceram em concentrações altas pelo mesmo intervalo de tempo que as instabilidades verificadas na produção de biogás e metano. Foi também verificado que a melhoria da qualidade do biogás em termos de metano produzido ocorreu mais rapidamente que o consumo da DQO solúvel do meio. Este evento foi atribuído possivelmente ao metabolismo das arqueias metanogênicas hidrogenotróficas presentes na biomassa anaeróbia, que consomem gás hidrogênio e gás carbônico e formam gás metano.

O lixiviado de aterro sanitário, como subproduto indesejado do processo de disposição de resíduos, pode ser visto como auxiliar em outra parte da cadeia de recuperação, reciclagem e disposição de resíduos. Uma das possíveis aplicações do lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante em reatores anaeróbios seria quando a alimentação do reator for feita usando matéria orgânica alta em carboidratos (como aconteceu na pesquisa). Nesse caso, o lixiviado pode complementar e balancear a alcalinidade total do digestor através dos compostos de amônia presentes no lixiviado. Dessa forma, a adição de lixiviado de aterro sanitário em reatores que forem alimentados, por exemplo, com resíduos sólidos urbanos com altas quantidades de carboidratos ou resíduos agroindustriais com essas características forem adicionadas ao reator pode se mostrar benéfica ao equilíbrio do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHMON, Y. et al. Assessment of biogas production and microbial ecology in a high solid anaerobic digestion of major California food processing residues. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 1–11, 1 fev. 2019.

AHRING, B. K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 43, n. 3, p. 559–565, 1995.

ALAVI-BORAZJANI, S. A.; CAPELA, I.; TARELHO, L. A. C. **Over-acidification control strategies for enhanced biogas production from anaerobic digestion: A review** *Biomass and Bioenergy* Elsevier Ltd, , 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105833>>

ALI SHAH, F. et al. Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 183752, 19 fev. 2014.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 38, n. 4, p. 560–564, 1993.

APHA, 2017. **APHA/AWWA/WEF (2017) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.23rd Edition**. [s.l: s.n.].

AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, dez. 2006.

ARVANITOYANNIS, I. S. **Waste Management for the Food Industries**. [s.l: s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8419 - Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. **Abnt.**, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004/2004 - Resíduos sólidos - Classificação. **Biotemas**, v. 18, n. 2, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16849: RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS PARA FINS ENERGÉTICOS - REQUISITOS** Rio de Janeiro, 2020.

BABAE, A.; SHAYEGAN, J. Effect of Organic Loading Rates (OLR) on Production of Methane from Anaerobic Digestion of Vegetables Waste. p. 411–417, 2011.

BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S. T.; VLYSSIDES, A. G. Dynamic modeling of the ratio volatile fatty acids/bicarbonate alkalinity in a UASB reactor for potato processing wastewater treatment. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2005.

BI, S. et al. Metabolic performance of anaerobic digestion of chicken manure under wet, high solid, and dry conditions. **Bioresource Technology**, v. 296, p. 122342, 1 jan. 2019.

BICAS, T. C. **Valorização De Subprodutos Agroindustriais: Potencial Utilização Em Indústrias Alimentícias E De Biotecnologia Trabalho**. [s.l.] UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2016.

BILGILI, M. S.; DEMIR, A.; VARANK, G. Evaluation and modeling of biochemical methane potential (BMP) of landfilled solid waste: A pilot scale study. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 4976–4980, 1 nov. 2009.

BJÖRNSSON, L.; MATTIASSON, B.; HENRYSSON, T. Effects of support material on the pattern of volatile fatty acid accumulation at overload in anaerobic digestion of semi-solid waste. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, n. 6, p. 640–644, 1997.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). RESOLUÇÃO CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002. **Diário Oficial da União**, 2002.

BRASIL. Lei Federal 12305/2010. **Diário Oficial da União**, 2010.

BRASIL. **Inventário Energético de Resíduos Rurais: NOTA TÉCNICA DEA 15/14**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-308/DEA 15 - 14 - Inventário Energético de Resíduos Rurais%5B1%5D.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-308/DEA%2015-14-Inventário%20Energético%20de%20Resíduos%20Rurais%5B1%5D.pdf)>.

BUHR, H. O.; ANDREWS, J. F. **The thermophilic anaerobic digestion process** *Water Research* Pergamon, , 1 jan. 1977. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313547790118X>>. Acesso em: 23 fev. 2019

CABBAI, V. et al. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. **Waste Management**, v. 33, n. 7, p. 1626–1632, 2013.

CALABRÒ, P. S.; PANZERA, M. F. Anaerobic digestion of ensiled orange peel waste: Preliminary batch results. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 6, p. 355–360, 1 jun. 2018.

CAPSON-TOJO, G. et al. Dry anaerobic digestion of food waste and cardboard at different substrate loads, solid contents and co-digestion proportions. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 166–175, 1 jun. 2017a.

CAPSON-TOJO, G. et al. Kinetic study of dry anaerobic co-digestion of food waste and cardboard for methane production. **Waste Management**, v. 69, p. 470–479, 1 nov. 2017b.

CAVALEIRO, A. J. et al. Biochemical methane potential of raw and pre-treated meat-processing wastes. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 519–525, 1 fev. 2013.

CHAN, G. Y. S.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**, v. 118, n. 3, p. 393–399, 1 ago. 2002.

CHANG, H. et al. Microalgal lipids production and nutrients recovery from landfill leachate using membrane photobioreactor. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 18–26, 1 abr. 2019.

CHEN, L. et al. EARLY WARNING OF INSTABILITY DURING MESOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF CHICKEN MANURE. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 18, n. 1, p. 331–343, 2020.

CHEN, S.; ZHANG, J.; WANG, X. Effects of alkalinity sources on the stability of anaerobic digestion from food waste. **Waste Management and Research**, 2015.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT SERIES. Volume 4: Anaerobic Reactors.** [s.l: s.n.].

CHIUMENTI, A.; DA BORSO, F.; LIMINA, S. Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. **Waste Management**, v. 71, p. 704–710, 1 jan. 2018.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7–8, p. 659–718, jun. 2001.

CIOTOLA, R. J. et al. The influence of loading rate and variable temperatures on microbial communities in anaerobic digesters. **Energies**, v. 7, n. 2, p. 785–803, 2014.

COELHO, D. C. J. et al. Resíduos alimentares - Impactos, possíveis usos e legislação. **Revista Espacios**, v. 37, n. 16, 2016.

CONFER, D. R.; LOGAN, B. E. Location of protein and polysaccharide hydrolytic activity in suspended and biofilm wastewater cultures. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 31–38, 1998.

CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada seqüencial.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 110–116, fev. 2019.

CYSNEIROS, D. et al. The role of phase separation and feed cycle length in leach beds coupled to methanogenic reactors for digestion of a solid substrate (Part 1): Optimisation of reactors' performance. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 56–63, 1 jan. 2012.

DE GIOANNIS, G. et al. Energy recovery from one- and two-stage anaerobic digestion of food waste. **Waste Management**, v. 68, p. 595–602, 2017.

DECHRUGSA, S.; KANTACHOTE, D.; CHAIPRAPAT, S. Effects of inoculum to substrate ratio, substrate mix ratio and inoculum source on batch co-digestion of grass and pig manure. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 101–108, 1 out.

2013.

DEGUEURCE, A.; TRÉMIER, A.; PEU, P. Dynamic effect of leachate recirculation on batch mode solid state anaerobic digestion: Influence of recirculated volume, leachate to substrate ratio and recirculation periodicity. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 553–561, 1 set. 2016.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction, Second Edition**. [s.l.: s.n.].

DHAR, H. et al. Effect of organic loading rate during anaerobic digestion of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 56–61, 1 out. 2016.

DI IACONI, C. et al. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1732–1736, 1 mar. 2010.

DIEKERT, G.; WOHLFARTH, G. Metabolism of homoacetogens. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 66, n. 1–3, p. 209–221, mar. 1994.

DOS SANTOS, H. A. P. et al. Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45108–45120, 10 dez. 2020.

EDMUNDSON, S. J.; WILKIE, A. C. Landfill leachate - A water and nutrient resource for algae-based biofuels. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 13–14, p. 1849–1857, 2013.

EDWIGES, T. et al. Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**, v. 71, p. 618–625, 1 jan. 2018.

EL ACHKAR, J. H. et al. Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters. **Waste Management**, v. 50, p. 275–282, 1 abr. 2016.

ELBESHBISHY, E.; NAKHLA, G.; HAFEZ, H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 18–25, 1 abr. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental Benefits of Anaerobic Digestion (AD)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/anaerobic-digestion/environmental-benefits-anaerobic-digestion-ad#DivofOrgLF>>. Acesso em: 5 ago. 2018.

ESTRE. **Aterro sanitário - Unidades**. Disponível em: <<http://www.estre.com.br/solucoes-para-cidades/aterro-sanitario/>>. Acesso em: 25 fev. 2018.

EUROPEAN PARLIAMENT. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009. **Official Journal of the European Union**, v. 140, n. 16, 2009.

EUROPEAN PARLIAMENT, C. OF THE E. **Directive 2003/55/EC of the European Parliament and of the Council of 26 June 2003 concerning common rules for the internal market in natural gas and repealing Directive 98/30/EC** Official Journal of the European Union, 2003.

FENG, S. et al. Reutilization of high COD leachate via recirculation strategy for methane production in anaerobic digestion of municipal solid waste: Performance and dynamic of methanogen community. **Bioresource Technology**, 2019.

FERGUSON, R. M. W.; COULON, F.; VILLA, R. Organic loading rate: A promising microbial management tool in anaerobic digestion. **Water Research**, v. 100, p. 348–356, 1 set. 2016.

FERNANDES, G.; MARIANI, L. O alto potencial de produção e uso fará do biogás a próxima fronteira da energia renovável no brasil? **FGV Energia**, p. 1–12, 2019.

FERRER, I.; VÁZQUEZ, F.; FONT, X. Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: Process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2972–2980, 1 maio 2010.

FISGATIVA, H.; TREMIER, A.; DABERT, P. Characterizing the variability of food waste quality : A need for efficient valorisation through anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 50, p. 264–274, 2016.

FOX, P.; POHLAND, F. G. Anaerobic treatment applications and fundamentals:

substrate specificity during phase separation. **Water Environment Research**, 2012.

FRANKE-WHITTLE, I. H. et al. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Management (New York, N.y.)**, v. 34, n. 11, p. 2080–2089, 25 nov. 2014.

GARCIA, J.-L.; PATEL, B. K. .; OLLIVIER, B. Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea. **Anaerobe**, v. 6, n. 4, p. 205–226, ago. 2000.

GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D. M.; IANNOTTI, E. L. Buffer stability in manure digesters. **Agricultural Wastes**, 1982.

GIORDANI JUNIOR, R.; CAVALI, J.; PORTO, M. O. Resíduos agroindustriais e alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia**, v. 3, n. 1, p. 93–104, 2014.

GOUX, X. et al. Microbial community dynamics in replicate anaerobic digesters exposed sequentially to increasing organic loading rate, acidosis, and process recovery. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, n. 1, p. 1–18, 2015.

GUJER, W.; ZEHNDER, A J. B. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. **Water Sci Technol**, v. 15, p. 127–167, 1983.

GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 389–399, 1 abr. 2004.

HAGOS, K. et al. **Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives** **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 set. 2017.

HICKEY, R. F.; SWITZENBAUM, M. S.; HICKEY, F. Thermodynamics of Volatile Fatty Acid Accumulation in Anaerobic Digesters Subject to Increases in Hydraulic and Organic Loading All use subject to JSTOR Terms and Conditions of volatile fatty Thermodynamics in anaerobic accumulation digesters in hydraulic. v. 63, n. 2, p. 141–144, 2013.

HOLLIGER, C. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 11, p. 2515–2522, 14 dez. 2016.

HORI, T. et al. Dynamic transition of a methanogenic population in response to the concentration of volatile fatty acids in a thermophilic anaerobic digester. **Applied and environmental microbiology**, v. 72, n. 2, p. 1623–30, fev. 2006.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético Paulista: Dados consolidados das safras 2007/08 a 2013/14**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/RelatórioConsolidado1512.pdf>>.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindustriais associadas**. Brasil: [s.n.].

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY. **Bioenergy—a sustainable and reliable energy source** International Energy Agency **Bioenergy, Paris,** [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0912_IEA_Bioenergy_-_MAIN_REPORT_-_Bioenergy_-_a_sustainable_and_reliable_energy_source._A_review_of_status_and_prospects.pdf>.

IZUMI, K. et al. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 601–608, 1 out. 2010.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; SAWYER, C. L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 5, 1983.

JENSEN, P. D.; GE, H.; BATSTONE, D. J. Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 4, p. 880–886, 2011.

JIANG, J. et al. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 525–530, 2013.

JONSSON, O. et al. **Sustainable Gas Enters the European Gas Distribution**.

[s.l: s.n.]. Disponível em:

<http://www.dgc.eu/sites/default/files/filarkiv/documents/C0301_sustainable_ga s.pdf>.

JUN, D. et al. Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

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, 1 fev. 2016.

KAYHANIAN, M. Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 1994.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

KHANAL, S. K. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. p. 308, 2008.

KHANAL, S. K. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. [s.l: s.n.].

KIM, E. et al. Comprehensive analysis of microbial communities in full-scale mesophilic and thermophilic anaerobic digesters treating food waste-recycling wastewater. **Bioresource technology**, v. 259, n. January, p. 442–450, 2018.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KOCH, K.; LIPPERT, T.; DREWES, J. E. The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 457–463, 1 nov. 2017.

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, 1 set. 2014.

KONG, X. et al. Inhibiting excessive acidification using zero-valent iron in anaerobic digestion of food waste at high organic load rates. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 65–71, 1 jul. 2016.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5981–5985, 2008.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. DO. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera Embrapa Suínos e Aves, 2019.

KURNIAWAN, T.; LO, W.; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 28 fev. 2006.

LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: A trade-off between performance and stability? **Water Research**, v. 53, p. 249–258, 15 abr. 2014.

LAHAV, O.; MORGAN, B. E. **Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries - A review** **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2004.

LATIF, M. A.; MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, 2017.

LEHTOMÄKI, A. et al. Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. **Bioresource Technology**, 2008.

LI, D. et al. Instability mechanisms and early warning indicators for mesophilic anaerobic digestion of vegetable waste. **Bioresource Technology**, v. 245, n. 13, p. 90–97, 2017.

LI, D. et al. Recovery of unstable digestion of vegetable waste by adding trace elements using the bicarbonate alkalinity to total alkalinity ratio as an early warning indicator. **Biodegradation**, v. 30, n. 1, p. 87–100, 2019.

LI, L. et al. **Bioresource Technology** Anaerobic digestion of food waste : A review focusing on process stability. v. 248, n. 174, p. 20–28, 2018.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. **Ecological Engineering**, v. 20, n. 2, p. 171–181, 1 maio 2003.

LIER, J. B. VAN; MAHMOUD, N.; ZEEMAN, G. **Anaerobic Wastewater Treatment**. [s.l.: s.n.].

LIN, L. et al. Anaerobic digestion of swine manure under natural zeolite addition: VFA evolution, cation variation, and related microbial diversity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 24, p. 10575–10583, 25 dez. 2013.

LISBOA, M. S.; LANSING, S. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2664–2669, 1 dez. 2013.

LIU, Y.; WHITMAN, W. B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, p. 171–189, 2008.

LOPES, M. R. G. **Contribuição para o desenvolvimento de uma estratégia integrada de gestão de resíduos industriais não perigosos: Caso de estudo da região de Santarém**. [s.l.] UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA, 2006.

LÓPEZ TORRES, M.; ESPINOSA LLORENS, M. DEL C. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2229–2234, 1 nov. 2008.

LORA GRANDO, R. et al. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. May 2016, p. 44–53, 2017.

LUNING, L.; VAN ZUNDERT, E. H. M.; BRINKMANN, A. J. F. Comparison of dry and wet digestion for solid waste. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 15–20, 1 ago. 2003.

LUO, L.; WONG, J. W. C. Enhanced food waste degradation in integrated two-phase anaerobic digestion: Effect of leachate recirculation ratio. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121813, 1 nov. 2019.

MADIGAN, M. **Brock Biology of Microorganisms**. [s.l: s.n.].

MADSEN, M.; HOLM-NIELSEN, J. B.; ESBENSEN, K. H. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3141–3155, 2011.

MAHDY, A. et al. Overcome inhibition of anaerobic digestion of chicken manure under ammonia-stressed condition by lowering the organic loading rate. **Bioresource Technology Reports**, v. 9, p. 100359, 1 fev. 2020.

MAO, C. et al. **Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015.

MAO, C. et al. Correlations between microbial community and C:N:P stoichiometry during the anaerobic digestion process. **Energy**, v. 174, p. 687–695, maio 2019.

MARSH, M. et al. **Biomethane from Dairy Waste A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California Prepared for Western United Dairymen** **Growth (Lakeland)**. [s.l: s.n.].

MARTÍN-GONZÁLEZ, L.; FONT, X.; VICENT, T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 76, p. 1–5, 2013.

MATA-ALVAREZ, J. **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**. London: IWA Publishing, 2002.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRES, P. Anaerobic Digestion of Organic Solid Wastes . An Overview of Research Achievements and Perspectives. **Bioresource technology**, v. 74, p. 3–16, 2000.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47–54, 1 maio 2002.

MENZEL, T.; NEUBAUER, P.; JUNNE, S. Role of Microbial Hydrolysis in Anaerobic Digestion. **Energies**, v. 13, n. 21, p. 5555, 23 out. 2020.

MICHELE, P. et al. Optimization of solid state anaerobic digestion of the OFMSW by digestate recirculation: A new approach. **Waste Management**, v. 35, p. 111–118, 1 jan. 2015.

MOHAMED, M. A. et al. Theoretical models for prediction of methane production from anaerobic digestion: A critical review. **International Journal of Physical Sciences**, v. 13, n. 13, p. 206–216, 16 jul. 2018.

MOLINO, A. et al. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. **Fuel**, 2013.

MORRIS, J. W. F. et al. Findings from long-term monitoring studies at MSW landfill facilities with leachate recirculation. **Waste Management**, v. 23, n. 7, p. 653–666, 1 jan. 2003.

MURTO, M.; BJÖRNSSON, L.; MATTIASSON, B. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 101–107, 1 fev. 2004.

NACHILUK, K. **Cana-de-açúcar: produção e processamento em 2019**. Disponível em: <O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e de açúcar do mundo, e é o segundo maior produtor de etanol, situando-se entre os maiores exportadores de açúcar.>. Acesso em: 30 mar. 2021.

NAGAO, N. et al. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 210–218, 2012.

NAROZNOVA, I.; MØLLER, J.; SCHEUTZ, C. Characterisation of the biochemical methane potential (BMP) of individual material fractions in Danish source-separated organic household waste. **Waste Management**, v. 50, p. 39–48, 1 abr. 2016.

NGUYEN, D. D. et al. Thermophilic anaerobic digestion of model organic wastes: Evaluation of biomethane production and multiple kinetic models analysis. **Bioresource Technology**, v. 280, p. 269–276, 1 maio 2019.

NGUYEN, P. H. L.; KURUPARAN, P.; VISVANATHAN, C. Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 380–387, 2007.

NOIKE, T. et al. Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 10, p. 1482–1489, 1985.

ÖSTERGREN, K. et al. **FUSIONS Definitional Framework for Food Waste**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://www.eu-fusions.org/phocadownload/Publications/FUSIONS Definitional Framework for Food Waste 2014.pdf](https://www.eu-fusions.org/phocadownload/Publications/FUSIONS%20Definitional%20Framework%20for%20Food%20Waste%202014.pdf)>.

PAIVA, F. F. G. DE; MARIA, V. P. K. DE. Gestão ambiental de resíduos industriais: análise de gestão e reaproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 5, n. 9, p. 157–166, 2018.

PALACIOS-RUIZ, B. et al. Regulation of Volatile Fatty Acids and Total Alkalinity in Anaerobic Digesters. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 41, n. 2, p. 13611–13616, 2008.

PARAWIRA, W. et al. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. **Renewable Energy**, v. 29, n. 11, p. 1811–1823, 1 set. 2004.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. **Journal of Environmental Engineering**, 2008.

PARRA-OROBIO, B. A. et al. Inoculum mixture optimization as strategy for to improve the anaerobic digestion of food waste for the methane production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1529–1535, 1 fev. 2018.

PATWARDHAN, A. D. **Industrial solid waste**. New Delhi: The Energy and Resources Institute, 2013.

PAVAN, P. et al. Anaerobic digestion of municipal solid waste: Thermophilic vs. mesophilic performance at high solids. **Waste Management & Research**, v. 9, n. 4, p. 305–315, 1 ago. 2004.

POHLAND, F. G.; AL-YOUSFI, B. Design and operation of landfills for optimum stabilization and biogas production. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 12, p. 117–124, 1 dez. 1994.

POHLAND, F. G.; GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept. **Environmental Letters**, v. 1, n. 4, p. 255–266, 1971.

RAFIEENIA, R. et al. Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions. **Waste Management**, v. 59, p. 194–199, 1 jan. 2017.

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, 1 set. 2013.

RAPOSO, F. et al. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 861–877, 2012.

RAY, B. T.; LIN, J. G.; RAJAN, R. V. Low-level alkaline solubilization for enhanced anaerobic digestion. **Research Journal of the Water Pollution Control Federation**, 1990.

REN, Y. et al. Treatment of old landfill leachate with high ammonium content using aerobic granular sludge. **Journal of Biological Engineering**, v. 11, n. 1, 2017a.

REN, Y. et al. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. **Bioresource Technology**, n. September, p. 0–1, set. 2017b.

RIGGIO, S. et al. Mesophilic anaerobic digestion of several types of spent livestock bedding in a batch leach-bed reactor: substrate characterization and process performance. **Waste Management**, v. 59, p. 129–139, 1 jan. 2017.

RINCÓN, B. et al. Effect of the organic loading rate on the performance of anaerobic acidogenic fermentation of two-phase olive mill solid residue. **Waste Management**, v. 28, n. 5, p. 870–877, 2008.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, 1986.

ROCAMORA, I. et al. **Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 mar. 2020.

SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro - industrial wastes and their utilization using solid state fermentation : a review. **Bioresources and Bioprocessing**, p. 1–15, 2018.

SANTORI, S. et al. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of olive mill solid waste. **Waste Management**, v. 58, p. 160–168, 1 dez. 2016.

SARAIVA, B. R. et al. Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana. **Pubsaúde**, v. 1, n. 1, p. 1–10, 2018.

SCANO, E. A. et al. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 22–30, 1 jan. 2014.

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. **Microbiology and molecular biology reviews : MMBR**, v. 61, n. 2, p. 262–280, 1997.

SCHWARZWÄLDER SPROVIERI, J. A.; OCTAVIO DE SOUZA, T. S.; CONTRERA, R. C. Ammonia removal and recovery from municipal landfill leachates by heating. **Journal of Environmental Management**, v. 256, p. 109947, fev. 2020.

SHAHRIARI, H. et al. Effect of leachate recirculation on mesophilic anaerobic digestion of food waste. **Waste Management**, v. 32, n. 3, p. 400–403, 1 mar. 2012.

SILVA, K. C. . **Digestão de resíduos sólidos orgânicos em um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com separação da biomassa**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

SISINNO, C. L. S. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 369–374, abr. 2003.

STABNIKOVA, O.; LIU, X. Y.; WANG, J. Y. Anaerobic digestion of food waste in a hybrid anaerobic solid-liquid system with leachate recirculation in an acidogenic reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, n. 2, p. 198–201, 1 set. 2008.

STAMS, A. J. M. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 66, n. 1–3, p. 271–294, 1994.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 1939–1948, 1 nov. 2014.

SUN, H.; WU, S.; DONG, R. Monitoring Volatile Fatty Acids and Carbonate Alkalinity in Anaerobic Digestion: Titration Methodologies. **Chemical Engineering and Technology**, v. 39, n. 4, p. 599–610, 2016.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 3, p. 207–219, 1 set. 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª edição ed. Porto Alegre: Editora AMGH, 2016.

TIAN, H. et al. Effect of different ammonia sources on acetoclastic and hydrogenotrophic methanogens. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 390–397, 1 fev. 2018.

TOPRAK, H. Temperature and organic loading dependency of methane and carbon dioxide emission rates of a full-scale anaerobic waste stabilization pond. **Water Research**, v. 29, n. 4, p. 1111–1119, 1 abr. 1995.

TORRIJOS, M. et al. Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches. **Waste Management**, v. 70, p. 59–70, 1 dez. 2017.

VALENTI, F. et al. Evaluation of biomethane potential from by-products and agricultural residues co-digestion in southern Italy. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 834–840, 1 out. 2018.

VAN HAANDEL, A. C. **Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters.** Water Science and Technology. **Anais...**1994

VAVILIN, V. A.; RYTOV, S. V.; LOKSHINA, L. Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 2–3, p. 229–237, 1996.

VELLOSO, M. P. Os restos na história: percepções sobre resíduos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 13, n. 6, p. 1953–1964, dez. 2008.

VENKITESHWARAN, K. et al. Relating Anaerobic Digestion Microbial Community and Process Function : Supplementary Issue: Water Microbiology. **Microbiology Insights**, v. 8s2, p. MBI.S33593, 20 jan. 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 4ª edição ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. v. 1

WANG, B. et al. Effects of substrate concentration on methane potential and degradation kinetics in batch anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 240–246, 1 out. 2015.

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 8 abr. 2006.

WOICIECHOWSKI, A. L. et al. Emprego de Resíduos Agroindustriais em Bioprocessos alimentares. In: BICAS, J. L. B.; JÚNIOR, M. R. M.; PASTORE, G. M. (Eds.). . **Biotecnologia de Alimentos.** [s.l.] Editora Atheneu, 2013. p. 143–171.

XIE, T. et al. Relationship between the synergistic/antagonistic effect of anaerobic co-digestion and organic loading. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 124, p. 155–161, 2017.

XU, F. et al. Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, n. July, p. 0–1, set. 2017.

ZAHAN, Z. et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of chicken litter with agricultural and food wastes: A case study on the effect of carbon/nitrogen ratio, substrates mixing ratio and organic loading. **Bioresource Technology**, v. 270,

p. 245–254, 1 dez. 2018.

ZAMANZADEH, M. et al. Anaerobic digestion of food waste – Effect of recirculation and temperature on performance and microbiology. **Water Research**, v. 96, p. 246–254, 1 jun. 2016.

ZANETTE, A. L. **Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil** Dissertacao de mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

ZHANG, B. et al. The Influence of pH on Hydrolysis and Acidogenesis of Kitchen Wastes in Two-phase Anaerobic Digestion. **Environmental Technology**, v. 26, n. 3, p. 329–340, mar. 2005.

ZHANG, W. et al. Mechanism of process imbalance of long-term anaerobic digestion of food waste and role of trace elements in maintaining anaerobic process stability. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 172–182, 1 mar. 2019.

ZHOU, M. et al. Methanogenic activity and microbial communities characteristics in dry and wet anaerobic digestion sludges from swine manure. **Biochemical Engineering Journal**, v. 152, p. 107390, 15 dez. 2019.

ZICO, M. M. et al. Sustainable ammonia resource recovery from landfill leachate by solar-driven modified direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 264, p. 118356, jun. 2021.

APÊNDICE A – Desvios padrão do volume de biogás produzido nas condições válidas do experimento

APÊNDICE B – Desvios padrão dos valores de alcalinidade total nas condições válidas do experimento

APÊNDICE C – Tabela de montagem dos frascos

Tabela de montagem dos frascos								
25g			50g		75g		100g	
Ensaio A1			Ensaio A2		Ensaio A3		Ensaio A4	
5,4	Lixiviado (L)	0,415	Lixiviado (L)	0,415	Lixiviado (L)	0,415	Lixiviado (L)	0,415
	Água (L)	0,425	Água (L)	0,4	Água (L)	0,375	Água (L)	0,35
	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135
	Resíduo (kg)	0,025	Resíduo (kg)	0,05	Resíduo (kg)	0,075	Resíduo (kg)	0,1
Ensaio B1			Ensaio B2		Ensaio B3		Ensaio B4	
3,9	Lixiviado (L)	0,286	Lixiviado (L)	0,286	Lixiviado (L)	0,286	Lixiviado (L)	0,286
	Água (L)	0,554	Água (L)	0,529	Água (L)	0,504	Água (L)	0,479
	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135
	Resíduo (kg)	0,025	Resíduo (kg)	0,05	Resíduo (kg)	0,075	Resíduo (kg)	0,1
Ensaio C1			Ensaio C2		Ensaio C3		Ensaio C4	
2,4	Lixiviado (L)	0,157	Lixiviado (L)	0,157	Lixiviado (L)	0,157	Lixiviado (L)	0,157
	Água (L)	0,683	Água (L)	0,658	Água (L)	0,633	Água (L)	0,608
	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135
	Resíduo (kg)	0,025	Resíduo (kg)	0,05	Resíduo (kg)	0,075	Resíduo (kg)	0,1
Ensaio D1			Ensaio D2		Ensaio D3		Ensaio D4	
0,9	Lixiviado (L)	0,027	Lixiviado (L)	0,027	Lixiviado (L)	0,027	Lixiviado (L)	0,027
	Água (L)	0,813	Água (L)	0,788	Água (L)	0,763	Água (L)	0,738
	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135	Inóculo (L)	0,135
	Resíduo (kg)	0,025	Resíduo (kg)	0,05	Resíduo (kg)	0,075	Resíduo (kg)	0,1