

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

LARISSA BARRETO BARBOSA

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE CO - DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

CAMPINA GRANDE – PB

LARISSA BARRETO BARBOSA

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE CO -DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Valderi Duarte

Leite

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na 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.

B238i Barbosa, Larissa Barreto.

Influência da concentração de sólidos totais e da temperatura no processo de co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos [manuscrito] / Larissa Barreto Barbosa. - 2016.

69 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Resíduos sólidos orgânicos. 2. Reatores de batelada. 3. Co-digestão anaeróbia. 4. Gás metano. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

LARISSA BARRETO BARBOSA

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE CO -DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

APROVADA EM: 09 DE ABRIL DE 2016 Banca Examinadora:

Dr. Valderi Duarte Leite Universidade Estadual da Paraíba – UEPB (Orientador)

Dr. Wilton Silva Lopes
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB
(Membro Interno)

Dr. Israel Nunes Henrique Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA (Membro Externo)

CAMPINA GRANDE

Ao meu pai, Severino, que tanto lutou e se sacrificou para que hoje eu pudesse realizar mais um sonho, dedico!

AGRADECIMENTOS

A meu Deus todo poderoso, que me fortaleceu em cada passo dessa árdua caminhada, não permitindo que eu caísse em meio aos obstáculos. A Ele toda honra e glória por mais essa conquista.

Ao meu pai Severino, que sempre acreditou e batalhou muito em vida, que me ensinou valores que jamais esquecerei. A sua presença é constante entre nossa família. Como queria que estivesse ao meu lado para juntos comemorarmos mais essa vitória. Saudades eternas!

A minha mãe Lúcia, exemplo de mulher guerreira, que através do seu suor garantiu um futuro repleto de realizações aos seus filhos.

Ao meu orientador professor Valderi, um homem de sabedoria inigualável e coração generoso, que sempre me auxiliou em todos os momentos a que o recorri. Sem seu apoio essa conquista não seria possível. Obrigada por toda paciência e dedicação, sua lembrança estará para sempre em meu coração. Sentirei muitas saudades!

A todos que fazem parte da EXTRABES por toda ajuda, em especial as minha queridas amigas do grupo de resíduos do "redondo": Renata, Gracielle e Evelyne, e a Paula, parceira de vitórias e derrotas, juntas aprendemos muito. Vocês são especiais para mim.

A todos os amigos que me incentivaram nos momentos em que mais estive desestimulada, vocês foram presença do Senhor em minha vida.

Aos grandes amigos que conquistei no Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, os guardarei para sempre em meu coração!

Aos professores que aceitaram participar desta banca de dissertação, meu agradecimento sincero por todas as contribuições.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, por todo o conhecimento repassado através de seus professores.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a influência da concentração de sólidos totais e da temperatura no processo de co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada única, aplicando três diferentes concentrações de sólidos totais: 30,5 g.L⁻¹ (ST1); 39,5 g.L⁻¹ (ST2) e 48,2 g.L⁻¹ (ST3), e três níveis de temperaturas: ambiente (média 24°C) (T1), 35°C (T2) e 40°C (T3). O sistema experimental foi construído, instalado e monitorado por 180 dias nas dependências físicas da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, Brasil. Para a alimentação dos reatores foi preparado o substrato numa proporção de 80% de resíduos sólidos vegetais triturados e peneirados em malha de 2 mm e 20% de lodo anaeróbio proveniente de reator UASB tratando esgoto sanitário. Os melhores resultados em relação às remoções de DQO_T, NTK, proteínas, carboidratos, além da solubilização de DQO e aumento na concentração de N-NH₄, foram advindo do tratamento à temperatura de 35°C. Por outro lado, a concentração de sólidos totais de 30,6 g.L⁻¹, propiciou a melhor eficiência na bioconversão da matéria orgânica. A maior produção de biogás e de gás CH₄ observada foi para o tratamento do substrato com menor concentração de sólidos totais e temperatura de 35°C.

Palavras-chave: resíduos vegetais; reatores de batelada única; co-digestão anaeróbia; gás metano.

ABSTRACT

In this study, we investigated the influence of the concentration of total solids and temperature in the process of anaerobic co-digestion of organic solid waste in one batch reactors, using three different concentrations of total solids: 30.5 g.L⁻¹ (ST1); 39.5 g.L⁻¹ (ST2) and 48.2 g.L⁻¹ (ST3), and three levels of temperature: ambient (average 24 ° C) (T1), 35 ° C (T2) and 40C (T3). The experimental system was built, installed and monitored for 180 days in the physical facilities of the Experimental Biological of Sewage Treatment Station (EXTRABES) of the State University of Paraíba, Campina Grande - PB, Brazil. For power reactors was prepared substrate in a proportion of 80% of crushed vegetable solid waste and sieved at 2 mm mesh and 20% anaerobic sludge from UASB reactor treating domestic sewage. The best results with regard to removal of DQOT, TKN, proteins, carbohydrates, besides solubilization of COD and increase the concentration of N-NH4, were coming from the treatment at 35 ° C. On the other hand, the total solids concentration of 30.6 g.L⁻¹, provided the best efficiency in the bioconversion of organic matter. The highest yield of biogas and CH4 gas was observed for treating the substrate with a lower concentration of total solids and 35 ° C.

Keywords: plant debris; single batch reactors; Anaerobic co-digestion; methane gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática do sistema experimental
Figura 2– Foto dos reatores
Figura 3- Comportamento na variação temporal da concentração de N-NH ₄ ⁺ e NTK (g.L ⁻¹) para T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)
Figura 4- Comportamento na variação temporal da concentração de N-NH ₄ ⁺ e NTK (g.L ⁻¹) para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)
Figura 5- Comportamento na variação temporal da concentração de N-NH ₄ ⁺ e NTK (g.L ⁻¹) para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)
Figura 6- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO _T e DQO _S (g.L ⁻¹) para T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)
Figura 7- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO _T e DQO _S (g.L ⁻¹) para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)
Figura 8- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO _T e DQO _S (g.L ⁻¹) para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)
Figura 9 – comportamento na variação temporal da concentração de proteínas (mg.L ¹) em todos os tratamentos
Figura 10– Comportamento na variação temporal da concentração de carboidratos (mg.L ¹) em todos os tratamentos
Figura 11- Comportamento da concentração de DQO _T em DQO _R e DQO _{TR} para T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)
Figura 12- Comportamento da concentração de DQO _T em DQO _R e DQO _{TR} para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)
Figura 13- Comportamento da concentração de DQO _T em DQO _R e DQO _{TR} para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)
Figura 14– Volume de biogás produzido (mL) de acordo com as CNTP56
Figura 15– Volume de biogás produzido (mLCH ₄ /gDQO _{aplicada})
Figura 16– Percentual (%) de CH ₄ em todos os tratamentos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento experimental	26
Tabela 2- Parâmetros, frequências, métodos e referências para as análises dos substratos2	29
Tabela 3- Parâmetros, frequências e métodos para as análises da fração gasosa	30
Tabela 4- Tipos de resíduos sólidos orgânicos vegetais e dados quantitativos de percentual e peso	
Tabela 5– Caracterização química do lodo de esgoto sanitário	33
Tabela 6- Caracterização química dos substratos utilizados para alimentação dos reatores3	34
Tabela 7- Resultados advindos da caracterização da massa de resíduos parcialmente bioestabilizada	
Tabela 8- Constantes de decaimento obtidas para o parâmetro de DQO _T	51
Tabela 9- Balanço de massa dos parâmetros de DQO _T (g.L ⁻¹)	52
Tabela 10– Variações da taxa de produção de biogás (mLbiogás/ gDQO _{APLICADA})	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DQO :Demanda Química de Oxigênio

DQO_T:Demanda Química de Oxigênio Total

DQO_S: Demanda Química de Oxigênio Solúvel

DQO_R: Demanda Química de Oxigênio resídual

DQO_{TR}: Demanda Química de Oxigênio transformada

pH: Potencial Hidrogeniônico

EMPASA: Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV: Ácidos Graxos Voláteis

UASB: Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente (em língua portuguesa)

EXTRABES: Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitário

RS: Resíduos Sólidos

RSO: Resíduos Sólidos Orgânicos

PA: Pureza Analítica

AT: Alcalinidade Total

COT: Carbono Orgânico Total

CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão

LISTA DE SÍMBOLOS

C : Carbono

N : Nitrogênio

P :Fósforo

O₂: Oxigênio

CH₄:Metano

CO₂:Dióxido de Carbono

 $N\,{-}NH_4\,:$ Nitrogênio na forma de Nitrogênio Amoniacal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Geral	15
2.2 Específicos	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 Os resíduos sólidos	16
3.2 A digestão anaeróbia, co-digestão e produção de metano	17
3.2 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia	20
3.3.1 Temperatura	20
3.3.2 Concentração de sólidos totais	21
3.3.3 Alcalinidade e pH	22
3.3.4 Nutrientes	23
4 CINÉTICA DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS	24
5 MATERIAL E MÉTODOS	26
5.1 Coleta dos resíduos sólidos vegetais e lodo	26
5.2 Planejamento experimental e configuração dos reatores	26
5.3 Preparação do substrato	28
5.4 Monitoramento do sistema	28
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1 Caracterização física do substrato	32
6.2 Resultados da caracterização química do substrato	34
6.3 Dados advindos da caracterização química da massa de resíduo bioestabilizada	-
6.3.1 Nitrogênio amoniacal (N-NH4 +) E Nitrogênio total Kendjal (NTK)	35
6.3.2 Demanda química de oxigênio total (DQOT) e solúvel (DQOS)	40
6.3.3 Proteínas	45

6.3.4 Carboidratos	47
6.4 Resultados advindos da caracterização final do substrato	48
6.5 Constante cinética de decaimento	51
6.6 Aplicação do balanço de massa	52
6.7 Fração gasosa	55
6.7.1 Efeito da concentração de sólidos totais e da temperatura na geração do biogás	55
6.7.2 Taxa de produção de biogás	57
6.7.3 Taxa de produção de gás CH ₄	58
6.7.4 Percentual de CH ₄ produzido em todos os tratamentos	59
7 CONCLUSÕES	61
REFERENCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas com a disposição final e tratamento de resíduos sólidos urbanos constitui um dos mais graves problemas da sociedade contemporânea, representando o maior percentual de desperdícios, motivo que constitui um fator de crescente preocupação (RUSSO, 2003). Na verdade, além da grande quantidade de resíduos produzidos nos centros urbanos, as atividades agrícolas e agroindustriais também constituem uma parcela significativa de resíduos, os quais são passíveis de tratamento biológico, e podem ser convertidos em subprodutos reaproveitáveis, constituindo assim, uma solução eficaz. (MEJDOUB; KSIBI, 2014).

A disponibilidade de biomassa vegetal e a demanda de gás natural favorecem a adoção de alternativas tecnológicas sustentáveis para a geração de energia, tais como a fermentação e pirólise da biomassa (IPCC, 2012). Dentre as alternativas de tratamento, a digestão anaeróbia é empregada para águas residuárias, resíduos agropecuários e resíduos do processamento de alimentos, assim como para a estabilização de lodo (WAN *et al.*, 2011), assim como para resíduos agrícolas e a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos tem sido particularmente utilizados como substratos (BAERE *et al.*, 2010). As vantagens são a produção de energia renovável na forma de biogás e a reciclagem agrícola da matéria orgânica e dos nutrientes remanescentes no efluente dos reatores anaeróbios (ZHANG *et al.*, 2012).

Para que tal processo seja otimizado, a co-digestão aparece como uma alternativa promissora. Ocorre uma melhora, em muitos casos, na produção de biogás em razão, entre outros fatores, do efeito sinérgico estabelecido no meio de digestão e na melhoria no balanço de nutrientes. Às vezes, o uso do co-substrato pode também ajudar a estabelecer o conteúdo de umidade requerida para o processo de digestão (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000), além de auxiliar na manutenção de um pH ótimo e uma relação C/N adequada, além de diminuir a inibição pela amônia livre e aumentar o rendimento de biogás (XIE *et al.*, 2011). Um exemplo de codigestão é a adição de lodo de esgoto aos resíduos orgânicos. Essa mistura tende a acelerar o processo de digestão pelo fornecimento de nitrogênio e de inoculo (SGORLONI, *et al.*, 2011).

As possibilidades de sucesso para o processo de co-digetão anaeróbia dependem da observância de uma série de requisitos ambientais para desenvolvimento de organismos decompositores. Entre os fatores ambientais, pode-se citar a temperatura, que segundo Zhang *et al.* (2006), exerce papel vital na degradação da fração orgânica dos RSU,

podendo afetar significativamente na conversão, cinética, estabilidade, qualidade do efluente e, consequentemente, no rendimento de formação do CH₄. Apesar dos microrganismos anaeróbios poderem se aclimatar às temperaturas de operação fora da faixa ideal, a atividade da biomassa e o desempenho do digestor podem ser adversamente afetados (BERGAMO ET AL., 2009); e a concentração de sólidos totais, que compreende o resíduo total presente no substrato, podendo ser o indicador da massa total a ser tratada. Sendo assim, ocorre o aumentando da taxa de bioconversão do resíduo à medida que a concentração de sólidos totais diminui (LEITE; POVINELLI, 1999).

Estudos visando o aumento da taxa de bioestabilização dos processos anaeróbios são realizados com a finalidade de reduzir o seu tempo de estabilização. Por este motivo, o trabalho foi realizado como forma de preencher lacunas deixadas por outro estudo semelhante, realizado por Menezes (2012), o qual empregou as temperaturas ambiente (média), 35°C e 45°C, e as concentrações de sólidos de 36,2; 48,5 e 59,9 g.L⁻¹. Com o intuito de avaliar se as temperaturas na faixa mesofílicas e concentrações de sólidos mais baixas, variando de 30,6; 39,5 e 48,2 g.L⁻¹, poderiam influenciar positivamente o processo de digestão anaeróbia e otimizar o tempo de operação do sistema, considerando que os reatores em batelada única utilizados foram os mesmos. Os reatores foram alimentados em sua totalidade, uma única vez, com os resíduos frescos, permitindo que o substrato nos reatores passassem por todas as etapas da digestão anaeróbia sem o deslocamento para outros compartimentos dos reatores.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigar a influência da concentração de sólidos totais e da temperatura no processo de co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada única.

2.2 Específicos

- Avaliar a remoção de DQO_T, NTK, proteínas, carboidratos, COD, em função das temperaturas e concentrações de sólidos totais;
- Avaliar a solubilização de DQO e aumento na concentração de N-NH⁴⁺ influenciado pelas temperaturas e concentrações de sólidos totais;
- Avaliar o volume de biogás produzido e a concentração de CH₄ em função das temperaturas e concentrações de sólidos totais.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Os resíduos sólidos

Segundo a Lei 12. 305, de 2012, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, em seu Art. 3°, Inciso XVI os resíduos sólidos são definidos como "material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível". É importante ressaltar que as propriedades dos resíduos sólidos estão relacionadas com as características de cada componente presente em sua composição, como o teor de umidade, matéria orgânica e poder calorífico (BOER et al., 2010). Os resíduos sólidos orgânicos compreendem a parcela dos resíduos, inseridos dentro dos resíduos sólidos, que são passíveis de degradação por ação microbiana com elevada demanda química de oxigênio (DQO) e gases de efeito estufa. O processo de reciclagem vem ganhando espaço, mas não atua de forma abrangente, propiciando assim que tais resíduos sejam destinados de forma inadequada aos lixões e aterros sanitários (MENEZES, 2012).

Os resíduos sólidos orgânicos vegetais compreendem a parcela de resíduos provenientes de feiras livres, centrais de abastecimento, mercados, residências, entre outras fontes, que por possuírem fácil degradação, estão mais expostos a grandes desperdícios. No Brasil, ocorrem perdas entre 30 a 40% da produção de frutas e hortaliças na fase de pós-colheita. Essas perdas são causadas por manuseio, transporte e armazenamento incorretos, que aliados aos custos de distribuição e comercialização elevam os preços de venda e penalizam produtores e consumidores (ANDRADE *et al.*, 2008)., A Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas – EMPASA com suas três Ceasas (João Pessoa, Campina Grande e Patos), registrou 90 mil toneladas não comercializadas, sendo apenas 21 mil toneladas aproveitadas para serem transformados em adubo orgânico, enquanto as outras 69 mil toneladas vão para o aterro sanitário (5,7 mil toneladas ao mês), segundo o seu presidente, José Tavares Sobrinho (FABRES, 2015).

No caso específico das centrais de abastecimento de produtos agrícolas, a falta de planejamento para o gerenciamento dos resíduos produzidos, associada à limitação de recursos financeiros, tem sido responsável pela degradação ambiental no interior desse tipo

de organização cuja principal característica é a produção permanente de resíduos sólidos, na sua maioria de origem orgânica, como resultado do processo de comercialização de produtos, como frutas, legumes, hortaliças etc (BARBOSA, 2008).

Quando descartados de forma inadequada, os resíduos sólidos orgânicos sofrem biodegradação, tornando-se responsáveis pela geração de compostos poluentes que geram grandes impactos ao meio ambiente. Para evitar tais problemas, se faz necessária a aplicação de métodos que possam ser utilizados como forma de tratamento. Entre esses métodos, destacam-se os processos biológicos anaeróbios, que apresentam como principal produto o biogás, com potencial energético (MENEZES, 2012)

3.2 A digestão anaeróbia, co-digestão e produção de metano

A digestão anaeróbia é um processo biológico altamente dinâmico, o qual é caracterizado por várias reações físico-químicas e bioquímicas em vias sequenciais e paralelas (PONTONI, et al. 2015). A matéria orgânica (resíduos de origem animal ou biomassa) é quebrada em seus constituintes químicos mais simples (EVANS, 2001). Em comparação com o processo aeróbio, proporciona produção baixa de lodo, exige pouca energia e pode tornar-se rentável, com a utilização de biogás (metano) para combustão ((MEJDOUB; KSIBI, 2014).

Caracteriza-se por ser dividida em algumas fases que se complementam. A primeira delas, denominada hidrólise, consiste na conversão do material orgânico particulado complexo (proteínas, carboidratos e lipídios) em compostos dissolvidos mais simples (aminoácidos, pequenos sacarídeos, ácidos graxos e alcoóis), que podem atravessar as paredes celulares das bactérias. Esta conversão é feita por meio da ação de enzimas hidrolíticas extracelulares (celulases, hemicelulases, etc) excretadas pelas bactérias (BARCELOS, 2009). Logo em seguida vem a acidogênese, fase na qual os compostos dissolvidos gerados no processo de hidrólise são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e após esta etapa são excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis de cadeias curtas (AGV), álcoois, ácido lático e compostos minerais (VIRIATO, 2013). Seguida pela acetogênese, onde os ácidos graxos e o etanol formado são transformados pelas bactérias acetogênicas, produtoras de acetato e hidrogênio. É nesta fase que ocorre a conversão dos produtos gerados na acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano (SILVA, 2009). E por fim a metanogênese, onde ocorre a produção de metano através das bactérias metanogênicas acetotróficas, a partir da redução de ácido acético, ou pelas bactérias metanogênicas

hidrogenotróficas, que reduzem o hidrogênio mais o dióxido de carbono (SCHIMITT *et al.*,2006). Os compostos orgânicos simples formados na fase acetogênica (ácidos orgânicos e hidrogênio) são consumidos por microrganismos estritamente anaeróbios, denominados *Archaeas* metanogênicas, que dão origem ao metano (CH₄) e ao dióxido de carbono (CO₂).

Com o intuito de otimizar o processo de digestão anaeróbia, a co-digestão utiliza simultaneamente diferentes tipos de resíduos no processo de digestão e tem como principal objetivo melhorar a produção de biogás (BELLE *et al.*, 2015; YAO *et al.*, 2014 e LINKE *et al.*, 2013). Segundo Xie *et al.* (2011) e Sosnowski (2003) a co-digestão também pode melhorar a capacidade de tamponamento do sistema para as *Archaeas* metanogênicas, diminuir a inibição por potenciais tóxicos e proporcionar relação C/N adequada para o processo. Tem sido amplamente utilizada para a biodegradação de esterco bovino, suíno, e lodo ativado em estações de tratamento de águas residuárias, além de resíduos alimentares, que podem ser utilizados como principais co-substratos na co-digestão anaeróbia de frutas e de legumes.

A proporção entre os substratos a serem usados na co-digestão anaeróbia é um fator primordial para melhor aproveitamento e estabilidade do processo. Kock *et al.* (2015) relataram a co-digestão de lodo bruto e resíduos alimentares e relataram o aumento da produção de metano além da aceleração da degradação do substrato com o aumento de resíduos alimentares. Sugeriram uma relação de até 35% de SV dos resíduos alimentares como ideal na co-digestão destes tipos de resíduos.

Na digestão anaeróbia de resíduos vegetais com baixa concentração de sólidos em reator compartimentado, Silva *et al.* (2013) utilizaram como substrato massa de resíduos que foi constituída por dez diferentes tipos de resíduos vegetais, coletados em centrais de abastecimento. As concentrações médias de sólidos totais e de sólidos totais voláteis da massa de resíduos alimentada ao reator foram de 66,1 e 40,3 g L⁻¹, atingindo-se eficiência de remoção de 20,2% e 41,9%, respectivamente. A eficiência de bioestabilização da massa de DQO foi de 54,1% propiciando taxa de produção de metano de 0,13 LCH_{4.} g⁻¹ de DQO adicionada. Leite *et al.* 2003 também comprovaram que co-digestão de resíduos orgânicos vegetais provenientes de feiras livres, com lodo anaeróbio, em reator de batelada, apresenta-se alternativa viável de tratamento.

A busca por consórcios de microorganismos ideais na digestão anaeróbia tem sido alvo de estudos. Análise das sequências bacterianas mostrou que membros do filo *Firmicutes, Actinobacteria e o \beta, \gamma e as classes de \delta de <i>Proteobacteria* estavam envolvidos na co-digestão dos resíduos sólidos urbanos, resíduos de frutas e vegetais e de matéria

orgânica presente em solos (SUPAPHOL et al. 2011). A prevalência destes filos durante todo o processo de digestão anaeróbia reflete a capacidade para metabolizar uma variedade de substratos, incluindo proteínas, lipídeos, lignina, celulose, açúcares e aminoácidos devido a capacidade de produzir celulases, lipases, proteases e outras enzimas extracelulares (LEVEN et al., 2007), sugerindo que estão envolvidas na hidrólise e acidogênese. Na acidogênese, onde os valores de pH são baixos (5-6) (ZHANG et al., 2008) é comum a presença de Lactobacillus que converte a lactose em lactato (WANG et al., 2005) (ZHANG et al., 2008) e peptonas em butirato (EZAKI et al., 2001). Portanto, substratos compostos por resíduos alimentares, resíduos de frutas e vegetais no qual contém altas concentrações de açúcares solúveis, lípidos e proteínas são alvos de bactérias acidogênicas (WANG et al., 2005) (ZHANG et al., 2008).

Para maximizar a produção de metano no processo de digestão anaeróbia é preciso entender as interações microbianas complexas de cada percurso de modo que as condições ambientais podem ser modificadas para aumentar o crescimento e atividade metabólica (SUPAPHOL *et al.* 2011).

Segundo Picanço *et. al.* (2004), o processo de digestão anaeróbia se baseia no rendimento da atividade microbiana, principalmente, dos microorganismos anaeróbios metanogênicos que, através de seu metabolismo, transformam a matéria orgânica em fontes alternativas de energia como gás metano e hidrogênio. O hidrogênio tem um papel regulador na produção de metano, e no controle do potencial redox, uma vez que, em caso extremo, em níveis elevados conduzem para a acumulação de ácidos graxos voláteis, causando diminuição significativa do pH no interior do reator, ocasionando a inibição das *Archaeas* metanogênicas pelo aumento da acidez, que se não for controlada gera o colapso do sistema e afeta a produção de metano no biogás.

Segundo Fdez e Güelfo *et al.* (2011), os microorganismos acidogênicos se desenvolvem mais rapidamente que os metanogênicos. Portanto, caso o substrato apresente elevada concentração de matéria orgânica particulada, a etapa de hidrólise será apontada como limitante, uma vez que será requerido maior tempo para solubilização dos compostos orgânicos. Caso o substrato a ser tratado venha a ser solúvel, a etapa limitante será a metanogênica. As *Archaeas* metanogênicas são rigorosas anaeróbias obrigatórias, não suportando exposição à quantidades relativamente pequenas de oxigênio (EVANS, 2001).

É importante salientar que a digestão anaeróbia só ocorrerá de forma eficiente se os fatores que a influenciam estiverem devidamente controlados.

3.3 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser um processo muito instável no funcionamento do reator devido as interações complexas entre a biomassa microbiana de diferente espécies, bem como das transformações complexas da matéria orgânica que podem ser afetadas por uma variedade de fatores ambientais (HUBENOV; SIMEONOV, 2015), que podem em excesso ser prejudiciais, e em pequenas quantidades gerar a diminuição na população de bactérias e por conseguinte, uma baixa na produtividade do sistema. São os fatores:

3.3.1 Temperatura

Os microrganismos não possuem a capacidade de controlar sua temperatura interna, sendo dependentes da temperatura externa, ou seja, da temperatura no ambiente ao qual estão inseridos. Os efeitos da temperatura externa nos microrganismos, sejam estes metanogênicos ou não, são importantes em sua multiplicação, nas reações enzimáticas e na dissociação de compostos (MAZARELI, 2015). Portanto, o aumento da temperatura resulta em maior atividade enzimática ao passo que diminuindo a temperatura, há menor atividade. Devido ao impacto da temperatura na atividade enzimática, a produção dentro digestores deve aumentar com a diminuição da temperatura. Variações de temperatura no digestor acarretam efeitos na atividade biológica incluindo a inibição da atividade de bactérias anaeróbias, em especial as produtoras de metano (metanogênicas). É preciso adequar o digestor para que não haja variações de temperatura que sejam prejuciais a atividade microbiológica (GERARDI, 2003). Segundo Raposo et al. (2011), a digestão anaeróbia pode proceder em condições psicrófilas (< 20°C), mesófilas (20 a 40°C) e termófilas (45 a 60 °C), sendo o principal problema da operação em baixas temperaturas o decréscimo na atividade do consórcio microbiano. Ainda segundo o autor, é preciso adequar o digestor para que não haja variações de temperatura que sejam prejudiciais a atividade microbiológica. A eficiência do digestor oscila em uma temperatura de aproximadamente 42°C, já que esta representa a faixa de transição entre os organismos mesofílicos e termofilicos. O efeito da temperatura na hidrólise de partículas coloidais de resíduos não é muito grande. Bactérias hidrolíticas não são tão sensíveis às mudanças de temperatura, como o as formadoras de metano e acetato.

O aumento da temperatura normalmente melhora a capacidade dos microrganismos produtores de metano durante a digestão anaeróbia. Porém a temperatura em níveis elevados pode reduzir a atividade das metanogênicas. Dessa forma, diversas faixas de

temperaturas tem sido relatas como sendo ótimas para a produção de metano, sendo essas faixas relacionadas a temperaturas mesófilicas e termofilicas (COURAS *et al.*, 2014; YOO *et al.* 2014, PAGES-DIAZ *et al.*, 2013; KHEMKHAO *et al.*, 2012; EL-MASHAD *et al.*, 2004).

Rodriguez *et al.*, (2015), realizou um estudo de influência das faixas de temperatura mesófilicas (35°C) e termofílicas (55°C) em reatores descontínuos dividindo em duas etapas de acordo com a temperatura aplicada. Após o primeiro estágio termofílico, o tratamento de resíduos teve continuidade em um segundo reator mesófilico, até se completar o processo de degradação. Os valores mais elevados para a remoção da matéria orgânica (82-85%) foram obtidos para a operação em fase termofílica. No entanto, nestas condições, houve diminuição na taxa de crescimento de microorganismos.

De acordo com Bergamo *et al.* (2009), o efeito da temperatura na atividade biológica está relacionado ao tempo de retenção celular nos biodigestores, que deve ser superior com a diminuição da temperatura. Apesar dos microrganismos anaeróbios poderem se aclimatar às temperaturas de operação fora da faixa ideal, a atividade da biomassa e o desempenho do digestor pode ser adversamente afetados.

A operação de digestores anaeróbios geralmente ocorre em temperaturas mesófilas. No entanto, a digestão anaeróbica de uma termofílica gama de temperaturas oferece várias vantagens potenciais, tais com um aumento das taxas de reação, um aumento de eficiência, melhoria da separação sólido-líquido e aumento da eliminação de organismos patogênicos. Por outro lado, o consumo de hidrogênio pelos metanogênicos torna-se menos favorável. Além disso, a temperatura afeta o fluxo de hidrogênio transferido entre acetogênicos e os metanogênicos (AMANI *et al.*, 2015).

3.3.2 Concentração de sólidos totais

A concentração de sólidos refere-se ao resíduo total presente no substrato, quer seja de origem orgânica ou inorgânica, e é um indicador da massa total a ser tratada (LEITE; POVINELLI, 1999).

Como no processo anaeróbio a bioconversão só irá acontecer na fração teoricamente orgânica do substrato, quanto maior a concentração de sólidos totais voláteis maior, também, deverá ser a taxa de bioconversão do resíduo. De acordo com Tchobanoglous*et al.* (1993), a concentração de sólidos define duas alternativas de tratamento:

- 1. tratamento anaeróbio com baixa concentração de sólidos; em que massa orgânica putrescível é fermentada com concentração de sólidos totais variando de 4 a 8% e esta alternativa se destina à geração de gás metano, a partir de dejetos humanos, resíduos animais e agrícolas. As maiores dificuldades operacionais desse processo estão relacionadas à adição de água para diluição do substrato e à consequente dificuldade de reutilização do material bioestabilizado;
- 2. tratamento anaeróbio, com alta concentração de sólidos; este tratamento é caracterizado pela fermentação da massa putrescível com concentração de sólidos totais em torno de 22%; aplicada com o objetivo de recuperação de energia de biomassa apresentando, como principais vantagens, baixo requerimento de umidade e alta taxa de produção de gás.

Além disso, Abbassi-Guendouz*et al.* (2012), descreveram que baseando-se nos sólidos totais contidos nos resíduos sólidos, são desenvolvido três principais tipos de tecnologias 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, se torna atrativo devido reduzir a quantidade de água presente no resíduo bruto, e consequentemente, minimiza o tamanho do reator utilizado no tratamento. Entretanto, são relatadas dificuldades na operação da digestão seca em escalas laboratorial e industrial devido à altas concentrações de sólidos totais.

Concentrações de sólidos menores favorecem a diminuição no tempo de operação do reator, fato comprovado por Leite *et al.*, (2009), utilizaram o substrato constituido de resíduos sólidos vegetais e lodo de esgotos sanitários, sendo um dos reatores alimentado por substrato de alta concentração de sólidos totais (20%) e outro com apenas 5% de sólidos totais. Verificou-se, que o reator com baixa concentração de sólidos apresentou menor tempo de retenção para a redução da demanda química de oxigênio (DQO), de 90 dias, enquanto reator alimentado com substrato de alta concentração de sólidos apresentou 270 dias de retenção. Menezes (2012) também comprovou em seu estudo, utilizando três diferentes concentrações de sólidos (36,2; 48,5 e 59,9 g.L⁻¹), que a maior produção de biogás e metano (CH₄), ocorreu na menor concentração de sólidos.

3.3.3 Alcalinidade e pH

Segundo Manahan (2000), alcalinidade é a capacidade da água de aceitar íons H⁺. É um parâmetro importante, pois serve como tampão, evitando variações elevadas do pH.

Geralmente os íons bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos são responsáveis pela alcalinidade na água.

O pH é um dos mais importantes parâmetros que influenciam na atividade dos microrganismos produtores de metano. Tem sido demonstrado que a faixa adequada de pH, aumenta a capacidade de produção de metano pelas *Arqueas* metanogênicas, e pH muito abaixo ou acima do ótimo, pode causar distúrbios no sistema (HU *et al.*, 2014; KUN WANG *et al.*, 2014; JUNG *et al.*, 2000).

A alcalinidade é essencial para o controle do pH. Serve como um tampão que impede sua rápida alteração e está presente principalmente na forma de bicarbonatos que estão em equilíbrio com o dióxido de carbono no biogás a um dado pH. Quando os compostos orgânicos são degradados, dióxido de carbono é liberado. Quando aminoácidos e proteínas são degradados, dióxido de carbono e amônia são liberados. A liberação de dióxido de carbono resulta na produção de ácido carbônico e alcalinidade a carbonato. A liberação de amônia resulta na produção de íons de amônio (GERARDI, 2003). O autor ainda esclarece que a estabilidade do digestor anaeróbio é alcançada pela alta concentração de alcalinidade. É verificado que o decaimento desta concentração para abaixo do nível operacional normal, indique falha durante a digestão, resultando em rápida mudança no pH. O autor ainda mencionou, que tal redução pode ser causada pelo acúmulo de ácidos orgânicos, ocasionado em virtudes dos microrganismos metanogênicos não converterem os ácidos orgânicos a CH₄, ou devido à presença de resíduos que inibam a atividade dos microrganismos formadores de CH₄.

3.3.5 Nutrientes

Os nutrientes são fatores que desempenham grande importância nos processos de bioestabilização anaeróbia, uma vez que os microorganismos que participam do processo dependem de um meio aquoso para atingir seu pleno crescimento, assim como o bom desempenho dos processos biológicos requer a disponibilidade de nutrientes essenciais para o desenvolvimento microbiano, em proporções adequadas (GADELHA, 2005). Nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo, e oligoelementos (enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, zinco, cobalto, manganês e cobre) são necessários para a degradação anaeróbia eficiente e estes estão geralmente presentes em quantidades suficientes, na maioria dos resíduos que são tratados com digestores anaeróbios, os nutrientes mais importantessão o nitrogênio e fósforo, e a relação ótima de C:N:P para produção de metano é relatado é de 100:3:1. Se a relação C:N é elevada, existe um risco de

deficiência de nutrientes e uma baixa capacidade de tamponamento irá resultar num processo mais sensível (RAJESHWARI *et al* , 2000). O bom desempenho dos processos biológicos requer a disponibilidade de nutrientes essenciais para o desenvolvimento microbiano, em proporções adequadas (VERSANI, 2005).

Segundo Metcalf & Eddy (2003), da matéria seca da célula bacteriana aproximadamente 90% é material orgânico e 10% inorgânico. O carbono, oxigênio,nitrogênio, fósforo e enxofre são os principais constituintes das macromoléculas das células bacterianas.

Os requisitos nutricionais de cada microorganismo são específicos e devem ser mantidos na faixa adequada de concentração, não podendo exceder essa faixa para não assumir características tóxicas e inibir o crescimento, nem se manter em concentrações inferiores para não limitar o crescimento. As proporções de carbono, fósforo e nitrogênio têm sido estabelecidas por diversos autores como sendo C/N = 30, C/P = 150 e N/P = 5 (LOPES, 2004).

4 CINÉTICA DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS

O crescimento da população de biomassa é um processo de transformações químicas, conhecido como processo fermentativo e deve ter sua cinética estudada, pois o conhecimento dos estágios inicial e final de um processo fermentativo permite uma série de informações, conclusões e avaliações sobre o mesmo, como por exemplo, rendimento, produtividade ou velocidade média de transformação (SILVA, 2009).

A cinética de crescimento dos microrganismos, pode ser influenciada por diversos parâmetros, como pH, temperatura do meio, controles internos, pela adaptabilidade ou heterogeneidade das populações celulares e interações entre massa celular e o ambiente (meio), como transferências de nutrientes, de produtos e de calor (SUBTIL, 2007).

Segundo Felizola *et al.* (2006), o modelo cinético de Monod serve para descrever o processo cinético em digestores anaeróbios. Sendo assim, será empregada a equação 1 para o substrato com presença de material particulado, que obedecerá à cinética de primeira ordem.

$$S_{(t)} = S_{(0)} \cdot e^{-kt} \tag{1}$$

Sendo:

 $S_{\left(t\right)}$: concentração final do parâmetro estudado;

 $S_{\left(0\right)}$: concentração inicial do parâmetro estudado;

k : constante cinética de decaimento;

t: tempo.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Coleta dos resíduos sólidos vegetais e lodo

Os resíduos sólidos orgânicos vegetais utilizados na preparação dos substratos para alimentação dos reatores foram constituídos de restos de frutas, legumes e verduras provenientes da Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas (EMPASA), localizada na Rua Doutor Vasconcelos, 988, no bairro do Alto Branco, na cidade de Campina Grande, Paraíba, que seriam destinados ao descarte. Para a preparação do substrato para a co-digestão, foi utilizado lodo anaeróbio de esgoto sanitário coletado em um reator UASB, a temperatura ambiente, instalado e monitorado na EXTRABES.

O sistema experimental foi instalado e monitorado na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada no Bairro do Tambor, na cidade de Campina Grande, no estado Paraíba, Brasil (latitude 7°13'11''S; longitude 35°52'31''W; altitude 550m).

5.2 Planejamento experimental e configuração dos reatores

Neste estudo foi avaliado a eficiência de tratamento em três níveis de temperatura e de concentrações de sólidos totais, sendo 9 tratamentos analisados em triplicata, (Tabela 5), totalizando 27 reatores anaeróbios em batelada.

A temperatura ambiente foi obtida através das temperaturas médias aferidas ao longo dos 180 dias de monitoramento.

Na Tabela 1 é apresentado o planejamento experimental do sistema.

TRATAMENTO TEMPERATURA SÓLIDOS TOTAIS (g.L⁻¹⁾ T1ST1 Ambiente (24°C) 30.6 **T2ST1** 35°C 30,6 **T3ST1** 40°C 30.6 39,5 T1ST2 Ambiente (24°C) T2ST2 35°C 39,5 40°C **T3ST2** 39,5 T1ST3 Ambiente(24°C) 48,2 T2ST3 35°C 48,2 40°C **T3ST3** 48,2

Tabela 1- Planejamento experimental

T1 (temperatura ambiente), T2 (35°C), T3 (40°C). ST1 (30,6 g.L⁻¹), ST2 (39,5 g.L⁻¹), ST3 (48,2 g.L⁻¹).

Após o planejamento experimental, foram projetados os reatores anaeróbios, construídos utilizando-se como matriz principal vidro de DURHAM, marca Laborgas/Brasil- Boro 3.3 (Figuras 1 e 2), com capacidade volumétrica aproximada de 2,0 litros. Da capacidade volumétrica total, 1,8 (90%) litros foram destinados para o substrato, e 0,2 litros para o *head-space* (10%). Os reatores foram vedados com tampas de plástico com um septo de borracha, o qual permitia acesso da agulha conectada ao manômetro e da seringa de coleta cromatográfica, além da mangueira utilizada para coleta de resíduos em processo de bioestablização

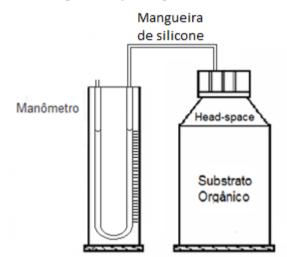


Figura 1 - Representação esquemática do sistema experimental





5.3 Preparação do substrato

Após coletados e caracterizados, os resíduos sólidos orgânicos vegetais foram triturados com o auxílio de um triturador de resíduos orgânicos (Trapp-TR 2000). Posteriormente, foram peneirados em malhas de 2,00mm, até obtenção do produto final com características pastosa e uniforme.

Em seguida, foi adicionado lodo anaeróbio de esgoto sanitário ao resíduo peneirado. O substrato foi preparado a partir da mistura de 38,9 kg de resíduo orgânico vegetal e 9,7 kg de lodo anaeróbio, obtendo-se proporção de 80 % de RSOV para 20 % de lodo em base úmida, proposta por Leite *et al.* (2004)

Para obtenção das concentrações de sólidos totais desejadas, o substrato preparado foi diluído com esgoto sanitário. O volume de esgoto sanitário necessário para ajustar o teor de umidade dos substratos, foi estimado aplicando-se a Equação 2:

$$M_{esgoto} = M_R BU x \left(\frac{c_{ST}DET}{c_{ST}(D)} - 1 \right)$$
 (2)

Sendo:

M_{esaoto}:Massa de esgoto necessária (Kg)

 M_R BU: Massa do resíduo base úmida (Kg)

C_{ST DET}: Concentração de sólidos totais determinada (%)

 C_{ST} (D): Concentração de sólidos totais desejada (%)

Devido às características de alguns resíduos, o pH inicial do substrato situou-se em torno de 4,80 e foi ajustado para a faixa de 6,5 a 6,8, com aplicação de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) pureza analítica (PA), para favorecer as condições do processo anaeróbio.

5.4 Monitoramento do sistema

O monitoramento do sistema experimental foi iniciado no dia 21 de Abril de 2015 e finalizado no dia 21 de Outubro de 2015, totalizando um período de 180 dias.

Para as análises mensais, foi utilizado um reator de cada triplicata para avaliar as eações ocorridas em cada tratamento, totalizando 9 reatores analisados. Para a coleta de gás foram utilizados todos os reatores, e de cada triplicata a quantidade de gás produzida foi somada e dividida por 3.

Durante os 180 dias de monitoramento, foram realizadas 4 análises de substrato coletado no interior do reatores através de uma mangueira inserida na parte superior do reator. A cada 30 dias de monitoramento, uma nova análise era realizada. Após o término do período de monitoramento, a massa parcialmente bioestabilizada foi submetida a caracterização química. Para as análises mensais, foi utilizado um reator de cada triplicata para avaliar as reações ocorridas em cada tratamento, totalizando 9 reatores analisados. Para a coleta de gás foram utilizados todos os reatores, e de cada triplicata a quantidade de gás produzida foi somada e dividida por 3.

As temperaturas estudadas foram ambiente (24°C), 35°C e 40°C. A temperatura ambiente foi quantificada diariamente, com o auxílio de um termômetro de haste de mercúrio, e os reatores monitorados às temperaturas de 35°C e 40°C foram colocados em duas diferentes estufas com temperaturas previamente programadas.

Na tabela 2 são apresentados os parâmetros utilizados para análise do substrato.

Tabela 2- Parâmetros, frequências, métodos e referências para as análises dos substratos

PARÂMETRO	FREQUÊNCIA	MÉTODO	REFERÊNCIAS
ST, STV e STF(g/L)	Afluente	Gravimétrico	APHA (2012)
$COT(g.L^{-1})$	Afluente	Gravimétrico	Golueke (1977)
$DQO_T(g.L^{-1})$	Afluente/Efluente	Titulométrico	APHA (2012)
$DQO_{S}(g.L^{-1})$	Afluente/Efluente	Titulométrico	APHA (2012)
NTK (g.L ⁻¹)	Afluente/Efluente	Micro Kjeldahl	APHA (2012)
$N - NH4^+ (g.L^{-1})$	Afluente/Efluente	Micro Kjeldahl	APHA (2012)
pН	Afluente/Efluente	Potenciométrico	APHA (2012)
$AT (g.L^{-1})$	Afluente/Efluente	Titulométrico	APHA (2012)
$AGV (g.L^{-1})$	Afluente/Efluente	Titulométrico	APHA (2012)
COD (mg.L ⁻¹)	Efluente	Instrumental	
PROT (mg.L ⁻¹)	Efluente	Espectrofotométrico	Lowry (1995)
CARB (mg.L ⁻¹)	Efluente	Espectrofotométrico	Dubois <i>et al.</i> (1956)

Para a quantificação do volume de biogás produzido diariamente foi utilizado um manômetro tubo em "U", contendo como líquido manométrico a água. Assim, semanalmente foi obtido o valor da altura deslocada pelo líquido manométrico, resultante da pressão que o biogás exerceu no manômetro. Com este valor, foi possível determinar a pressão exercida no reator e a partir desta pressão e ajustando-se às condições normais de temperatura e pressão (CNTP), pode-se obter o volume de biogás produzido empregando-se a Equação 3.

$$\frac{PG \times VR}{TR} = \frac{PCNTP \times VB}{PCNTP}$$
 (3)

Sendo:

Pg: pressão exercida pelo biogás no reator (atm)

VR: volume disponível no *head space* (ml)

TR: temperatura ambiente (K)

PCNTP: Pressão atmosférica local (atm)

VB: volume de biogás gerado + CNTP

Por fim, através do septo de borracha localizado na tampa dos reatores foi coletado o biogás para a determinação da composição através da cromatografia gasosa. As amostras dos gases foram coletadas com o auxílio de uma seringa de 0,5mL com trava para evitar a perda de gás para o ambiente. Para a coleta das amostras de gases, perfurava-se o septo localizado na tampa do reator, possibilitando o acesso da agulha ao *head-space* do reator, onde era acumulado o biogás. Para possibilitar a remoção de biogás residual de um reator para o outro, bombeava-se o gás por 3 vezes seguidos no mesmo reator antes de coletar a amostra de biogás que seria levada ao cromatógrafo gasoso.

Os parâmetros, frequências e métodos para as análises da fração gasosa são expressos na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros, frequências e métodos para as análises da fração gasosa

Parâmetros	Frequência	Método
CH ₄ (%)	Quinzenalmente	Cromatográfico
CO ₂ (%)	Quinzenalmente	Cromatográfico

Quinzenalmente	Cromatográfico
Semanalmente	Manométrico

Para obtenção da composição do biogás, em termos de CH₄ e CO₂ e outros gases foi utilizado o cromatógrafo gasoso, modelo Trace 1300, Thermo Scientific, equipado com um Detector de Condutividade Térmica (TCD). Composição do gás: CO₂ (19,98%), N₂ (10,02%) e CH₄ (70%). Coluna: Supel-Q PLOT (30 m x 0,53 mm D.I, Supelco). Condições de separação: iniciou a 50°C e foi mantido durante 5 min, depois a temperatura foi elevado para 100°C a uma taxa de 25°C min⁻¹. O procedimento de aquisição dos dados foi realizado a pressão constante de 15 kPa, no modo Split com fluxo de 20 mL min⁻¹, temperatura do injetor a 200°C, e fluxo da purga do setpto a 5 mL min⁻¹.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os dados advindos da caracterização física e química dos diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais e dos três diferentes substratos utilizados na alimentação dos reatores.

6.1 Caracterização física do substrato

Os tipos de resíduos sólidos orgânicos utilizados na preparação do substrato e os dados quantitativos dos pesos e percentuais relativos são apresentados na Tabela 4. Observa-se que dentre os resíduos descartados na EMPASA, os encontrados em quantidades maiores no período coletado, foram melancia (14%), mamão (16,51%) e batata inglesa(15,8%), banana (13,54%), enquanto chuchu (0,5%) e cenoura (0,3%) em quantidade menor, devido a pouca oferta de descarte no momento da coleta.

Tabela 4- Tipos de resíduos sólidos orgânicos vegetais e dados quantitativos de percentual e peso

RESÍDUO	PESO (KG)	PERCENTUAL (%)
Banana	11,4	13,54
Batata inglesa	13,3	15,8
Cenoura	0,500	0,6
Chuchu	0,300	0,35

Jerimum	5,6	6,65
Mamão	13,9	16,51
Melancia	11,79	14
Melão	10	11,9
Pepino	6,85	8,13
Pimentão	4,3	5,1
Tomate	6,25	7,42
Total	84,19	100

Das frutas coletadas, o peso total foi de 84,19 kg, uma oferta de resíduos bastante significativa, o que facilitou uma maior variedade para o substrato. Frutas e verduras como laranja, limão e outros cítricos foram descartados na coleta, devido ao caráter ácido que apresentam, que dificultaria a hidrólise dos resíduos.

Para a preparação do substrato, além dos resíduos orgânicos coletados é necessário também um lodo de qualidade. O lodo anaeróbio de esgoto sanitário foi caracterizado quimicamente e os dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Caracterização química do lodo de esgoto sanitário

PARÂMETROS	LODO
Ph	8,0
Umidade (%)	92,0
$ST(g/L^{-1})$	63,1
$STV(g/L^{-1})$	28,92
$COT(g/L^{-1})$	16,07
$DQO(g/L^{-1})$	48,85
$NTK(g/L^{-1})$	0,68
$N-NH_4^+(g/L^{-1})$	0,14
$AT(g/L^{-1})$	6,98
$AGV(g/L^{-1})$	2,98
C/N	23,63

De acordo com os dados da Tabela 5, o lodo possuía umidade de 92%, sendo assim, a concentração de sólidos alta favoreceu o ajuste de umidade e concentrações de sólidos desejadas.

Além da adição de lodo anaeróbio, o ajuste de umidade foi feito com esgoto sanitário, proveniente do interceptor leste, localizado na EXTRABES, local de monitoramento do sistema. Após a caracterização dos resíduos sólidos e do lodo foi realizada a caracterização química do substrato.

6.2 Resultados da caracterização química do substrato

Os resultados obtidos através da caracterização química dos substratos estudados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Caracterização química dos substratos utilizados para alimentação dos reatores

D. A	Substrato	Substrato	Substrato
Parâmetros	$(30,6 \text{ g .L}^{-1})$	$(39,5 \text{ g .L}^{-1})$	$(48,2 \text{ g .L}^{-1})$
Umidade (%)	96,94	96,05	95,18
$ST(g.L^{-1})$	30,06	39,5	48,2
$STV (g.L^{-1})$	29,58	38,16	47,6
$STF(g.L^{-1})$	1,02	1,34	1,60
$COT (g.L^{-1})$	16,55	21,2	25,88
$NTK(g.L^{-1})$	1,1	1,4	1,6
$N-NH_4^+$ (g.L ⁻¹)	0,16	0,23	0,26
$DQO_{T}(g.L^{-1})$	26,41	30,26	38,16
$DQO_S(g.L^{-1})$	13,65	13,76	16,32
pH (in natura)	4,88	4,82	4,82
PH (ajustado)	6,70	7,06	6,64
$AT (g.L^{-1})$	11,55	13,12	11,49
AGV (g.L ⁻¹)	11,59	11,92	12.02
Massa Específica (g.L ⁻¹)	1,02	1,021	1,03
C/N	15,05	15,14	16,17

Analisando os dados da Tabela 6, constata-se que as concentrações de sólidos totais dos três diferentes substratos estudados neste trabalho, variaram de 30,06 a 48,20g.L⁻¹. Isto significa dizer que os percentuais de sólidos totais dos três diferentes tipos de substratos

foram de 3,06%; 3,95%; e 4,82%, indicando que o processo de co-digestão anaeróbia foi realizada na vertente de baixa concentração de sólidos. As relações estabelecida entre a DQO total e os sólidos totais variaram de 76,6 a 87,8% e não foram função da concentração de sólidos totais. Da massa de DQO total, em média 46,5% correspondia a massa de DQO filtrada. Do percentual médio de sólidos totais (4%), considerando os três tratamentos), o percentual médio de sólidos totais voláteis foi 97,9% ST, o que representa um percentual bastante significativo quando comparado com outros tipos de resíduos sólidos. As concentrações de nitrogênio total e nitrogênio amoniacal, foram diretamente proporcionais as concentrações de sólidos totais dos substratos e é um parâmetros que precisa ser levado em consideração, haja vista influenciar diretamente na relação carbono/nitrogênio e consequentemente nos mecanismos envolvidos diretamente processo de digestão anaeróbia deste tipo de resíduo. No caso específico dos substratos estudados neste trabalho, as relações C/N variaram de 15 a 16,1, que são relações C/N ligeiramente inferiores as recomendadas. Em relação ao pH, os RSO apresentam características relativamente ácidas e mesmo adicionando lodo anaeróbio de esgoto sanitário na proporção de 20% (percentagem em peso), não foi possível elevar-se o pH para um patamar propício ao processo de tratamento biológico, sendo necessário a utilização de espécie química para o ajustamento do pH dos substrato para um patamar recomendável para processo anaeróbio. As relações estabelecidas entre ácidos graxos voláteis e a alcalinidade total dos substratos, variaram de 0,90 a 1,04 e são muitos superiores as recomendadas para um bom desempenho do processo de digestão anaeróbia.

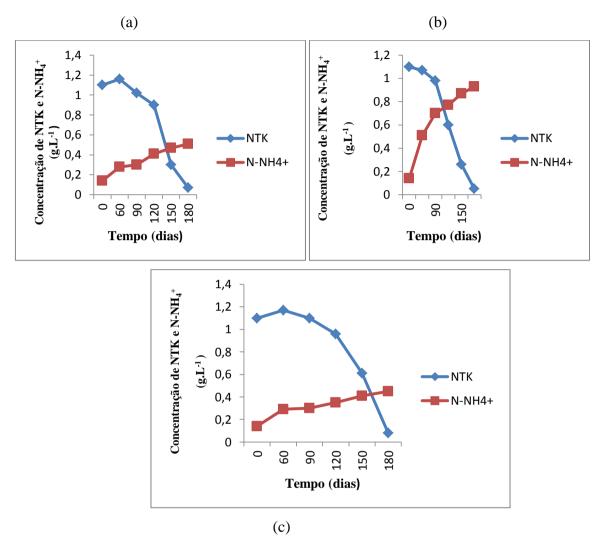
6.3 Dados advindos da caracterização química da massa de resíduo parcialmente bioestabilizada

6.3.1 Nitrogênio amoniacal (N-NH4 +) E Nitrogênio total Kendjal (NTK)

A digestão anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos produz biogás com elevada concentração de N-NH₄⁺ (MAZARELLI, 2015). Além disso, o Nitrogênio total é convertido, o qual terá parte consumida pelos microrganismos, e a outra parcela, convertida a nitrogênio amoniacal.

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam o comportamento no aumento da concentração de N-NH₄⁺, e por conseguinte, a diminuição na concentração de NTK, nas diferentes concentrações de sólidos totais e temperaturas estudadas no sistema.

Figura 3- Comportamento na variação temporal da concentração de $N-NH_4^+$ e NTK $(g.L^{-1})$ para T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)



Analisando as variações temporais para os níveis de temperatura aplicados à concentração de sólidos totais de 30,5 g.L ⁻¹, a concentração inicial de NTK foi equivalente à 1,1 g.L ⁻¹, apresentando magnitude maior que a concentração de N-NH₄⁺, 0,14 g.L ⁻¹. Sendo assim, para a concentração de sólidos totais ST1, De todo o nitrogênio total aplicado 12,72% representou a fração de nitrogênio amoniacal presente neste substrato.

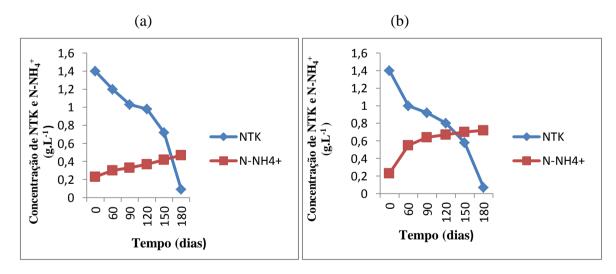
Durante o período de monitoramento houve uma inversão da concentração de tais parâmetros. As concentrações de N-NH₄⁺ apresentaram crescimento, que variaram de 0,45 g.L ⁻¹ à 0,93 g.L ⁻¹. Ao final do período de 180 dias de monitoramento, a concentração de N-NH₄⁺ com maior magnitude foi apresentada quando ST1 foi exposta à temperatura de 35°C. Houve também aumento de concentração expressivo para a temperatura ambiente (média 24°C), atingindo o quantitativo de 0,51 g.L ⁻¹ , seguido da menor concentração, equivalente à 0,45 g.L ⁻¹ . Diante de tais resultados é possível afirmar que menores concentrações de sólidos totais são biodegradas com maior facilidade, e que a temperatura

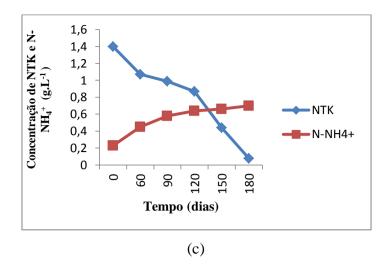
é um fator relevante para o sucesso do tratamento. Temperaturas no limite da faixa mesofílica não contribuem com a mesma eficiência, quando comparadas à temperaturas menores. Desse modo, para a concentração de sólidos totais avaliada, a temperatura de 35°C contribuiu para o aumento na concentração de nitrogênio total maior, quando comparada as temperaturas ambiente (média 24°C), e 40°C.

Em paralelo ao aumento na concentração de N-NH₄⁺, há uma queda na concentração de NTK. A concentração inicial deste parâmetro de 1,1 g.L⁻¹ teve declínio nos três níveis de temperatura avaliados. A maior conversão de nitrogênio amoniacal foi observada para ST1 à temperatura de 35°C, atingindo valor final de 0,05 g.L⁻¹ (95% de remoção), seguido pela temperatura ambiente (média 24°C), que removeu 93,63% de todo o nitrogênio total presente no substrato, atingindo concentração final de 0,07 g.L⁻¹. Por fim, a menor remoção de nitrogênio total foi apresentada pela temperatura de 40°C (92,72%), com concentração final de 0,08 g.L⁻¹.

A Figura 4 apresenta o comportamento da variação temporal na concentração de N-NH₄⁺ e NTK (g.L⁻¹) para o substrato com concentração de sólidos totais de 39,5 g.L⁻¹ (ST2), para os três níveis de temperaturas estudados (24°C, 35°C e 40°C).

Figura 4- Comportamento na variação temporal da concentração de N-NH₄⁺ e NTK (g.L⁻¹) para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)





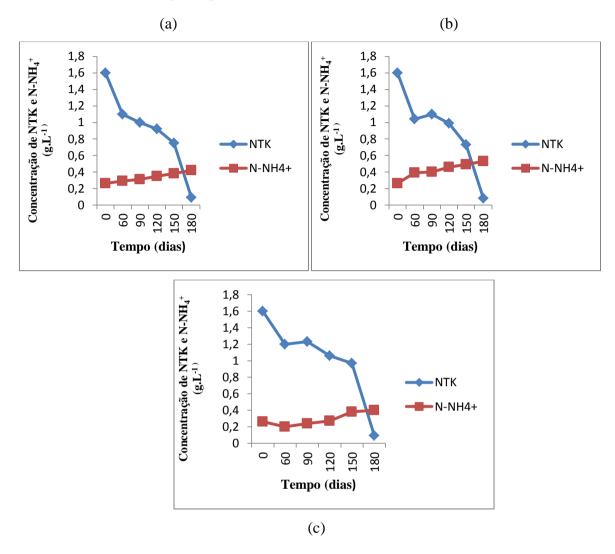
Diante das concentrações de N-NH₄⁺ e NTK apresentadas, o fato de que as concentrações são inversamente proporcionais se repetiu. Para a concentração de sólidos totais de 39,5 g.L⁻¹ (ST2), houve o aumento da concentração N-NH₄⁺ e diminuição expressiva na concentração de NTK.

A concentração inicial de N-NH₄⁺ foi de 0,23 g.L⁻¹ para todas as temperaturas. O fator primordial que contribuiu ou não para o aumento na concentração foi a temperatura. Assim como ocorreu para o tratamento ST1, a maior taxa de aumento da concentração de nitrogênio amoniacal ocorreu à temperatura de 35°C, atingindo concentração final de 0,72 g.L⁻¹. A menor taxa de crescimento na concentração de nitrogênio amoniacal ocorreu à temperatura de 40°C, sendo obtido ao final do período de monitoramento concentração final de 0,47 g.L⁻¹.

Com o aumento na concentração de nitrogênio amoniacal, houve o inverso para nitrogênio total. No início do monitoramento do sistema a concentração de nitrogênio total aplicada foi de 1,4 g.L⁻¹ para todos os níveis de temperatura aplicados. A variação nas concentrações ao fim do tratamento são atribuídas as respostas do tratamento as diferentes temperaturas. Como fato pertinente deste estudo, a maior taxa de conversão de NTK para ST2 ocorreu em temperatura de 35°C, atingindo concentração final de 0,07g.L⁻¹ (95% de remoção). Assim como ocorreu para ST1, a menor taxa de remoção de NTK foi observada para a temperatura de 40°C (93,57%), 0,09 g.L⁻¹.

A Figura 5 apresenta o comportamento na variação temporal da concentração de N-NH₄⁺ e NTK (g.L⁻¹) para a concentração de sólidos totais 48,2 g.L⁻¹ (ST3).

Figura 5- Comportamento na variação temporal da concentração de N-NH₄⁺ e NTK (g.L⁻¹) para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)



Analisando os comportamentos das variações temporais, a concentração inicial de N-NH₄⁺ foi de 0,26 g.L ⁻¹ para o substrato 48,2 g.L ⁻¹ (ST3). Todas as concentrações de N-NH₄⁺ apresentaram tendência ao crescimento, isto significa dizer que houve o processo de amonificação, indicando que o nitrogênio total foi convertido a nitrogênio amoniacal, devido a ausência de oxigênio no sistema. A maior taxa de aumento da concentração de nitrogênio amoniacal ocorreu quando ST3 estava exposto à temperatura de 35°C, atingindo 0,53g.L ⁻¹. Para a temperatura de 40°C, o aumento foi bem menor quando comparado as demais concentrações de sólidos e temperaturas estudadas, atingindo concentração mais baixa de 0,40 g.L ⁻¹. É importante salientar que a concentração de sólidos totais de 48,2 g.L ⁻¹ obteve valores mais baixos de concentração de nitrogênio amoniacal. Essa questão pode ser atribuída ao fato de maiores concentrações de sólidos totais conterem maior carga orgânica aplicada ao sistema, dificultando assim a ação dos microrganismos que atuam no

processo de digestão anaeróbia. Tais microrganismos necessitam do nitrogênio em sua forma amoniacal para nutrição.

Em contrapartida, a concentração de NTK sofreu remoção, porém não foi satisfatória como ocorrido nas concentrações de sólidos totais anteriores. Mesmo assim, a temperatura que desempenhou maior remoção foi repetidamente 35°C. Para ST3 a remoção foi de 95%, partindo da concentração inicial de 1,6 g.L⁻¹ para 0,08 g.L⁻¹. A remoção mais baixa ocorreu em temperatura de 40°C, chegando ao quantitativo final de 0,095g.L⁻¹ (94% de remoção).

Sendo assim, de acordo com as temperaturas estudas e as diferentes concentrações de sólidos totais aplicadas ao sistema, foi observado que temperatura mais altas podem inibir a atividade dos microrganismos, e assim ocasionar uma menor conversão do nitrogênio total para nitrogênio amoniacal. Em contrapartida, a temperatura de 35°C apresenta maior desempenho para esta conversão. Além disso, a concentração de sólidos totais é outro fator que está diretamente ligado a inibição, ou não, da conversão à nitrogênio amoniacal, haja vista que concentrações de sólidos totais maiores apresentam maior carga orgânica, e por este motivo em concentrações menores a conversão é mais eficiente. Sendo assim, a temperatura que apresentou melhor desempenho na conversão de nitrogênio total a nitrogênio amoniacal foi a de 35°C, enquanto que a concentração de sólidos menor (ST1), também apresentou o melhor desempenho, contribuindo para uma conversão mais eficiente. Segundo Silva (2009), devido ao substrato ser de origem predominantemente orgânica e sua hidrólise ser bem sucedida, ocorrerá acréscimo na concentração de N-NH4⁺.

De acordo com os parâmetros analisados até o presente momento, a temperatura de 35°C é apontada como mais eficiente para a aceleração do processo de digestão anaeróbia, assim como ocorreu no aumento de concentração de N- NH ₄+, houve dimuição na concentração de nitrogênio amoniacal. Estes parâmetros estão diretamente ligados, oq eu significa dizer que enquanto um aumenta a concentração, há maior remoção para o outro.

Os parâmetros de Demanda Química de Oxigênio também foram analisados e são expressos a seguir.

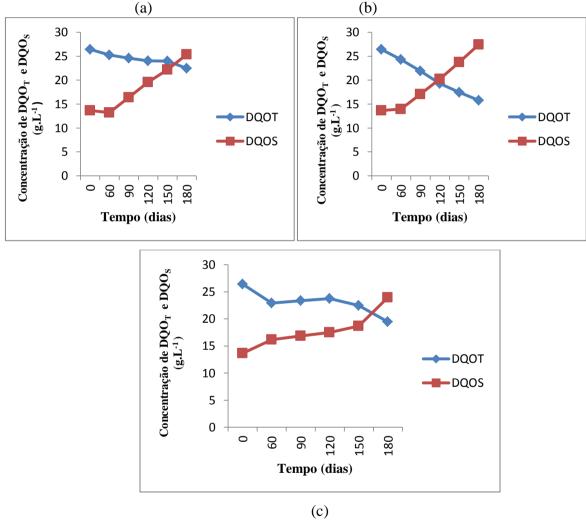
6.3.2 Demanda química de oxigênio total (DQOT) e solúvel (DQOS)

A Demanda química de oxigênio é caracterizada como um dos principais parâmetros no estudo dos fenômenos decorrentes do tratamento anaeróbio de resíduos

orgânicos, considerando que tal parâmetro pode expressar o quantitativo de matéria orgânica passível de bioestabilização no sistema operado (CAMPOS, 2012).

O comportamento apresentado pela remoção de DQO_T e aumento na solubilização de DQO (DQO_S) nas análises mensais e os diferentes tratamentos são apresentados na Figura 6, 7 e 8.

Figura 6- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO_T e DQO_S (g.L⁻¹) para T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)



Em termos de DQO_T e DQO_s, tem-se as concentrações de DQO_T inicial de 26,41g.L⁻¹ para o substrato com concentração de sólidos totais de 30,5 g.L⁻¹ (ST1), e concentração de DQO_s inicial de 13,65 g.L⁻¹. Tais parâmetros foram primordiais no monitoramento do sistema para estimar a quantidade de matéria orgânica degradada nos reatores durante os 180 dias. Para as concentrações de DQO_T de ST1, as maiores remoções ocorreram à temperaturas mais baixas estudadas dentro da faixa mesofílica. A maior taxa de remoção deste tratamento foi observada em temperatura de 35°C, partindo da concentração inicial e atingindo ao fim do monitoramento concentração de 15,46 g.L⁻¹

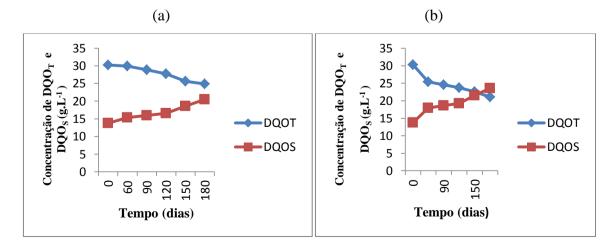
(40,32% de remoção). À temperatura de 40°C, ST1 apresentou menor taxa de remoção de matéria orgânica, atingindo concentração final de 22,49 g.L⁻¹ (22,41%). Em contrapartida, com a sucessiva diminuição na concentração de DQO_T, houve o aumento considerável na concentração de DQO_S, alcançando valores de 27,43 g.L⁻¹ para a temperatura de 35°C . A temperatura afetou de forma negativa a solubilização de matéria orgânica, tendo em vista que para a temperatura de 40°C a solubilização atingiu 23,92 g.L⁻¹ (22,31% de remoção), quando comparada à solubilização ocorrida no mesmo substrato exposto a temperaturas mais baixas.

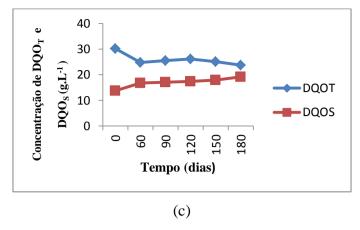
De acordo com van Haandel e Marais (1999), a taxa de digestão anaeróbia aumenta com a temperatura até atingir uma faixa ótima de 30 a 37°C, tendendo a diminuir para temperaturas até 42°C e retornando a ter uma aceleração da taxa de degradação em uma faixa ótima de 53 a 55°C, decaindo novamente para temperaturas além de 58°C. Assim, possivelmente, pode ter ocorrido inibição dos microrganismos para as temperaturas de 40 e 50°C.

Assim como a taxa de remoção de matéria orgânica é maior em temperaturas menores, a concentração de sólidos totais torna-se muito mais eficiente em menores concentrações de sólidos. Se temos menores cargas orgânicas com partículas pequenas os microrganismos desempenham as etapas da digestão anaeróbia com maior rapidez e reaproveitamento de biogás.

A taxa de remoção de matéria orgânica e de solubilização para o substrato com concentração de sólidos totais de 39,5 g.L⁻¹ (ST2) é apresentado na Figura 7.

Figura 7- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO_T e DQO_S $(g.L^{-1})$ para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)





De acordo com a variação temporal apresentada pelos tratamentos, o substrato com concentração de sólidos totais 39,5 g.L⁻¹ (ST2) possuía concentração de DQO_T inicial de 30,26 g.L⁻¹. Sabendo-se que concentrações de sólidos menores são mais facilmente bioestabilizadas, esta concentração de sólidos totais comparada com as demais concentrações estudadas apresenta remoção intermediária. Assim como vem repetindo-se com os valores dos parâmetros já analisados, a temperatura de 35°C apresentou maior taxa de remoção de matéria orgânica, atingindo ao final do período de monitoramento 21,07 g.L⁻¹ (30,37% de remoção). Por outro lado, a menor taxa de remoção foi apresentada em temperatura de 40°C, com concentração final de DQO_T 23,80 g.L⁻¹ (17,18% de remoção).

Já para a taxa de solubilização de DQO_S, os melhores resultados foram apresentados também pelo tratamento em temperatura de 35°C. A concentração de DQO_S inicial foi 13,76 g.L⁻¹, solubilizando com maior ou menor eficiência, dependendo da temperatura aplicada. Os melhores resultados de solubilização foram a temperaturas mais baixas. Em 35°C ST2 atingiu concentração de 23,57 g.L⁻¹, seguida pela temperatura ambiente (média 24°C), com concentração de 20,50 g.L⁻¹. Para a temperatura de 40°C, o aumento da concentração foi menor quando comparado as demais concentrações de sólidos e temperaturas estudadas, atingindo concentração mais baixa de 19,24 g.L⁻¹. É importante salientar que a temperatura de 40°C, no limite da faixa mesófilica, alterou o funcionamento dos reatores e gerou valores mais baixos em sucessivos parâmetros.

A Figura 8 apresenta o comportamento na variação temporal da concentração de DQO_T e $DQO_S(g.L^{-1})$ para a concentração de sólidos totais de 48,2 g. $L^{-1}(ST3)$.

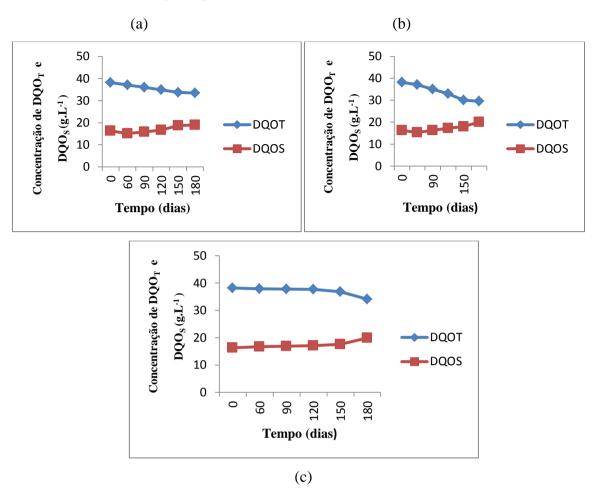


Figura 8- Comportamento na variação temporal da concentração de DQO_T e DQO_S $(g.L^{-1})$ para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)

Em relação ao tratamento utilizando a concentração de sólidos totais de 48,2 g.L⁻¹ a concentração de DQO_T aplicada ao sistema foi de 38,16 g.L⁻¹, apresentando magnitude maior que a concentração de DQO_S 16,32 g.L⁻¹.

Durante o período de monitoramento houve uma inversão da concentração de tais parâmetros. As concentrações de DQO_S apresentaram crescimento, que variaram de 19,0 A 20,23 g.L⁻¹. Ao final do período de 180 dias de monitoramento, a concentração DQO_S de com maior magnitude foi apresentada quando ST3 foi exposto à temperatura de 35°C, atingindo o quantitativo de 20,03 g.L⁻¹. Houve também aumento de concentração para a temperatura ambiente (média 24°C), atingindo 19,96 g.L⁻¹, seguido da menor concentração, equivalente à 19,0 g.L⁻¹. Diante de tais resultados é possível afirmar que menores concentrações de sólidos totais são biodegradas com maior facilidade, e que a temperatura é um fator relevante para o sucesso do tratamento. Neste caso, a concentração de sólidos totais mais alta estudada indica que mesmo que haja solubilização, se comparada à concentraçõpes mais baixas a taxa de solubilização da matéria orgânica é bem menor.

Em contrapartida ao aumento na concentração de DQO_S ,há uma queda na concentração de DQO_T. A concentração inicial deste parâmetro de 38,16 g.L⁻¹ teve declínio nos três níveis de temperatura avaliados. A maior remoção da matéria orgânica foi observada à temperatura de 35°C (22,72% de remoção). Por fim, a menor remoção de DQO_T foi apresentada pela temperatura de 40°C (10,71%), com concentração final de 34,07 g.L⁻¹.

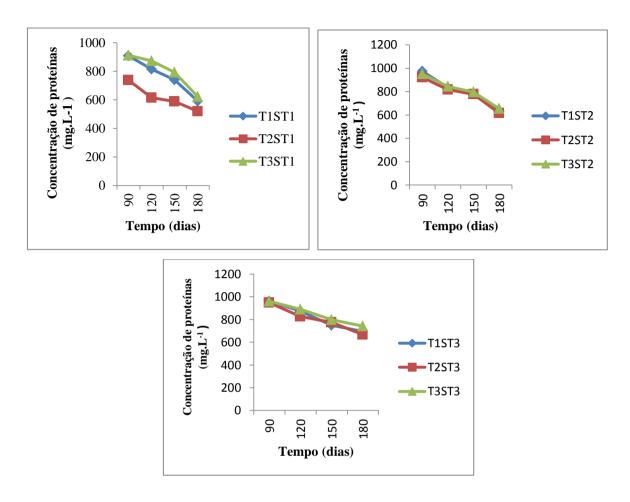
Apesar de ter demonstrado melhor taxa de solubilização à temperatura de 40°C, é notório que concentrações de sólidos maiores apresentam desempenho inferior nos tratamentos aplicados, quando comparadas às concentrações mais baixas. É importante salientar que menores concentrações de sólidos possuem menores cargas orgânicas aplicadas, o que facilita o desempenho dos microrganismos presentes no tratamento anaeróbio. Outro fato relevante e perceptível nas Figuras apresentadas, é que com a diminuição da concentração de DQO_T houve um aumento considerável na concentração de DQO_S, fato que comprova que tais parâmetros estão intrinsecamente interligados.

6.3.3 Proteínas

A análise de proteínas é um parâmetro de extrema importância para compreensão do funcionamento da atividade microbiana nos reatores anaeróbios. As proteínas são macromoléculas biológicas formadas por moléculas menores chamadas aminoácidos. A quebra de proteínas em aminoácidos é um indicador que as reações estão ocorrendo de forma eficiente ou não, e se há contribuição para a conversão a nitrogênio amoniacal, substância necessária para a nutrição e desenvolvimento da biomassa no reator.

O consumo de proteínas presente nos tratamentos analisados é expresso na Figura 9.

Figura 9 – comportamento na variação temporal da concentração de proteínas $(mg.L^1)$ em todos os tratamentos



Analisando as variações temporais para as concentrações de sólidos totais de 30,5 g.L⁻¹ (ST1); 39,5 g.L⁻¹ (ST2) e 48,2 g.L⁻¹ (ST3) aplicadas aos três níveis de temperatura estudados, as concentrações de proteínas nos substratos, avaliados a partir de 90 dias de monitoramento do sistema, variaram de 737,5 mg.L⁻¹ a 974,4 mg.L⁻¹. O substrato que apresentou menor concentração de proteínas foi ST1, quando exposto à temperatura de 35°. As concentrações de proteínas para este substrato também apresentaram-se mais baixas em temperatura ambiente (média 24°C), o quantitativo de 907,4 mg.L⁻¹ e temperatura de 40°C 910,6 mg.L⁻¹. Por outro lado, os substratos que continham maior concentração de proteínas foram ST3, seguido por ST2. A concentração mais alta de proteínas no período de 90 dias ocorreu no substrato ST3, em temperatura de 40°C, 974,4 mg.L⁻¹, assim como para ST2, a concentração de proteínas, também a 40°C, foi a mais alta para o susbstrato, apresentando-se em 950,3 mg.L⁻¹.

Ao fim do período de monitoramento do sistema, houve queda na concentração de proteínas em todos os substratos estudados. A maior remoção de proteínas foi observada

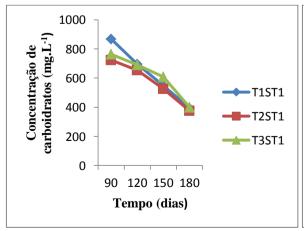
para ST1 à temperatura de 35°C, atingindo valor final de 520,1mg.L⁻¹ seguido pela temperatura ambiente (média 24°C), que atingiu concentração final de 590 mg.L⁻¹. Por fim, a menor remoção de proteínas foi apresentada pela temperatura de 40°C, com concentração final de 741,8 mg.L⁻¹.

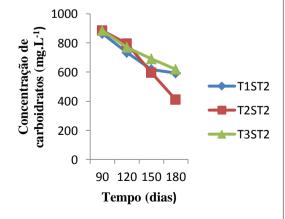
Desse modo é notório que com ao aumento de temperatura ate o limite da faixa mesofílica (40°C) não apresenta grande eficiência na remoção de proteínas nos substratos estudados. Esse fato confere o que já foi comprovado em parâmetros avaliados anteriormente: para um tratamento eficiente tal temperatura não promove os resultados positivos esperados. Nesse caso, a temperatura que contribuiu para a remoção da concentração de proteínas foi 35°C. Já no que diz respeito a concentração de sólidos totais, o substrato com 30,5 g.L⁻¹ apresentou resultados positivos para remoção de proteínas. A menor carga orgânica aplicada aliada à temperatura de 35°C mostrou-se bastante eficiente e indica o melhor caminho para tratar tais resíduos.

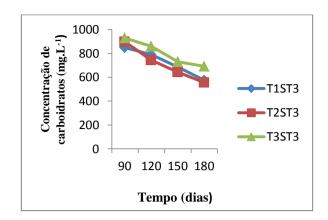
6.3.4 Carboidratos

Os carboidratos são macromoléculas formadas por carbono e hidrogênio. Também conhecidos como açucares, eles estão presentes nos vegetais e apresentam grande importância para as bactérias que atuam na digestão anaeróbia. Quando quebrado em moléculas menores, participam da formação dos ácidos graxos voláteis, essenciais para a formação do metano, pois são utilizados como produto para a atuação das *Archaeas* metanogênicas. O comportamento da variação temporal na concentração de carboidratos presentes nos tratamentos estudados são apresentados na Figura 10.

Figura 10– Comportamento na variação temporal da concentração de carboidratos $(mg.L^1)$ em todos os tratamentos







De acordo com as variações temporais para as concentrações de sólidos totais de 30,5 g.L⁻¹ (ST1); 39,5 g.L⁻¹(ST2) e 48,2 g.L⁻¹ (ST3), estudadas em consonância com as temperaturas ambiente (média 24°C) (T1), 35°C (T2) e 40°C (T3), as concentrações de carboidratos nos substratos, avaliados a partir de 90 dias de monitoramento do sistema, sofreram variação na concentração de 723,1 mg.L⁻¹ a 927,9 mg.L⁻¹.

A concentração de carboidratos para ST1 apresentou a melhor taxa de remoção, com concentração de 723,1 mg.L⁻¹ em 90 dias, e atingindo em 180 dias de monitoramento 375,5 mg.L⁻¹.

Por outro lado, a concentração que apresentou menor taxa de remoção de carboidratos foi apresentado p0elo ST3, à temperatura de 40°C, com concentração final de 690,6 mg.L⁻¹.

Ao fim do período de monitoramento do sistema, houve queda na concentração de carboidratos em todos os substratos estudados. Porém, o pior desempenho de remoção ocorreu para temperatura de 40°C, seguido pela temperatura ambiente (média 24°C). A temperatura que se destacou como ideal em todos os parâmetros avaliados foi 35°C, sendo a temperatura que melhor contribui para o processo de digestão anaeróbia.

Já no que diz respeito à concentração de sólidos totais, o substrato contendo a menor concentração de sólidos totais, 30,5 g.L⁻¹, foi melhor sucedida em todos os aspectos estudados

6.4 Resultados advindos da caracterização final do substrato

Ao término do período de monitoramento do sistema, foi realizada a última caracterização dos substratos, com o intuito de observar as mudanças e variações nos sofridas, levando em consideração as concentrações inicias que possuíam e as modificações ocorridas em cada nível de temperatura avaliado. A Tabela 7 apresenta as variações temporais sofridas pelos substratos na entrada e saída dos reatores.

Tabela 7- Resultados advindos da caracterização da massa de resíduos parcialmente bioestabilizada

PARÂMETROS	T1ST1	T2ST1	T3ST1	T1ST2	T2ST2	T3ST2	T1ST3	T2ST3	T3ST3
N-NH ₄ ⁺ g.L ⁻¹ (E)	016	0,16	0,16	0,23	0,23	0,23	0,26	0,26	0,26
$N-NH_4^+g.L^{-1}(S)$	0,51	0,93	0,45	0,47	0,72	0,69	0,49	0,53	0,47
NTK g.L ⁻¹ (E)	1,1	1,1	1,1	1,4	1,4	1,4	1,6	1,6	1,6
NTK g.L $^{-1}$ (S)	0,07	0,06	0,08	0,09	0,070	0,078	0,09	0,08	0,095
$DQO_{T} g.L^{-1}(E)$	26,41	26,41	26,41	30,26	30,26	30,26	38,16	38,16	38,16
$DQO_T g.L^{-1}(S)$	22,49	15,76	19,46	24,87	21,07	23,80	33,46	29,49	34,07
]]DQO _S g.L ⁻¹ (E)	13,65	13,65	13,65	13,76	13,76	13,76	16,32	16,32	16,32
$DQO_S g.L^{-1}(S)$	25,37	27,43	23,92	20,50	23,57	19,24	19,0	20,03	19,96
pH (E)	6,70	6,70	6,70	7,06	7,06	7,06	6,64	6,64	6,64
pH(S)	5,75	6,07	6,04	6,10	5,60	5,97	5,99	5,98	6,05
$AT g.L^{-1}(E)$	11,55	11,55	11,55	13,12	13,12	13,12	11,49	11,49	11,49
$AT g.L^{-1}(S)$	8,99	4,0	6,82	9,09	2,82	3,12	5,76	2,12	3,0
AGV (E)	11,59	11,59	11,59	11,92	11,92	11,92	12,02	12,02	12,02
AGV (S)	10,36	1,8	6,76	9,25	1,78	2,29	5,43	1,81	2,42

T1 (temperatura ambiente – 24°C), T2 (35°C), T3 (40°C). ST1 (30,6 g.L⁻¹), ST2 (39,5 g.L⁻¹), ST3 (48,2 g.L⁻¹)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, houve grande variação nos valores de pH de todos os tratamentos estudados. Este fato pode ser atribuído as mudanças ocorridas durante a digestão anaeróbia dos substratos. O pH diminui em função da acidogênese, etapa muito importante na formação dos ácidos graxos voláteis. O menor valor de pH foi apresentado pela concentração de sólidos ST2, quando exposto a temperatura de 35°C, atingindo o quantitativo de 5,60. Já o pH mais alto apresentado O apresentado foi pelo substrato ST2, quando exposto a temperatura ambiente (média 24°C), 6,0. A redução dos valores de pH está associada à ação dos microrganismos acidogênicos, que formam AGV a partir da degradação da matéria orgânica. A geração de ácidos pode vir a afetar a etapa da metanogênese, caso venha a reduzir o pH do meio de forma expressiva, influenciando no desenvolvimento das *Archaeas* metanogênicas (MENEZES, 2012).

A maior redução no valor de AGV (ácidos graxos voláteis) foi observada no Substrato ST2, em temperatura de 35°C, constatando-se remoção de 11,92 g.L⁻¹, para 1,78 g.L⁻¹, com sendo 85,06% de sua concentração. A condição de tratamento na qual houve

¹). E (entrada); S (saída)

menor redução deste parâmetro foi em temperatura ambiente (24,04°C), para a concentração de sólidos ST1, com redução de 11,59 g.L⁻¹ para 10,36 g.L⁻¹ (remoção de 10,61%).

A concentração de NTK presente nas concentrações estudadas apresentou diminuição na concentração em todas as condições de tratamento, porém a que mais se destacou positivamente foi a concentração de sólidos totais ST2, na temperatura de 35°C, com concentração inicial de 1,1 g.L⁻¹, e concentração final de 0,06 g.L⁻¹ (95,45% de remoção). Enquanto isso, a temperatura de 40°C apresentou influencia negativa para os tratamentos, principalmente para a concentração de sólidos ST3, removendo de 1,6 g.L⁻¹, para 0,095 g.L⁻¹, com eficiência de 94,06% de remoção. Apesar da variação ocorrida entre as temperaturas estudadas, a taxa de remoção de NTK foi satisfatória em todos os tratamentos.

Constatou-se aumento nas concentrações de N-NH₄⁺ nos sistemas, evidenciando a ocorrência da amonificação do nitrogênio. Segundo Silva (2009), devido ao substrato ser de origem predominantemente orgânica e sua hidrólise ser bem sucedida, ocorrerá acréscimo na concentração de N-NH₄⁺.

Em termos de DQO, observou-se que o aumento da temperatura afetou de forma negativa a degradação da matéria orgânica, apresentando remoções maiores para os tratamentos expostos a temperatura de 35°C. A temperatura ambiente apresentou menores remoções graças a sua variação constante, pois os microrganismos presentes na digestão anaeróbia são mais sensíveis à temperaturas mais baixas e a temperaturas mais altas.

No que diz respeito à concentração de sólidos totais, é notório que com o aumento da concentração houve redução da eficiência de degradação da matéria orgânica, graças a aplicação de maiores cargas orgânicas nesses reatores, o que requer atividade mais intensa dos microrganismos envolvidos. Sendo assim, quanto maior a carga orgânica, maior o retardo nas atividades. Dentre as condições de temperatura e sólidos totais estudadas, a maior remoção de DQO_T foi apresentada pelo substrato ST1, em temperatura de 35°C. Já a menor remoção observada foi para o tratamento do substrato ST3, em temperatura de 40°C.

A digestão anaeróbia é acelerada com o aumento da temperatura até atingir uma faixa ótima de 30 a 37°C, tendendo a diminuir para temperaturas até 42°C e retornando a ter uma aceleração da taxa da degradação em uma faixa ótima de 53 a 55°C, decaindo novamente para temperaturas além de 58°C (HAANDEL; MARAIS, 1999). Sendo assim, é provável que tenha ocorrido inibição dos microrganismos à temperatura de 40°C.

6.5 Constante cinética de decaimento

A constante cinética de decaimento (k) é um dos parâmetros utilizados para avaliar o desempenho do processo anaeróbio de biodegradação de compostos orgânicos em um determinado intervalo de tempo. De acordo com a literatura, quanto maior for o valor dessa constante, maior será a remoção para o parâmetro estudado. Os valores das constantes obtidas com este estudo são apresentadas na Tabela 8, para os parâmetros de DQO_T (g.L⁻¹).

Tabela 8- Constantes de decaimento obtidas para o parâmetro de DQO_T

TRATAMENTO	MODELO CINÉTICO
TIST1	$DQO_T = 26,41xe^{-0,00089t}$
T2ST1	$DQO_T = 26,41xe^{-0,0022t}$
T3ST1	$DQO_{T} = 26,41xe^{-0,0014t}$
T1ST2	$DQO_{T} = 30,26xe^{-0,0011t}$
T2ST2	$DQO_T = 30,26xe^{-0,0025t}$
T3ST2	$DQO_T = 30,26xe^{-0,0013t}$
T1ST3	$DQO_{T} = 38,16xe^{-0,00090t}$
T2ST3	$DQO_T = 38,16xe^{-0,0018t}$
T3ST3	$DQO_{T} = 38,16xe^{-0,00062t}$

T1 (temperatura ambiente – 24,°C), T2 (35°C), T3 (40°C). ST1 (30,6 g.L⁻¹), ST2 (39,5 g.L⁻¹), ST3 (48,2 g.L⁻¹).

As constantes cinéticas quantificadas em relação aos parâmetros DQO_T para os substratos com concentrações de sólidos totais ST1, foram de 8,9x10⁻⁴; 2,2x10⁻³ e 1,4x10⁻³ dia⁻¹ para os tratamentos T1ST1, T2ST1 e T3ST1, respectivamente. Por este motivo, pode-se afirmar que quanto maior a concentração de sólidos, mais lentamente ocorrerá o processo de

bioconversão da massa de DQO aplicada ao sistema.. No que diz respeito ao substrato ST2, as constantes cinéticas foram 1,1x10⁻³; 2,5x10⁻³; 1,3x10⁻³ dia⁻¹, nos tratamentos com temperatura ambiente (24°C), 35°C e 40°C, respectivamente. Para o substrato ST3, as magnitudes das constantes cinéticas foram de 8,9x10⁻⁴, para o tratamento T1ST2; 1,8x10⁻³, para T2ST2 e 6,2x10⁻⁴, em T3ST2.

6.6 Aplicação do balanço de massa

Com o objetivo de compreender melhor a sistemática da eficiência de transformação da massa do substrato, foi aplicado o balanço de massa para os valores médios no parâmetro de DQO_T (g.L⁻¹). A aplicação do balanço de massa aos reatores apresentados propicia a avaliação sistemática da eficiência de transformação da massa de substrato apresentada nestes reatores (MENEZES, 2012).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de DQO_T advindos da aplicação do balanço de massa aos reatores anaeróbios, com diferentes tipos de concentração de sólidos e temperaturas.

TRATAMENTO	M_{Ap}	M_{Res}	M_{Transf}	ET _{MDQO} (%)
TIST1	26,41	20,49	5,92	22,41
T2ST1	26,41	15,76	10,65	40,32
T3ST1	26,41	19,46	6,95	26,31
T1ST2	30,26	24,87	5,39	17,18
T2ST2	30,26	21,07	9,19	30,37
T3ST2	30,26	23,80	6,46	21,34
T1ST3	38,16	33,46	4,7	12,31
T2ST3	38,16	29,49	8,67	22,72
T3ST3	38,16	34,07	4,09	10,71

Tabela 9- Balanço de massa dos parâmetros de DQO_T(g.L⁻¹)

Na Figura 11 são apresentados os comportamentos das variações temporais das concentrações de DQO residual e da DQO transformada.

T1 (temperatura ambiente – 24°C), T2 (35°C), T3 (40°C). ST1 (30,6 g.L⁻¹), ST2 (39,5 g.L⁻¹), ST3 (48,2 g.L⁻¹

 $^{^{1}}$). M_{apl} : massa aplicada; M_{res} : massa residual; M_{trans} : massa transformada, $ET_{MDQO: eficiência de transformação de massa de DQO.$

Figura 11- Comportamento das concentrações DQO residual (DQO_R) e da DQO transformada (DQO_{TR}) para os tratamentos T1ST1 (a), T2ST1 (b), T3ST1 (c)

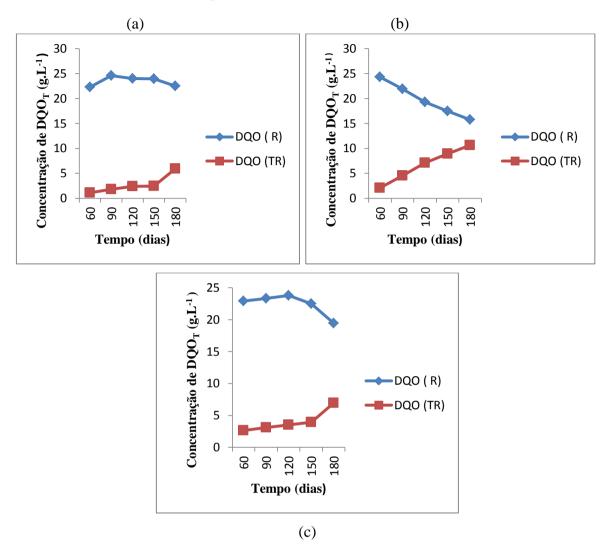
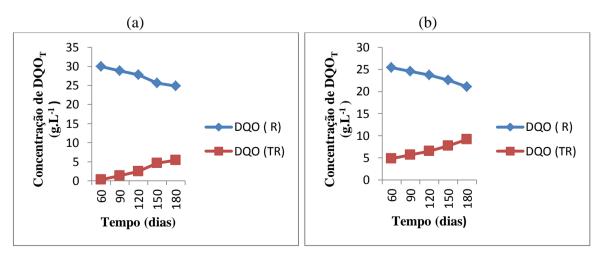


Figura 12- Comportamento da concentração de $\rm DQO_T$ em $\rm DQO_R$ e $\rm DQO_{TR}$ para T1ST2 (a), T2ST2 (b), T3ST2 (c)



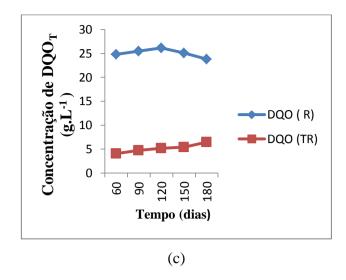
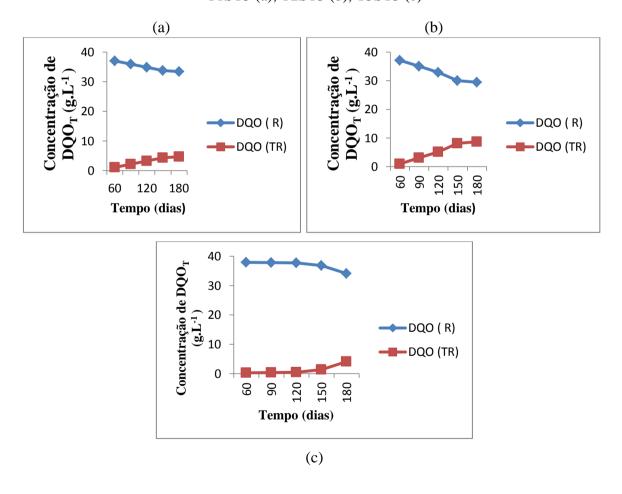


Figura 13- Comportamento da concentração de DQO_T em DQO_R e DQO_{TR} para T1ST3 (a), T2ST3 (b), T3ST3 (c)



Analisando-se os resultados das Figuras 11, 12 e 13, é evidente que temperatura e concentração de sólidos totais desempenharam variações no processo de digestão anaeróbia. Dentre as condições estudadas, constatou-se que durante o período de monitoramento de 180 dias, as maiores taxas de conversão das massas aplicadas de DQO_T

em massa transformada em biogás, ocorreram para os reatores que apresentaram substrato com menor concentração de sólidos totais, em temperatura de 35°C. O tratamento que apresentou melhor desempenho foi T2ST1, apresentando valor de massa transformada de 10,65 g.L⁻¹ e percentual de eficiência atingindo 40,32% de toda a matéria orgânica presente no substrato. As possíveis vias de conversão de massa são a produção de biogás e também nutrição dos microrganismos presentes no reator anaeróbio. Outro tratamento que se destacou na conversão de massa foi o T2ST2, com valor de DQO_{TR} de 9,19 g.L⁻¹ e eficiência de remoção de 30,37%. É importante destacar que o tratamento menos eficiente foi o T3ST3, com valor de DQO_{TR} de apenas 4,09 g.L⁻¹, e percentual de remoção de 10,71%.

É evidente que, a transformação de massa de DQO_T mais expressiva ocorreu com a redução da concentração de sólidos totais, já que foram aplicadas maiores cargas orgânicas, podendo dificultar a degradação da matéria orgânica.

Quanto ao efeito da temperatura sobre os tratamentos, foi observado que a temperatura de 35°C apresentou melhor comportamento dentre as temperaturas investigadas. Outro fator bem pertinente é que o aumento da DQO_{TR}, ocasionou diminuição na concentração de DQO_R. Sendo assim, esses parâmetros são diretamente proporcionais, pois durante o processo de digestão anaeróbia, a DQO_{TR} é aproveitada para o biogás. Quanto maior esta for, maior será a produção de biogás no sistema.

6.7 Fração gasosa

6.7.1 Efeito da concentração de sólidos totais e da temperatura na geração do biogás

O biogás gerado nos reatores foi quantificado diariamente e o volume coletado foi ajustado de acordo com as CNTP. O volume de biogás (mL) produzido de acordo com os tratamentos estudados são apresentados na Figura 14.

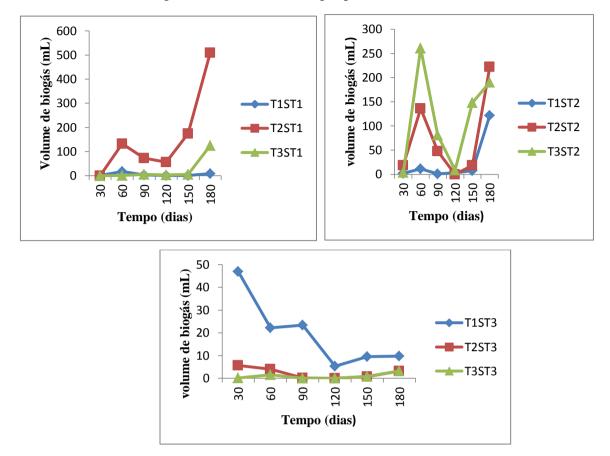


Figura 14– Volume de biogás produzido (mL) nas CNTP.

Na Figura 14, são apresentados os volumes de biogás produzidos pelos tratamentos estudados. O tratamento que apresentou maior produção de biogás (mL) foi o T2ST1, com volume de 945,71 mL. O tratamento T3ST2 também se destacou no volume de biogás final produzido, apresentando 692,66 mL. A concentração de sólidos totais ST2 também apresentou produção de biogás alta, atingindo volume de 442,99 mL de biogás.

É importante observar que as maiores taxas de produção de produção de biogás ocorreram para a concentração de sólidos ST1 (30,6 g.L ⁻¹), quando aplicada a temperatura de 35°C. Porém, esta mesma concentração quando exposta à temperatura ambiente, produziu baixo volume de biogás, fato que pose ser atribuído às variações de temperatura ocorridas durante o período de monitoramento, prejudicando assim, a adaptação dos microorganismos que atuam no processo de digestão anaeróbia. Quando aplicada a temperatura de 35°C à concentração de sólidos totais ST2 (39,5 g.L ⁻¹), a produção de gás também foi expressiva, porém com volume menor produzido, quando comparado a concentração ST1.

Para a concentração de sólidos ST3 (48,6 g.L⁻¹) houve uma diminuição expressiva da produção de biogás. A temperatura que mais favoreceu esse processo foi a ambiente

(24°C), mesmo com as variações de temperatura apresentadas durante o período de tratamento. Para a temperatura de 35°C esta concentração apresentou um volume produzido baixo, quando comparado às demais concentrações de sólidos estudadas, que tiveram um bom desempenho, como a concentração ST1. O pior desempenho ocorreu para ST3 exposta à 40°C, produzindo baixo volume de biogás, apenas 5,8 ml. Possivelmente, este fato foi ocasionado pela inibição dos microorganismos graças ao aumento de temperatura. Isso pode ser explicado devido os possuírem DQO aplicada diferente, e por este motivo a taxa de produção de biogás desses reatores tornam-se diferentes, sendo observado decréscimo da taxa com o aumento da DQO aplicada ao sistema (MENESES, 2012).

Em relação à massa transformada nos reatores e a produção de biogás, é possível identificar que houve relação direta entre essas duas variáveis. A transformação de massa, foi proporcional à produção de biogás pelos reatores anaeróbios estudados.

6.7.2 Taxa de produção de biogás

T3ST3

As variações da taxa de produção do biogás (mLbiogás/gDQO_{aplicada}) observadas em todos os tratamentos aplicados são apresen0tadas na Tabela 10.

mLbiogás/ gDQO_{aplicada} **TRATAMENTO** TIST1 0,70 19,89 T2ST1 T3ST1 2,94 T1ST2 2,69 T2ST2 8,14 **T3ST2** 12,72 T1ST3 1,71 T2ST3 0,20

Tabela 10- Variações da taxa de produção de biogás (mLbiogás/ gDQO_{aplicada})

0,08

De acordo com as variações da taxa de produção do biogás (mLbiogás/gDQO_{aplicada}) apresentados na Tabela 10, observa-se que para o substrato com 30,6 g.L⁻¹ (ST1), a temperatura que ocasionou maior taxa de produção do biogás foi 35°C

T1 (temperatura ambiente – 24°C), T2 (35°C), T3 (40°C). ST1 (30,6 g.L⁻¹), ST2 (39,5 g.L⁻¹), ST3 (48,2 g.L⁻¹)

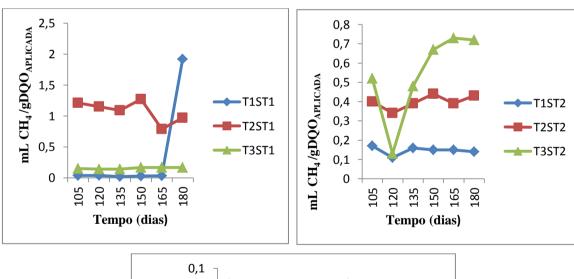
apresentando valor médio de 19, 89 mLbiogás/gDQO_{aplicada}. Já para o substrato com concentração de sólidos de 39,5 g.L⁻¹ , a produção de biogás atingiu valor de 12,72 mLbiogás/gDQO_{aplicada} . Enquanto que para a temperatura de 40°C as taxas médias de produção do biogás foram muito baixas para concentração de sólidos totais de 48,2 g.L⁻¹, atingindo valores de 0,08 mL biogás/gDQO_{aplicada} para a temperatura de 40°C e 0,20 mLbiogás/gDQO_{aplicada} para a temperatura de 35°C.

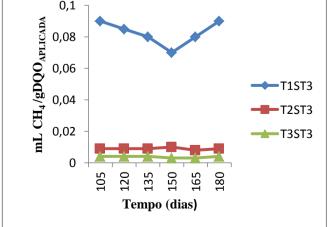
6.7.3 Taxa de produção de gás CH₄

Durante o período de análises cromatográficas da composição do gás houve variação na concentração de CH₄ em todos os tratamentos estudados. Vale ressalvar que as análises cromatográficas só foram possíveis ser realizadas a partir de 105° dia de monitoramento, devido problemas no equipamento, localizado na EXTRABES.

As taxas de produção de gás CH₄ em todos os tratamentos estudados são apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Taxas de produção de gás CH₄ nos tratamentos estudados





De acordo com a Figura 15, é notório que houve uma variação na produção de mL CH₄ /gDQO_{aplicada}. A concentração de sólidos totais ST1 (30,6 g.L⁻¹) apresentou a maior taxa de produção de CH₄, quando exposta à temperatura de 35°C, atingindo seu ápice de produção ao decorrer de 150 dias de monitoramento do sistema. Apesar de ter apresentado uma queda na taxa de produção, ao fim do monitoramento ela ainda teve produtividade considerável. A mesma concentração de sólidos totais, quando estudada à temperatura ambiente (24,04°C), sofreu intensa queda de produtividade, porém, reagiu positivamente ao fim do monitoramento, como a maior taxa de produção de CH₄ dentre todos os tratamentos analisados.

A concentração de sólidos ST2 (39,5 g.L⁻¹) respondeu positivamente quando exposta à temperatura de 40°C, demonstrando que, nesse caso, as Archaeas metanogênicas presentes neste reator apresentaram boa adaptação a alta temperatura, com elevada produção de CH₄.

O pior desempenho na na produção de mL CH₄ /gDQO_{aplicada}. Ocorreu para a concentração de sólidos totais ST3 (48,8 g.L⁻¹), à temperatura de 40°C. Enquanto as Archaeas presentes em ST2 demonstraram boa adaptação em temperatura alta, a concentração ST3 não obteve o mesmo sucesso. Tanto o volume de biogás produzido, quanto o volume de CH₄ foram inferiores quando comparados as demais temperaturas e concentrações de sólidos totais.

Desse modo, pode-se afirmar que concentrações de sólidos mais baixas contribuem para maior produtividade tanto de volume de biogás/gDQO $_{aplicada}$, quanto na produção de mL CH $_4$ /gDQO $_{aplicada}$.

6.7.4 Percentual de CH₄ produzido em todos os tratamentos

A Figura 16 apresenta a variação temporal dos percentuais de CH₄ no biogás em todos os tratamento estudados.

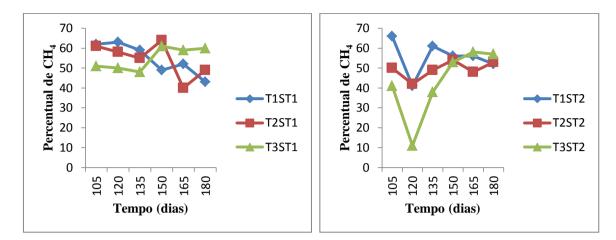
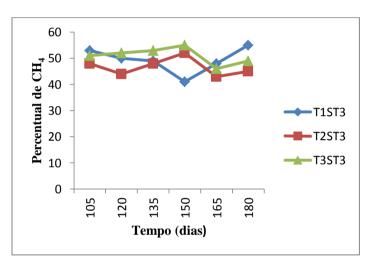


Figura 15– Percentual (%) de CH₄ no biogás em todos os tratamentos



Nos substratos analisados na primeira caracterização da composição de biogás, a maior concentração de CH₄ foi apresentado pelo tratamento T1ST2, com percentual de 66%. É perceptível que, ao fim do monitoramento, alguns tratamentos apresentaram uma diminuição na produção de CH₄, tal fato pode ser atribuído a ausência na oferta de subprodutos para a conversão a CH₄. Já o tratamento T3ST2 apresentou concentração inicial de CH₄ de 50%, houve um decaimento durante o monitoramento, porém, após o período de adaptação dos microrganismos, houve crescimento da concentração de CH₄, atingindo na ultima caracterização o percentual de 60%, sendo o tratamento com percentual mais representativo na fase final. O tratamento que apresentou menor percentual de CH₄ aos 180 dias, foi T1ST2, provavelmente devido a temperatura usada (35°C), que é considerada ideal para as *Archaeas* metanogênicas, que assimilaram mais rapidamente todos os subprodutos, e por este motivo, houve uma queda na produção de CH₄ após esse consumo.

Pode-se observar, ainda, que a formação de CH₄ ocorreu de forma lenta para todos os reatores a 40°C, observando-se que com o aumento da concentração de sólidos totais presentes no substrato, foram gerados volumes de biogás inferiores, assim como concentração de CH₄ menores. Por tanto, a concentração de sólidos totais presente no substrato exposto a temperatura de 40°C, afetou na produção do biogás, quando em menores concentrações aplicadas. Observou-se que a formação de CH₄ foi favorecida pela diminuição da concentração de sólidos totais mesmo apresentando algumas variações ao longo do período de monitoramento do sistema.

De acordo com Deublin e Steinhauser (2008), a maioria dos microrganismos metanogênicos pertencem à faixa mesófila, possível explicação ao fato dos reatores à temperatura de 40°C possuírem geração de CH₄ menor que as encontradas nos outros reatores à temperaturas inferiores. Os autores ainda destacam a sensibilidade dos microrganismos metanogênicos quanto à variação da temperatura, destacando que até mesmo pequenas variações podem causar redução na atividade destes microrganismos, recomendado que a faixa de variação seja mantida entre +/-2°C.

- Os melhores resultados em relação às remoções de DQO_T, NTK, proteínas, carboidratos, além da solubilização de DQO e aumento na concentração de N-NH₄, foram apresentados no tratamento à temperatura de 35°C;
- A concentração de sólidos totais de 30,6 g.L⁻¹, propiciou a melhor eficiência na bioconversão da matéria orgânica, graças a baixa concentração de sólidos totais que não gerou sobrecarga orgânica e permitiu o melhor aproveitamento da matéria orgânica presente nesta concentração;
- Das condições de tratamentos avaliadas neste estudo (concentração de sólidos totais e temperatura), a que apresentou resultados satisfatórios foi o substrato com menor concentração de sólidos totais (30,6 g.L⁻¹) à temperatura de 35°C, assim como maior taxa de produção de biogás;
- A concentração de gás CH₄ no biogás passou por variações ao longo do tempo de monitoramento do sistema, tendo permanecido em maior concentração para o tratamento T2ST1;
- A cinética de decaimento (k) apresentou-se maior para os tratamentos com o substrato 48,5g.L⁻¹, demonstrando assim, que concentrações de sólidos maiores apresentam cinética mais lenta;
- O substrato que apresentou maior transformação de massa de DQO, assim como maior taxa de produção de biogás foi no tratamento ST1, quando exposto à temperatura de 35°C.

ABBASSI-GUENDOUZ, A.; TRABLY, E.; HAMELIN, J.; DUMAS, C.; STEYER, J. P.; DELGENÈS, J. P.; ESCUDIÉ, R. Microbial community signature of high-solid content methanogenic ecosystems. **Bioresource Technology,** Amsterdam, v.133, p.256–262, 2012.

AMANI, T. *et al.* Study of microbiological and operational parameters in thermophilic syntrophic degradation of volatile fatty acids in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** v. 3, p. 507–514, 2015.

ANDRADE, L.F.; *et al.* Avaliação das perdas de frutos comercializados nas feiras livres de Bananeiras e Solânea – PB. Paraíba: 2008.

APHA - American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR – 10.004. **Resíduos Sólidos**– **classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

BARCELOS, B.R. Avaliação de Diferentes Inóculos na Digestão Anaeróbia da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Doméstico . Brasília-DF, Dissertação (Mestrado), Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Universidade de Brasília, 2009. 90 p.

BELLE, A. J.; LANSING, S.; MULBRY, W.; WEIL, R. R. Anaerobic co-digestion of forage radish and dairy manure in complete mix digesters. **Bioresource Technology,** Amsterdam, v.178, p.230–237, 2015.

BOER, E. D., et al. Review of Municipal Solid Waste Composition and Quantities in Poland. Waste Management: 30, 369-377, 2010.

BOUALLAGUI, *et al.* Bioreactor performance in digestion of fruit and vegetabl wastes. **Process Biochemistry**, v.40, n.3-4, p.989-995, 2009.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei 12305/2010. Brasília-DF. 2012

CAMPOS, A. R. C. C. TRATAMENTO CONJUGADO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E ESGOTO SANITÁRIO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

RASAS. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UEPB, 2012. Dissertação de mestrado, 100p.

CASSINI, S. T.; *et al.* **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003, Capítulo 6, 13p.

CHERNICHARO, C. A. L.; **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias,** volume 5, Reatores Anaeróbios, 2ª Edição, Editora: UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, p. 380, 2007.

COURAS, C. S.; *et al.* Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. **Energy, Londres**, v.73, p.866-874, 2014.

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

EL-MASHAD, *et al.* Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.95, p.191–201, 2004.

EVANS, Gareth. Biowaste and biologicalwaste treatment. 2001, 192p.

EZAKI, T.; *et al.*. Proposal of the genera Anaerococcus gen nov., Peptoniphilus gen. nov.andGallicola gen. nov.for members of the genus Peptostreptococcus. **Int. J. Syst. Evol. Microbiol.**, v.51, p.1521–1528, 2001

FDEZ. - GÜELFO, L. A.; ÁLVAREZ-GALLEGO, et al. Determination of Critical and Optimum Conditions for Biomethanization of OFMSW in a Semi-Continuous Stirred Tank Reactor. **Chemical Engineering Journal**, 171, p.418–424, 2011.

FELIZOLA, C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S.; Estudo do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás, Agropecuária Técnica, v.27, n1, p.53-62, 2006.

GADELHA, E. P.; Avaliação de InóculosMetanogênicos na Aceleração o Processo de Degradação da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, Distrito Federal, 2005.

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

GOLUEKE, C. G.; Biological Processing: Composting and Hydrolysis Solid Waste Management. V.N. Reinholds Company, p.225,1977.

H. MEJDOUB; H. KSIBI. Regulation of Biogas Production Through Waste Water Anaerobic Digestion Process: Modeling and Parameters Optimization. Waste and Biomass Valorization. V. 6, pp 29-35. 2015.

HAANDEL. V. A.; MARAIS, G.; O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicação para Projetos e Operação. ed.: EPGRAF, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 1999.

HUBENOV, V. SIMENEOV, I. Anaerobic co-digestion of waste fruits and vegetables and swine manure in a pilot-scale bioreactor. **Researchgate.** 2015.

HUY. *et al.* Influence of recirculation of liquid fraction of the digestate (LFD) on maize stover anaerobic digestion. **Biosystems Engineering**, Londres, v.127, p.189-196, 2014.

IPCC. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2012.

JUNG, J. Y.; LEE, S. M; SHIN, P. K.; CHUNG, Y. C. Effect of pH on Phase Separated Anaerobic Digestion. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, Seul, v.5, p.456-459, 2000.

KOCH, K.; HELMREICH, B.; DREWES, J. E. Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: Effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant. **Applied Energy**, Kidlington, v.137, p.250–255, 2015.

KUN WANG, J. Y.; DONGSHENG SHEN, N. L. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH.**Bioresource Technology**, Amsterdam, v.161, p.395–401, 2014.

LEITE, V. D.; *et al.* Resíduos sólidos urbanos no estado da Paraíba: aspectos conjunturais. I Simposio Nordestino de saneamento ambiental. João Pessoa, Paraíba, 2010.

LEITE, V.D.; POVINELLI, J. Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** Campina Grande-PB, v.3, n.2, p.229-232, 1999.

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

LINKE, B.; MUHA, I.; WITTUM, G.; PLOGSTIES, V. Mesophilic anaerobic co-digestion of cow manure and biogas crops in full scale German biogas plants: A model for calculating the effect of hydraulic retention time and VS crop proportion in the mixture on methane yield from digester and from digestate storage at differente temperatures. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.130, p.689–695, 2013.

LOPES, W. S.; *et al*; Influência da Umidade na Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos, XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun, México, 2002.

LOPES, W.S., L., V.D., P.,S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for testing municipal solid waste. Bioresource. Technology: 94, 261-266, 2004.

LUNA, M., L. D., *et al.* Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicospara pequenas comunidades. **Agropecuária Técnica**, v.29, n.1-2, 2008.

MANAHAN, S. E.; **Environmental Chemistry**, 7thed, New York, USA, Lewis Publishers, 2000.

MATA-ALVAREZ, J. et al. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology.** V. 74, p. 3-16, 2000.

MAZARELI. R.C. S. Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias — UNESP, Campus de Jaboticabal, 2015. 90p.

MENEZES; J. M. C. Influência da Concentração de Sólidos Totais e da Temperatura na Bioestabilização Anaeróbia dos Resíduos Sólidos Orgânicos. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UEPB, 2012. Dissertação de mestrado, 100p.

METCALF, EDDY; Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4^a ed, New York – USA, McGraw-Hill, 2003.

PAGES-DIAZ, J.; *et al*, I. Co-digestion of bovine slaughterhouse wastes, cow manure, various crops and municipal solid waste at thermophilic conditions: a comparison with specific case running at mesophilic conditions. **Water Science and Technology**, Londres, v.67, p.989-995, 2013.

PICANÇO, A. P., S., M. T., S., G.D. B., P., 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.

<u>Rajeshwari'</u>, K.V. et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. <u>Renewable and Sustainable Energy Reviews.</u>v. 4, p., 135–156, 2000.

RODRIGUEZ, J. F. *et al.* Temperature-phased anaerobic digestion of Industrial Organic Fraction of Municipal Solid Waste: A batch study. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 270,pp. 597-604, 2015.

RUSSO, M. A. T. **Tratamento de resíduos sólidos**. Portugal: Universidade de Coimbra, 2003.

SANTOS, C. E.; KIST, B. B.; CARVALHO, C.; REETZ, E. R.; DRUM, M. Anuário brasileiro da fruticultura. Editora Gazeta Santa Cruz, Santa Cruz do Sul, 136. 2013.

SCHIMITT, F.,W., S., V., T. M. **Tratamento Anaeróbio de Efluentes**. Departamento de Engenharia Química/UFSC. Florianópoles, SC, 2006. 60 p.

SGORLON, J. G., et al. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortículas. **Technology Acta Scientiarium.** v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011.

SILVA, M. M. P. Compostagem: alternativa Tecnológica para Mitigar os Impactos Negativos Decorrentes dos Resíduos Sólidos Orgânicos. **Jornal Mundo Jovem**. Porto Alegre-RS, set. de 2010

SILVA, M. M. P. da.Gestão ambiental e desenvolvimento sustentável; refletindo conceitos. **Portal do meio ambiente** (Rebia - Rede Brasileira de Informação Ambiental) 2009.

SILVA, W. R. Estudo Cinético do processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Vegetais. João Pessoa-PB,Tese (Doutorado), Programa de PósGraduação em Química. UFPB, 2009, 201p.

SILVA-RODRIGUEZ, E. M. Reducción de masa de residuos sólidos orgánicos por biosecado en invernadero. Master Degree thesis, UPIBI-IPN, Mexico. 2007.

<u>Sosnowski</u>,P. *et al.* Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. <u>Advances in Environmental Research</u>. v 7, p. 609–616, 2003.

STAMS, A. J. M.; PLUGGE, C. M.; Electron Transfer in Syntrophic Communities of Anaerobic Bacteria and Archaea. **Nat. Rev. Microbiol.**, vol. 7, 2009.

SU, S.; YU, X. A 25 kWe low concentration methane catalytic combustion gas turbine prototype unit. **Energy**, Londres, v.79, p. 428-438, 2015.

SUBTIL, E. L.; Avaliação da Redução de Sulfato e Produção de Sulfeto Dissolvido em Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) Tratando Esgoto Sanitário em Escala Real. Espírito Santo. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

SUPAPHOL, S.; JENKINS, S. N.; PICHAMON INTOMO, P.; WAITE, I.; DONNELL, A. G. Microbial community dynamics in mesophilic anaerobic co-digestion of mixed waste. **Bioresource Technology**, v. 102, p.4021-4027, 2011.

TCHOBANOGLOUS, G. T. *et al.* **Integrated solid waste management.Engeneering Principles and Management Issues.**New York, Mcgraw-Hill, 1993, p. 978.

VERSIANI, B. M.; Desempenho de um Reator UASB Submetido a Diferentes Condições Operacionais Tratando Esgotos Sanitários do Campus da UFRJ, dissertação de mestrado, programas de pós-graduação de engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VIRIATO, C. L. Influência da granulometria e da concentração de sólidos totais dos resíduos sólidos vegetais no processo de bioestabilização anaeróbia. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Tecnologia Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2013.

WAN, C. X.; ZHOU, Q. C.; FU, G. M.; LI, Y. B. Semi-continuous anaerobic codigestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease. **Waste Management**, Kidlington, v.31, p.1752–1758, 2011.

WANG, Q., *et al.* Bioconvesion of kitchen garbage to lactic acid by two wild strains of Lactobacillus species. J. **Environ. Sci. Heal.**,v.40, p.1951–1962, 2005.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology. V. 85, pp 849-860. 2010

XIE, S.; *et al.* Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of pig manure and grass silage. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.102, p.5728–5733, 2011.

YOO, R. H.; *et al.* Effect of temperature on the treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. **Water Science & Technology**, Londres, v. 69, n.6, p.1145-1150, 2014.

ZHANG, Y.; BANKS, C. J.; HEAVEN, S. Co-digestion of source segregated domestic food waste to improve process stability. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.114, p.168–178, 2012.

ZHANGH, J.; *et al.* Influence of Temperature on Performance of Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste. **Journal of Environmental Sciences.**Vol. 18, No. 4 pp. 810-815, 2008.

ZHU, B., G., P. Z., R, L., J. J., B. X.,L. Characteristics and Biogas Production Potentia 1 of Municipal Solid Wastes Pretreated With a Rotary Drum Reactor. **Bioresource Technology**, 100:1.122, 2009.