



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES INÓCULOS NO TRATAMENTO
ANAERÓBIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS**

MESTRANDO: MATEUS CUNHA MAYER

ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE-PB

2013

MATEUS CUNHA MAYER

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES INÓCULOS NO TRATAMENTO
ANAERÓBIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS**

Trabalho apresentado ao Mestrado
em Ciência e Tecnologia Ambiental da
Universidade Estadual da Paraíba,
em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE - PB

2013

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

M468e Mayer, Mateus Cunha.
Estudo da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos. [manuscrito] / Mateus Cunha Mayer. – 2013.
34 f. : il. color.

Digitado
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental),
Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 2013.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.”

1. Resíduos sólidos orgânicos. 2. Digestão anaeróbia. 3. Lixiviado. I. Título.

21. ed. CDD 363.7

MATEUS CUNHA MAYER

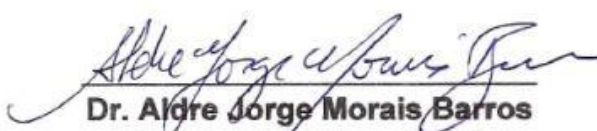
**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES INÓCULOS NO TRATAMENTO
ANAERÓBIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS**

Aprovada em 19 de Abril de 2013

BANCA EXAMINADORA:


Dr. Wilton Silva Lopes
Orientador - UEPB


Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador Interno - UEPB


Dr. Aldre Jorge Moraes Barros
Examinador Externo/UFCG


Dr. Israel Nunes Henrique
Examinador Externo
Bolsista de Pós-Doutorado PNPD/CNPq

Campina Grande, PB

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, ser superior que nos guia e ilumina nossos passos aqui na Terra.

Aos meus pais, que me deram todo apoio e força para que eu seguisse em frente e superasse as adversidades.

Aos meus irmãos Victor e Eduardo, que sempre acreditaram na minha capacidade de concretizar esse trabalho.

Em especial a minha namorada Ana Patrícia, por ter me incentivado durante todo o período de mestrado e me ajudado nos momentos de maior adversidade.

Ao meu avô Orlando Rafael Mayer, bastante vívido e lúcido aos 93 anos, que sempre fala do meu preparo e da minha capacidade de enfrentar desafios e superá-los, além de acreditar que eu posso ir bem mais longe.

A Wilton Silva Lopes, que me orientou durante todo o período de mestrado com muita sinceridade, simplicidade e respeito, princípios básicos para uma boa relação de orientação e amizade.

Aos professores Valderi Duarte Leite e José Tavares de Sousa por terem contribuído para o aprimoramento contínuo do meu experimento e da minha dissertação.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, através de seu corpo docente e secretariado, por terem nos ajudado a elucidar dúvidas e dirimir questionamentos.

A todos os professores do programa, que não mediram esforços para ministrar os assuntos das disciplinas constantes do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo apoio financeiro para viabilizar a realização deste trabalho.

Aos amigos que conquistei durante todo o período de mestrado, tanto na minha turma como na Extrabes, me ajudando em todos os momentos para elucidação das minhas dúvidas.

Em especial a amiga Crislanne e aos amigos Josué e Marcell, que sempre estiveram conosco, quer seja, nos ajudando em sala de aula ou no laboratório.

A todos, que de forma direta ou indireta, contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Sejam quais forem os dramas que acontecem em minha vida, eu sempre encontro um lugar na cabeça onde vejo a mim mesmo como o mais alto, o mais forte e a mais sensata pessoa que eu possa ser.”

Layne Staley

RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos são produzidos diariamente a partir de setores comerciais, industriais e domésticos, constituindo-se em um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Existem diversas técnicas de tratamento de resíduos sólidos, principalmente, a fração orgânica, que é passível de degradação biológica. A digestão anaeróbia vem sendo amplamente utilizada para tal finalidade. Uma das etapas mais importantes constituintes da digestão anaeróbia é a hidrólise, que promove a quebra de complexos poliméricos orgânicos a moléculas mais simples, através de enzimas extracelulares. A preparação prévia de inóculo é um exemplo de pré-tratamento que pode aumentar a eficiência da partida do processo anaeróbio, obtendo-se maiores rendimentos na produção de biogás e um composto final mais bioestabilizado. Esse estudo teve como objetivos avaliar o comportamento de diferentes inóculos na digestão anaeróbia de resíduos alimentícios, analisar a fração solúvel de cada tratamento, determinar a constante cinética de biodegradação e quantificar a produção de biogás. O sistema experimental foi instalado e monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. O substrato utilizado no experimento foi adicionado a diferentes inóculos e alimentado aos reatores (lixiviado, efluente UASB, lixiviado adaptado e UASB adaptado), compondo os tratamentos estudados. Os inóculos lixiviado e UASB adaptados foram pré-tratados em condições anaeróbias durante quatro meses antes da partida do experimento. Um dos tratamentos foi estudado como prova em branco, sem a adição de inóculo. Foram analisadas as frações solúveis de cada tratamento a partir da coleta semanal de amostra líquida. A quantificação do volume de biogás gerado foi realizada diariamente utilizando sistema manométrico. Após 104 dias de monitoramento, observou-se que, dentre as condições estudadas, o tratamento que melhor respondeu ao processo de solubilização biológica foi o que continha lixiviado, obtendo maior valor da constante cinética de biodegradação. A produção de biogás obteve baixa variação dos resultados, com valores unitários da ordem de 0,13 L e volumes acumulados em torno de 9,5 L nos tratamentos estudados.

Palavras-chave: Resíduos sólidos orgânicos; digestão anaeróbia; solubilização biológica; pré-tratamento de inóculos; alternativa tecnológica.

ABSTRACT

Municipal solid waste are produced daily from commercial, industrial and domestic sectors, thus becoming one of the biggest environmental problems nowadays. There are several techniques for treatment of solid waste, mainly organic fraction, which is liable to biological degradation. Anaerobic digestion has been widely used for this purpose. One of the most important stages of anaerobic digestion is hydrolysis, which promotes the breakdown of organic polymer complex to simple molecules by extracellular enzymes. Prior preparation of inoculum is an example of pre-treatment that can increase the efficiency of anaerobic process, achieving higher yields in the production of biogas and further biostabilized final compound. This study aimed to evaluate the conduct of different inoculum in anaerobic digestion of food waste, analyze the soluble fraction of each treatment, determine the kinetic constant of biodegradation and quantify the production of biogas. The experimental system was installed and monitored premises Experiment Station Biological Treatment of Sewage from the State University of Paraiba, Campina Grande. The substrate used in the experiment was added to the inoculum and fed to different reactors (leachate, UASB effluent, adapted leachate and adapted UASB), composing the treatments. The adapted leachate and UASB inoculum were pre-treated under anaerobic conditions for four months before starting the experiment. One of the treatments was studied as a blank test without the addition of inoculum. Soluble fractions were analyzed for each treatment from weekly collection of the liquid sample. The biogas volume quantification was performed daily using manometric system. After 104 days of monitoring, it was observed that among the conditions studied, the treatment process to better answered biological solubilization was that containing leachate, getting larger value of biodegradation kinetics constant. The biogas production obtained low variation of results, with unit values of 0.13 L and accumulated volumes around 9.5 L in treatments studied.

Keywords: Organic solid waste, anaerobic digestion, biological solubilization, inoculum pretreatment, technological alternative.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação simplificada do processo de digestão anaeróbia	20
Figura 2. Disposição dos reatores em estufa	36
Figura 3. Variação do pH em função do tempo	39
Figura 4. Variação da alcalinidade total em função do tempo	41
Figura 5. Variação da concentração de AGV em função do tempo.....	44
Figura 6. Variação da DQO _{FILTRADA} em função do tempo	46
Figura 7. Variação de ortofosfato em função do tempo.....	49
Figura 8. Variação de N-NH ₃ em função do tempo	51
Figura 9. Decaimento de matéria orgânica e produção de N-NH ₃ em função do tempo	55
Figura 10. Produção acumulada de biogás para todos os tratamentos	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tratamentos e inóculos constituintes do sistema experimental.....	34
Tabela 2. Composição do resíduo sólido urbano doméstico padrão. Adaptado de Povinelli, et al. (2000).....	35
Tabela 3. Métodos analíticos e referências dos parâmetros	37
Tabela 4. Resultados de k para produção de N-NH ₃	55

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

PNSB	Plano Nacional de Saneamento Básico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FORSU	Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IWA	International Water Association
ADM1	Anaerobic Digestion Model n. 1
C/N	Relação Carbono Nitrogênio
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
pH	Potencial Hidrogeniônico
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
RSO	Resíduo Sólido Orgânico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
R S U D p	Resíduo Sólido Urbano Doméstico Padrão
EMPASA	Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviço Agrícolas
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
H ₂	Hidrogênio diatômico
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
T 1	Tratamento 1 (Lixiviado)
T 2	Tratamento 2 (Efluente UASB)
T 3	Tratamento 3 (Lixiviado adaptado)

T 4	Tratamento 4 (Efluente UASB adaptado)
T 5	Tratamento 5 (Branco)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS	17
3.2. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.3. TIPOS DE REATOR PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS	22
3.4. FATORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA EM BATELADA	25
3.4.1. Temperatura	25
3.4.2. Umidade	26
3.4.3. Substrato Orgânico	27
3.4.4. Relação C / N	28
3.4.5. Tamanho da partícula	28
3.4.6. Concentração de sólidos	29
3.4.7. Inóculo	30
3.4.8. Mistura	30
3.4.9. Tempo	31
3.4.10. pH e alcalinidade	31
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL	33
4.2. RESÍDUO SÓLIDO ORGÂNICO	34
4.3. DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE BIOGÁS	37

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. pH	39
5.2. ALCALINIDADE TOTAL	41
5.3. ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS	44
5.4. DQO _{FILTRADA}	46
5.5. ORTOFOSFATO	49
5.6. NITROGÊNIO AMONÍACAL	51
5.7. PRODUÇÃO DE BIOGÁS	56
 6. CONCLUSÃO.....	 59
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 61

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos são produzidos diariamente a partir de setores comerciais, industriais e domésticos, constituindo-se em um dos maiores conflitos ambientais a serem solucionados na atualidade, pois podem ocasionar problemas aos seres vivos e ao meio ambiente.

A evolução da sociedade moderna tem causado grandes problemas ao meio ambiente, em virtude do uso insustentável dos recursos naturais e ausência de medidas de controle da coleta, tratamento e disposição dos resíduos.

Em países em desenvolvimento, como o Brasil, ainda não há políticas públicas que englobem a questão dos resíduos sólidos de forma integrada, o que proporcionaria mudanças qualitativas e quantitativas significativas na preservação do meio ambiente e promoção da saúde pública.

Atualmente, há uma tendência para disposição de resíduos urbanos nos países desenvolvidos, direcionando a fração orgânica, que corresponde a maior parte dos resíduos, para reatores biológicos, proporcionando melhor controle sobre as condições de operação e permitindo que o processo possa atingir uma estabilização mais eficaz (DOGAN *et al.*, 2008).

Existem diversas técnicas de tratamento de resíduos sólidos orgânicos, dentre as quais destaca-se a degradação biológica por meio das vias aeróbia ou anaeróbia.

A digestão anaeróbia é um meio muito eficaz para a decomposição de resíduos sólidos orgânicos e vem sendo amplamente utilizada para tal finalidade. Uma das etapas mais importantes constituintes da digestão anaeróbia é a hidrólise, que promove a quebra de complexos poliméricos orgânicos a moléculas mais simples e solúveis através de enzimas extracelulares (LI *et al.*, 2011).

Os compostos constituintes dos resíduos orgânicos (carboidratos, proteínas e lipídios) são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa pela hidrólise, formando compostos solubilizados a exemplo de açúcares e aminoácidos, que são convertidos em ácidos graxos voláteis de cadeia curta e hidrogênio através da acidogênese. Ácidos graxos de cadeia curta são então convertidos em acetato,

hidrogênio e dióxido de carbono durante a acetogênese, sendo finalmente transformados em metano pela etapa metanogênica.

Para se obter maior eficiência no processo anaeróbio, leva-se em consideração parâmetros essenciais como a temperatura e concentração de sólidos. A temperatura está relacionada a velocidade de reação da hidrólise e a concentração de sólidos a um maior rendimento na conversão do material particulado e, conseqüentemente, a maior solubilização do substrato.

O pré-tratamento físico pode ser utilizado para reduzir o tamanho da partícula do substrato orgânico e aumentar a superfície de contato, com a finalidade de otimizar o processo de degradação anaeróbia. Outro exemplo de pré-tratamento que pode ser utilizado é a preparação prévia de inóculos, que pode aumentar a eficiência da partida do processo e obter maiores rendimentos na produção de biogás e composto final mais bioestabilizado (SHAHRIARI *et al.*, 2012).

Trabalhar para simular certos parâmetros como temperatura, concentração de sólidos e diferentes tipos de inóculo, que influenciam as etapas de digestão anaeróbia, é de suma importância para a obtenção de um produto final mais eficiente, do ponto de vista qualitativo e quantitativo na produção de biogás.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos em reator de batelada.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar a fração solúvel de cada tratamento e fazer um estudo comparativo de sua partida na digestão anaeróbia;

Determinar a constante cinética de biodegradação do resíduo orgânico submetido a diferentes inóculos;

Quantificar a produção de biogás de cada tratamento através de sistema manométrico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS

O aumento substancial da geração de resíduos sólidos urbanos, devido ao crescimento populacional, tem constituído um grande problema ambiental. A coleta e a disposição final destes resíduos tornam-se um problema de difícil solução, com consequente risco de poluição ao solo, ao ar e as águas superficiais e subterrâneas e implicações na qualidade de vida da população (NÓBREGA *et al.*, 2007).

Segundo Reiset *et al.*, (2006), os resíduos domiciliares, originados nas residências familiares típicas, contêm, em média, 67,0% de restos de alimentos, 19,8% de papéis, 6,5% de plásticos, 3,0% de vidros e 3,7% de metais. Os restos de alimentos juntamente com todo o material sólido de origem orgânica, inclusive papéis e plásticos, constituem os resíduos sólidos orgânicos domiciliares.

De acordo com o Plano Nacional de Saneamento Básico (PNSB) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2010), os vazadouros a céu aberto, conhecidos como “lixões”, ainda são o destino final dos resíduos sólidos em 50,8% dos municípios brasileiros, mas esse quadro teve uma mudança significativa nos últimos 20 anos. Os programas de coleta seletiva aumentaram de 58 identificados em 1989 para 451 em 2000, alcançando o patamar de 994 em 2008. O avanço se deu, sobretudo, nas regiões Sul e Sudeste.

Os primeiros programas de coleta seletiva e reciclagem de resíduos sólidos no Brasil começaram a partir de meados da década de 1980, como alternativas inovadoras para a redução da geração de resíduos e estímulo à reciclagem. Desde então, comunidades organizadas, indústrias, empresas e governos locais têm sido mobilizados e induzidos à separação e classificação dos resíduos nas suas fontes produtoras (IBGE, 2010).

A coleta seletiva auxilia a obtenção de um resíduo orgânico bem segregado, facilitando os processos de degradação biológica e diminuindo a carga

desnecessária de resíduos aos aterros sanitários, que devem receber apenas materiais inertes.

A fração orgânica de resíduos sólidos urbanos é uma problemática permanente na engenharia sanitária, pois possui complexas atribuições como a dificuldade de segregação e classificação, quando misturada a outras frações de resíduos, e a capacidade de causar emissões de gases poluentes em aterros sanitários (DE GIOANNIS *et al.*, 2008).

Atualmente, a geração mundial de resíduos sólidos é de cerca de dois bilhões de toneladas por ano, com previsão de aumento para 3 bilhões em 2025 (CHARLES *et al.*, 2009). Com isso, a produção de resíduos orgânicos é muito alta e acaba por ser uma fonte de preocupação quando dispostos em aterros municipais devido à sua elevada biodegradabilidade (BOUALLAGUI *et al.*, 2005).

Os resíduos sólidos orgânicos tem sido reconhecidos como recursos valiosos para a obtenção de subprodutos úteis através de transformações microbiológicas, dentre as quais, a digestão anaeróbia vem sendo estudada com bastante sucesso (LEE *et al.*, 2009).

A formação de biogás é um dos benefícios atribuídos à digestão anaeróbia, que, também, acarreta na geração de produtos intermediários valiosos, tais como ácidos graxos voláteis e hidrogênio (DOGAN *et al.*, 2008).

Além dos compostos gerados pela digestão anaeróbia, podemos destacar como benefício a formação de um composto mais bioestabilizado ou totalmente mineralizado, que pode ser empregado como repositor de nutrientes no solo, a depender das características do processo.

3.2. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os processos anaeróbios vem sendo aplicados a muito tempo para o tratamento de resíduos de origem líquida ou sólida que apresente elevada carga orgânica. Sendo assim, qualquer resíduo que seja de origem animal ou vegetal pode ser bioestabilizado anaerobiamente (LEITE *et al.*, 2003).

A partir do advento dos sistemas em escalas comercial e piloto durante a década de 90, a digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos tem atraído bastante atenção nos últimos anos (KARAGIANNIDIS E PERKOULIDIS, 2009). Contudo, o tempo necessário para a bioestabilização do composto é bem maior no processo anaeróbio, quando comparado ao tratamento aeróbio (FERNANDEZ *et al.*, 2010).

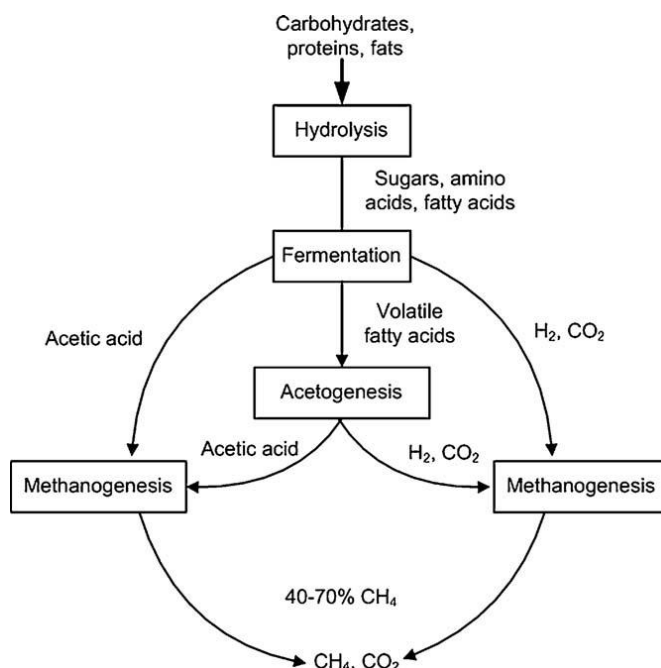
Visando diminuir o tempo de bioestabilização anaeróbia, estudos tem gerado resultados satisfatórios a partir do uso de inóculos (FERNÁNDEZ GUELFO, 2008).

A digestão anaeróbia tem sido apontada como alternativa favorável para a redução do volume de resíduos orgânicos e recuperação de energia. Nos últimos anos, muitos esforços tem sido elaborados na introdução destes processos de tratamento, contudo, outro grande obstáculo na difusão desta tecnologia está relacionada a menor taxa de biodegradação em comparação com resíduos líquidos, devido a composição química e estrutura dos materiais lignocelulósicos que compõem os resíduos sólidos (FERNÁNDEZ GÜELFO *et al.*, 2011).

A primeira etapa do processo de bioestabilização anaeróbia é a hidrólise, onde os materiais particulados complexos são transformados em compostos solúveis mais simples, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas, uma vez que estas não são capazes de assimilar as macromoléculas da matéria orgânica particulada (Figura 1). Essa conversão é conseguida através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas, sendo bastante sensíveis a fatores externos como pH e temperatura, que podem alterar a velocidade da reação e a atividade biológica dos microrganismos envolvidos (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Na sequência, bactérias acidogênicas convertem os compostos solubilizados a uma combinação de ácidos graxos voláteis de cadeia curta e outros produtos como dióxido de carbono, hidrogênio e ácido acético, compondo a segunda etapa do processo (acidogênese). Em seguida, bactérias acetogênicas convertem os ácidos orgânicos para acetato, dióxido de carbono e hidrogênio, finalizando a terceira etapa do processo (acetogênese). A etapa final da digestão anaeróbia é a metanogênese, onde uma variedade de bactérias consomem acetato, dióxido de carbono e hidrogênio para produzir metano (LI *et al.*, 2011).

Figura 1. Representação simplificada do processo de digestão anaeróbia



Fonte: LI, *et al.* (2011)

Resíduos sólidos orgânicos são bastante utilizados como substratos na produção de ácidos voláteis (OHet *al.*, 2005; LIMet *al.*, 2008). Na degradação de substratos com alta concentração de sólidos, os produtos acidogênicos são propensos a acumulação devido a elevada resistência de difusão e ausência de microrganismos metanogênicos. Sendo assim, a acumulação de ácidos voláteis e ocorrência de baixos níveis de pH inibem não só a metanogênese, mas também os processos de hidrólise e acidogênese (LI *et al.*, 2009).

Estudos comprovam que a inibição da etapa de hidrólise ocorre em concentrações de 40 a 50 g/L de ácidos voláteis (VEEKEN E HAMELERS, 2000). Para diminuir essa inibição, bem como alcançar a melhoria dos processos hidrolíticos e acidogênicos, se faz necessário remover os ácidos voláteis a partir dos reagentes (LI *et al.*, 2009).

A digestão anaeróbia pode exigir longos períodos de retenção devido a baixa eficiência de degradação de resíduos orgânicos secos, a exemplo de materiais lignocelulósicos que contribuem com 30 a 50% da fração orgânica total. Este fator está geralmente associado à fase de hidrólise, que é considerada a mais importante do processo cinético anaeróbio (LIN *et al.*, 2009).

As atividades enzimáticas estão indiretamente ligadas não só ao aumento da produção de AGV como produtos intermediários, mas também à melhora na produção de metano pelo metabolismo anaeróbio (ALDIN *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2009).

A etapa de hidrólise depende significativamente da reação eficaz de várias enzimas extracelulares, impedindo que microrganismos acidogênicos e metanogênicos metabolizem unidades de substratos e transfiram elétrons através de caminhos celulares internos, para a produção de metano e gás carbônico. Apesar da relativa importância das enzimas, alguns estudos têm dado mais atenção aos agentes oxidantes do processo anaeróbio, pois as enzimas são demasiadamente escassas para se determinar seletivamente e as reações são muito específicas e diversificadas (KIM *et al.*, 2012).

Sabe-se que a taxa de hidrólise é dependente da acessibilidade do substrato e disponibilidade da enzima, sendo facilmente inibida por produtos intermediários, como os ácidos voláteis, durante sua liberação, dispersão e acumulação (VEEKEN E HAMELERS, 2000).

Na digestão anaeróbia com alta concentração de sólidos, os ácidos graxos voláteis dificilmente se dispersam em grandes quantidades devido a alta resistência de difusão e ausência de microrganismos metanogênicos, tendendo a se acumular em torno da superfície do substrato. Estudo tem focado a redução da inibição de ácidos graxos voláteis através da sua remoção nas etapas de hidrólise e acidogênese ou diminuição da concentração "*in situ*" (CHENG *et al.*, 2010).

A dimensão da partícula do substrato é um fator que exerce grande importância no processo de digestão anaeróbia. A necessidade de pré tratamento visando sua redução provoca consequências, dentre as quais, podemos destacar a relação entre o substrato com baixa biodegradabilidade e sua alta compactação para melhor produção de biogás (PALMOWSKI E MULLER, 1999).

A diminuição no tamanho das partículas acarreta no aumento da área superficial disponível, ampliando a disponibilidade de substrato para os microrganismos e, conseqüentemente, a eficiência do processo anaeróbio (MSHANDETE *et al.*, 2006). Por outro lado, alguns autores afirmam que o aumento da área superficial pode acelerar as etapas de hidrólise e acidogênese e produzir materiais solúveis em excesso, resultando em aumento da carga orgânica no reator (KOMEMOTO *et al.*, 2009).

As etapas de hidrólise e acidogênese são significativamente afetadas por condições físico-químicas, tais como temperatura e pH, ao mesmo tempo que fatores biológicos não exercem grande influência nas primeiras etapas do processo de solubilização anaeróbia (KOMEMOTO *et al.*, 2009).

Geralmente, a metanogênese é a etapa limitante dos processos de digestão anaeróbia de resíduos líquidos. No entanto, estudos sobre a digestão anaeróbia de substratos orgânicos complexos concluíram que a hidrólise é a etapa limitante para a degradação de resíduos sólidos. Sendo assim, a adoção de métodos de pré tratamento físicos, químicos e/ou biológicos é de grande importância para aumentar a eficiência desta etapa.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a biodegradabilidade de resíduos sólidos orgânicos por meio da aplicação de diferentes tipos de pré tratamento. Para substratos complexos, tais como materiais lignocelulósicos, o pré tratamento físico através da trituração provoca alteração profunda na estrutura do material e diminuição no grau de polimerização, enfraquecendo as ligações moleculares entre a lignina e os carboidratos e aumentando a área superficial dos resíduos particulados (FDEZ-GÜELFO *et al.*, 2011).

Visando estabelecer um processo de digestão anaeróbia estável, estações de tratamento com alta concentração de sólidos tem aplicado quantidades proporcionais de resíduos digeridos (inóculos) aos resíduos frescos, de acordo com suas características. Para inibir a sobrecarga do sistema, a aplicação da caracterização dos resíduos orgânicos frescos seria de grande importância para estimar seu nível de putrescibilidade (SCHIEVANO *et al.*, 2010).

3.3. TIPOS DE REATOR PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

A utilização de reatores biológicos é um processo eficaz e rentável, em termos econômicos, para o tratamento da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos através da digestão anaeróbia. Nos últimos anos alguns estudos tem desenvolvido vários projetos inovadores de reatores biológicos, visando facilitar o processo de biodegradação anaeróbia e torná-lo viável em termos financeiros.

O projeto de bioreator anaeróbico deve ser concebido a partir da aplicação de uma taxa de carga orgânica alta e sustentável de maneira contínua, com tempo de retenção hidráulica curto e capacidade de produzir altas concentrações de metano (WARD *et al.*, 2008).

Devido à importância da digestão anaeróbia como uma alternativa de tratamento de RSO, vários modelos de bioreatores já se encontram em uso, a exemplo do Modelo Anaeróbio 2, que foi desenvolvido por pesquisadores do INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) de Narbonne e Sophia Antipolis em 2001 (OLIVIER *et al.*, 2001).

Outro modelo de bioreator mais recente foi desenvolvido pela Associação Internacional das Águas (International Water Association-IWA), sendo denominado Modelo de Digestão Anaeróbia n. 1 (ADM1). Sua principal característica é a consideração das principais etapas de degradação do processo anaeróbio, incluindo-se a não biológica de desintegração do substrato, anterior às etapas biológicas (BATSTONE *et al.*, 2002).

Desde o seu desenvolvimento em 2002, o modelo ADM1 foi testado com diferentes substratos, obtendo-se grande número de trabalhos de pesquisa. Como exemplos, pode-se citar Blumensaat e Keller (2005) que modificaram a versão inicial do ADM1 para simular o comportamento dinâmico de um digestor em escala piloto utilizando lodo, a fim de assegurar uma implementação do modelo sem falhas. Foram obtidos resultados precisos relacionados a taxas de carga orgânica baixa e média, porém houve um declínio na precisão quando se aumentou esta taxa (DERBAL *et al.*, 2009).

Outro trabalho de pesquisa (Parker, 2005) considera a aplicação do ADM1 a uma variedade de configurações de digestão anaeróbia, onde os resultados mostraram na maioria dos casos considerados, que o modelo foi capaz de reproduzir as tendências dos resultados experimentais. Já o estudo de Feng *et al.* (2006) relatou que o modelo ADM1 não se comporta muito bem com compostos mais complexos como carboidratos, proteínas e lipídios, sendo mais eficiente com ácidos graxos de cadeia curta.

Vários tipos de bioreatores estão atualmente em uso, porém os que tem sido mais utilizados são os reatores em regime de batelada e reatores contínuos de uma fase e duas fases (KHALID *et al.*, 2011).

Os reatores em regime debatelada são considerados os mais simples, sendo preenchidos com substrato e deixados por um período que pode ser considerado o tempo de retenção hidráulica. São de grande utilidade, pois são capazes de excutar rápida digestão com equipamento simples e barato, oferecendo a capacidade de avaliar a taxa de degradação de maneira mais fácil (PARAWIRA *et al*, 2004; WEILAND, 2006).

Nos reatores de uma fase, todas as reações bioquímicas ocorrem conjuntamente em um único reator, com alimentação contínua do substrato ou inóculo; já nos reatores de duas fases, as reações bioquímicas ocorrem separadamente (WARD *et al.*, 2008).

Os reatores contínuos de duas fases são considerados promissores para o tratamento de resíduos orgânicos com alta capacidade de degradação, contribuindo para eficiência no rendimento e produção de biogás (FEZZANI E CHEIKH, 2010). Esse tipo de reator fornece boa estabilidade para as exigências dos diferentes grupos de microrganismos, permitindo seu enriquecimento por meio do controle de parâmetros operacionais (DEMIREL E YENIGÜN, 2002).

Embora os reatores de duas fases sejam favoráveis para grande número de substratos, experimentos tem mostrado que estes não são adequados para todos os tipos de resíduos. Um estudo detalhado realizado com diferentes tipos de substratos (Weiland, 1993) demonstrou que a aplicação de reatores em uma fase ou duas fases tem conexão com a relação C / N.

A relação C / N influencia a capacidade de degradação do substrato e estabilidade do processo. Desta forma, substratos com relações C / N = 35 e C / N = 40 podem ser digeridos em reatores de uma ou duas fases, sem diferenças significativas na remoção de DQO. Já no caso de substratos com relações C / N < 10 (elevadas concentrações de proteínas e nitrogênio), o sistema com reatores de duas fases seria a melhor opção (RINCÓN *et al.*, 2009).

Os reatores anaeróbios também são classificados de acordo com o teor de umidade, sendo denominados como “úmidos” ou “secos”. Bioreatores úmidos tem um teor de sólidos totais de no máximo 16%, enquanto que bioreatores secos tem um total de 22 a 40% (WARD *et al.*, 2008). Outros autores dizem que os reatores secos contêm 30 a 40% de sólidos totais, enquanto que os úmidos contêm 10 a 25% (KARAGIANNIDIS E PERKOULIDIS, 2009).

3.4. FATORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA EM BATELADA

A digestão anaeróbia de resíduos orgânicos é um processo complexo envolvendo uma série de etapas de degradação diferentes. Os microrganismos que participam do processo são específicos para cada etapa e, portanto, podem ter requisitos ambientais diferentes.

Os experimentos e estudos envolvendo reatores anaeróbios em batelada geralmente são descritos de maneira singular, a partir da incubação de um inóculo contendo microrganismos de diferentes origens em meio adequado, com ajustes específicos de pH e temperatura. Por fim, o substrato é adicionado ao meio, que servirá de fonte de carbono e energia para os microrganismos.

Após a incubação, o grau de degradação do substrato é avaliado em intervalos de tempo específicos a fim de determinar a taxa de conversão do material carbonáceo. Testes em branco (apenas com substrato) são incluídos de modo que se possa avaliar a formação de biogás e estabilização da matéria orgânica. Alguns fatores exercem grande influência em experimentos anaeróbios em batelada, a exemplo do pH, da temperatura e da concentração de sólidos (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.1. Temperatura

Os processos de digestão anaeróbia dependem fortemente da temperatura e podem exercer grande influência na eficiência do processo (BOUALLAGUI *et al.*, 2009; RIAU *et al.*, 2010).

A classificação se dá em três faixas principais, denominando-se termofílica (45 a 60°C), mesofílica (20 a 45°C) e psicrófila (<20°C). O processo anaeróbio convencional é realizado em temperaturas que variam de 35 a 37°C (ZABRANSKA *et al.*, 2000; DE LA RUBIA *et al.*, 2005).

No caso do processo ocorrer na faixa mesofílica, o crescimento microbiano pode ser retardado e conseqüentemente, a degradação do substrato e produção de biogás podem decrescer (TRZCINSKI E STUCKEY, 2010). Temperaturas mais baixas podem ainda ocasionar esgotamento da energia celular e vazamento de substâncias intracelulares ou completa lise (KHALID *et al.*, 2011).

A faixa de temperatura termofílica proporciona aumento na velocidade das reações, maior produção de biogás e maiores taxas de destruição de organismos patogênicos. Por outro lado possui maior sensibilidade quando há mudanças no ambiente de estudo (DELA RUBIA *et al.*, 2006).

A questão do maior rendimento e produção de biogás em temperatura termofílica causa bastante controvérsia entre os autores; enquanto uns dizem que a maior temperatura pode levar a menor rendimento devido à produção de gases voláteis (AGV e amônia), que inibem as atividades metanogênicas (FEZZANI E CHEIKH, 2010), outros preconizam que a quantidade de calor necessária para a operação termofílica pode ser compensada pelo maior rendimento nas taxas de produção de biogás, sendo muito maior do que em condições mesofílicas (LI *et al.*, 2011).

A maioria dos autores realizaram seus experimentos de digestão anaeróbia em temperatura mesofílica, com apenas alguns à temperatura termofílica. Isto se dá em virtude do processo ser mais eficiente com temperatura em torno de 35°C e a possibilidade de aumento com gastos financeiros desnecessários que se daria com a ampliação da temperatura, já que não acarretaria numa mudança significativa do processo. Poucos estudos foram realizados para relacionar a influência da temperatura sobre a digestão anaeróbia em batelada utilizando substratos sólidos (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.2. Umidade

O teor de umidade representa a quantidade de água contida na massa do resíduo, sendo um fator de grande importância, pois exerce influência na escolha do sistema de tratamento a ser estudado (LIMA, 2004).

O conteúdo de umidade dos resíduos sólidos urbanos depende diretamente das condições climáticas, variando sensivelmente de um lugar para outro. A fração orgânica putrescível geralmente apresenta teor de umidade em torno de 80% (LOPES *et al.*, 2002).

A umidade contribui para o metabolismo dos microrganismos, pois favorece a assimilação de substrato e nutrientes necessários, sendo responsável pelo transporte de enzimas e pela solubilização dos principais nutrientes (PICANÇO, 2004).

Quando a umidade está com teores elevados, a digestão anaeróbia poderá ter seu processo facilitado em decorrência da maior produtividade dos microrganismos (HERNANDEZ-BERRIEL *et al.*, 2008). Por outro lado, altos teores de umidade podem dissolver facilmente matéria orgânica passível de degradação, inibindo as etapas iniciais de solubilização do processo. Tem sido relatado que as maiores taxas de produção de metano ocorrem na faixa de 60 a 80% de umidade (KHALID *et al.*, 2011).

3.4.3. Substrato Orgânico

A digestão anaeróbia é fortemente afetada pelo tipo, disponibilidade e complexidade do substrato. Diferentes tipos de substrato orgânicos suportam e se adequam a distintos grupos de microrganismos, sendo necessário proceder com sua caracterização para saber os teores de carboidratos, proteínas, lipídios e fibras, antes da partida do experimento (LESTEUR *et al.*, 2010).

A biodegradabilidade do substrato orgânico está relacionada com sua composição, tornando-se essencial descobrir exatamente quais as características da matéria orgânica a ser digerida, a fim de tornar o processo de digestão anaeróbia mais previsível e eficiente em resultados. Além disso, o substrato também deve ser caracterizado pela quantidade de metano que pode ser produzida potencialmente em condições anaeróbias (DONG *et al.*, 2009).

Há relatos de que a concentração inicial de sólidos totais do substrato pode afetar significativamente o desempenho do processo anaeróbio e a quantidade de metano produzida (FERNANDEZ *et al.*, 2008). Sendo assim, o substrato deve ser

submetido a análises de umidade, sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), afim de ser quantificado e controlado corretamente. Deve-se salientar que algumas amostras são problemáticas para a determinação de ST e SV, devido a possível perda de material orgânico volátil durante o processo de secagem (RAPOSO *et al.*, 2011).

Os substratos orgânicos podem ser obtidos a partir de uma variedade de fontes potenciais para a produção de metano, a exemplo da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, contendo frutas, vegetais e restos de comida (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.4. Relação C/N

A relação Carbono/Nitrogênio exerce forte influência no desempenho da digestão anaeróbia, pois está relacionada ao balanço correto da disponibilidade de material orgânico e inorgânico. A maioria dos estudos relacionados recomendam o uso da relação C/N na faixa de 20/1 a 30/1; para um desempenho ideal do processo anaeróbio, a relação empregada é de 25/1.

Relações inadequadas podem resultar em acúmulo de produtos intermediários no digestor, como nitrogênio amoniacal e AGV, potencializando a inibição do processo através da diminuição de sua atividade metanogênica. A relação C / N ideal varia com o tipo de substrato a ser digerido (LI *et al.*, 2011).

3.4.5. Tamanho da partícula

O tamanho das partículas do substrato pode exercer influência concomitante nos resultados de biodegradação de resíduos sólidos orgânicos, pois se tem conhecimento que a hidrólise é a etapa limitante na velocidade de digestão de substratos particulados. Sendo assim, a área superficial e o tamanho das partículas são características importantes na determinação da taxa de degradação, devendo ter tamanho reduzido, caso contrário, o digestor pode entrar em colapso e inibir o acesso dos microrganismos ao substrato.

No caso de substratos com baixa biodegradabilidade, se faz necessário a redução no tamanho das partículas que resultará no aumento da superfície de contato, otimizando o processo oxidativo. Alguns estudos foram realizados para determinar o efeito do tamanho da partícula de substratos sólidos na produção de metano. A maioria dos resultados comprovou que a redução no tamanho das partículas conduz a um maior rendimento na produção de biogás, já outros resultados não constatarem qualquer relação do tamanho das partículas sobre a cinética de produção metanogênica (RAPOSO *et al.*, 2011).

Como ainda há controvérsias relacionadas ao tamanho da partícula e o efeito que esta irá causar no processo de degradação anaeróbia, é recomendável que se façam testes comparativos para se obter o tamanho ideal específico para o substrato em estudo. Alguns autores sugerem que seja utilizado um tamanho de partícula menor do que 10 mm. Se o material utilizado for de difícil redução, deve-se cortar, quebrar ou processar de outro modo, até que o tamanho desejável seja atingido.

3.4.6. Concentração de sólidos

A concentração de sólidos é um parâmetro importante em estudos de reatores anaeróbios em batelada, pois representa a quantidade de sólidos totais presentes na massa de resíduos a ser tratada.

Com base no conteúdo de sólidos totais dos resíduos, três principais tipos de tecnologias são apresentados para a digestão anaeróbia: processos úmidos (teor de sólidos totais inferior a 10%), semi-secos (teor de sólidos totais variando entre 10 a 20%) e secos (teor de sólidos totais superior a 20%).

A tecnologia seca, também chamada de processos anaeróbios com alta concentração de sólidos totais, torna-se atrativa devido à redução da quantidade de água presente no resíduo bruto, e conseqüentemente minimiza o tamanho do reator utilizado no tratamento. Entretanto são relatadas dificuldades na operação da digestão seca em escalas laboratorial e industrial, por contadas altas concentrações de sólidos totais (ABBASSI-GUENDOUZ *et al.*, 2012).

Poucos resultados sobre a influência desse parâmetro foram encontrados na literatura. A experiência prática mostrou que o nível de concentração de sólidos afeta a taxa de biodegradação do inóculo. Normalmente, quanto maior a concentração, mais rápida é a conversão anaeróbia do substrato (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.7. Inóculo

Alguns estudos mostraram que, mesmo quando as condições experimentais de procedimentos em batelada podem ser harmonizadas, alguma variabilidade nos resultados sempre permanecerá devido à natureza biológica dos inóculos.

As características dos microrganismos recolhidos para uso como inóculo podem se modificar de acordo com variações diárias ou sazonais e através da composição do substrato. Sendo assim, os inóculos devem ser caracterizados para que se possa definir sua concentração a partir da quantidade de sólidos voláteis (RAPOSO *et al.*, 2011).

A influência do inóculo sobre experimentos anaeróbios em batelada depende principalmente de fatores como a concentração de sólidos, a atividade dos microrganismos, a pré incubação, a adaptação e o armazenamento.

Diferentes fontes de inóculo podem levar a resultados discrepantes de biodegradabilidade como consequência da variação dos níveis de população microbiana. Para um inóculo definido, a produção de metano de um substrato orgânico está diretamente relacionada com o grau de solubilização, enquanto que, a taxa de degradação dependerá da etapa mais limitante do processo de digestão anaeróbia (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.8. Mistura

A mistura em reatores anaeróbios pode ser realizada de diferentes maneiras, sendo as mais comuns, mistura manual, mistura magnética e mistura orbital. Os principais fatores que afetam a homogeneidade do substrato sólido são a intensidade e duração do processo de mistura.

A mistura contínua do conteúdo no bioreator favorece o contato entre o substrato e os microrganismos, acarretando em uma maior produção e liberação de biogás no headspace (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.9. Tempo

O tempo de execução de um ensaio de digestão anaeróbia em batelada pode estar conectado à cinética do processo. Tempos de incubação de 30 dias permitem a degradação completa de substratos orgânicos, na maioria dos casos. Já tempos em torno de 50 dias asseguram a máxima degradação da parcela de matéria orgânica com menor taxa de biodegradabilidade, embora seja relatado que 80 a 90% do potencial de metano pode ser produzido durante os primeiros 8 a 10 dias.

Com relação a tempos de execução mais elevados, há estudos que relatam a implantação de experimentos de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos durante 365 dias, 240 dias e 155 dias. Por outro lado, alguns estudos utilizaram um curto período de incubação de apenas 7 dias (RAPOSO *et al.*, 2011).

3.4.10. pH e alcalinidade

O pH é a expressão da acidez ou alcalinidade do meio e exerce grande importância sobre a digestão anaeróbia, pois os grupos de microrganismos envolvidos no processo tem uma faixa de pH específica para seu crescimento e reprodução. Vários autores sugeriram que o pH ideal para microrganismos das fases de hidrólise e acidogênese se encontre na faixa de 5 a 6 (DE LA RUBIA *et al.*, 2009).

Já os microrganismos que integram a fase de metanogênese atuam de maneira eficiente com pH na faixa de 6,7 a 7,5 (DEUBLIN E STEINHAUSER, 2008). Se o pH do substrato em estudo estiver fora do intervalo ideal e havendo capacidade tampão insuficiente, o processo anaeróbio será inibido.

A alcalinidade é a capacidade de neutralizar ácidos, fornecendo resistência a significativas mudanças no pH. É também conhecida como a capacidade de tamponamento resultante da presença de vários compostos de origem básica, principalmente bicarbonato, carbonato e hidróxidos.

A estabilidade do digestor anaeróbio é alcançada pela alta concentração da alcalinidade. É verificado que o decaimento desta concentração para níveis abaixo do normal prejudica o processo de digestão anaeróbia, resultando em rápida mudança no pH e causando acúmulo de ácidos orgânicos ou presença de resíduos que inibam a atividade dos microrganismos metanogênicos (GERARDI, 2003).

Concentrações de alcalinidade em torno de 2500 a 5000 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ fornecem uma maior capacidade de tamponamento. Estudos de digestão anaeróbia em batelada sugeriram a utilização de concentrações em torno de 2500 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (RAPOSO *et al.*, 2011).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental foi instalado e monitorado nas dependências físicas da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), pertencente à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), localizada na cidade de Campina Grande, nordeste do Brasil.

O sistema foi constituído por reatores (frascos de vidro da marca Schott®) com capacidade volumétrica de 620 mL. O dispositivo que fechou os frascos possuía um orifício central para instalação de septos de borracha, necessários para a coleta do gás e do material solúvel.

Os reatores foram divididos para cada tipo de tratamento estudado, contendo os respectivos inóculos (Tabela 1), sendo formados por lixiviado, efluente UASB, lixiviado adaptado e efluente UASB adaptado. Um dos tratamentos foi realizado como prova em branco, contendo resíduo sólido orgânico "*in natura*" e água destilada sem adição de inóculo. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata, perfazendo um total de 15 reatores.

Os inóculos de lixiviado e efluente UASB adaptados foram preparados anteriormente à inicialização do sistema experimental, sendo acondicionados em recipientes fechados (meio anaeróbio) pelo período de quatro meses, visando a adaptação destes ao substrato (RSO) que viria a ser utilizado no experimento posteriormente. A quantidade de substrato proporcional ao lixiviado e efluente UASB foi definida de acordo com o teor de sólidos totais relacionados a sua concentração requerida (5%).

Logo após o período de adaptação, os materiais inoculados foram retirados dos recipientes e introduzidos especificamente nos reatores de cada tratamento, iniciando-se o sistema experimental, que consistia na digestão anaeróbia efetiva do resíduo orgânico.

Tabela 1. Tratamentos e inóculos constituintes do sistema experimental

Tratamento	Inóculo
1	Lixiviado
2	Efluente UASB
3	Lixiviado adaptado
4	Efluente UASB adaptado
5	Branco

O lixiviado utilizado como inóculo no experimento foi coletado em aterro sanitário localizado na região metropolitana de João Pessoa-PB. Já o efluente de reator UASB foi coletado na EXTRABES, a partir de sistemas que estavam sendo monitorados no local.

4.2. RESÍDUO SÓLIDO ORGÂNICO

O resíduo orgânico utilizado no experimento foi baseado no resíduo sólido urbano doméstico padrão (R.S.U.D.p.) recomendado por POVINELLI, *et al.* (2000), sendo constituído por restos de frutas e verduras, restos de comida e outros, conforme apresentado na Tabela 2. Parte deste resíduo foi coletado na EMPASA (Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviço Agrícolas) da cidade de Campina Grande – PB, situada no bairro do Alto Branco; as partes remanescentes foram adquiridas em restaurantes.

Tabela 2. Composição do resíduo sólido urbano doméstico padrão. Adaptado de Povinelli, et al. (2000)

Categoria/Elemento	% em peso da Categoria no RSUDp	% em peso do Elemento no RSUDp
Frutas	30,00	
Casca/bagaço de Laranja		17,80
Casca de Banana		3,80
Pedaços de Tomate		4,60
Casca de Melancia		3,80
Legumes Crus	11,00	
Casca de Batata		5,50
Casca/pedaços de Cebola		2,30
Casca de Abobrinha		1,60
Casca/pedaços de Mandioca		1,60
Legumes Cozidos	4,00	
Casca/pedaços de Batata		1,30
Pedaços de Mandioca		2,70
Hortaliças	7,20	
Alface		3,80
Repolho		1,90
Couve flor		1,50
Pão	3,00	3,00
Carne	2,00	
Pele/pedaços de frango cru		1,30
Pedaços de carne bovinacrua		0,70
Borra de café	3,50	3,50
Folhas	10,80	
Seca		9,20
Verde		1,60
Queijo	0,40	0,40
Arroz	11,20	11,20
Feijão	4,70	4,70
Macarrão	2,20	2,20
Osso de frango	1,80	1,80
Outros	8,20	
Papel Úmido		5,00
Casca de ovo		3,20

Foram coletados aproximadamente 3 kg de resíduo padrão, sendo misturados e submetidos ao processo de trituração em multiprocessador (Philips, modelo R17620), visando uma maior homogeneização dos materiais sólidos. Em seguida foi adicionada certa quantidade de água destilada (12,5 L), ajustando a concentração de sólidos para 5% e constituindo o substrato.

Cerca de 50 mL de cada inóculo foi adicionado a 500 mL do substrato formado, sendo homogeneizados e, por fim, alimentados aos reatores dos respectivos tratamentos, deixando um espaço livre correspondente em torno de 70 mL (headspace).

Por fim, os reatores foram selados e introduzidos em estufa (Odontobrás, modelo EL - 1.5), sendo monitorados diariamente à temperatura controlada de 25°C durante 104 dias, em regime de batelada (Figura 2).

Figura 2. Disposição dos reatores em estufa



Fonte: Pesquisa direta

Semanalmente o material de cada tratamento foi submetido às análises de pH (sem adição de agente tamponante), alcalinidade, ácidos graxos voláteis, DQO filtrada, nitrogênio amoniacal e ortofosfato (Tabela 3), a partir da extração de amostra

(5 mL) dos reatores, utilizando-se agulha hipodérmica de calibre 1,60 x 40 (RMDESC) para que procedesse a coleta sem eventuais colmatações.

Os reatores eram vertidos para que o líquido pudesse ser coletado, sendo, em seguida, submetido ao processo de filtração, utilizando-se micro filtros de fibra de vidro de gramatura 0,45 µm e diâmetro de 47 mm (SeS), prosseguindo-se com a realização das análises dos parâmetros definidos. Levando-se em consideração o tempo de duração do experimento, realizaram-se um total de 14 análises semanais.

Tabela 3. Métodos analíticos e referências dos parâmetros

Parâmetros	Métodos	Referências
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
Alcalinidade Total (gCaCO ₃ /L)	Titulométrico	DILALLO e ALBERTSON (1961)
AGV (gH-Ac./L)	Potenciométrico	DILALLO e ALBERTSON (1961)
DQO FILTRADA (gO ₂ /L)	Refluxação fechada	APHA (2005)
N-NH ₃ (g/L)	Micro Kjeldahl	APHA (2005)
Ortofosfato (mg/L)	Espectrofotométrico	APHA (2005)

4.3. DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE BIOGÁS

A produção de biogás foi quantificada diariamente através de um manômetro de tubo em "U" contendo água como líquido manométrico, com massa específica de 1000 kg/m³.

A determinação era realizada através da altura deslocada pelo líquido, resultante da pressão que o biogás exercia sobre o manômetro. Com a determinação da altura deslocada pela coluna de água, pode-se calcular a pressão exercida pelo gás no reator através da seguinte equação:

$$P_g = \rho g h + P_a \quad (1)$$

Sendo:

P_g : pressão exercida pelo gás no reator (atm);

P_a : pressão atmosférica (0,93 atm relacionada a altitude média da cidade de Campina Grande em torno de 550 a 600 metros);
 ρ : massa específica da água (1000 Kg/m³);
 g : aceleração da gravidade (9,81 m/s²);
 h : altura deslocada pelo líquido manométrico (metros).

Com isso, pode-se converter esta pressão exercida pelo gás em volume de biogás produzido, através da equação geral dos gases ideais. Como a massa do gás é a mesma, o número de moles é invariável, portanto pode-se afirmar que existe uma constante diretamente proporcional à pressão e volume do gás, e inversamente proporcional à sua temperatura, como indicado a seguir:

$$\frac{P_g V_R}{T_R} = \frac{P_{CNTP} V_b}{T_{CNTP}} \quad (2)$$

Onde:

P_g : pressão exercida pelo gás no reator (atm);

P_{CNTP} : pressão nas CNTP (1 atm);

V_R : volume disponível no headspace do reator (mL);

V_b : volume de biogás gerado nas CTNP (mL);

T_R : temperatura do reator (298K);

T_{CNTP} : temperatura nas CNTP (273K).

Com isso, tem-se a medição do volume de biogás produzido nos reatores através da determinação do valor de V_b . Vale salientar que o volume do headspace do reator aumentava a cada semana, em decorrência da extração da amostra líquida de 5 mL para análise das frações solúveis. Como este volume iniciou com valor de 70 mL, após 14 semanas de tratamento, finalizou com 140 mL.

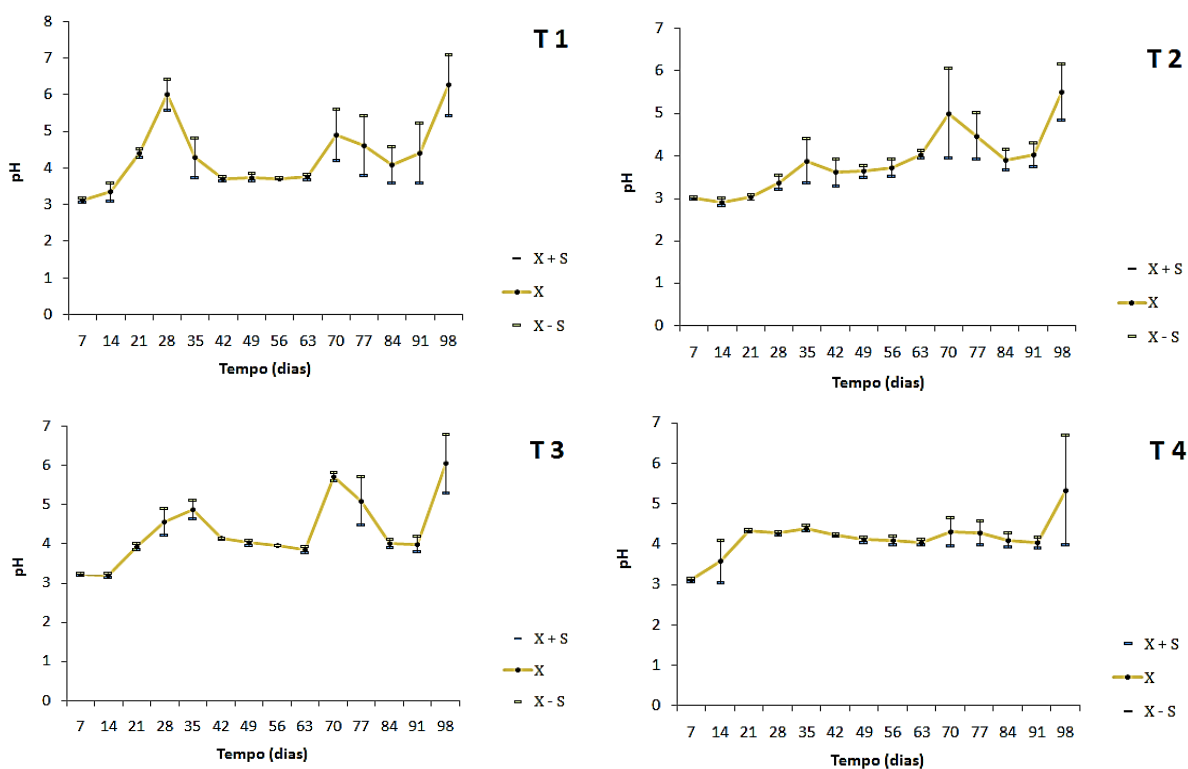
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

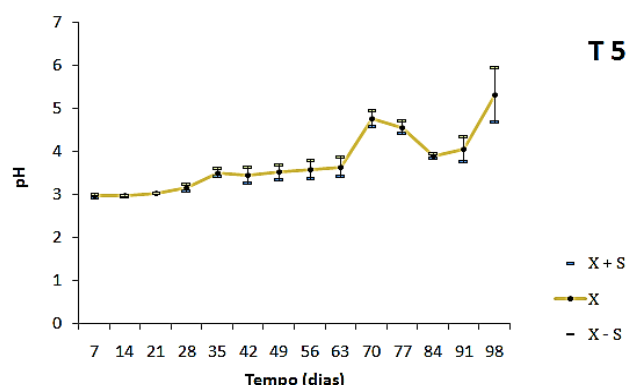
Os resultados das análises semanais, que expressam a solubilização do resíduo sólido orgânico nas diferentes condições de inóculo, são apresentados a seguir. Os valores são referenciados a partir da média (X) e dispersão (S) dos três resultados que compõem os reatores de cada tratamento estudado.

5.1. pH

Na Figura 3 é apresentado o comportamento do pH em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 3. Variação do pH em função do tempo





O pH do T 1 iniciou com valor próximo de 3, aumentando no 28º dia e mantendo uma estabilidade ao longo do período de tratamento, elevando-se até o valor final de 6.

Pode-se observar através da Figura 3 que o pH do T 2 apresentou-se de maneira mais constante, com maior variação no período final do experimento.

Constata-se através da Figura 3 que o pH inicial do T 3 era próximo de 3 nas duas primeiras semanas, com grande variação ao longo do período de tratamento, alcançando o valor final de 6.

O pH do T 4 apresentou comportamento mais constante, iniciando-se em 3 e permanecendo estável durante maior parte do período de tratamento, quando finalizou compH 5.

Por fim, o pH do T 5 iniciou com valores em torno de 3, aumentando para 3,5 e mantendo-se invariável até o 63º dia. Logo após o pH oscilou durante três semanas e finalizou aumentando para 5.

Jun et al. (2009) estudaram a digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos com Lixiviado à temperatura de 25°C durante 80 dias, obtendo valores de pH partindo de 6,1 e finalizando em 7, sem grandes oscilações durante o período de tratamento.

Izumi et al. (2010) encontraram valores médios de pH na faixa de 6,9 a 7,5 tratando restos de comida à temperatura de 37°C por 16 dias, utilizando lodo de esgoto anaeróbio mesofílico. O maior valor de pH detectado no T 2 foi 5,5.

Liu et al. (2008) estudaram o tratamento anaeróbio de resíduo sólido orgânico com lodo ativado à temperatura de 35°C e concentração de sólidos de 5%, alcançando um aumento de pH de aproximadamente 30%, partindo com valor

em torno de 4 e finalizando próximo de 6. O comportamento do pH do T 3 foi bastante semelhante a este estudo.

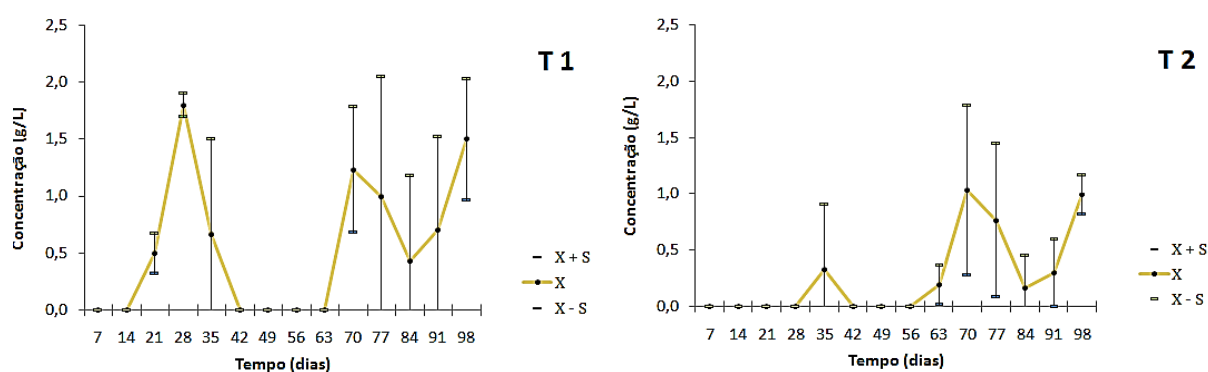
Zhu et al. (2009) analisaram o comportamento hidrolítico de resíduos orgânicos, sem adição de inóculo, na digestão anaeróbia de duas fases à temperatura de 35°C durante 15 dias e encontraram valores de pH partindo acima de 7, com diminuição para 5,5 durante o período de tratamento e finalizando em 7,5.

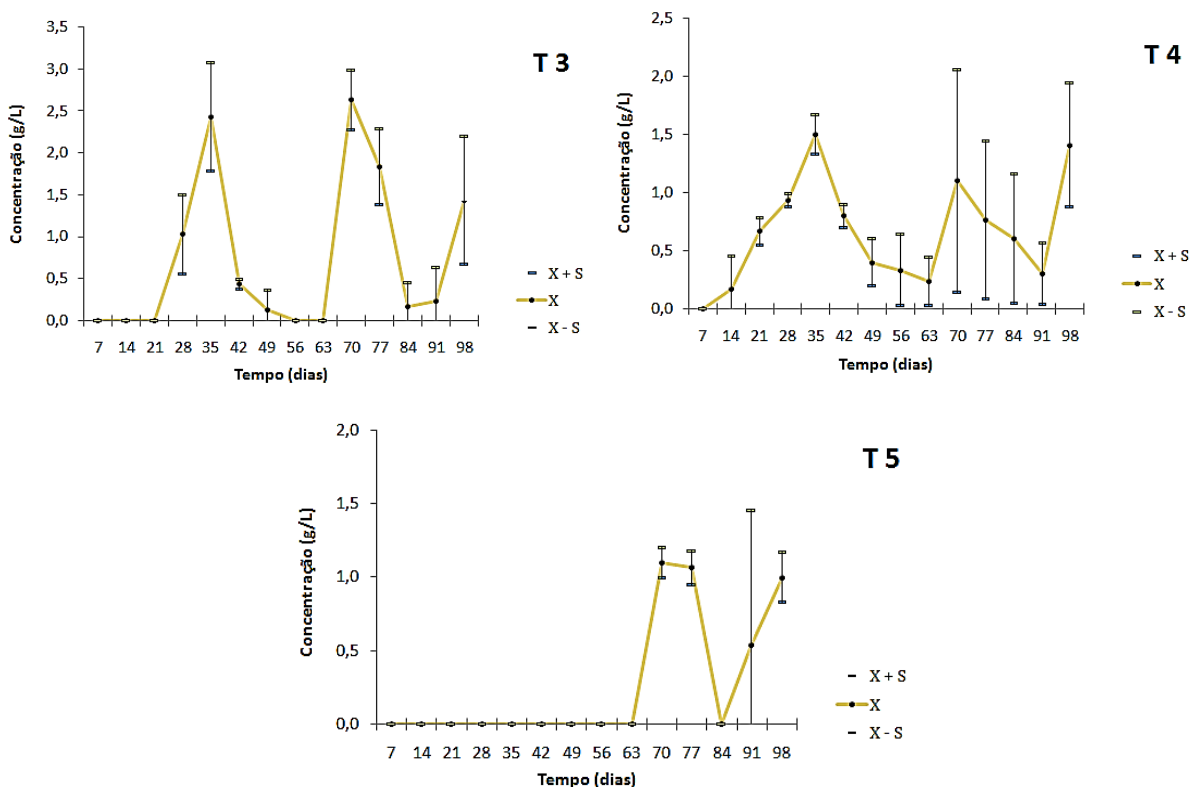
De acordo com a análise dos resultados, pode-se dizer que os valores de pH não tiveram grande variação e discrepância entre os tratamentos estudados, com maior destaque para T 1 que obteve um melhor desempenho, em virtude do inóculo de lixiviado apresentar maior concentração de alcalinidade a bicarbonato, obtendo maiores valores de pH, principalmente no final do período experimental. Os demais tratamentos responderam de maneira prevista, pois não houve a adição de nenhum agente tamponante para auxiliar a elevação do pH.

5.2. ALCALINIDADE TOTAL

Na Figura 4 é apresentado o comportamento da Alcalinidade Total em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 4. Variação da alcalinidade total em função do tempo





A alcalinidade total do T 1 iniciou com valor próximo de zero, em decorrência do pH muito baixo, aumentando para 2 g/L no 28º dia, retornando à concentração inicial entre os 42º e 63º dias e variando nas semanas seguintes, quando por fim, aumentou para 1,5 g/L no 98º dia.

A alcalinidade total do T 2 teve uma menor oscilação quando comparado ao T 1, iniciando sem constatação de concentração e permanecendo praticamente invariável por oito semanas. Por fim, a concentração aumentou para 1,0 g/L nas duas últimas semanas.

Pode-se comprovar através da Figura 4 que a alcalinidade total do T 3 iniciou sem constatação de concentração, permanecendo assim pelas três primeiras semanas, quando aumentou para 2,5 g/L no 35º dia. Em seguida houve grande variação da concentração até que se alcançasse o valor final de 1,5 g/L no 98º dia.

A alcalinidade total do T 4 iniciou sem a constatação de concentração, aumentando progressivamente nas primeiras semanas, ao contrário do que ocorreu com os tratamentos anteriores, alcançando o valor de 1,5 g/L no 35º dia. A partir daí, a concentração diminuiu até 0,5 g/L e finalizou aumentando para valor próximo a 1,5 g/L no 98º dia.

A alcalinidade total do T 5 teve comportamento bem diferente dos demais, permanecendo com ausência de concentração durante toda a partida do experimento até o 63º dia, quando oscilou nas três semanas seguintes e finalizou com a concentração de 0,9 g/L no 98º dia.

Jun et al. (2009) estudando o tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com Lixiviado à temperatura de 25°C durante 80 dias obtiveram valores de alcalinidade iniciando-se em 1,0 g/L e decrescendo gradualmente até valor final em torno de 0,8 g/L.

Ghanimeh et al. (2012) analisaram o efeito da mistura contínua na performance da digestão anaeróbia termofílica (55°C) de resíduos sólidos orgânicos, com o emprego de esterco como inóculo, encontrando altos valores de alcalinidade da ordem de 11,5 g/L, em reatores com mistura de 100 rpm. Sem a utilização da mistura contínua, Ghanimeh et al. (2012) encontraram a maioria dos valores de alcalinidade situados na faixa compreendida entre 10 e 12 g/L, com valor médio de 10,5 g/L.

Rincón et al. (2009) avaliaram o processo de digestão anaeróbia de duas fases para resíduos de azeitona moída à temperatura mesofílica de 35°C, com a utilização de lodo anaeróbio de uma cervejaria como inóculo, encontrando valores de alcalinidade variando de 5 a 6 g/L.

Fernández Rodríguez et al. (2012) estudando o tratamento de resíduo sólido orgânico por digestão anaeróbia mesofílica (35°C) e alta concentração de sólidos (20%), em reator de tanque agitado semi contínuo obtiveram baixos valores de alcalinidade (abaixo de 0,2 g/L), com declínio acentuado ao longo dos 200 dias de tratamento.

A alcalinidade total é exercida pela alcalinidade a bicarbonato e pelos ácidos voláteis, que são produzidos em maior quantidade no início do processo de bioestabilização anaeróbia. À medida que o processo de degradação ocorre, a alcalinidade a bicarbonato se torna mais representativa quantitativamente (LOPES *et al.*, 2008).

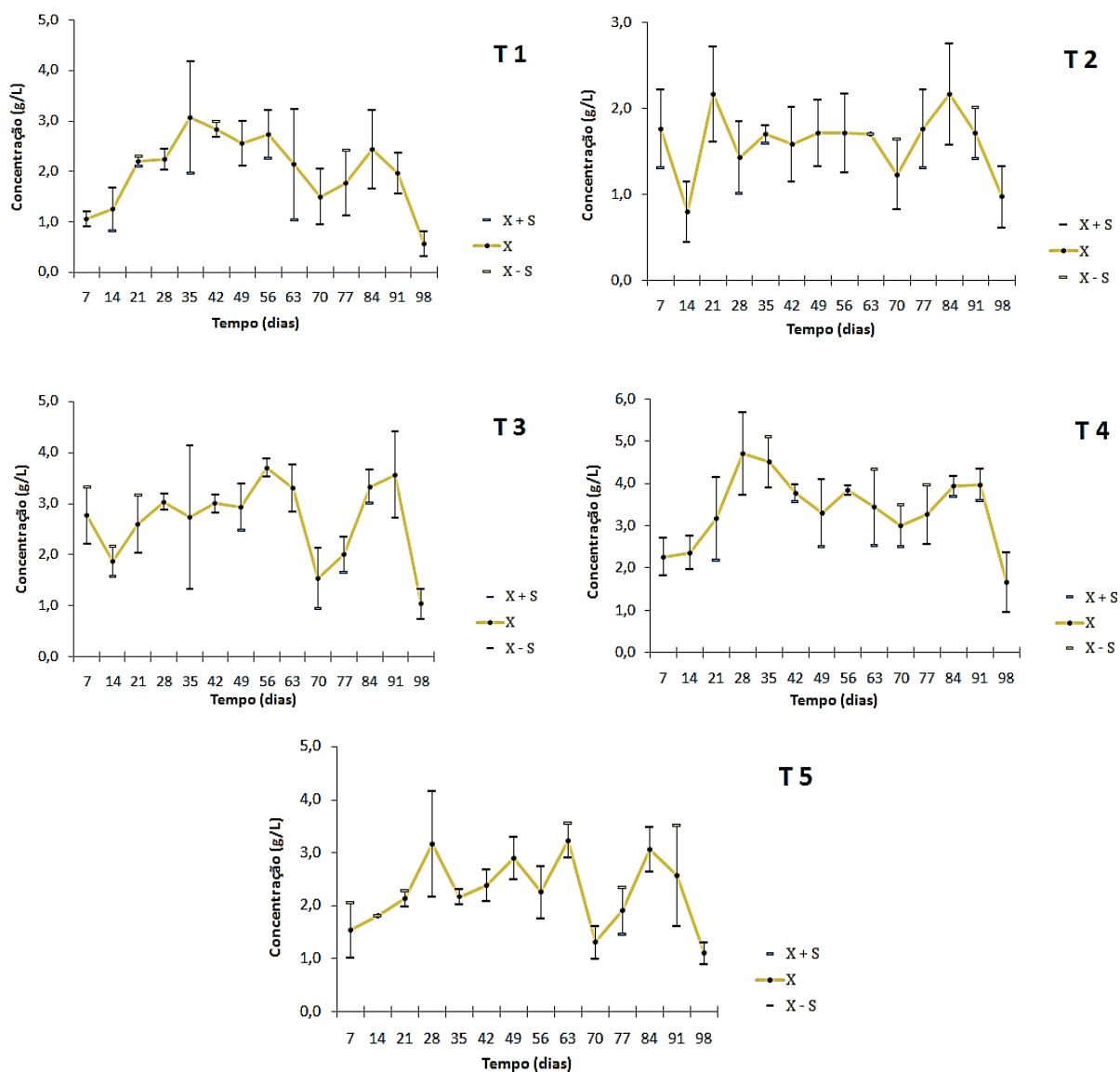
Com isso, pode-se constatar que T 1 e T 3 obtiveram as maiores concentrações de alcalinidade total entre os tratamentos estudados, em virtude do inóculo de lixiviado ter apresentado maiores valores de pH e por ter maior concentração de bicarbonato em sua composição, diminuindo a quantidade de ácidos voláteis e oferecendo melhores condições para atuação dos microrganismos.

Os demais tratamentos obtiveram baixos valores de alcalinidade ou até mesmo ausência de sua concentração em consequência do baixo pH, auxiliando a maior formação de ácidos voláteis.

5.3. ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS

Na Figura 5 é apresentado o comportamento dos ácidos graxos voláteis em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 5. Variação da concentração de AGV em função do tempo



A concentração de AGV do T 1 iniciou com valores próximos de 1,0 g/L, crescendo gradativamente até alcançar 3,0 g/L no 35° dia. Em seguida a concentração sofreu variação, com diminuição para 0,5 g/L na última semana.

A concentração de AGV do T 2 iniciou com valor em torno de 1,75 g/L, variando nas duas semanas seguintes e, logo após, se manteve praticamente constante, com concentração em torno de 1,5 g/L. Finalmente, a concentração diminuiu para valor abaixo de 1,0 g/L no 98° dia.

Constata-se através da Figura 5 que os AGV do T3 iniciaram-se com concentração de 2,7 g/L, aumentando gradativamente durante seis semanas e finalizando com concentração de 0,7 g/L.

Os AGV do T 4 iniciaram-se com valores próximos de 2,5 g/L, aumentando até atingir o maior valor de todo o período de tratamento. Em seguida houve uma oscilação nas quatro semanas subsequentes, chegando a valores constantes em torno de 4,0 g/L nos 84 e 91° dias. Finalmente, a concentração diminuiu para 1,5 g/L no 98° dia.

A concentração de AGV do T 5 iniciou com valor de 1,5 g/L e aumentou para 3,0 g/L no 28° dia. A partir daí houve uma variação ao longo de todo o período de tratamento, finalizando com valor abaixo de 1,0 g/L no 98° dia.

Izumi et al. (2010) obtiveram valores médios de AGV na faixa de 4,5 a 5,0 g/L, tratando restos de alimentos à temperatura de 37°C por 16 dias, utilizando lodo de esgoto anaeróbio mesofílico. O maior valor de AGV detectado no T 2 foi 2,3 g/L.

Liu et al. (2008) estudaram o tratamento de resíduo sólido orgânico à temperatura de 35°C e concentração de sólidos de 5%, encontrando resultados de AGV de 14 g/L durante o período de tratamento e finalizando com concentração de 6 g/L.

Nayono et al. (2010) estudaram a co-digestão de água lixiviada oriunda da compostagem a partir de resíduos sólidos orgânicos, à temperatura de 37°C e duração de 97 dias, obtendo valores de AGV de 0,8 g/L na partida e finalizando com ausência de concentração.

Hafid et al. (2010) tratando restos de comida por digestão anaeróbia sem adição de inóculo (o inóculo foi o próprio resíduo fermentado à 30°C durante 15 dias) à temperatura de 37°C e pH ajustado para 5 obtiveram valores de AGV partindo de 10 g/L, atingindo o valor mais alto de 48,6 g/L durante o período de 10 dias de tratamento e finalizando com concentração de 40 g/L.

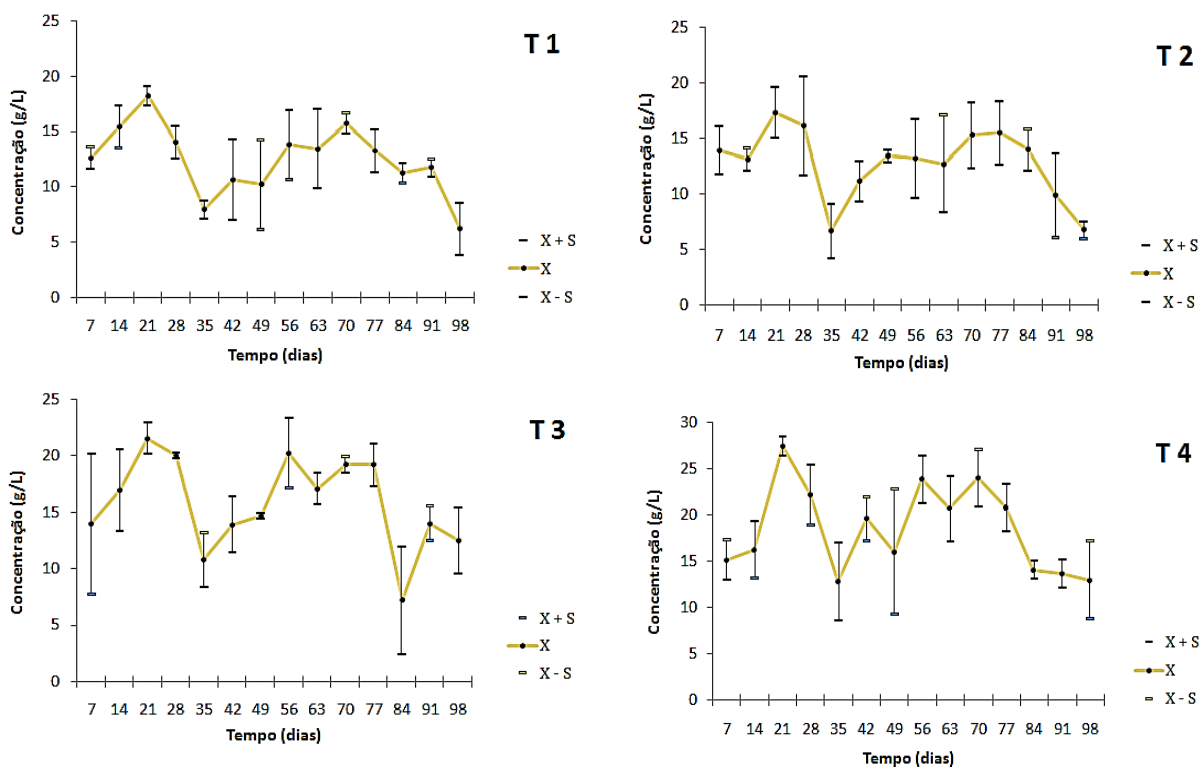
Por outro lado, Nayono et al. (2010) estudando a co-digestão de restos de comida homogeneizados, utilizando resíduo orgânico urbano como substrato à temperatura de 37°C e tempo de duração de 80 dias obtiveram valores de AGV da ordem de 4,2 g/L, com grandes oscilações ao longo do período de tratamento.

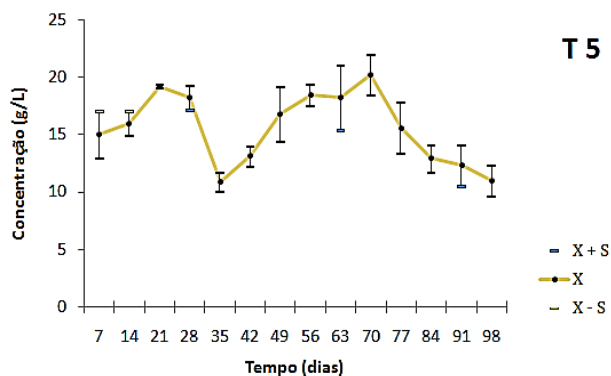
Analizando os resultados abordados e discutidos anteriormente, pode-se concluir que o comportamento dos ácidos graxos voláteis foi bastante equilibrado entre os tratamentos, com detecção de maiores concentrações nos T3 e T4, em virtude do baixo pH e da menor concentração de alcalinidade a bicarbonato. O T5 também detectou maiores concentrações de AGV em comparação com T1 e T2, pois seu pH teve comportamento bem abaixo dos demais, em consequência da ausência de inóculo.

5.4. DQO_{FILTRADA}

Na Figura 6 é apresentado o comportamento da DQO_{FILTRADA} em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 6. Variação da DQO_{FILTRADA} em função do tempo





A $DQO_{FILTRADA}$ do T 1 iniciou com valor próximo de 12 g/L, aumentando até 20 g/L no 21º dia; na sequência diminuiu até valor próximo a 7 g/L, variando durante oito semanas, quando finalmente diminuiu para valor pouco acima de 5 g/L no 98º dia.

Constata-se através da Figura 6 que o comportamento da $DQO_{FILTRADA}$ do T 2 teve certa semelhança com o T 1, iniciando com concentração em torno de 15 g/L, oscilando durante quatro semanas, atingindo 5 g/L no 35º dia. Em seguida, a concentração aumentou ao longo de seis semanas e, finalmente, diminuiu até valor pouco acima de 5 g/L no 98º dia.

A $DQO_{FILTRADA}$ do T 3 iniciou com valor próximo de 15 g/L, aumentando até valor acima de 20 g/L no 21º dia, quando experimentou oscilação ao longo de dez semanas e finalizou com concentração de 10 g/L.

Pode-se comprovar através da Figura 6 que a $DQO_{FILTRADA}$ do T 4 iniciou com concentração de 15 g/L, oscilando durante todo o período experimental até o 84º dia (13 g/L), diminuindo nas duas últimas semanas até valor próximo de 11 g/L.

A $DQO_{FILTRADA}$ do T 5 iniciou com concentração de 15 g/L, assim como observado nos tratamentos anteriores, porém com menor variação ao longo do período de tratamento. No final, a concentração decresceu pelas últimas três semanas até chegar a 10 g/L no 98º dia.

Jun et al. (2009) tratando anaerobiamente resíduos sólidos orgânicos com Lixiviado à temperatura de 25°C durante 80 dias obtiveram valores de $DQO_{FILTRADA}$ partindo de 10 g/L, aumentando nos 15 primeiros dias e decrescendo gradualmente até finalizar em valor próximo a 2 g/L no 80º dia.

Por outro lado, Ghanimeh et al. (2012) analisando o efeito da mistura contínua na performance da digestão anaeróbia termofílica (55°C) de resíduos sólidos orgânicos durante 235 dias, com o emprego de esterco como inóculo obtiveram um crescimento de $DQO_{FILTRADA}$ de 87% e valores de pico próximos a 20 g/L, em

reatores com mistura de 100 rpm. Sem o emprego da mistura, Ghanimeh et al. (2012) obtiveram um crescimento de $DQO_{FILTRADA}$ de 79%, com valores de pico próximos a 15 g/L.

Luostarinen e Rintala (2007) tratando restos de comida inoculados a esgoto doméstico em reatores UASB, à temperatura de 20°C por um período de 123 dias obtiveram valores iniciais de $DQO_{FILTRADA}$ da ordem de 0,5 g/L, com valores máximos em torno de 0,7 g/L e finalizando com concentração de 0,1 g/L. O T 2 obteve um comportamento bem próximo ao estudado por Luostarinen e Rintala.

Dogan et al. (2008) analisando a performance da hidrólise/acidogênese na digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reator com leito de lixiviação, à temperatura de 35°C por um período de 80 dias obtiveram valores iniciais de $DQO_{FILTRADA}$ de 60 g/L, diminuindo até 15 g/L durante a maior parte do período de tratamento e finalizando com concentração em torno de 0,5 g/L.

Fdez.-Guelfo et al. (2011) utilizando composto maturado como inóculo (2,5%) na hidrólise de resíduo sólido orgânico obtiveram uma eficiência de $DQO_{FILTRADA}$ de 51%. A maior eficiência de $DQO_{FILTRADA}$ encontrada no experimento foi no T 3, com valor de 64%.

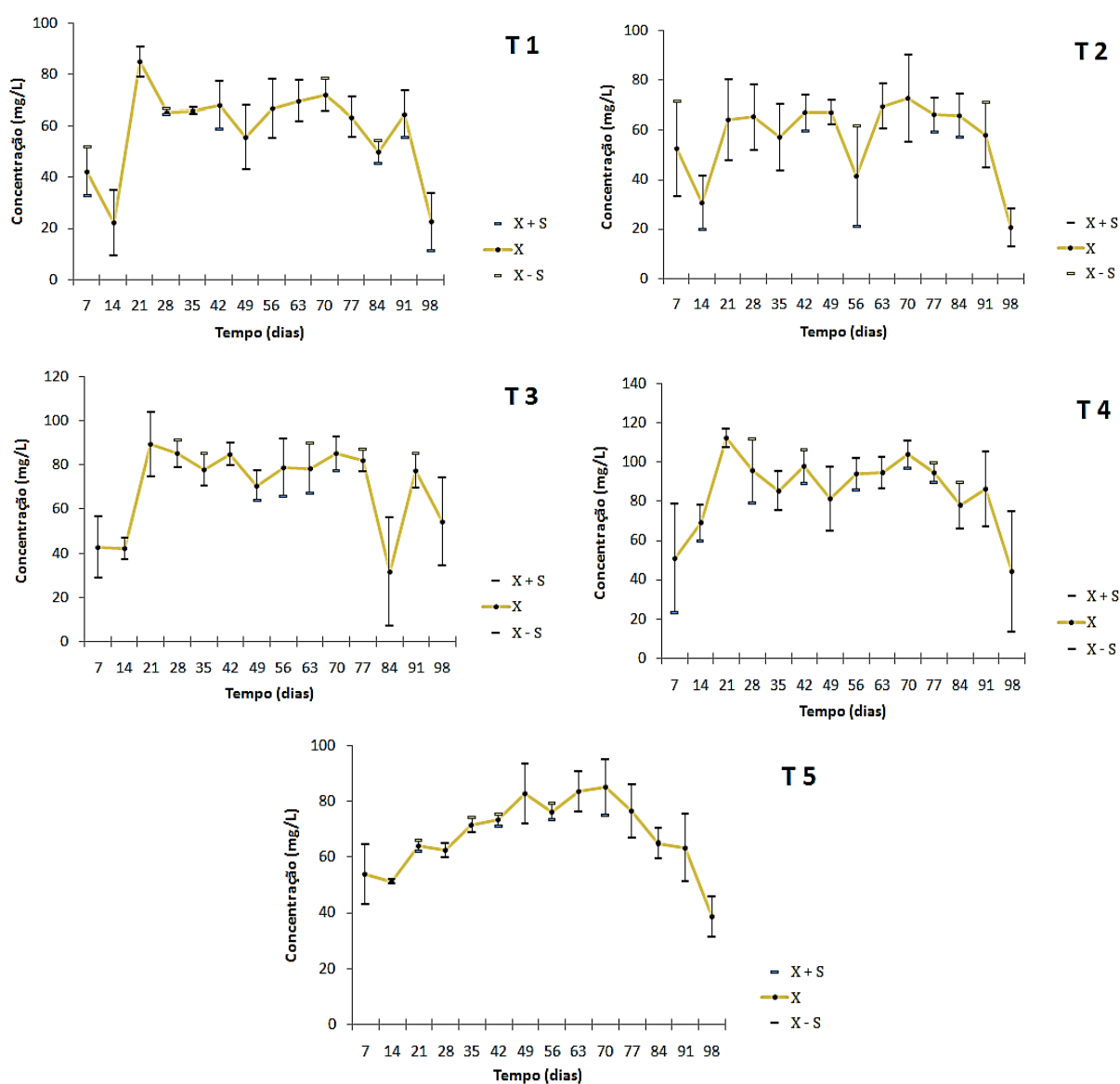
Nopharatana et al. (2007) digerindo anaerobiamente resíduo sólido orgânico em reator agitado em batelada por 40 dias à temperatura de 38°C, sem adição de inóculo encontraram valores de $DQO_{FILTRADA}$ variando de 6 g/L na partida a 9 g/L no final do experimento, com eficiência de 33%.

Com tudo o que foi abordado, pode-se dizer que T 1 e T 3 obtiveram as maiores eficiências de $DQO_{FILTRADA}$, em comparação com os demais tratamentos estudados. Como a concentração de AGV foi considerável em todos os tratamentos, principalmente em T 4, a produção e eficiência de DQO foram afetadas por estas condições. Mais especificamente em T 4 e T 5, as eficiências encontradas foram as menores, em virtude da ausência de inóculo em T 5 e da condição altamente ácida do UASB adaptado em T 4, que não teve uma resposta tão satisfatória como observado nos inóculos contendo lixiviado.

5.5. ORTOFOSFATO

Na Figura 7 é apresentado o comportamento de ortofosfato em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 7. Variação de ortofosfato em função do tempo



A concentração de ortofosfato do T 1 iniciou com valor acima de 40 mg/L, com grande oscilação nas duas semanas seguintes; na sequência a concentração manteve um comportamento regular até o 77º dia, quando variou mais uma vez e finalizou decrescendo para 20 mg/L na última semana.

A concentração de ortofosfato do T 2 iniciou com valor de 52 mg/L, diminuindo para 30 mg/L na segunda semana, assim como ocorreu no T 1; em seguida houve uma baixa variação nas semanas seguintes, com concentrações em torno de 60 mg/L. A partir daí, a concentração diminuiu nas últimas quatro semanas, finalizando em 20 mg/L no 98° dia.

Pode-se comprovar de acordo com a Figura 7 que a concentração de ortofosfato T3 iniciou com valor na faixa de 40 mg/L, permanecendo praticamente estável por mais uma semana, quando sofreu aumento para 90 mg/L no 21° dia. Logo após houve uma oscilação ao longo de oito semanas, com detecção de valores em torno de 80 mg/L; em seguida a concentração diminuiu, atingindo o menor valor encontrado durante todo o período de tratamento. Por fim, a concentração voltou a aumentar na penúltima semana e finalizou diminuindo para 50 mg/L no 98° dia.

A concentração de ortofosfato do T 4 iniciou com valor próximo a 50 mg/L, aumentado pelas duas semanas subsequentes até atingir 110 mg/L no 21° dia; logo após houve uma baixa variação ao longo de oito semanas, com detecção de valores em torno de 80 mg/L. Finalmente, a concentração aumentou para 80 mg/L no 91° dia e decresceu para 40 mg/L na última semana.

Comprova-se através da Figura 7 que o comportamento do ortofosfato para o T 5 iniciou com concentração de 55 mg/L, aumentando ao longo das semanas subsequentes até o 70° dia, quando detectou o valor de 80 mg/L. Por fim, a concentração diminuiu gradativamente durante quatro semanas, alcançando 35 mg/L no 98° dia.

Analisando os resultados discutidos, pode-se dizer que o tratamento que realmente se diferenciou dos demais foi o T 4, atingindo as maiores concentrações de ortofosfato, da ordem de 120 mg/L. Os demais tratamentos tiveram um comportamento mais semelhante, com leve diferença no T 5, que obteve menores concentrações, provavelmente em virtude da ausência de inóculo.

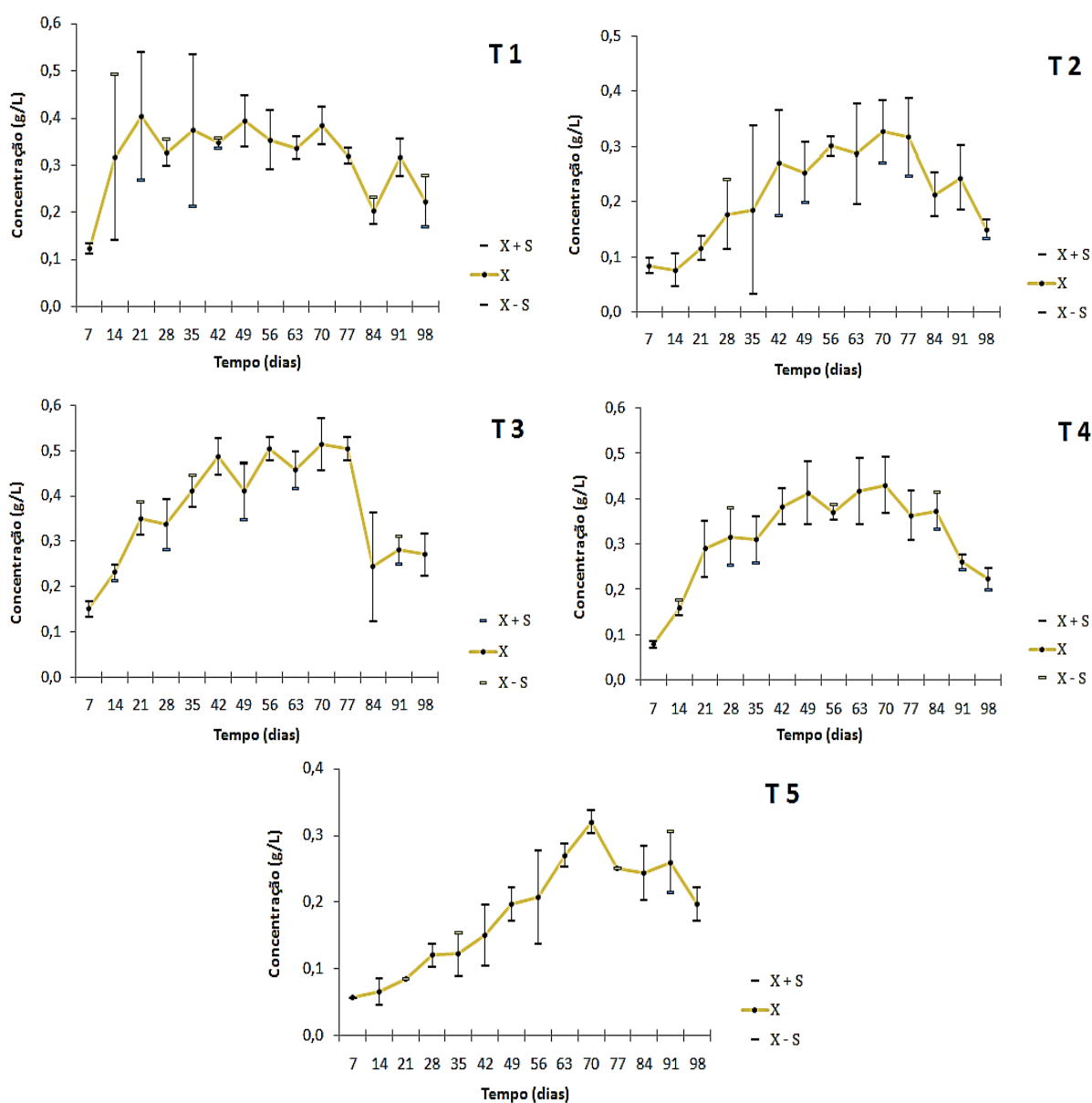
As variações no comportamento de cada tratamento podem ter relação com a composição dos microrganismos (bacterianos em sua maioria), podendo se adequar de maneira mais rápida e satisfatória ao substrato estudado do que outros, que podem ter uma resposta mais lenta. No caso do T 4, essa resposta pode ter sido mais eficiente em virtude de uma maior concentração de fósforo no inóculo utilizado (efluente UASB), que provavelmente já foi sendo convertido em ortofosfato no

processo de adaptação, e os microrganismos tiveram mais facilidade para produzi-lo posteriormente.

5.6. NITROGÊNIO AMONÍACAL

Na Figura 8 é apresentado o comportamento de N-NH_3 em função do tempo para todos os tratamentos estudados.

Figura 8. Variação de N-NH_3 em função do tempo



A concentração de N-NH_3 do T 1 iniciou com valor próximo a 0,1 g/L, aumentando progressivamente até atingir o valor de 0,4 g/L no 21° dia. Em seguida, houve um período de oscilação, variando de 0,3 a 0,4 g/L entre os 28° e 70° dias; um decaimento ocorreu até 0,2 g/L no 84° dia, aumentando para 0,3 g/L no 91° dia e na última semana, diminuindo para 0,22 g/L.

Constata-se através da Figura 8 que a concentração de N-NH_3 do T 2 iniciou com valores em torno de 0,1 g/L nas duas primeiras semanas de tratamento, aumentando gradativamente a partir do 21° dia até chegar a valor próximo de 0,25 g/L no 42° dia. Em seguida, experimentou oscilação entre os 56° e 63° dias, aumentando para 0,3 g/L no 70° dia e decaindo até 0,2 g/L na semana seguinte. Finalmente, a concentração aumentou para 0,22 g/L no 91° dia e diminuiu para valor abaixo de 0,15 g/L na última semana.

A concentração de N-NH_3 do T 3 iniciou com rápido aumento nas três primeiras semanas, chegando ao valor de 0,35 g/L no 21° dia; após diminuir no 28° dia, aumentou de forma linear até alcançar valor próximo a 0,5 g/L no 42° dia. A partir daí houve uma variação pelas cinco semanas subsequentes, quando diminuiu para 0,2 g/L no 84° dia. Por fim, a concentração aumentou para 0,25 g/L nas duas últimas semanas de tratamento.

A concentração de N-NH_3 do T 4 iniciou com valor abaixo de 0,1 g/L, aumentando até 0,3 g/L no 28° dia e diminuindo na semana subsequente; em seguida a concentração aumentou gradativamente até 0,4 g/L no 49° dia, diminuindo para valor acima de 0,3 g/L no 56° dia e aumentando novamente para valor próximo de 0,4 g/L nas duas semanas seguintes. Finalmente, a concentração de N-NH_3 sofreu uma diminuição para valor pouco acima de 0,3 g/L no 77° dia, seguindo com relativa estabilidade durante uma semana e decrescendo progressivamente até chegar ao valor de 0,2 g/L no 98° dia.

O comportamento do T 4 foi bem semelhante ao verificado no T 2, indicando que neste caso em particular, não houve favorecimento da inoculação prévia na otimização dos valores de N-NH_3 .

Comprova-se através da Figura 8 que a concentração de N-NH_3 do T 5 iniciou com valor em torno de 0,05 g/L e aumentou gradativamente ao longo de nove semanas, alcançando 0,32 g/L no 70° dia. A partir daí, a concentração diminuiu para 0,23 g/L no 84° dia, voltando a aumentar na semana seguinte (0,25 g/L) e, finalizando com valor de 0,18 g/L no 98° dia.

O comportamento de N-NH_3 do T 5 foi bem aquém do verificado nos demais tratamentos, e como esperado, foi inibido por conta da ausência de inóculo na partida do experimento, dificultando o andamento do processo de solubilização a nitrogênio amoniacal.

Ghanimeh et al. (2012) analisando o efeito da mistura contínua (100 rpm) na performance da digestão anaeróbia termofílica (55°C) de resíduos sólidos orgânicos com esterco durante 235 dias encontraram valores de N-NH_3 partindo de 0,5 g/L e finalizando com concentração de 1,5 g/L, com detecção de maior valor próximo a 2 g/L. Sem o emprego da mistura contínua, Ghanimeh et al. (2012) obtiveram valores de N-NH_3 partindo de 0,2 g/L, com a maioria das concentrações situadas entre a faixa de 1,0 e 1,5 g/L e detecção de valores de pico próximos a 2,5 g/L.

De acordo com Banks et al. 2008, altas concentrações de amônia associadas a baixas relações C/N podem ser um fator de inibição que limita a máxima taxa de carga orgânica. No estudo de Ghanimeh et al. (2012), as primeiras relações C/N do resíduo (17:1 e 15:1) foram menores do que a faixa ótima (30:1), resultando em níveis de amônia variando de 1,4 g/L a 1,8 g/L nos digestores estudados.

Esses valores estão próximos ao limiar total de 1,5 g/L de amônia para uma atividade metanogênica satisfatória em digestão anaeróbia termofílica, podendo induzir a uma inibição moderada. No caso dos tratamentos analisados, nenhum chegou a detectar concentrações iguais ou superiores a 1,5 g/L, porém, vale salientar que o experimento foi estudado em condições mesofílicas e seu limiar total pode ser menor.

Kim e Oh (2011) digerindo resíduos sólidos orgânicos em condições mesofílicas utilizando lodo anaeróbio como inóculo alcançaram valores de N-NH_3 em torno de 0,7 g/L, com o emprego de 40% de resíduos da pecuária e tempo de retenção hidráulica de 60 d. Nestas condições, a digestão anaeróbia teve comportamento estável em virtude da adaptação dos microrganismos anaeróbios, que foram expostos gradualmente a altas concentrações de amônia.

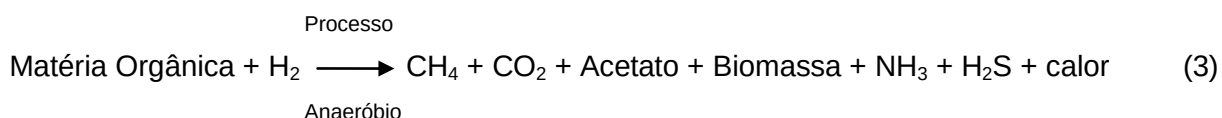
Já em outra etapa do estudo, Kim e Oh (2011) empregaram 60% de resíduos da pecuária e tempo de retenção hidráulica de 60 d, obtendo-se uma concentração de N-NH_3 de 1 g/L em virtude do aumento de pH.

Resíduos da pecuária contém consideráveis quantidades de fontes de nitrogênio, que podem ser convertidas para amônia por meio da digestão anaeróbia. É bem conhecido que o N-NH_3 tem toxicidade muito mais elevada do que a sua

forma iônica (NH_4^+), uma vez que este pode penetrar nas células das bactérias diretamente, dificultando o seu metabolismo. Por conta disso, não só microrganismos metanogênicos como também acidogênicos foram inibidos no estudo de Kim e Oh (2011), considerando a alta condição tóxica do meio em decorrência da disponibilidade de N-NH_3 e a tendência de aumento das concentrações de sólidos voláteis no reator.

Com tudo o que foi abordado e discutido anteriormente, pode-se dizer que houve maior diferença nas concentrações de N-NH_3 no T 4, que sofreu uma grande diminuição no final do experimento, além do T 5 que teve início com valores bem mais baixos do que os demais tratamentos, em decorrência da ausência de inóculo.

O processo de digestão anaeróbia é fortemente influenciado pela quantidade de nitrogênio amoniacal formada, como pode ser comprovado através da equação 3.



Como o nitrogênio amoniacal é um parâmetro importante para a análise da solubilização de compostos orgânicos, optou-se por ajustar os valores encontrados nos tratamentos a partir da cinética de 1º ordem para se obter a constante de produção (k), de acordo com a equação 4.

$$S = S_0 * e^{k(t-t_0)} \quad (4)$$

Onde:

S: Concentração final de N-NH_3 em função do maior valor detectado no tratamento;

S_0 : Concentração inicial de N-NH_3 em cada tratamento (g/L);

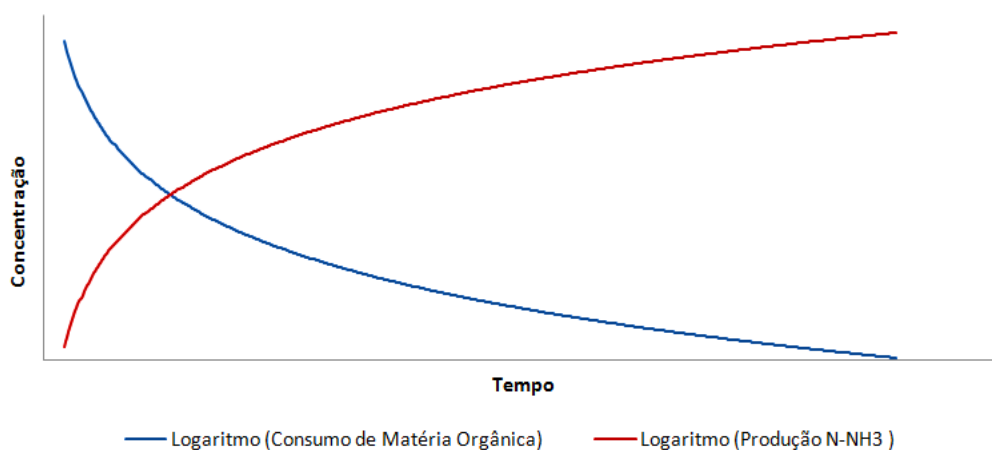
k: Constante cinética de 1º ordem para produção de N-NH_3 (dia^{-1});

t: Tempo final (dias);

t_0 : Tempo inicial (dias).

A partir desta equação pode-se correlacionar a produção de nitrogênio amoniacal ao consumo de matéria orgânica, como apresentado na Figura 9.

Figura 9. Decaimento de matéria orgânica e produção de N-NH₃ em função do tempo



Fonte: Pesquisa direta

Os intervalos de tempo constituídos para dedução de k foram estabelecidos em função dos valores de pico das concentrações de cada tratamento (S). A Tabela 4 apresenta os valores da constante cinética de 1º ordem para produção de NH₃ em função de cada tratamento estudado.

Tabela 4. Resultados de k para produção de N-NH₃

Tratamento	K (dia ⁻¹)
T 1	0,086
T 2	0,022
T 3	0,034
T 4	0,027
T 5	0,027

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que o tratamento que obteve o maior valor da constante cinética foi o T 1, constatando que o inóculo Lixiviado naturalmente tem melhor comportamento, pois é resultado da degradação do próprio resíduo orgânico e possui microrganismos específicos e mais adaptados a oxidar compostos dessa origem.

As proteínas dos resíduos orgânicos geralmente contêm compostos nitrogenados, que são convertidos em nitrogênio amoniacal pela digestão

anaeróbia (SAWAYAMA *et al.*, 2004). ON-NH_3 contribui para a estabilização do pH no bioreator anaeróbio e os microrganismos assimilam amônia para produzir nova massa celular (FRICKE *et al.*, 2007). Segundo Keshtkar *et al.* 2001, o nitrogênio amoniacal é gerado na etapa de hidrólise e consumido ao longo de todo o processo anaeróbio pela comunidade microbiana.

No início do processo de bioestabilização anaeróbia, os resíduos orgânicos produzem lixiviado com baixa alcalinidade a bicarbonato e alta concentração de ácidos voláteis. Ao longo do processo de degradação, a alcalinidade a bicarbonato se torna mais representativa quantitativamente (LOPES *et al.*, 2008).

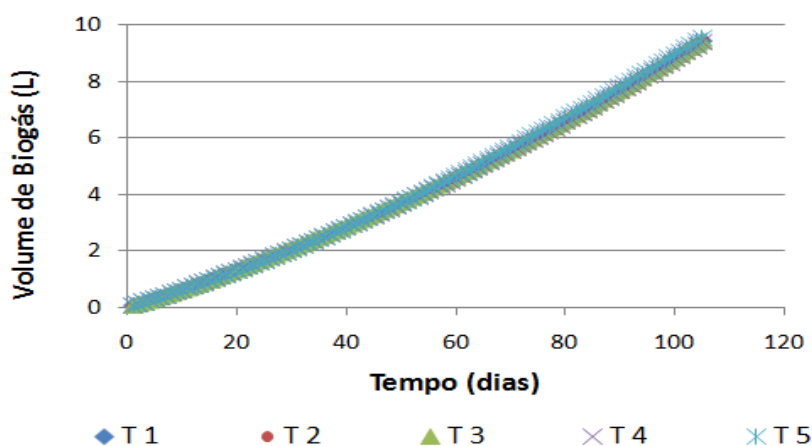
Com isso, pode-se dizer que o inóculo contendo lixiviado contribuiu de maneira significativa para a produção de N-NH_3 , assim como para a digestão do resíduo orgânico, em virtude do lixiviado apresentar maior concentração de bicarbonato de amônia.

5.7. PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A avaliação da produção de biogás seguiu as equações 1 e 2, que relaciona a altura deslocada com a pressão e, conseqüentemente, com o volume produzido.

A Figura 10 apresenta a produção acumulada de biogás, em termos volumétricos, para todos os tratamentos. Como não houve grandes variações entre os volumes produzidos, optou-se por expressar o gráfico apenas com os valores médios dos tratamentos estudados, excluindo os valores de dispersão.

Figura 10. Produção acumulada de biogás para todos os tratamentos



Constata-se através da Figura 10 que a produção acumulada de biogás teve comportamento bastante semelhante entre todos os tratamentos estudados, iniciando com valores próximos de zero e aumentando de forma exponencial até atingir volumes acumulados de 9,4 L em T 1, T 2, T 3 e T 4 e de 9,5 L em T 5.

Derbal et al. (2012) tratando anaerobiamente resíduos sólidos orgânicos à temperatura de 35°C, utilizando lodo como inóculo à diferentes taxas de carga orgânica obtiveram valores unitários de produção de biogás variando de 0,1 a 0,5 L para a maior taxa e de 0,05 a 0,2 L para a menor taxa, durante 190 dias de tratamento.

Por outro lado, Gómez et al. (2006) tratando resíduo sólido orgânico por digestão anaeróbia à temperatura de 34°C, utilizando lodo anaeróbio mesofílico como inóculo sem tratamento prévio obtiveram volumes unitários de biogás variando de 0,12 a 0,28 L, com maior intensidade de valores na faixa de 0,12 a 0,16 L, durante 35 dias de tratamento.

Fernández et al. (2010) digerindo anaerobiamente restos de comida à temperatura de 35°C, utilizando lodo digerido mesofílico como inóculo e concentração de sólidos de 20% encontraram volumes unitários de biogás variando de 0,1 a 0,9 L, com detecção de maiores valores entre os 20° e 30° dias (fase hidrolítica/acidogênica), durante 60 dias de tratamento.

Redondas et al. (2012) tratando anaerobiamente restos de comida à temperatura de 34°C, com adição de inóculo utilizado para produzir hidrogênio a partir de resíduos de alimentos alcançaram a produção de biogás com valores unitários variando de 0,15 a 0,65 L, em diferentes tempos de retenção hidráulica ao longo de 60 dias.

Shahriari et al. (2012) estudando a digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduo sólido urbano, visando avaliar a produção de biogás em reatores mesofílicos em batelada sem adição de inóculo obtiveram valores volumétricos variando de 0,05 a 0,5 L para concentração de sólidos de 20% e de 0,05 a 0,45 L para concentração de sólidos de 30%, ao longo de 30 dias de tratamento.

Fdez-Guelfo et al. (2011) estudando a aplicação de pré tratamento biológico baseado na adição de composto maturado para digestão anaeróbia de resíduo sólido orgânico em condições termofílicas obtiveram valores de produção acumulada de biogás próximos a 175 L, durante 45 dias de tratamento. Sem a aplicação de pré tratamento biológico, a produção acumulada atingiu valor pouco acima de 50 L.

Izumi et al. (2010) estudando o efeito do tamanho das partículas na digestão anaeróbia de resíduos alimentícios em condição mesofílica alcançaram valores de produção acumulada de biogás da ordem de 0,35 L, durante 16 dias.

Nota-se que os resultados apresentados pelos autores seguem uma mesma linha, pois em sua maioria estão tratando substratos com características semelhantes. Porém, os resultados de produção acumulada de alguns autores apresentaram certa discrepância em comparação com os resultados encontrados nos tratamentos do sistema experimental, indicando que variações na metodologia dos estudos podem ser preponderantes para se obter mudanças significativas na produção de biogás.

Quando confrontam-se os resultados obtidos no experimento com os dos autores, constata-se que os fatores mais preponderantes para se alcançar maiores rendimentos na produção de biogás podem estar relacionados à temperatura a que foram submetidos os reatores e às características do substrato utilizado.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos e os resultados apresentados e discutidos nesse estudo, pode-se concluir que a avaliação da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos em reator de batelada foi de grande importância para saber quais seriam as condições mais favoráveis visando a solubilização biológica do substrato em estudo.

Na análise da fração solúvel, pode-se concluir que o pH não teve grande variação entre os tratamentos estudados, com maior destaque para o T 1 que obteve um melhor desempenho, em virtude do inóculo de lixiviado apresentar maior concentração de alcalinidade a bicarbonato.

Com relação a alcalinidade total, T 1 e T 3 obtiveram as maiores concentrações entre os tratamentos estudados, em virtude do inóculo de lixiviado ter apresentado maiores valores de pH e por ter maior concentração de bicarbonato em sua composição. Os demais tratamentos obtiveram baixas concentrações ou até mesmo ausência em consequência do baixo pH, auxiliando a maior formação de ácidos voláteis.

Já os ácidos graxos voláteis tiveram comportamento bastante equilibrado entre os tratamentos estudados, com detecção de maiores concentrações em T 3 e T 4, por conta do baixo pH e da menor concentração de alcalinidade a bicarbonato.

No parâmetro de $DQO_{FILTRADA}$, T 1 e T 3 obtiveram as maiores eficiências (58 e 64%, respectivamente) e T 4 e T 5 as menores (27 e 33%), em virtude da ausência de inóculo em T 5 e da condição altamente ácida do UASB adaptado em T 4, que não teve uma resposta tão satisfatória como observado nos inóculos contendo lixiviado.

No parâmetro de ortofosfato, o tratamento que realmente se diferenciou dos demais foi o T 4, atingindo as maiores concentrações (120 mg/L). Os demais tratamentos tiveram comportamento similar, com leve diferença em T 5, que obteve menores concentrações, provavelmente, em virtude da ausência de inóculo.

Com relação ao comportamento do nitrogênio amoniacal, houve maior diferença nas concentrações em T 4, que sofreu grande diminuição no final do

experimento. Já T 5 teve partida com concentrações mais baixas, em decorrência da ausência de inóculo.

Por outro lado, a determinação da constante cinética de biodegradação e produção de N-NH_3 constata que T 1 foi mais eficiente, pois obteve maior valor de k e, conseqüentemente, maior solubilização biológica. Este fato é corroborado pela concentração de resíduos bastante reduzida no final do experimento, em comparação aos demais tratamentos.

A produção de biogás obteve baixa variação dos resultados, com valores unitários da ordem de 0,13 L e volumes acumulados em torno de 9,5 L nos tratamentos estudados.

Contudo, pode-se concluir que T 1 foi o melhor tratamento estudado diante das condições implantadas, contribuindo de maneira significativa para a degradação do resíduo orgânico, em virtude do lixiviado apresentar maior concentração de bicarbonato de amônia.

Portanto, a avaliação da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos foi de grande valia para que se pudesse comparar qual tipo de inóculo seria o mais adequado para degradar com eficiência o substrato estudado, diante das condições implementadas no experimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASSI-GUENDOUZ, A.; BROCKMANN, D.; TRABLY, E.; DUMAS, C.; DELGENÈS, J-P.; STEYER, J-P.; ESCUDIÉ, R.; **Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation**, Bioresource Technology, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.174
- ALDIN, S.; NAKHLA, G.; RAY, M. B.; **Modeling the influence of particulate protein size on hydrolysis in anaerobic digestion**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50 (18), p. 10843–10849, 2011.
- BANKS, C. J.; CHESHIRE, M.; STRINGFELLOW, A.; **A pilot-scale comparison of mesophilic and thermophilic digestion of source segregated domestic food waste**. Water Science and Technology, v. 58, p. 1475–1481, 2008.
- BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; **The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1)**. Water Science and Technology, v. 45, p. 65–73, 2002.
- BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, R. B.; HAMDI, M.; **Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes**. Process Biochemistry, v. 40, p. 989–995, 2005.
- BOUALLAGUI, H.; RACHDI, B.; GANNOUN, H.; HAMDI, M.; **Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors**. Biodegradation, v. 20, p. 401–409, 2009.
- BLUMENSAAT, F.; KELLER, J.; **Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)**. Water Resource, v. 39, p. 171–183, 2005.
- CHARLES, W.; WALKER, L.; CORD-RUWISCH, R.; **Effect of pre-aeration and inoculums on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste**. Bioresource Technology, v. 100, p. 2329–2335, 2009.
- CHENG, F.; LI, M.; LI, D.; CHEN, L.; JIANG, W.; KITAMURA, Y.; LI, B.; **Volatile organic acid adsorption and cation dissociation by porphyritic andesite for enhancing hydrolysis and acidogenesis of solid food wastes**. Bioresource Technology, v. 101, p. 5076–5083, 2010.
- DE GIOANNIS, G.; DIAZ, L. F.; MUNTONI, P. A.; **Two-phase anaerobic digestion within a solid waste/wastewater integrated management system**. Waste Management, v. 28, p. 1801–1808, 2008.

DE LA RUBIA, M. A.; ROMERO, L. I.; SALES, D.; **Temperature conversion (mesophilic to thermophilic) in anaerobic sludge digestion.** Aiche Journal, v. 51 (9), p. 2581–2586, 2005.

DE LA RUBIA, M. A.; ROMERO, L. I.; SALES, D.; PÉREZ, M.; **Pilot-scale anaerobic thermophilic digester treating municipal sludge.** Aiche Journal, v. 52 (1), p. 402–407, 2006.

DE LA RUBIA, M. A.; RAPOSO, F.; RINCÓN, B.; BORJA, R.; **Evaluation of the hydrolytic acidogenic step of a two-stage mesophilic anaerobic digestion process of sunflower oil cake.** Bioresource Technology, v. 100, p. 4133–4138, 2009.

DEMIREL, B.; YENIGÜN, O.; **Two-phase anaerobic digestion processes: a review.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 77, p. 743–755, 2002.

DERBAL, K.; BENCHEIKH-LEHOCINE, M.; CECCHI, F.; MENAI, A. H.; PAVAN, P.; **Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1539–1543, 2009.

DERBAL, K.; BENCHEIKH-LEHOCINE, M.; MENAI, A. H.; **Study of Biodegradability of Organic Fraction of Municipal Solids Waste.**Energy Procedia, v. 19, p. 239 – 248, 2012.

DEUBLIN, D.; SETINHAUSER, A.; **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction.** Ed.:Wiley-VCHVerlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany. 2008

DOGAN, E.; DUNAEV, T.; ERGUDER, T. H.; DEMIRER, G. N.; **Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols.** Chemosphere, v. 74, p. 797–803, 2008.

DONG, L.; ZHENHONG, Y.; YONGMING, S.; XIAOYING, K.; YU, Z.; **Hydrogen production characteristics of organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation.**Hydropower & Dams International Journal, v. 34, p. 812–820, 2009.

FDEZ.-GÜELFO, L. A.; ÁLVAREZ-GALLEGO, C.; SALES MÁRQUEZ, D.; ROMERO GARCÍA, L. I.; **Biological pretreatment applied to industrial organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW): Effect on anaerobic digestion.**Chemical Engineering Journal, 2011.

FDEZ.-GÜELFO, L. A.; ÁLVAREZ-GALLEGO, C.; SALES, D.; ROMERO, L. I.; **The use of thermochemical and biological pretreatments to enhance organic matter hydrolysis and solubilization from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW).** Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 249–254, 2011.

FENG, Y.; BEHRENDT, J.; WENDLAND, C.; OTTERPOHL, R.; **Parameters analysis and discussion of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)**. Water Science Technology, v.54 (4), p. 139–147, 2006.

FENG, L. Y.; CHEN, Y. G.; ZHENG, X.; **Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition: the effect of pH**. Environmental Science and Technology, v. 43 (12), p. 4373–4380, 2009.

FERNANDEZ, J.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I.; **Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)**. Bioresource Technology, v. 99, p. 6075–6080, 2008.

FERNANDEZ, J.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I.; **Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of initial total solid concentration**. Bioresource Technology, v. 101, p. 6322–6328, 2010.

FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, J.; PÉREZ, M.; ROMERO, L.; **Mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Optimisation of the semicontinuous process**. Chemical Engineering Journal, v. 193–194, p. 10–15, 2012.

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

FEZZANI, B.; CHEIKH, R. B.; **Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature**. Bioresource Technology, v. 101, p. 1628–1634, 2010.

GHANIMEH, S.; EL FADEL, M.; SAIKALY, P.; **Mixing effect on thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste**. Bioresource Technology, v. 117, p. 63–71, 2012.

GERARDI, M. H.; **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. ed. John Wiley & Sons Inc, New Jersey, Canadá, 175p, 2003.

GÓMEZ, X.; MORÁN, A.; CUETOS, M. J.; SÁNCHEZ, M. E.; **The production of hydrogen by dark fermentation of municipal solid wastes and slaughterhouse waste: A two-phase process**. Journal of Power Sources, v. 157, p. 727–732, 2006.

HAFID, H.; RAHMAN, N.; OMAR, F.; YEE, P.; ABD-AZIZ, S.; HASSAN, M.; **A comparative study of organic acids production from kitchen wastes and simulated kitchen waste**. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, v. 4(4), p. 639-645, 2010.

HERNANDEZ-BERRIEL, M. C.; BENAVIDES, L. M.; PEREZ, D. J. G.; DELGADO, O. B.; **The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (Mexico)**. Waste Management & Research, v. 28, p. 14–20, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), **Plano Nacional de Saneamento Básico**, Rio de Janeiro, 2010.

IZUMI, K.; OKISHIO, Y.; NAGAO, N.; NIWA, C.; YAMAMOTO, S.; TODA, T.; **Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste**. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 64, p. 601–608, 2010.

JUN, D.; YONG-SHENG, Z.; MEI, H.; WEI-HONG, Z.; **Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor**. Journal of Hazardous Materials, v. 163, p. 717–722, 2009.

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

KESHTKAR, A.; GHAFORIAN, H.; ABOLHAND, G.; **Dynamic simulation of cyclic batch anaerobic digestion of cattle manure**. Bioresource Technology, v. 80, p. 9–17, 2001.

KIM, D.; OH, S.; **Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions**. Waste Management, 2011.

KIM, H. W.; NAM, J. Y.; KANG, S. T.; KIM, D. H.; JUNG, K. W.; SHIN, H. S.; **Hydrolytic activities of extracellular enzymes in thermophilic and mesophilic anaerobic sequencing-batch reactors treating organic fractions of municipalsolid wastes**. Bioresource Technology, 2012.

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

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

LEE, M.; HIDAKA, T.; HAGIWARA, W.; TSUNO, H.; **Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge**. Bioresource Technology, v. 100, p. 578–585, 2009.

LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; PRASAD, S. **Tratamento de resíduos sólidos de centrais de abastecimento e feiras livres em reator anaeróbico de batelada**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 7, n. 2, p. 318–322, 2003.

LESTEUR, M.; BELLON-MAUREL, V.; GONZALEZ, C.; LATRILLE, E.; ROGER, J. M.; JUNQUA, G.; STEYER, J. P.; **Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review.** *Process Biochemistry*, v. 45, p. 431–440, 2010.

LI, D.; ZHOU, T.; CHEN, L.; JIANG, W.; CHENG, F.; LI, B.; KITAMURA, Y.; **Using porphyritic andesite as a new additive for improving hydrolysis and acidogenesis of solid organic wastes.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5594–5599, 2009.

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

LIM, S. J.; KIM, B. J.; JEONG, C. M.; CHOI, J.; AHN, Y. H.; CHANG, H. N.; **Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7866–7874, 2008.

LIMA, L. M. Q.; **Lixo: Tratamento e Biorremediação.** Ed. Hermus, Sao Paulo-SP, p. 265, 2004.

LIN, Y.; WANG, D.; WU, S.; WANG, C.; **Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge.** *J. Hazard. Mater.*, v. 170, p. 363–373, 2009.

LIU, C.; YUAN, X.; ZENG, G.; LI, W.; LI, J.; **Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 882–888, 2008.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; SOUZA, J. T.; JUNIOR, G. B. A.; SILVA, S. A.; SOUSA, M. A.; **Influência da Umidade na Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos.** XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, Cancun, Mexico, 2002.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S.; **Biological Treatment of Organic Solid Waste in Anaerobic Reactors.** *Solid Waste: New Research*, v. 1, p. 185-214, 2008.

LUOSTARINEN, S.; RINTALA, J.; **Anaerobic on-site treatment of kitchen waste in combination with black water in UASB-septic tanks at low temperatures.** *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1734–1740, 2007.

MSHANDETE, A.; BJORNSSON, L.; KIVAISI, A. K.; RUBINDAMAYUGI, M. S. T.; MATTIASSON, B.; **Effect of particle size on biogas yield from sisal fiber waste.** *Renewable Energy*, v. 31, p. 2385-2392, 2006.

NAYONO, S.; GALLERT, C.; WINTER, J.; **Co-digestion of press water and food waste in a biowaste digester for improvement of biogas production.** *Bioresource Technology*, v. 101 p. 6987–6993, 2010.

NÓBREGA, C. C.; PEREIRA, L. M.; FIGUEIREDO, M. M. C.; ALBUQUERQUE NETO, J. F.; LIMA, M. N. M.; **Análise preliminar física e físico-químicas dos resíduos sólidos domiciliares de pedras de fogo - Paraíba.** In: **Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica.** Anais do 2º Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB, p. 9-14, 2007.

NOPHARATANA, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CLARKE, W.; **Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor.** Waste Management, v. 27, p. 595–603, 2007.

OH, H.; WEE, Y. J.; YUN, J. S.; HAN, S. H.; JUNG, S.; RYU, H. W.; **Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials.** Bioresource Technology, v. 96 (13), p. 1492–1498, 2005.

OLIVIER, BERNARD, ZAKARIA, HADJ-SADOK, DENIS, DOCHAIN, ANTOINE, GENOVISI, STEYER, JEAN-PHILIPPE. **Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process.** Biotechnol. Bioenergy, v. 75 (4), p. 424–438, 2001.

PALMOWSKI, L.; MULLER, J.; **Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion.** In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (Eds.), **Proceedings of the second international symposium on anaerobic digestion of solid wastes**, Barcelona, p. 137-144, 1999.

PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B.; **Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 29, p. 1811–1823, 2004.

PARKER, W. J.; **Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion.** Bioresource Technology, v. 96, p. 1832–1842, 2005.

PICANCO, A. P.; SALGADO, M. T.; SOUTO, G.D. B.; POVINELLI, J.; **Digestão Anaeróbia dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em Sistemas de Batelada Uma e Duas Fases.** Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Carlos-SP, 2004.

POVINELLI, J.; LARA PINTO, D. M. C.; BALDOCHI, V. M. Z.; **Procedimento para Elaboração de Resíduo Sólido Urbano Doméstico Padrão.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 5, nº 1, p. 25-30, 2000.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R.; **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, p. 861–877, 2011.

REDONDAS, V.; GÓMEZ, X.; GARCÍA, S.; PEVIDA, C.; RUBIERA, F.; MORÁN, A.; PIS, J.; **Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO₂ adsorption.** Waste Management, v. 32, p. 60–66, 2012.

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

RIAU, V.; DE LA RUBIA, M. A.; PÉREZ, M.; **Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: a semi-continuous study.** Bioresource Technology, v. 101, p. 2706–2712, 2010.

RINCÓN, B.; BORJA, R.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A.; **Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic–acidogenic step.** Waste Management, v. 29, p. 2566–2573, 2009.

SAWAYAMA, S.; TADA, C.; TSUKAHARA, K.; YAGISHITA, T.; **Effect of ammonium addition on methanogenic community in a fluidized bed anaerobic digestion.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 97, p. 65–70, 2004.

SCHIEVANO, A.; D'IMPORZANO, G.; MALAGUTTI, L.; FRAGALI, E.; RUBONI, G.; ADANI, F.; **Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste.** Bioresource Technology, v. 101, p. 5728–5732, 2010.

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

TEIXEIRA, A. R.; CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F. **Influência da redução do tamanho de partículas na taxa de hidrólise de esgoto bruto doméstico.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 13, nº 4, p. 405-415, 2008.

TRZCINSKI, A. P.; STUCKEY, D. C.; **Treatment of municipal solid waste leachate using a submerged anaerobic membrane bioreactor at mesophilic and psychrophilic temperatures: analysis of recalcitrants in the permeate using GC-MS.** Water Resources Research, v. 44, p. 671–680, 2010.

VEEKEN, A.; HAMELERS, B.; **Effect of substrate–seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste.** Water Science and Technology, v. 41 (3), p. 255–262, 2000.

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

WEILAND, P.; **One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues.** Water Science and Technology, v. 27 (2), p. 145–151, 1993.

WEILAND, P.; **State of the art of solid-state digestion—recent developments.** In: Rohstoffe, F.N. (Ed.), **Solid-State Digestion—State of the Art and Further R&D Requirements.** Gulzower Fachgespräche, v. 24, p. 22–38, 2006.

ZABRANSKA, J.; DOHANYOS, M.; JENICEK, P.; KUTIL, J.; **Thermophilic process and enhancement of excess activated sludge degradability – two ways of intensification of sludge treatment in Prague central wastewater treatment plant.** Water Science and Technology, v. 41, p. 265–272, 2000.

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