

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO



ISRAEL SILVA LEMOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGENICO EM REATORES EM  
BATELADA TRATANDO ESGOTO SINTÉTICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES:  
BIOMASSA DE CRESCIMENTO DISPERSO E ADERIDO**

Maceió  
2019

ISRAEL SILVA LEMOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGÊNICO EM REATORES EM BATELADA  
TRATANDO ESGOTO SINTÉTICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES: BIOMASSA  
DE CRESCIMENTO DISPERSO E ADERIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro de Oliveira Netto

Maceió  
2019

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L557a Lemos, Israel Silva.

Avaliação do potencial metanogênico em reatores em batelada tratando esgoto sintético em diferentes condições : biomassa de crescimento disperso e aderido / Israel Silva Lemos. – 2019.  
75 f. : il. color.

Orientador: Antonio Pedro de Oliveira Netto.  
Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 66-75.

1. Biometano. 2. Digestão anaeróbia. 3. Reatores anaeróbios de fluxo ascendente.  
4. Digestores de biogás. I. Título.

CDU: 662.767.2



## Folha de Aprovação

ISRAEL SILVA LEMOS

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL METANOGÊNICO EM REATORES EM  
BATELADA TRATANDO ESGOTO SINTÉTICO EM DIFERENTES  
CONDIÇÕES: BIOMASSA DE CRESCIMENTO DISPERSO E ADERIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Em: 01/03/2019

*Antonio Netto*

Prof. Dr. Antônio Pedro de Oliveira Netto  
(Orientador - PPGRHS/CTEC/UFAL)

### Banca examinadora:

*Elton Lima Santos*

Prof. Dr. Elton Lima Santos  
(Examinador externo – CECA/UFAL)

*Norma Amorim*

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Norma Cândida dos Santos Amorim  
(Examinadora externa – UFAL)

**A meus pais, Ageilton e Ivania, e a  
meu Avô, José Júlio (*in memoriam*), por  
todo apoio e incentivo que sempre me  
forneceram.**

Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime, pois, o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar".

**Josué 1:9**

A sabedoria é a coisa principal; adquira, pois, a sabedoria, emprega tudo o que possui na aquisição de entendimento. **Provérbios 4:7**

## AGRADECIMENTOS

Todo agradecimento que posso dar a **Deus** jamais será suficiente. A força que eu não imaginara ter, foi dada quando mais precisei, bem como restabelecimento da saúde. A Ti serei eternamente grato, Senhor.

A meu pai, **Ageilton Ferreira de Lemos**, e à minha amada mãe, **Ivânia Maria Nazaro da Silva**, pela educação de base que me deram. Mesmo sem terem estudado, de alguma forma sempre entenderam que a educação deveria sempre ser prioritária, amo vocês indefinidamente.

A meu avô, **José Júlio da Silva (in memoriam)**, que de uma forma incrível me deu todos os conselhos que hoje tenho sempre aplicado. A honestidade que sempre me falastes e fazia parte de ti, foi a sua maior herança para mim. Sempre me incentivou a estudar, falava que a educação era a única coisa que ninguém podia nos tirar, até mesmo se nos tirassem a vida, o conhecimento adquirido seria levado junto. Ficou muito feliz em saber que eu estava prestes a realizar a prova para entrar no mestrado. Viva este momento junto comigo, pois estás sempre comigo, em meu coração, lembro de ti todos os dias. Obrigado por tudo, por cada palavra, experiência e por cada obra que me levastes para visitar. O senhor vive em mim! Te amo!

À minha vó, **Maria da Penha Nunes da Silva**, que sempre me recebe com tanto amor e carinho, e que me apoia em tudo que me proponho a fazer. Te amo!

A meus irmãos, **Aleff, Lucas, Ihago e Izabelle**, por sempre emitirem uma energia boa, e fazer da casa, um lar. Como irmão mais velho, digo que também aprendo muito com vocês. Amo vocês!

À minha namorada, **Joice Viviane de Sousa Rocha**, por todo amor. Por dividir os momentos felizes, e os tristes também. Sempre faz o melhor para trazer paz. E, ainda, por ter muita paciência nestes últimos meses com o mestrado em finalização. Amo você!

A meu orientador, **Antônio Pedro de Oliveira Netto**, pela orientação tanto na graduação bem como no mestrado. Um certo dia ele me disse: “paciência e

persistência”, se referindo ao tempo de cada coisa, que uma hora, o nosso momento chega. Uma pessoa que não orienta apenas para vida acadêmica, mas também para a vida como um todo. Um forte abraço!

Ao professor e amigo, **Thiago Alberto da Silva Pereira**, pelo apoio constante e por sempre incentivar e se preocupar em saber sobre como está a vida, não apenas acadêmica. Uma pessoa que tenho carinho e que saiu da sala de aula para a vida, uma grande amizade. Conte comigo sempre, e sou grato a ti por tudo. Forte abraço!

A meu professor e amigo, **Karlisson André**, por todo apoio, pelas caronas para estágio em docência na UFAL-SERTÃO, pelas conversas sobre família, vida e estudos. Você é uma pessoa sensacional. Grande abraço e sou grato por tudo!

Ao **Professor Eduardo Lucena de Amorim**, pelas dicas e recomendações, bem como por sempre estar disposto a resolver as questões técnicas que dão suporte à pesquisa, permitindo que ela ocorra.

À **Professora Karina Salomon**, pela pessoa incrível que é e sempre disponível para resolver os problemas relacionados ao mestrado, bem como até conselhos pessoais sobre família.

À **Professora Nélia Callado**, que com suas aulas e dúvidas pós-aula, me ajudou a ver o saneamento de forma ainda mais crítica.

À **Nadjane Leite dos Santos Telles**, técnica do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), pessoa incrível e extremamente disposta a ajudar, sempre preocupada se a pesquisa estava indo bem, e garantindo sempre que não nos falte reagentes para análises. Você fez toda a diferença com suas ajudas e orientações para sempre garantirmos o melhor resultado possível nas análises.

A meu amigo, **José Diego**, pela parceria em laboratório. Uma pessoa que não mede esforços pelo próximo e com caráter inestimável.

A meu amigo **Kelvyn Silva**, pela amizade e palavras de incentivo. Uma pessoa que me acompanha desde a graduação. Obrigado pelo apoio e lealdade!



A **Luiza Mezzomo**, pela parceria em laboratório. Excelente pessoa a qual quero levar esta amizade adiante. Muito obrigado!

A meu amigo, **Luís Paulo Cardozo**, pela amizade desde a graduação, sempre incentivando.

À **Central de Segurança da UFAL**, que fazia escolta sempre que necessário, tanto para fechamento da fase de gases, bem como qualquer fosse o percurso necessário. Em especial agradeço ao vigilante **Adriano**, o qual no fim se tornou mais um amigo.

Ao técnico de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), **Erivânio**, pela ajuda na coleta e sempre se disponibilizar para fornecer o lodo, que por questões que não estavam sob meu controle (problemas com equipamentos), precisou serem feitas algumas coletas.

A meus tios, **José Júlio da Silva Júnior** e **Kelly Freitas Santos**, pelo apoio que sempre me deram, bem como, por vezes, disponibilizarem local de estudo.

À **banca examinadora**, pela aceitação do convite.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para que esta pesquisa fosse possível.

## RESUMO

São inúmeras as tecnologias aplicadas para remoção de matéria orgânica com aproveitamento de  $\text{CH}_4$  do processo. A digestão anaeróbia resulta como subproduto o que se denomina biogás, com metano possuindo parcela majoritária nesta composição. Com vistas a analisar a produção de metano e remoção de matéria orgânica em sistema biológico de tratamento, foi utilizado reator em batelada, através digestão anaeróbia. Desse modo, este trabalho objetiva verificar o desempenho de 4 reatores, sob condições diferentes: 2 reatores com  $18,2 \text{ g DQO.L}^{-1}$ , e 2 reatores com  $30,8 \text{ g DQO.L}^{-1}$ . Para cada concentração foi realizado o crescimento suspenso da biomassa e o crescimento imobilizado, por meio de espuma de poliuretano, sob agitação constante a 120 rpm. A metodologia aplicada para análise da produção de metano foi o modelo não-linear de Gompertz, afim de ajustar as curvas provenientes da cromatografia gasosa e possibilitar a extração dos pontos de produção máxima. O tempo de operação dos reatores foi de 40 dias. Após este período foi possível concluir que o reator com  $18,2 \text{ g DQO.L}^{-1}$  com biomassa imobilizada, apresentou desempenho mais satisfatório, com 49,4% de eficiência na remoção da matéria orgânica e rendimento de  $0,44 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$ , em contrapartida, menor resultado foi para o reator com biomassa suspensa com  $30,8 \text{ g DQO.L}^{-1}$ , com 26,27% em redução de DQO e produção de  $0,40 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$ .

**Palavras-chave:** Biometano. Digestão anaeróbia. Imobilização celular. Reatores de alta taxa.

## ABSTRACT

There are numerous technologies applied to remove organic matter with CH<sub>4</sub> utilization of the process. Anaerobic digestion results as a byproduct called biogas, with methane having a majority share in this composition. In order to analyze methane production and organic matter removal in biological treatment system, a batch reactor was used through anaerobic digestion. Thus, this work aims to verify the performance of 4 reactors under different conditions: 2 reactors with 18.2 g COD.L<sup>-1</sup>, and 2 reactors with 30.8 g COD.L<sup>-1</sup>. For each concentration, the suspended biomass growth and the immobilized growth were performed by polyurethane foam under constant agitation at 120 rpm. The methodology applied for methane production analysis was the nonlinear Gompertz model, in order to adjust the curves from gas chromatography and allow the extraction of the maximum production points. Reactor operating time was 40 days. After this period it was possible to conclude that the 18.2 g DQO.L<sup>-1</sup> reactor with immobilized biomass presented a more satisfactory performance, with 49.4% efficiency in the removal of organic matter and yield of 0.44 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / Kg. In contrast, the lowest result was for the 30.8 g COD suspended biomass reactor, with 26.27% COD reduction and 0.40 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / Kg SV production.

**Keywords:** Biomethane. Anaerobic digestion. Cell immobilization. High-rate reactors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas metabólicas na digestão anaeróbia. ....	23
Figura 2 - Representação da DQO digerida que é convertida em acetato, e do restante da DQO que é concentrado no hidrogênio formado. ....	25
Figura 3 - Síntese do procedimento experimental. ....	40
Figura 4 - Frascos utilizados para batelada sem material suporte (a) e com espuma de poliuretano (b). ....	43
Figura 5 - Nomenclatura dos reatores por DQO e por condição da biomassa, suspensa e imobilizada. ....	43
Figura 6 - Reatores na incubadora do tipo shaker. ....	44
Figura 7 - Coleta de alíquota de gás do headspace do reator. ....	47
Figura 8 - Remoção de matéria orgânica por reator. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reator em batelada usado para tratamento de vinhaça. ....	30
Tabela 2 - reatores anaeróbios operados em batelada sequencial para tratamento de dejetos suínos. ....	31
Tabela 3 - Produção de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuárias em alguns países. ....	38
Tabela 4 - Substrato sintético em percentuais por componentes. ....	41
Tabela 5 - Composição da solução de minerais utilizada no esgoto sintético. ....	41
Tabela 6 - Caracterização do lodo utilizado na inoculação. ....	45
Tabela 7 - Funções sigmoidais analisadas. ....	49
Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos obtidos, no início e fim do experimento. ....	50
Tabela 9 - Produção de CH <sub>4</sub> m <sup>3</sup> /kg SV reportado pela literatura. ....	64

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Produção de metano em mmol dos reatores com 18,2 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R1) e imobilizada (R2). .....	52
Gráfico 2 - Produção de metano em mmol dos reatores com 18,2 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R1) e imobilizada (R2), ajuste ao modelo de Gompertz. ....	53
Gráfico 3 - Produção de metano em mmol dos reatores com 30,8 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R3) e imobilizada (R4). .....	54
Gráfico 4 - Produção de metano em mmol dos reatores com 30,8 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R3) e imobilizada (R4), ajuste ao modelo de Gompertz. ....	55
Gráfico 5 - Produção de metano em mmol de todos os reatores. ....	57
Gráfico 6 - Produção de metano em mmol de todos os reatores, ajustada ao modelo de Gompertz. ....	59
Gráfico 7 - Produção de metano em m <sup>3</sup> /kg SV , máxima taxa de variação da produção, 30 dias de acúmulo e total acumulado, para todos os reatores. ....	60
Gráfico 8 - pH medido no início e final da batelada. ....	61
Gráfico 9 - Alcalinidade medida no início e final da batelada. ....	62
Gráfico 10 - Ácidos Voláteis medido no início e fim da batelada. ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AnSBBR</b>	Anaerobic batch biofilm reactor
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio
<b>DBO</b>	Demanda bioquímica de oxigênio
<b>C.V.</b>	Coeficiente de variação
<b>PCI</b>	Poder calorífico inferior
<b>SNSA</b>	Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental
<b>ANEEL</b>	Agência Nacional de Energia Elétrica
<b>ETE</b>	Estação de tratamento de esgotos
<b>UFAL</b>	Universidade Federal de Alagoas
<b>LCA</b>	Laboratório de Controle Ambiental
<b>LSA</b>	Laboratório de Saneamento Ambiental
<b>UASB</b>	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo ( <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> )
<b>TCD</b>	Detector de condutividade térmica

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrogênio
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>N</b>	Nitrogênio total
<b>m<sup>3</sup></b>	Metro cúbico
<b>°C</b>	Graus Celsius
<b>SST</b>	Sólidos suspensos totais
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfeto de hidrogênio
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>DBO</b>	Demanda bioquímica de oxigênio
<b>Nm<sup>3</sup></b>	Normal metro cúbico
<b>KWh</b>	Quilowatt-hora
<b>ml</b>	Mililitro
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>L</b>	Litro
<b>Kg</b>	Quilograma
<b>P</b>	Pressão
<b>R</b>	Constante dos gases
<b>T</b>	Temperatura
<b>V</b>	Volume



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>DIGESTÃO ANAERÓBIA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>METANOGÊNESE.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>FATORES QUE INIBEM A PRODUÇÃO DE METANO.....</b>	<b>26</b>
3.3.1	Amônia .....	27
3.3.2	Sulfeto .....	27
3.3.3	Íons de metais leves (Na, K, Mg, Ca e Al) .....	28
3.3.4	Ácidos graxos.....	28
<b>3.4</b>	<b>BIOGÁS.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5</b>	<b>RETORES DE ALTA TAXA.....</b>	<b>30</b>
<b>3.6</b>	<b>EFEITO DA TEMPERATURA NA DIGESTÃO ANAERÓBIA .....</b>	<b>31</b>
<b>3.7</b>	<b>IMOBILIZAÇÃO CELULAR .....</b>	<b>32</b>
<b>3.8</b>	<b>POTENCIAL ENERGÉTICO.....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>METERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>SUBSTRATO .....</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>TEMPERATURA .....</b>	<b>41</b>
<b>4.3</b>	<b>AGITAÇÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4</b>	<b>DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
<b>4.5</b>	<b>MATERIAL SUPORTE.....</b>	<b>44</b>
<b>4.6</b>	<b>INOCULAÇÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>4.7</b>	<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....</b>	<b>46</b>
4.7.1	Composição do Biogás.....	46
<b>4.8</b>	<b>TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>

<b>5.1</b>	<b>REATOR R1 E R2.....</b>	<b>51</b>
5.1.1	Produção de CH <sub>4</sub> .....	51
<b>5.2</b>	<b>REATOR R3 E R4.....</b>	<b>53</b>
5.2.1	Produção de CH <sub>4</sub> .....	54
<b>5.3</b>	<b>TODOS OS REATORES.....</b>	<b>55</b>
5.3.1	Remoção de matéria orgânica.....	55
5.3.2	Produção de CH <sub>4</sub> .....	57
5.3.3	pH, alcalinidade e ácidos voláteis na produção de CH <sub>4</sub> .....	60
<b>5.4</b>	<b>PRODUÇÃO METANO REPORTADA PELA LITERATURA .....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A geração de esgotos é resultado do uso da água, podendo ser de caráter industrial ou doméstico. Hoje são diversas as formas de tratamento de efluentes, algumas tecnologias com tratamento físico, químico, físico-químico, biológico. No tratamento biológico, mais especificamente via digestão anaeróbica, há a formação de gases, que quando possuem potencial energético, são denominados de biogases, sendo assim, torna-se um objetivo no tratamento, com vistas à sua geração.

Dessa forma, em nível global, é crescente a conscientização de que a energia renovável e a eficiência energética são essenciais para o controle do meio ambiente, além de possuir fator econômico associado. A tecnologia de digestão anaeróbia é o processo bioquímico da produção de biogás que pode transformar os materiais orgânicos complexos em uma fonte de energia limpa e renovável (HAGOS et al., 2017)

A tecnologia de biogás trouxe benefícios para a saúde, o meio ambiente, a economia e a produção de energia. A China é um dos países que está produzindo energia renovável, utilizando resíduos orgânicos como fonte para produção de biogás (DENG et al., 2014). Mas predominantemente, hoje, grande parte da energia utilizada ainda é proveniente do petróleo e carvão mineral, por isso é importante buscar fontes alternativas (CATANEO et al., 2016).

O biogás como fonte alternativa de energia tem sido muito utilizado, especialmente via digestão anaeróbia como processo de degradação da matéria orgânica. Esta matéria quando consumida em ambiente anaeróbio, libera gases como produto do processo fermentativo. À composição desses gases dar-se o nome de biogás, que possuindo teores significativos de metano ( $\text{CH}_4$ ) tem valor energético considerável (KONRAD et al., 2013).

No processo de degradação da matéria orgânica, esta é apenas convertida a uma forma mais oxidada, gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), e em outra forma mais reduzida ( $\text{CH}_4$ ), sendo a maior parte do  $\text{CH}_4$  desprendida para a fase gasosa, resultando uma efetiva remoção da matéria orgânica (von Sperling, 2016). Na composição

típica do biogás tem-se metano no intervalo de 50-70% e dióxido de carbono na concentração de 30-50%, essas quantidades de metano e dióxido de carbono dependem principalmente das características do substrato (MUÑOZ et al., 2015).

O processo via metabolismo anaeróbio ocorre com a iteratividade entre quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo que alguns fatores são importantes (Li et al., 2013; Guia Prático do Biogás- Geração e Utilização, 2010), devido a influencia na atividade microbiana. Os principais são: temperatura no reator, tempo de detenção hidráulica, alcalinidade, pH (Konrad et al., 2010). A temperatura é um fator crucial no desempenho do processo de digestão anaeróbica (LIN et al., 2016).

No processo de digestão anaeróbia há as vantagens e desvantagens quando comparado aos aeróbios. Como vantagens pode-se citar a menor produção de lodo, menor consumo de energia nos sistemas, por não necessitar de fonte de aeração, menor consumo de nutrientes (N e P), produz gás que geralmente pode ser utilizado como insumo energético e lodo pode ser armazenado por períodos maiores sem perda considerável de sua atividade. Como desvantagem é um processo menos eficiente em remoção de matéria orgânica, sensível a poluentes tóxicos e inibidores, pode gerar emissão de odores e apresentar cor e/ou odor no efluente (Sant'Anna Junior, 2013).

Vale destacar, que quando se trata de esgoto para produção de biogás, quanto maior a eficiência no tratamento, maior será a sua produção (DENG et al., 2014). São diversas os reatores anaeróbios utilizados com o fim extrair o biogás no tratamento de efluentes.

Caetano et al. (2016) utilizaram reator alimentado de forma descontínua com glicerol e sacarose como substrato orgânico e verificaram que o glicerol possui maior potencial para a geração de biogás e metano em relação à sacarose. Oliveira et al. (2008) desenvolveram pesquisas com um reator agitado, com espuma de poliuretano para imobilização celular, operado de forma descontínua em bateladas sucessivas.

Desse modo, a motivação deste trabalho é avaliar a produção de metano em condições específicas, combinando cargas orgânicas, com temperatura mesofílica e

espuma de poliuretano para imobilização da biomassa. Nessas condições, o trabalho avaliará o potencial de produção de metano no tratamento de esgoto sintético na condição da biomassa em crescimento disperso e aderido.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliação do desempenho de reatores em batelada tratando esgoto sanitário sintético nas condições de biomassa em crescimento disperso e aderido.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Avaliar a remoção de matéria orgânica em reatores anaeróbios em batelada alimentados com esgoto de alta carga orgânica;
- b) Avaliar o desempenho de reatores anaeróbios em batelada no tratamento de esgoto com elevada carga orgânica (18,2 e 30,8 g/L);
- c) Avaliar o desempenho do crescimento microbiano (suspenso e aderido) no tratamento de esgoto de alta carga orgânica;
- d) Avaliar o potencial metanogênico em reatores anaeróbios em batelada alimentados com esgoto de alta carga orgânica em condições de crescimento disperso e aderido.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos é normalmente considerada um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias convertem os orgânicos complexos em compostos, essas bactérias são chamadas de formadoras de ácidos ou fermentativas. Compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídios são hidrolisados, fermentados e biologicamente convertidos em materiais orgânicos mais simples. No segundo estágio ocorre a conversão de ácidos orgânicos, gás carbônico e hidrogênio em produtos finais gasosos, o metano e o gás carbônico. Esta conversão é efetuada por um grupo especial de bactérias formadoras de metano, as quais são estritamente anaeróbias (CHERNICHARO, 2016).

Nesses estágios, onde há formação de produtos intermediários, o processo é contínuo e harmônico, com o intuito de evitar distúrbios. Desse modo, esse processo é significativamente afetado pelas condições de operação e requer controle. Como há a formação de ácidos voláteis, é importante que a taxa de reação seja tal que não haja acúmulo de ácidos, o que resultaria na falha na digestão (RAJESHWARI et al., 2000).

Os microrganismos que participam do processo de decomposição anaeróbia podem ser divididos em três importantes grupos de bactérias (NOVAES, 1986):

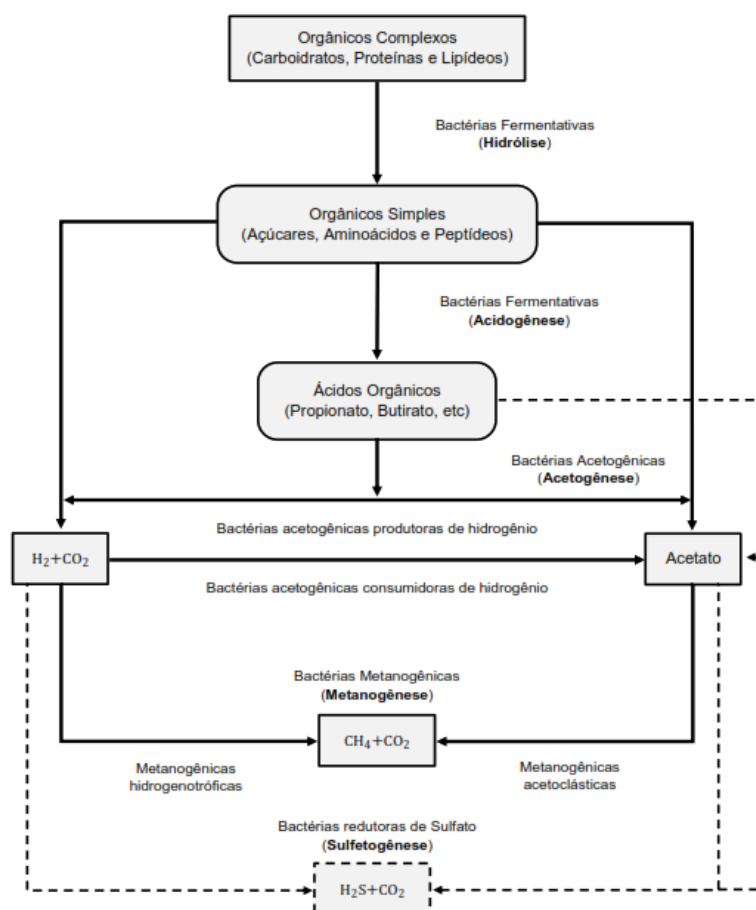
- Bactérias fermentativas são responsáveis por duas fases da digestão anaeróbia, hidrólise e acidogênese. Esse grupo de bactérias produz enzimas que são liberadas no meio, de maneira a hidrolisar os compostos orgânicos em material molecular menor que será transportado para o interior das células e fermentado, formando novos produtos;
- Bactérias acetogênicas, catabolizam os produtos gerados pelo primeiro grupo em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;

- Arqueas metanogênicas, formam um grupo de especial com diferentes espécies e formas celulares que utilizam o substrato, os produtos finais das acetogênicas. Nas metanogênicas um grupo que usa acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto o outro produz metano, através da redução do dióxido de carbono.

Embora o processo de digestão anaeróbia seja simplificado por duas fases, este pode ser subdividido em quatro fases principais, sendo elas, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Na Figura 1 é representado esquematicamente os grupos bacterianos e rotas da digestão anaeróbia.

**Figura 1 - Rotas metabólicas na digestão anaeróbia.**



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2016)



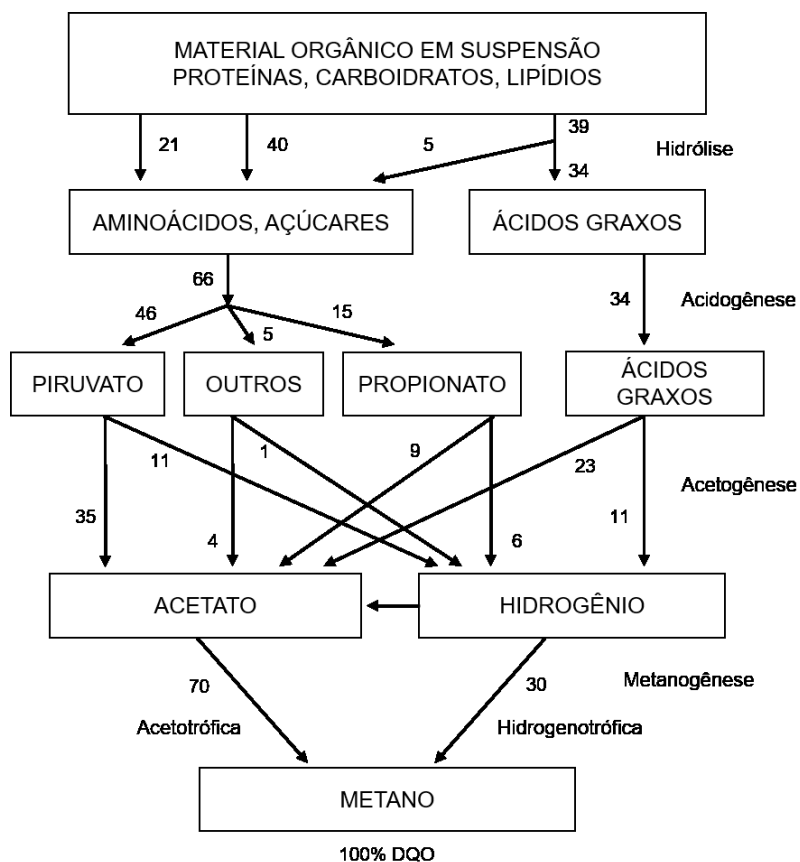
Devido as bactérias serem incapazes de absorver matéria orgânica particulada, o primeiro passo na degradação anaeróbia é a hidrólise, onde as enzimas excretadas pelas bactérias fermentativas, exoenzimas, convertem material complexo (proteínas, carboidratos e lipídios) e não dissolvido em compostos menos complexo e dissolvido, os quais podem passar através das paredes celulares e membranas da bactéria fermentativa (VAN LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008). A degradação das proteínas acontece pelos peptídeos que formam os aminoácidos. Os carboidratos são convertidos em açúcares solúveis, enquanto que os lipídios são decompostos em ácidos graxos de longa cadeia e glicerina. No entanto, a velocidade dessa etapa pode ser limitante para a produção de biogás na digestão anaeróbia, visto que a velocidade de conversão da hidrólise do material orgânico complexo é limitada (FORESTI et al, 1999).

Na acidogênese, os produtos oriundos da fase de hidrólise, são transportados para as bactérias fermentativas através da membrana celular e em seguida fermentados ou oxidados por via anaeróbia. Após, são então expelidos pelas células. Nessa fase da digestão anaeróbia a conversão ocorre mais rápido que as outras fases (VAN LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008). Entre os compostos produzidos incluem ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia, e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis são o principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas (CHERNICHARO, 2016).

Para a acetogênese, a transformação dos produtos gerados na fase acidogênica é feita pelas bactérias acetogênicas, formando substratos para a produção de metano. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (FORESTI et al., 1999). De acordo com o estado de oxidação do material orgânico a ser digerido, a formação de acetato pode ser acompanhada pelo surgimento de dióxido de carbono ou hidrogênio. Com isso um processo de acetogênese pode se desenvolver, a homoacetogênese, onde há redução de dióxido de carbono para acetato pelo hidrogênio. Entretanto, por razões termodinâmicas esse metabolismo é pouco provável de ocorrer, pois as bactérias acetogênicas são superadas pelas bactérias metanogênicas utilizadoras de hidrogênio (VAN LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008). Na Figura 2 identifica-se que

aproximadamente 70% da DQO digerida é convertida em acetato, enquanto o restante da DQO é concentrado no hidrogênio formado.

**Figura 2 - Representação da DQO digerida que é convertida em acetato, e do restante da DQO que é concentrado no hidrogênio formado.**



Fonte: Adaptado de Foresti et al., (1999)

Quanto a metanogênese, refere-se a fase em que as arqueas acetotróficas e as hidrogenotróficas produzem metano, sendo a primeira pela redução de acetato ou metanol e segunda pela redução de dióxido de carbono e hidrogênio (FORESTI et al., 1999).

Além das quatro fases distintas descritas, no processo de digestão anaeróbia pode-se incluir uma outra fase, a qual depende da composição química da matéria orgânica a ser tratada, quando contêm compostos de enxofre são submetidos a fase da sulfetogênese. Nessa fase há a produção de sulfetos, onde as bactérias redutoras de sulfato ou bactérias sulforedutoras reduzem sulfato, sulfito e outro componentes sulfurados em sulfetos, sendo as bactérias anaeróbias estritas. As

bactérias sulforedutoras são divididas em dois grupos, um grupo de bactérias que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato e outro grupo que convertem seus substratos completamente até o gás carbônico (VISSER, 1995).

### **3.2 Metanogênese**

As arqueas metanogênicas realizam o estágio final da conversão anaeróbica global da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono. Durante este quarto e último estágio de degradação anaeróbica da matéria orgânica, um grupo de arqueas metanogênicas reduz o dióxido de carbono usando hidrogênio como doador de elétrons e acetato de descarboxilado para formar  $\text{CH}_4$ . É somente nesse estágio que a DQO é convertida em uma forma gasosa (CHERNICHARO, 2016).

É importante destacar que as arqueas metanogênicas são anaeróbias obrigatórias, com um espectro de substrato muito estreito, classificadas em dois grandes grupos: as bactérias acetotróficas ou acetoclásticas e os metanogênicos que utilizam hidrogênio ou hidrogenotróficos. Geralmente, cerca de 70% do metano produzido se origina do acetato como principal precursor. O resto é originado principalmente de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . A taxa de crescimento das bactérias metanogênicas acetoclásticas é muito baixa, resultando em um tempo de duplicação em vários dias, com isso, os reatores anaeróbios exigem um tempo de partida muito longo (VAN LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008).

Bactérias hidrogenotróficas têm uma taxa máxima de crescimento muito maior do que as bactérias acetoclásticas. Por conta disso, um reator anaeróbio de alta taxa exerce uma estabilidade notável diante de várias condições (CHERNICHARO, 2016).

### **3.3 Fatores que inibem a produção de metano**

Uma grande variedade de substâncias tem sido relatada como inibidora dos processos de digestão anaeróbica. Um material pode ser considerado inibidor quando causa uma mudança adversa na população microbiana ou inibição do

crescimento bacteriano. A inibição é geralmente indicada por uma diminuição da taxa de produção de metano e acúmulo de ácidos orgânicos (KROEKER et al, 1979).

A literatura sobre digestão anaeróbia mostra considerável variação nos níveis de inibição relatados para muitas substâncias. A principal razão para essas variações é a complexidade do processo de digestão anaeróbica, em que mecanismos poderiam afetar significativamente o fenômeno da inibição (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

### 3.3.1 Amônia

A amônia é produzida pela degradação biológica da matéria nitrogenada, principalmente na forma de proteínas e ureia (KAYHANIAN, 1999). Vários mecanismos para a inibição da amônia têm sido propostos, tais como uma mudança no pH intracelular, aumento da necessidade de energia de manutenção e inibição de uma reação enzimática específica (WHITTMANN et al., 1995).

A amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) tem sido a principal causa de inibição na produção de metano, tendo em vista que é livremente permeável à membrana celular (KROEKER et al., 1979; DE BAERE et al., 1984). A amônia hidrofóbica pode causar na célula um desequilíbrio de prótons e/ou deficiência de potássio (SPROTT; PATEL, 1986; GALLERT et al., 1998).

Ambas as taxas de crescimento microbiano e concentração de amônia livre são afetadas pela mudança de temperatura. Um aumento da temperatura, em geral, tem um efeito positivo sobre a taxa metabólica dos microrganismos, mas também resulta em uma maior concentração de amônia livre (BRAUN et al., 1981; PARKIN; MILLER, 1983).

### 3.3.2 Sulfeto

Em reatores anaeróbios, o sulfato é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (KOSTER et al., 1986; HILTON; OLESZKIEWICZ, 1988). Dois estágios de inibição existem como resultado da redução de sulfato. A inibição primária é devida à competição por substratos orgânicos e inorgânicos comuns, que suprime a produção de metano (HARADA et al., 1994). A inibição secundária resulta da toxicidade do sulfeto para vários grupos de bactérias (ANDERSON et al., 1982; OUDE ELFERINK et al, 1994; COLLERAN et al, 1995; COLLERAN et al, 1998).

### 3.3.3 Íons de metais leves (Na, K, Mg, Ca e Al)

Os íons de metais leves, incluindo sódio, potássio, cálcio e magnésio, estão presentes no fluxo de digestores anaeróbios. Eles podem ser liberados pela quebra de matéria orgânica ou adicionados como produtos químicos de ajuste de pH (GRADY et al., 1999).

Eles são necessários para o crescimento microbiano e, conseqüentemente, afetam a taxa de crescimento específica como qualquer outro nutriente. Enquanto concentrações moderadas estimulam o crescimento microbiano, quantidades excessivas retardam o crescimento, e concentrações ainda mais altas podem causar inibição ou toxicidade severa (SOTO et al., 1993).

Os metais pesados identificados como particularmente preocupantes incluem cromo, ferro, cobalto, cobre, zinco, cádmio e níquel (JIN et al., 1998). O efeito tóxico dos metais pesados é atribuído ao rompimento da função e estrutura enzimática pela ligação dos metais com tiol e outros grupos nas moléculas de proteínas ou pela substituição de metais que ocorrem naturalmente em grupos prostéticos enzimáticos (VALLEE; ULNER, 1972).

### 3.3.4 Ácidos graxos

Os ácidos graxos voláteis de cadeia curta não são tóxicos. Eles são produzidos e usados como nutrientes normalmente em um digestor ativo. No entanto, seus efeitos inibidores podem ser indiretos, pois podem diminuir o pH para níveis indesejáveis (GOLUEKE, 1957; ANDREOLI, 2014). Os metanogênicos não

serão capazes de metabolizar o acetato produzido pelos organismos acetogênicos até que o número de organismos metanogênicos tenha aumentado suficientemente.

### 3.4 Biogás

O biogás é o produto gerado pelo processo biológico chamado digestão anaeróbia, neste processo o biogás produzido é uma mistura majoritária de metano e dióxido de carbono, que pode ser usado para diversos fins tal como co-geração de eletricidade, calor e melhoria da qualidade do gás natural. Vários tipos de substratos podem ser usados na digestão anaeróbia para produzir metano (DE MES et al, 2003), destaca-se:

- substratos devido aos resíduos sólidos, como resíduos sólidos domésticos, com a devida separação, resíduos agrícolas, estrume;
- substratos devido aos resíduos de lama, como lodo de esgoto, urina, fezes e estrume líquido e resíduos de matadouros, processamento de peixes;
- substratos devido aos águas residuárias, como águas residuárias industriais, especialmente dos alimentos e da indústria de bebidas e águas residuais domésticas, esgoto.

O biogás pode ser produzido a partir de quase todos os tipos de materiais orgânicos. Atualmente, na Europa, existem inúmeras instalações de biogás nas estações de tratamento de águas residuais existentes, instalações de gás de aterro sanitário e instalações de processamento de resíduos industriais. No entanto, o maior volume de biogás produzido será, em 2020, proveniente de resíduos agrícolas e de grandes instalações de co-produção de biogás, integradas nas estruturas de agricultura e processamento de alimentos (KARAGIANNIDIS et al, 2012).

Na composição típica do biogás tem-se metano no intervalo de 50-70% e dióxido de carbono na concentração de 30-50%. Essas quantidades de metano e dióxido de carbono dependem principalmente das características do substrato. Além desses dois gases, há também pequena quantidade de nitrogênio, vapor de água,

oxigênio, sulfato de hidrogênio, amônia e siloxano (MUÑOZ et al., 2015). Dependendo da eficiência do processo, influenciado por fatores como carga orgânica, pressão e temperatura durante a fermentação, o biogás pode conter entre 40% e 80% de metano.

### 3.5 Reatores de Alta Taxa

O reator anaeróbio operado em batelada sequencial, vem sendo estudado amplamente como alternativa aos sistemas contínuos, pois apresenta algumas vantagens, como a eliminação da sedimentação secundária, a boa retenção de biomassa, a operação simples e a flexibilidade (SHIZAS; BAGLEY, 2002; RODRIGUES et al., 2003). A retenção de biomassa granular também é um importante aspecto desse reator, possibilitando altas taxas de remoção de sólidos orgânicos com baixos tempos de detenção hidráulica (NDON; DAGUE, 1994; NDON; DAGUE, 1997).

No caso de Syaichurrozi e Sumardiono (2013) realizaram a opção de um reator em batelada com temperatura ambiente durante 60 dias para tratamento vinhaça obtida de uma indústria de etanol que continha os seguintes valores de DQO  $299250 \pm 1060$  mg/L. O substrato foi preparado de maneira que foi investigada a taxa DQO/N, sendo N o Nitrogênio Total, chegando a 5 amostras que tiveram os resultados mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Reator em batelada usado para tratamento de vinhaça.**

Parâmetro – DQO/N	Remoção de DQO (%)	Biogás gerado (mL/g DQO)
<b>1436/7</b>	31,274 ± 0,887	107,45
<b>400/7</b>	33,483 ± 0,266	123,87
<b>500/7</b>	36,573 ± 1,689	133,82
<b>600/7</b>	38,088 ± 0,872	139,17
<b>700/7</b>	32,714 ± 0,881	113,27

Fonte: Adaptado de Syaichurrozi e Sumardiono (2013).

No estudo feito por Duda e Oliveira (2009) foram realizados 4 ensaios com dejetos de suínos utilizados como afluente para tratamento com reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, cujas informações estão resumidas na Tabela 2, com C.V. sendo o coeficiente de variação.

**Tabela 2 - Reatores anaeróbios operados em batelada sequencial para tratamento de dejetos suínos.**

Parâmetro	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
	Média	C.V.	Média	C.V.	Média	C.V.	Média	C.V.
Duração do ensaio (dias)	60	-	59	-	59	-	53	-
Temperatura média do ar (°C)	24	7	23	11	18	11	22	11
DQO Afluente (mg/L)	17.726	26	16.883	35	19.459	31	19.119	30
Remoção de DQO (%)	84	8	73	28	56	13	82	8
Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> )	0,558	25	0,622	27	0,549	44	0,518	38

Fonte: Adaptado de Duda e Oliveira (2009).

### 3.6 Efeito da Temperatura na digestão anaeróbia

De acordo com Lucas Júnior (1994), a temperatura é um fator importante para as reações enzimáticas envolvidas na digestão anaeróbica, influenciando na velocidade do processo, sendo comum dividi-la em três faixas:

- 1) Faixa psicrófila: de 0 a aproximadamente 20°C;
- 2) Faixa mesófila: de 20 a aproximadamente 45°C;
- 3) Faixa termófila: de 45 a aproximadamente 65°C;

Segundo esse mesmo autor, é fundamental definir uma temperatura operacional para administrar o sistema, pois a taxa de produção de biogás está em função da temperatura. Tendo em vista que temperaturas maiores tendem a influenciar positivamente a eficiência na produção do metano, biodigestores que são operados na faixa termófila são capazes de produzir uma maior quantidade de biogás em menos tempo quando comparado com a faixa mesófila, implicando em um tempo de retenção hidráulica menor. Embora haja um bom desempenho operacional na faixa termófila, a grande maioria dos biodigestores, por não



necessitarem de custos com aquecimento, são operados em faixa mesofílica, ou seja, entre 35 a 40 C° favorecendo a partida dos biodigestores, e resultando em maior produção acumulada de biogás (CHERNICHARO, 2016).

Na faixa psicrófila estão os processos mais demorados. Processos com temperatura inferiores a 15°C pouco produzem o metano, sendo não recomendados por sua ineficiência na produção do gás, abaixo disso, tal produção pode até ser nula.

As outras duas faixas são classificadas pelos grupos de arqueas metanogênicas que melhor se desenvolvem e processam a matéria orgânica na faixa de temperatura determinada. De acordo com Chernicharo (2016), as mesofílicas operam na faixa de 20 a 45°C, sendo o ponto de maior eficiência de 35°C, e as arqueas termofílicas na faixa de 45 a 65°C, ponto de maior eficiência em 55°C. Quando o processo ocorre na faixa de 35 a 37°C a produção de metano é altamente acelerado (HENZE; HARREMOES, 1983).

A faixa termofílica é muito instável, além de que para se operar nesta faixa de temperatura muitas vezes é necessário o aporte de energia para se atingir as altas temperaturas da faixa, onerando o sistema. Os microrganismos da metanogênese são muito sensíveis às variações térmicas, portanto é importante trabalhar em uma faixa de temperatura controlável que não demande manutenção contínua e de interrupções no atendimento. Um ponto importante a ser levado em conta no projeto do digestor deve ser a faixa de operação do sistema. Fatores como operação e manutenção também serão afetados pela faixa de temperatura do sistema (CHAE et al., 2008).

### **3.7 Imobilização celular**

Segundo Lettinga (1995), a chave para o desenvolvimento de biotecnologias mais avançadas no tratamento de resíduos está na imobilização dos microrganismos, única maneira para que haja adequado tempo de retenção celular. A imobilização celular em superfícies sólidas é um fenômeno onipresente na

natureza e sua presença pode ser facilmente observada em filmes microbianos em diversos ambientes, por exemplo, em folhas e raízes vegetais (VIJAYALAKSHIMI, 1990). A imobilização celular também fornece a capacidade de limitar com sucesso a mobilidade das células usando polímeros sintéticos ou naturais, que podem então ser usados como biocatalizadores em vez de células livres (BOUABIDI et al., 2018).

Os principais requisitos que o material suporte apresente para permitir boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas são: ser estruturalmente resistente à abrasão; ser biologicamente e quimicamente inerte; permitir maior aderência de sólidos biológicos; possuir porosidade elevada; ser suficientemente leve para facilitar a fluidificação; ser de baixo custo (KINDZIERSKI et al., 1995).

Destaca-se os seguintes casos, Mendonça et al. (2004) avaliaram o desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado de escala real sobre o tratamento de água residuária doméstica. O sistema apresentou eficiências de remoção de DQO e SST de 71 e 78%, respectivamente.

Niciura (2005) avaliou o uso da banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte em reator anaeróbio de leito expandido, chegando a remoção média de matéria orgânica foi de 70%. A remoção média de sólidos suspensos no sistema foi de 65%, a porcentagem de metano no biogás manteve-se próxima a 65% e a remoção de nitrogênio e fósforo foi inferior a 10%. Já Amorim (2007) avaliou a viabilidade do reator anaeróbio de leito fluidificado com material suporte de poliestireno, constatando eficiências de remoção de fenol e DQO superiores a 90% e 88%, respectivamente.

Outrossim, destaca-se o caso de Damianovic et al. (2016) que chegaram a valores elevados de eficiência, muito próximos a 100%, em remoção da matéria orgânica e do sulfato, utilizando um reator horizontal anaeróbio de leito fixo preenchido com espuma de poliuretano em formato de cubos.

### 3.8 Potencial Energético

A geração de energia elétrica a partir do biogás é uma alternativa com grande potencial de expansão no Brasil. Isso se deve a alguns fatores, como: ampliação nos serviços de coleta e tratamento de esgoto sanitário no território nacional, atualmente apenas cerca de 35,6% da população brasileira é beneficiada por esses serviços, e de coleta e destinação adequada de resíduos sólidos urbanos, conforme informa a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (SNSA ,2016).

O gás metano ( $\text{CH}_4$ ), responsável pela capacidade calorífica do biogás, é produzido na degradação biológica anaeróbia da matéria orgânica, com a formação de amônia, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, nitrogênio, compostos orgânicos voláteis, sulfetos e fosfatos (COSTA, 2006). A proporção entre esses componentes depende do tipo de tratamento biológico e do substrato utilizado, que pode ser resíduo sólido urbano, esgoto doméstico, lodo de tratamento de esgoto, dejetos animais, dentre outros (VENKATESCH; ELMI, 2013). No caso do esgoto sanitário, quanto maior a eficiência do tratamento biológico, maior será a produção de  $\text{CH}_4$  pelo sistema e maior será a capacidade de obtenção de energia (DENG et al., 2014). Segundo Tchobanoglous et al. (2003), o metano pode ser obtido em diferentes configurações de tratamento anaeróbio de esgoto, como reator de manta de lodo, reator de leito fluidizado, filtro biológico, entre outras.

Após obtido, o biogás pode ser convertido em eletricidade e calor em unidades de cogeração (calor e energia combinados) ou o biogás é queimado para produzir calor. Após o tratamento para o gás natural, o chamado biometano, pode ser usado em todas as aplicações comumente conhecidas por gás natural. Assim, o biogás e o biometano produzidos a partir da biodigestão são combustíveis renováveis flexíveis que podem ser armazenados. Combustível de motor, eletricidade e calor pode ser produzido a partir deles, o que os torna importantes funções no contexto do fornecimento sustentável de energia. Além disso, o biogás também pode substituir compostos de carbono em produtos plásticos (WELLINGER et al., 2013).

Alguns fatores podem interferir no Poder Calorífico Inferior (PCI) do biogás, como: temperatura ambiente (faixa ideal 32 a 37°C), qualidade do esgoto sanitário (biodegradabilidade dos compostos orgânicos, presença de nitrogênio, enxofre, fósforo, pH entre 6,0 e 8,0) e quantidade de vapor de água e CO<sub>2</sub> quanto maior a parcela de vapor de água e CO<sub>2</sub>, menor o poder calorífico (COSTA, 2006). Segundo Zilotti (2012), o PCI do metano pode passar de 465 para 11.661 kcal.kg<sup>-1</sup> quando a concentração de CO<sub>2</sub> é reduzida de 90 para 10% no biogás. A legislação brasileira prevê a concessão de direito de exploração da eletricidade proveniente do biogás, seja para autoprodutores (energia destinada ao consumo próprio) ou produtores independentes (energia excedente comercializada). A Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) autoriza essas ações nos termos das Leis n° 9.427/96 e n° 9.074/95, bem como da Resolução n° 390/09 (BRASIL, 1995; BRASIL, 1996; ANEEL, 2009; MMA, 2010).

O biogás é uma mistura de gases resultantes das reações bioquímicas de decomposição anaeróbia da matéria orgânica presente no esgoto doméstico. Sua composição é: CH<sub>4</sub> (40 a 90%), CO<sub>2</sub> (10 a 50%), H<sub>2</sub> (0 a 3%), N<sub>2</sub> (0 a 2,5%), O<sub>2</sub> (0 a 1%), H<sub>2</sub>S (0 a 3%), NH<sub>3</sub> (1 a 0,5%) e CO (0 a 0,1%). A quantidade de cada componente depende das condições de operação da ETE e das características físico-químicas do esgoto bruto, como tempo de retenção, temperatura, pH e relação carbono-nitrogênio-fósforo (COSTA, 2006). Chernicharo (2016) afirma que no tratamento anaeróbio a carga orgânica afluyente é convertida nas seguintes parcelas: biogás (50 a 80%), efluente (0 a 30%) e lodo (10 a 20%). Farias (2012) relata que, na prática, a relação máxima é 0,25 kg CH<sub>4</sub> por 1 kg de demanda química de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>) removida. Destaca ainda que a perda de CH<sub>4</sub> no efluente e para a atmosfera pode variar de 20 a 50% do metano total. Essas informações auxiliam na estimativa da produção de metano de uma ETE quando não há dados de medição. Para aumentar o rendimento energético e a vida útil do sistema de conversão do CH<sub>4</sub> em energia elétrica é necessário instalar filtros purificadores de biogás na saída de gás do reator biológico. Os filtros removem umidade (vapor de água que absorve parte da energia gerada na combustão do CH<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>S (responsável por corrosão no sistema) e CO<sub>2</sub> (gás inerte que reduz o poder calorífico do biogás)

Em seu estudo, Zilotti (2012) mostra que a combustão de 1 Nm<sup>3</sup> de biogás, com 65% de CH<sub>4</sub> na mistura, libera 23.400 kJ de calor, enquanto 1 Nm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>

produz 36.000 kJ. Vários trabalhos relatam os benefícios econômicos da utilização de biogás na geração de energia em pequenas e grandes cidades (FRANÇA JUNIOR, 2008; DENG et al., 2014). Na ETE Barueri, o aproveitamento do biogás responde por 25% da demanda mensal de energia para o funcionamento da estação (COSTA, 2006). Na ETE Rio das Antas, a geração de energia elétrica pelo biogás foi estimada em 35.459 kWh mensal, valor suficiente para atender à demanda elétrica da estação de tratamento de água do município (ZILOTTI, 2012). O aproveitamento energético do biogás também promove a redução de emissão gases de efeito estufa (GEEs).

De acordo com Conselho Internacional para Iniciativas Ambientais Locais (ICLEI,2010), no Brasil, ainda são poucos os exemplos de estações de tratamento de efluentes que utilizam o biogás como fonte renovável de energia. Neste sentido, ressalta-se que o uso de biogás proveniente de ETEs urbanas, além de reduzir as emissões do gás metano e gerar uma forma de energia renovável, propicia a criação de políticas que aproveitem o biogás e assim, contribuem para melhorar o saneamento básico no Brasil.

Outro fator importante a ser ressaltado é o potencial energético do biogás a nível mundial. A China, por exemplo, desde 2002, tem sido o segundo maior usuário de energia do mundo e sua produção de biogás a partir de digestores anaeróbios tem sido amplamente utilizado há 50 anos. Ao longo desses anos, os sistemas de engenharia de biogás melhoraram significativamente, atingindo nos últimos tempos um nível avançado de design de equipamentos, tecnologia de fermentação e engenharia de construção. Atualmente, a China é o maior produtor mundial de biogás em escala familiar. Desde 2003, o governo central chinês investiu 31,5 bilhões de (remmimbi) RMB na construção de engenharia de biogás, dos quais mais de 150 milhões de pessoas se beneficiam (CHANG, 2003).

No entanto, no geral, ainda há uma grande lacuna quando em comparação com os países desenvolvidos, particularmente quando conta a utilização de recursos, estruturas de preços razoáveis, mercado abrangente e um sistema de atendimento oportuno. Acima de tudo as barreiras ao desenvolvimento do biogás na China são duplas; eficiência econômica, devido ao baixo nível industrial e tecnológico atual e às diferenças regionais (CHANG, 2003).

Três aplicações principais de biogás são usadas na China:

- 1- Usina de biogás em escala familiar (FP);
- 2- Usina de tratamento de águas residuais municipais (MP);
- 3- Usina de biogás em larga escala.

Adicionalmente, no Parque Natural das Serras de Aire e Candeeiros, em Portugal, foi construída uma estação coletiva de tratamento de efluentes de suinocultura que tem produzido bastante biogás e possui valorização em energia elétrica que permite não só atender às necessidades energéticas da estação, como também à venda de energia excedente, gerando uma receita que suporta os custos operacionais (NIELSEN; OLESKOWICK-PIOPIEL, 2007).

Em Buenos Aires, na Argentina, existe uma granja com um rebanho de cabras e ovelhas e também um pequeno número de aves. O biogás gerado a partir do material orgânico da granja é utilizado para alimentar um termo-tanque que colabora para o aquecimento da câmara de digestão e ainda de outros recintos (NOGUEIRA et al., 1995 apud VILLELA e SILVEIRA, 2002).

Na França, há vários anos, o CIRAD - Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento, explora as diversas possibilidades de aproveitamento da biomassa. Em uma de suas unidades de pesquisa há um órgão que trabalha com o processo "trans-palha" para a produção de biogás.

Elaborado no Senegal, na África, entre 1985 e 1995, esse processo consta atualmente de 18 instalações de produção de biogás, a partir de diversos tipos de matéria orgânica (principalmente restos em forma de palha). O biogás é obtido em câmaras cilíndricas feitas de chapas metálicas montadas e soldadas localmente.

Essas instalações funcionam em regime de batelada. Um subproduto, o biofertilizante, é muito valorizado no cinturão urbano de "hortifrutis". Várias dessas instalações já existem ou estão em projeto na África (Senegal, Nigéria, Togo, Sudão, Mali e Tchad), no México, no Brasil e na Colômbia (THÉRY, 1997 apud VILLELA e SILVEIRA, 2002).

A utilização do biogás cobre principalmente a demanda de calor das plantas. A capacidade instalada de geração de eletricidade a partir do biogás foi de 37,4 MW e a geração bruta de eletricidade atingiu 155,9 GWh. A maior parte da energia foi produzida na área de Atenas devido ao funcionamento da Estação de Tratamento de Águas Residuárias (WTP) de Psytallia e ao aterro sanitário (LF) de Ano Liosia, que trata resíduos líquidos e sólidos, respectivamente (KARAGIANNIDIS, A. et al, 2012).

No mundo também é possível verificar uma alta proporção de biogás produzido em Estações de Tratamento de Águas Residuárias (WTP) como pode ser visto na Tabela 3.

**Tabela 3 - Produção de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuárias em alguns países.**

País	Referência	Produção total de biogás - <b>Resíduos agrícolas, efluentes industriais, resíduos biológicos, aterros sanitários e lodo de esgoto</b>		Produção de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuárias	
		Ano	GWh/ano	GWh/ano	% da produção total
<b>Austria</b>	2013		570	-	-
<b>Brasil</b>	2014		613	42	7
<b>Denmark</b>	2012		1218	250	21
<b>Finlândia</b>	2013		567	126	22
<b>França</b>	2012		1273	97	8
<b>Alemanha</b>	2014		41550	3050	7
<b>Norway</b>	2010		500	164	33
<b>Coreia do Sul</b>	2013		2578	969	38
<b>Suécia</b>	2013		1686	672	40
<b>Suíça</b>	2012		1129	550	49
<b>Países Baixos</b>	2013		3631	711	20
<b>Reino Unido</b>	2013		6637	761	11

Fonte: Adaptado de IEA Bioenergy Task 37 (2014).

Nestes termos, utilização de gás de aterro é um dos sistemas mais atraentes para a produção de eletricidade e calor e já é uma tecnologia bem estabelecida na

Grécia. Além disso, o biogás proveniente da digestão anaeróbia de lodo de águas residuárias tem sido utilizado para a produção de energia.

Produção de biogás a partir de várias fontes de resíduos industriais surge também como uma alternativa atraente para o setor industrial grego. Em alguns casos (por exemplo, na indústria alimentar), a matéria-prima disponível contém grandes quantidades de compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, pelo que podem ser utilizados para a produção de biogás. Desta forma, a digestão anaeróbica pode ser considerada mais como um método de produção de energia do que como um tratamento (KARAGIANNIDIS, A. et al, 2012).

A Grécia tem um enorme potencial de biomassa de gado. A energia anual que poderia ser produzida a partir de resíduos animais é calculada em 357 MWel, contra 17,3 milhões de toneladas de resíduos animais. Calcula-se que até 5 MWel poderiam ser gerados a cada ano, de 287.000 t de resíduos de queijaria, 28 MWel de 205.000 t de matadouro, 37 MWel de 2.268.000 t de resíduos de porcos e finalmente 287 MWel de fazendas leiteiras que produzem 14.540.800 t. Assim, a pecuária de corte é a maior produtora de resíduos do setor pecuário e seu tratamento para a recuperação de biogás parece ser de grande interesse (KARAGIANNIDIS, A. et al, 2012).



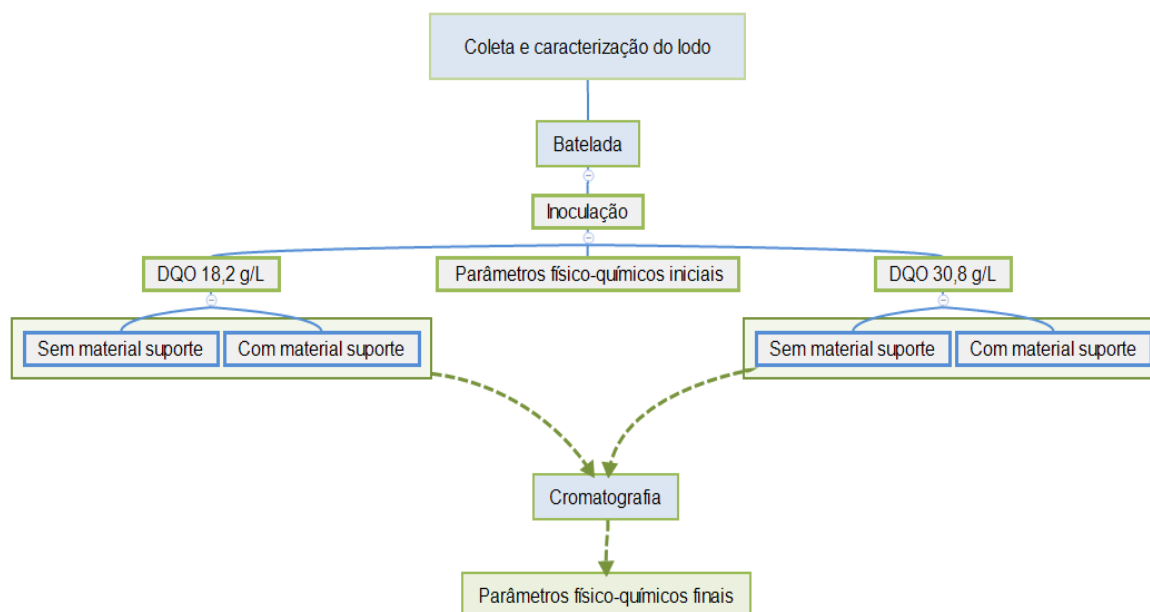
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico agrupa todos os procedimentos realizados para execução do ensaio. Aqui estão presentes o tipo de substrato utilizado, bem como material suporte, análises físico-químicas e tratamento dos dados.

Os reatores em batelada foram operados na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), no Laboratório de Controle Ambiental (LCA), mesmo local onde ocorreu a cromatografia gasosa. Já demais análises afluentes e efluentes foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da mesma instituição.

O experimento foi realizado em duplicata, aplicando quatro condições diferentes: DQO de 18,2 g.l<sup>-1</sup> e 30,8 g.l<sup>-1</sup> em reator com material suporte e sem material suporte. A Figura 3 ilustra o procedimento experimental.

**Figura 3 - Síntese do procedimento experimental.**



Fonte: Autor, 2018.

#### 4.1 Substrato

O substrato utilizado foi esgoto sintético (Tabela 4), produzido a partir da metodologia proposta por TORRES (1992). As proporções foram realizadas para DQO de  $18,2 \text{ g.l}^{-1}$  e  $30,8 \text{ g.l}^{-1}$ .

**Tabela 4 - Substrato sintético em percentuais por componentes.**

Composição do esgoto sintético			
Composto	DQO (%)	Fonte	%
<i>Proteínas</i>	50%	Fígado bovino cozido	50
		Sacarose	20
<i>Carboidratos</i>	40%	Amido comercial	60
		Celulose	20
<i>Lipídeos</i>	10%	Óleo de soja, emulsionando com 3gotas/L de detergente	10

Fonte: adaptado de Torres (1992).

Foi adicionando  $5 \text{ ml.l}^{-1}$  de solução de minerais, conforme Tabela 5. Além disso, o pH foi ajustado aplicando-se bicarbonato de sódio.

**Tabela 5 - Composição da solução de minerais utilizada no esgoto sintético.**

Sais minerais	Concentração g/L
NaCl	0,25
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,007
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,0045
Água destilada	0,0264 L

Fonte: Torres (1992).

#### 4.2 Temperatura

A temperatura foi aplicada de modo a se enquadrar nas faixas conhecidas. Segundo SANT'ANNA JUNIOR (2013) as faixas operacionais mais pertinentes para a digestão anaeróbia são: a mesofílica (20 a 42 °C) com ótimo a 35 °C e a termofílica (50 a 65 °C) com ótimo a 55 °C. Mas ressalta que pode ocorrer ainda em temperaturas abaixo de 20 °C, denominada psicróflica.

De acordo com LABATUT et al. (2014), a digestão anaeróbica mesofílica ocorre entre 35-40°C e a termofílica entre 55-60°C. Ainda, CASTRO-MOLANO (2016) alcançou 0,71 e 0,73 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/KgSV para as temperaturas de 30 e 37°C, respectivamente.

Dessa forma, a temperatura aplicada neste experimento foi de 35°C.

### **4.3 Agitação**

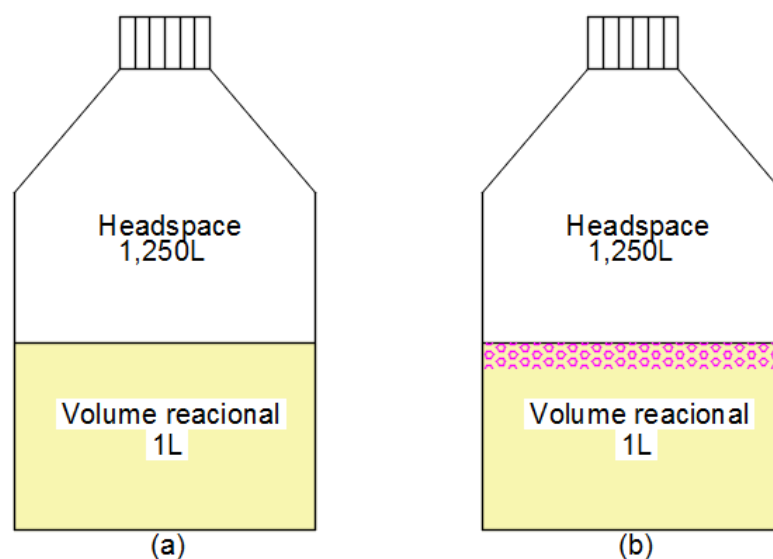
Foi aplicada agitação, a 120 rpm, devido a influência da agitação se mostrar positiva em reatores em batelada. Visto que promove maior contato entre o substrato e biomassa PINHO et al. (2014).

O equipamento utilizado para agitação e controle de temperatura foi a Câmara Incubadora Refrigerada com Agitação Orbital (Shaker), modelo MA830. Com capacidade de trabalho da rpm entre 50 a 240rpm, e na temperatura precisão de ± 0,1°C.

### **4.4 Descrição do Procedimento Experimental**

Os ensaios em batelada foram realizados utilizando-se frascos de 2,250L, sendo 1L o volume reacional, e 1,250L o headspace, assim como ilustra a Figura 4.

**Figura 4 - Frascos utilizados para batelada sem material suporte (a) e com espuma de poliuretano (b).**



Fonte: Autor, 2019.

Os tubos, foram fechados com septos e lacre rosqueável, após a realização da purga com  $N_2$ , de modo a garantir anaerobiose no processo, conforme recomenda KHAN (2011).

O experimento foi realizado em duplicada, totalizando 8 reatores, 4 com DQO de  $18,2 \text{ g.l}^{-1}$  e 4 com DQO de  $30,8 \text{ g.l}^{-1}$ , com e sem aplicação de material suporte, conforme ilustra Figura 5.

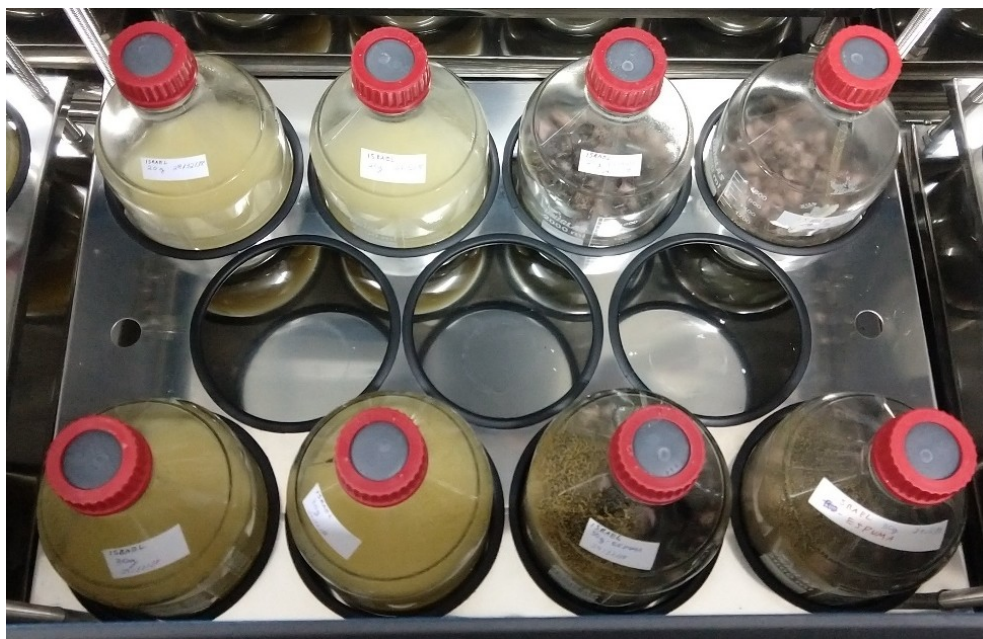
**Figura 5 - Nomenclatura dos reatores por DQO e por condição da biomassa, suspensa e imobilizada.**



Fonte: Autor, 2019.

Os reatores foram operados durante 40 dias em incubadora do tipo shaker, na qual foram mantidos a temperatura de 35°C e agitação constante de 120rpm, conforme ilustra a Figura 6.

**Figura 6 - Reatores na incubadora do tipo shaker.**



Fonte: Autor, 2018

#### **4.5 Material suporte**

Foi utilizado material suporte para imobilização celular, de modo a comparar o desempenho para mesma DQO aplicada, na produção de CH<sub>4</sub>. Cada reator operado com espuma recebeu 3,814g de espuma de poliuretano dispostas em matrizes cúbicas com aresta de aproximadamente 1cm, com densidade de 23 kg.m<sup>-3</sup> e porosidade de 95%.

SEN *et al.* (2015) avaliaram um reator de leito fixo anaeróbico, no qual foram aplicados polivinil cloreto, polipropileno, polietileno de alta densidade como materiais suporte, com taxas de carregamento acima de 20 g DQO.l<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, e todos apresentaram remoção de mais de 80% de DQO.

O intuito de utilizar material suporte é promover a aderência da biomassa à espuma, visto que, segundo YOUNG (1990), melhora o contato do substrato com a biomassa retida na espuma.

#### 4.6 Inoculação

Os reatores foram inoculados com lodo de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (*UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do Condomínio Cidade Jardim, localizado no Tabuleiro do Martins, Maceió-AL.

O inoculo utilizado foi lodo de esgoto sanitário proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do Condomínio Cidade Jardim, localizado no Tabuleiro do Martins, Maceió-AL. O lodo foi retirado do fundo do reator de manta de lodo. A caracterização do lodo está disposta na Tabela 6.

**Tabela 6 - Caracterização do lodo utilizado na inoculação.**

Parâmetro	Valor
pH	7,09
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .l <sup>-1</sup> )	2032,45
Ácidos Voláteis Totais (AVT) (mg.l <sup>-1</sup> HAc)	103,96
Sólidos Totais (mg ST.l <sup>-1</sup> )	29730
Sólidos Voláteis (mg SV.l <sup>-1</sup> )	23678
Nitrogênio Amoniacal (N – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (mg.l <sup>-1</sup> )	321,04

Fonte: Autor, 2019.

Para os reatores com material suporte, foi aplicada a metodologia de ZAIAT (1996), consistindo em macerar o lodo em um recipiente fechado -neste caso dentro do próprio frasco utilizado como reator-, afim de promover a mistura da biomassa com as matrizes de poliuretano, de forma que todas entrem em contato com o lodo, por um tempo de aproximadamente 2 horas. A quantidade de lodo em cada frasco com material suporte foi de 100mL.

Para os reatores sem material suporte, o tempo de espera foi o mesmo, com inserção de 100mL de lodo em cada reator, visto que este representa 10% do volume de trabalho.

#### **4.7 Análises físico-químicas**

As análises foram realizadas aplicando-se a metodologia do APHA-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). A demanda química de Oxigênio (DQO), foi analisada via espectrofotometria, com digestão em dicromato de potássio e ácido sulfúrico. O potencial Hidrogeniônico (pH), foi medido via método potenciométrico, alcalinidade, ácidos voláteis e nitrogênio amoniacal, por método titulométrico. A série de sólidos aplicou-se a o método sequencial de secagem, calcinação e pesagem.

Com exceção da cromatografia gasosa, que foi realizada diariamente, os demais parâmetros foram avaliados no início e fim do experimento.

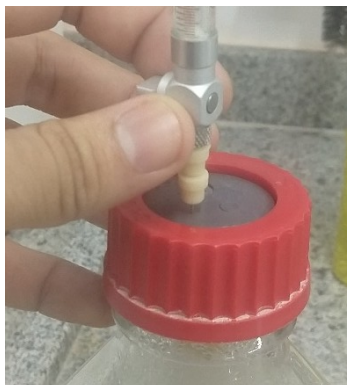
##### **4.7.1 Composição do Biogás**

A composição de biogás foi realizada por meio de cromatografia gasosa. Para isso, foi utilizado cromatógrafo gasoso, do fabricante Shimadzu, modelo GC-2010, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), com a seguinte configuração:

- Coluna Carboxen<sup>TM</sup> 1010 PLOT com capilar de sílica fundida (30m x 0,53mm);
- Temperaturas do injetor, detector e coluna = 30, 200 e 230 °C, respectivamente;
- Fluxo do gás de arraste (argônio): 21,9 cm.s<sup>-1</sup>;
- Tempo total de cada análise: 13,87 min.

As análises foram retiradas alíquotas de 1 ml da fase gasosa do headspace do reator com o uso de seringa hamilton com trava, conforme ilustra a Figura 7, as quais eram injetadas no cromatógrafo para a leitura da área dos gases produzidos, identificando o pico característico, que para o metano, é de 4,1 minutos.

**Figura 7 - Coleta de alíquota de gás do headspace do reator.**



Fonte: Autor, 2018.

A produção de metano foi monitorada diariamente. De acordo com AQUINO et al. (2017), é preciso converter o valor em mmol a partir da curva de calibração, a qual relacione o número de moles de metano no headspace com a área sob o pico do metano separado e detectado via cromatografia gasosa realizada. A curva foi construída injetando volumes diferentes de gás natural, com 70% de metano, dada pela equação (1). Com  $R^2 = 0,9957$ .

$$y = 2 \cdot 10^{-9}X - 4 \cdot 10^4 \quad (1)$$

y: quantidade de metano em mmol;

X: área abaixo da curva correspondente ao pico de metano no tempo característico, de 4,1 min.

A quantidade de metano produzida por reator foi calculada segundo a metodologia de Rojas (2007). Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), o metano foi convertido de mmol para mlCH<sub>4</sub>, conforme equação (2).



$$CH_{4mol} = \frac{CH_{4amostra} \times V_{headspace}}{V_{injetado}} \quad (2)$$

Onde,

$CH_{4amostra}$ : moles de  $CH_4$  por amostra, obtido pela curva de calibração;

$V_{headspace}$ : volume do headspace do reator

$V_{injetado}$ : volume de gás injetado no cromatógrafo, que foi de 1ml por amostra.

Para produção volumétrica, foi realizada considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), de acordo com a equação (3).

$$PV = NR(T + 273) \quad (3)$$

Onde,

V: volume em ml;

P: pressão atmosférica (1atm);

N: número de moles do gás;

R: constante dos gases (0,08206 atm.L/mol.k)

T: temperatura operacional do reator em C°.

#### 4.8 Tratamento estatístico

De acordo com metodologia de WARE e POWER (2016), avaliando as alternativas para modelagem da produção de metano, aplicando Richards, Gompertz e Logística. A seleção do modelo foi realizada seguindo o critério de análise de funções sigmoidais realizado por FLORENTINO et al. (2010), utilizando o menor valor da soma dos quadrados dos resíduos, decidindo aplicando a média para os reatores. A Tabela 7 ilustra a escolha realizada.

Tabela 7 - Funções sigmoidais analisadas.

Modelo	Reator	Soma de quadrados dos resíduos	Média
Logística	R1	1311,61498	888,85766
	R2	1312,94124	
	R3	397,66029	
	R4	533,21411	
Richards	R1	982,18321	626,63006
	R2	902,47802	
	R3	237,89582	
	R4	383,96317	
Gompertz	R1	981,77317	626,34132
	R2	902,03809	
	R3	237,76173	
	R4	383,79229	

Fonte: Autor, 2019.

Com o critério aplicado, os dados experimentais foram ajustados ao sigmoide Gompertz usando o software Origin® 2019. A equação (4) é o modelo sigmodal de Gompertz descrito por FLOTENTINO (2010).

$$f(t) = \frac{\alpha}{1 + \beta e^{-\gamma t}} \quad (4)$$

Tal que,

$\alpha > 0, \beta > 0$  e  $\gamma > 0$  Representa as restrições para os parâmetros.

A derivada  $f'(t)$ , fornece o ponto da taxa máxima de variação da produção de metano, onde o tempo  $t$  do ponto de inflexão, representa máxima de produção. A equação (5) representa a derivada de  $f(t)$ .

$$f'(t) = \frac{d}{dt} f(t) = \alpha \beta \gamma e^{-\beta e^{-\gamma t}} e^{-\gamma t} \quad (5)$$

As coordenadas  $(t,y)$  do ponto de inflexão são dadas por (6) e (7).

$$t = \frac{1}{\gamma} \ln \beta$$

(6)

$$y = \alpha e^{-1}$$

(7)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia proposta e objetivos da pesquisa. A Tabela 8, apresenta de forma sintética os valores dos parâmetros indicados por reator, no início e fim do experimento. Serão apresentados e discutidos nos tópicos subsequentes, de acordo com os dados da cromatografia.

**Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos obtidos, no início e fim do experimento.**

Parâmetro	Inicial Final	Unidade	R1	R2	R3	R4
<b>DQO Bruta</b>	Inicial	mg DQO.L <sup>-1</sup>	18339,45	18139,81	31018,57	30714,05
	Final		10453,48	9178,02	22746,36	19587,20
<b>DQO Filtrada</b>	Inicial	mg DQO.L <sup>-1</sup>	7485,48	6793,80	10451,939	10701,94
	Final		5308,85	4958,97	8428,98	7869,07
<b>Sólidos totais (ST)</b>	Inicial	mg ST.L <sup>-1</sup>	16614	15437	20718	20236
	Final		8746	7914	13953	12610
<b>Sólidos voláteis (SV)</b>	Inicial	mg SV.L <sup>-1</sup>	11858	10493	14724	14928
	Final		5983	4785	8667	7826
<b>Ácidos Voláteis</b>	Inicial	mg. L <sup>-1</sup> HAc	1052,12	904,50	1623,94	1366,06
	Final		1676,16	1595,52	5500,80	3772,34
<b>pH</b>	Inicial		7,45	7,45	7,43	7,43
	Final		6,33	6,46	5,25	5,92
<b>Alcalinidade Total</b>	Inicial	mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	1814,88	1675,13	2662,20	2515,77
	Final		2297,54	2546,73	2690,19	3069,31
<b>Nitrogênio Amoniacal (N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	Inicial	mg. L <sup>-1</sup>	44,19	46,03	48,55	47,23
	Final		213,21	267,83	353,94	398,41

Fonte: Autor, 2019.

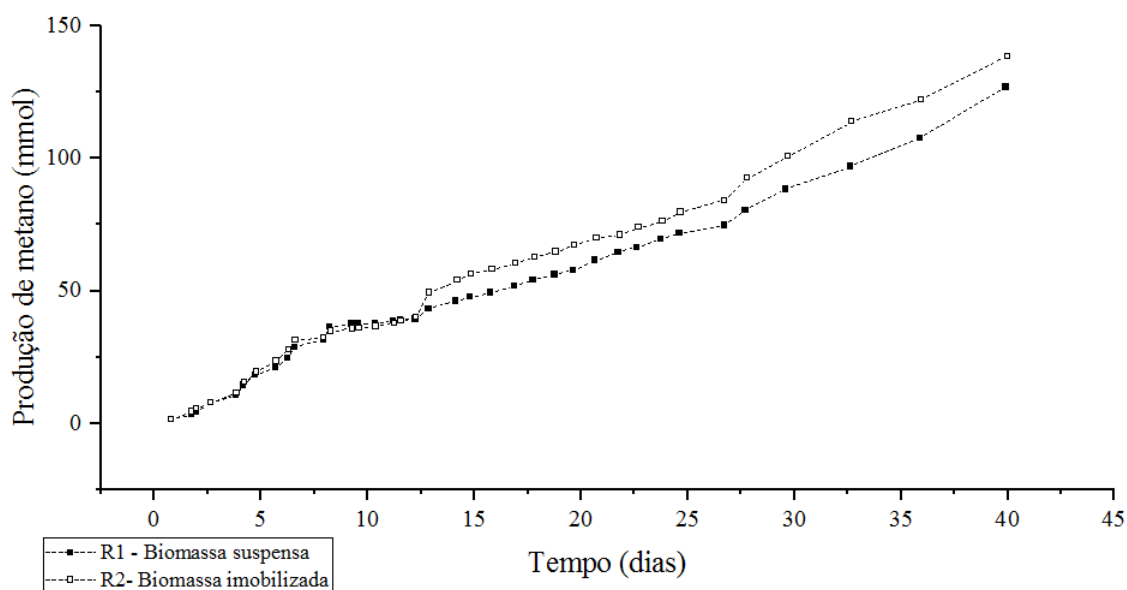
## 5.1 Reator R1 e R2

Os reatores R1 e R2 de modo geral, possuíam a mesma quantidade de matéria orgânica aplicada, com pequena variação, de aproximadamente de 1,08% entre os dois reatores, pós-mistura, provavelmente pela retenção de sólidos nos poros da espuma de poliuretano, fazendo a  $DQO_{Bruta}$  inicial do R2, ser ligeiramente inferior. O pH de ambos foi ajustado para as faixas recomendáveis para digestão anaeróbia. O N –  $NH_4^+$ , não é tóxico, como pode-se notar, resultou, tanto no início, quanto ao fim do experimento, valores que se enquadram no recomendável. Os sólidos para o R1, apresentaram relação SV/ST de 0,71, e remoção de 53,4% em SV, resultando em 6874,99 mg  $SV.L^{-1}$  ou 6,87 kg  $SV.m^{-3}$ . O R2 com SV/ST de 0,67 e remoção de 54,39%, correspondendo a remoção de 5708 mg  $SV.L^{-1}$  mg ou 5,70 kg  $SV.m^{-3}$ .

### 5.1.1 Produção de $CH_4$

Os reatores R1 e R2 apresentaram produção 126,96 e 138,60 mmol, respectivamente. Correspondendo a 3,21 e 3,50  $m^3 CH_4$  de produção acumulada durante os 40 dias de experimento. Como pode se notar no Gráfico 1, os reatores apresentaram mesma produção diária até o décimo terceiro dia de operação da batelada. Após este dia é notório que o reator com biomassa imobilizada começa a apresentar crescimento maior de R1.

**Gráfico 1 - Produção de metano em mmol dos reatores com 18,2 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R1) e imobilizada (R2).**



Fonte: Autor, 2019.

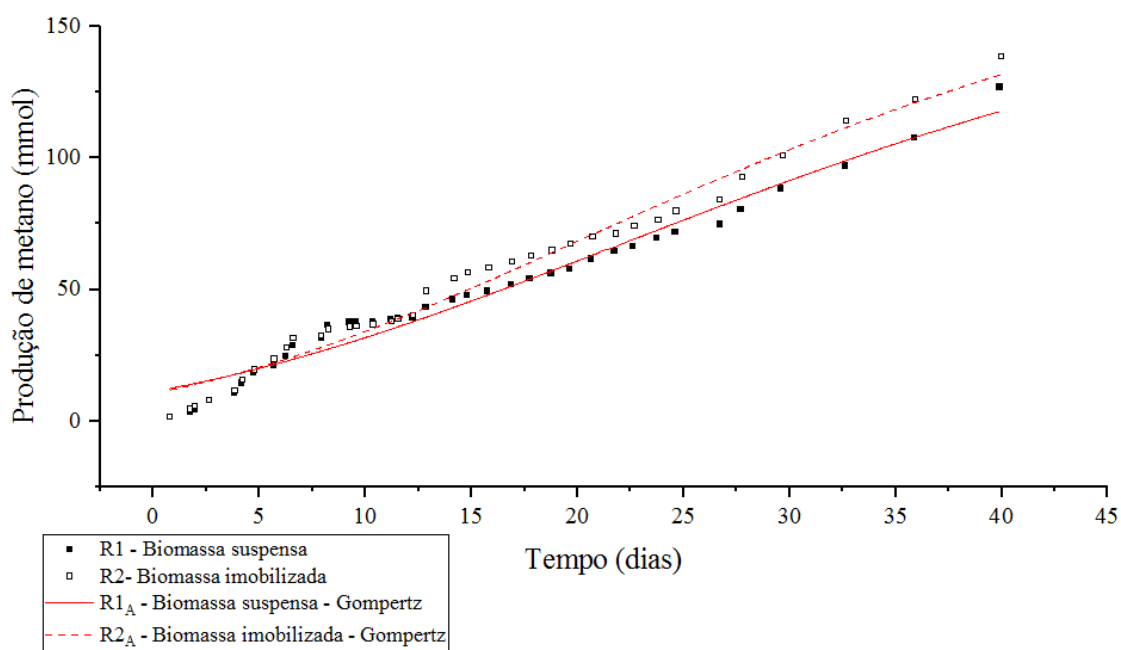
A partir do ajuste realizado pelo modelo de Gompertz, a produção máxima de metano foi de 1,67 e 1,74 m<sup>3</sup>, para os reatores R1 e R2, respectivamente. A taxa máxima de produção do reator R1 ocorreu em 21,74 dias, já para R2, 20,19 dias. O Gráfico 2 apresenta a curva com os ajustes realizados, com R<sup>2</sup>= 0,9686 para R1 e 0,9781 para R<sup>2</sup>.

Em termos de produção por sólidos voláteis (m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV), a máxima taxa de variação é de 0,24 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R1 e 0,30 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R2.

Produção acumulada total de 0,46 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R1 e 0,61 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R2. E para um período de 30 dias, 0,35 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R1 e 0,44 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R2.

Outra conclusão que se pode extrair, é até a taxa máxima de produção R1 ocorre em um tempo que corresponde a 52% do total acumulado em 40 dias, e a 49% de CH<sub>4</sub> para o R2.

**Gráfico 2 - Produção de metano em mmol dos reatores com 18,2 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R1) e imobilizada (R2), ajuste ao modelo de Gompertz.**



Fonte: Autor, 2019.

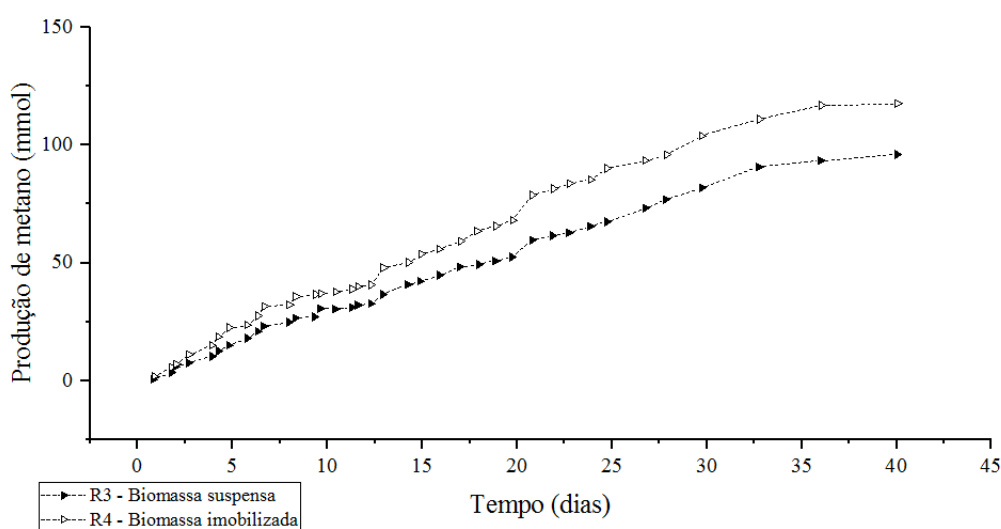
## 5.2 Reator R3 e R4

O R4 possui 0,98% a menos em termos de DQO, quando comparado ao R3. Novamente, esta diferença ocorre pela retenção de sólidos nos poros da espuma de poliuretano, fazendo a  $DQO_{Bruta}$  inicial do R4, ser ligeiramente inferior que a do R3. O pH de ambos foi ajustado para as faixas recomendáveis para digestão anaeróbia, sendo inicialmente de 7,43. O  $N - NH_4^+$ , não é tóxico, como pode-se notar, resultou em, tanto no início, quanto ao fim do experimento, em valores recomendáveis. Os sólidos apresentaram para o R3, relação SV/ST de 0,71, e remoção de 41,13% em SV, resultando em 6055,98 mg SV.L<sup>-1</sup> ou 6,05 kg SV.m<sup>-3</sup> de SV removido. O R4 com SV/ST de 0,73 e remoção de 47,57%, correspondendo a remoção de 7101,24 mg SV.L<sup>-1</sup> ou 7,10 kg SV.m<sup>-3</sup>.

### 5.2.1 Produção de CH<sub>4</sub>

Os reatores R3 e R4 apresentaram produção 96,02 e 117,64 mmol, respectivamente. Correspondendo a 2,43 e 2,97 m<sup>3</sup> de produção acumulada de CH<sub>4</sub> durante os 40 dias de experimento. Uma diferença volumétrica de 0,54 m<sup>3</sup> entre eles, apenas pela variação da condição imobilização celular e biomassa suspensa. É possível extrair ainda, de acordo com o Gráfico 3, que os reatores apresentaram produção diária aproximada até o sétimo dia de operação da batelada. Com uma diferença mais significativa a partir do décimo terceiro dia, onde o R4 tem 9,39 mmol a mais que o acumulado do R3.

**Gráfico 3 - Produção de metano em mmol dos reatores com 30,8 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R3) e imobilizada (R4).**



Fonte: Autor, 2019.

Visivelmente já é perceptível que os ajustes foram ainda mais satisfatórios para os reatores R3 e R4. Gompertz, resultou em R<sup>2</sup> de 0,9906 em R3<sub>A</sub>. E R<sup>2</sup> de 0,9902 em R4<sub>A</sub>. O Gráfico 4 representa as curvas ajustadas.

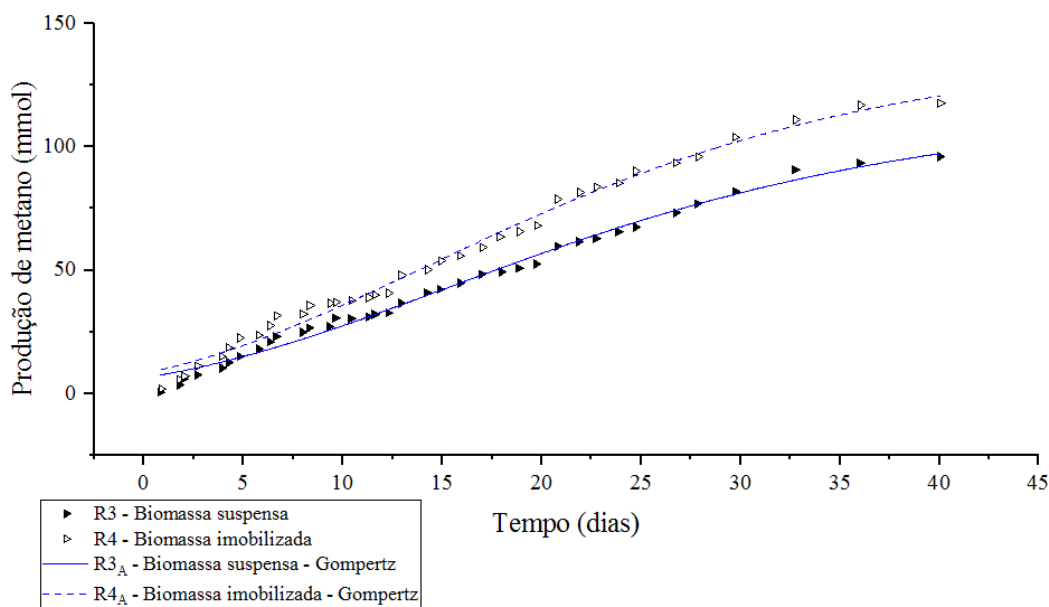
A produção máxima de metano, então, foi de 1,07 e 1,30 m<sup>3</sup>, para os reatores R3 e R4, respectivamente. A taxa máxima de variação ocorreu para o reator R3, em 15,18 dias, já para R2, 14,18 dias.

Em termos de produção por sólidos voláteis (m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV), a máxima taxa de variação é de 0,17 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R3 e 0,18 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R4.

O total produzido no período de 40 dias, foi de 0,40 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R3 e 0,42 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R4. E para um período de 30 dias, 0,34 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R3 e 0,36 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R4.

Outra análise, está em cima do total acumulado até máxima taxa de este período corresponde 42,50% para R3, e 42,85% de CH<sub>4</sub> para R4.

**Gráfico 4 - Produção de metano em mmol dos reatores com 30,8 g DQO.L-1, com biomassa suspensa (R3) e imobilizada (R4), ajuste ao modelo de Gompertz.**



Fonte: Autor, 2019.

### 5.3 Todos os reatores

Neste tópico os reatores são avaliados de forma global, abordando os principais fatores que afetam a produção de metano, de acordo com o experimento realizado.

#### 5.3.1 Remoção de matéria orgânica.

A remoção de matéria orgânica, como se pode perceber na Figura 8, foi mais eficiente na R2, com remoção de 49,40% de matéria orgânica em termos de DQO.

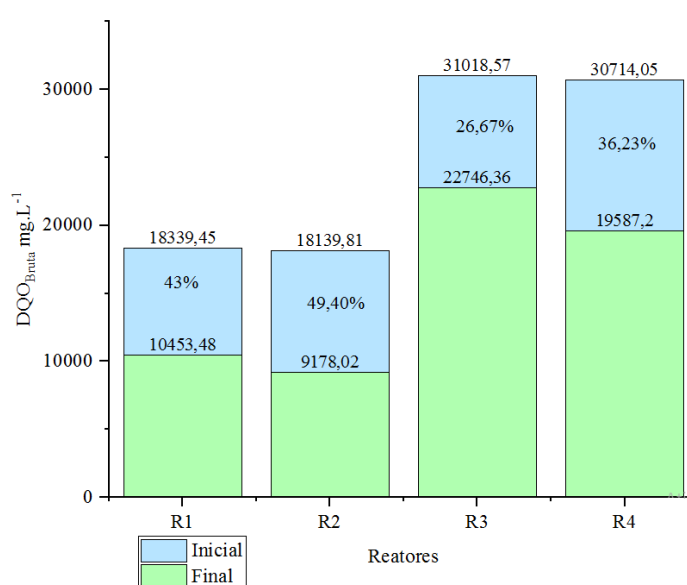


Em contrapartida, o R3 apresentou menor eficiência na remoção de matéria orgânica, com 26,67%. A remoção mais eficiente, se deu no reator com biomassa imobilizada com 18,2 g DQO.L<sup>-1</sup>, (R2) tanto em DQO conforme exposto, como em SV, com 54,39%, sendo mais eficiente, ambos os parâmetros. Em termos de SV, o valor se enquadra dentro do que reportou ANDREOLI (2014) entre 40 a 55% na digestão anaeróbia.

Syaichurrozi e Sumardiono (2013) alcançaram eficiência máxima de aproximadamente 38% na remoção de matéria orgânica em termos de DQO, operando em batelada com tempo de 60 dias, com carga de 299,25 g DQO.L<sup>-1</sup>. Esta DQO é 10 vezes maior que a DQO aplicada nos R3 e R4, operados em batelada por 40 dias, sendo o R4 com maior desempenho (36,23%) em relação a R3.

Um outro experimento, realizado em batelada sequencial, foi aplicado por Duda e Oliveira (2009), tratando dejetos suínos com de 19,45 g DQO.L<sup>-1</sup>, tempo de operação de 60 dias, temperatura média externa (do ar), de 18°C, alcançou eficiência de 56% na redução da DQO.

**Figura 8 - Remoção de matéria orgânica por reator.**



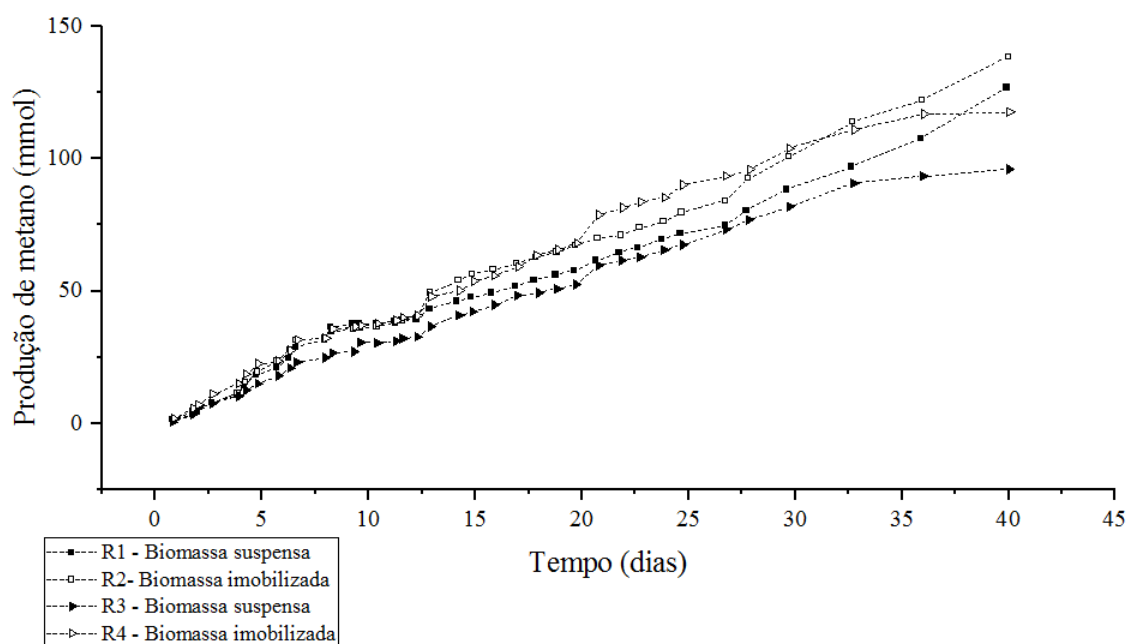
Fonte: Autor, 2019.

### 5.3.2 Produção de CH<sub>4</sub>

O Gráfico 5 apresenta a produção de metano em todas as condições experimentais avaliadas. Nota-se que no geral, não houve variação relevante, quando comparado a matéria orgânica aplicada. O que se percebe é que a carga aplicada foi elevada, causando, provavelmente, estresse no sistema, tendo em vista a aplicação do inoculo ter sido na mesma proporção 1:10 (lodo: substrato). Como foi visto, os reatores com menor eficiência em termos de remoção de matéria orgânica foram, justamente, o R3 e R4, os quais aparecem no Gráfico 5, já se estabilizando. Por outro lado, nota-se que R1 e R2, para o mesmo período experimental de 40 dias, ainda apresenta crescimento na produção acumulada de CH<sub>4</sub>.

Observa-se ainda que, até 13<sup>o</sup> dia de operação, os reatores R1, R2 e R4 apresentaram aproximadamente a mesma produção de metano. R4 tem produção mais relevante sobre todos os demais no período do dia 21 ao 31, sendo neste último o dia que sua produção se iguala a R2.

**Gráfico 5 - Produção de metano em mmol de todos os reatores.**



Fonte: Autor, 2019.

Os valores pontuais medidos fornecem já uma boa ideia de como se comportaram os reatores. O ajuste ao modelo de Gompertz, permite a obtenção da máxima taxa de variação da produção de metano, que ocorre em um tempo T.

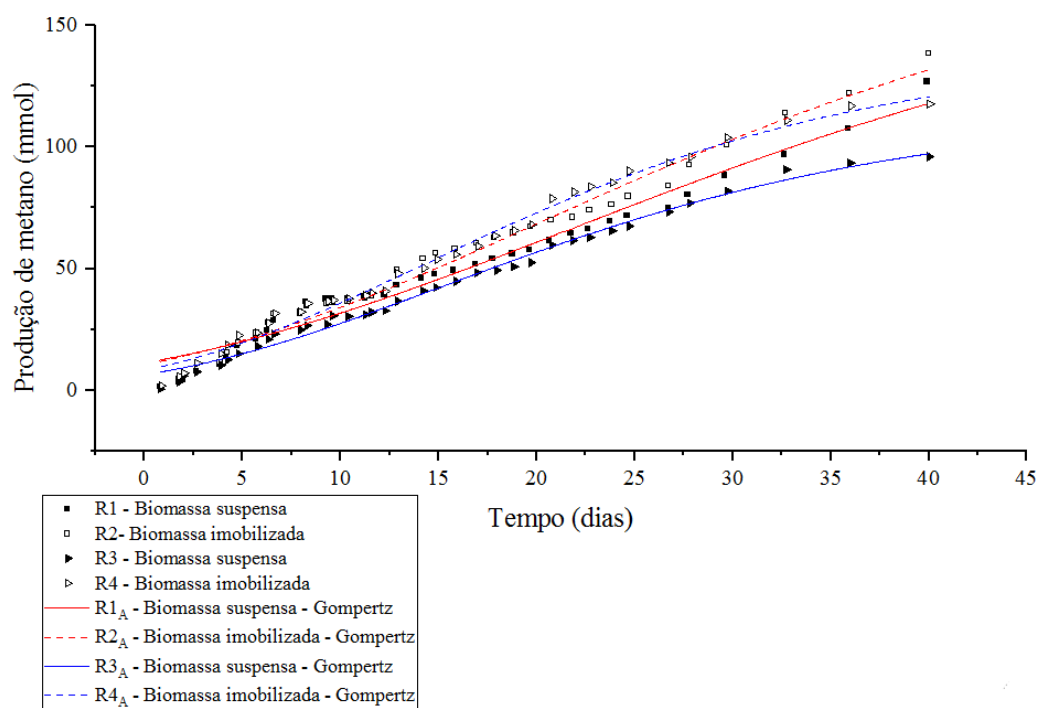
De acordo com o Gráfico 6, o ponto de inflexão das curvas ajustadas, determinam o tempo em que ocorre a máxima taxa de variação da produção de metano. Com tempo para R1 sendo 21,74 dias, e para R2, 20,19 dias. Os valores são coerentes, tendo em vista a matéria orgânica aplicada, ocorrendo variação apenas no quesito – biomassa suspensa ou imobilizada. Destacando que, R2 apresentou valores mais satisfatório que R1 na produção de CH<sub>4</sub>, sendo a diferença de 0,15 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o total acumulado de ambos.

Os reatores R3 e R4 apresentaram menor capacidade de produção de CH<sub>4</sub>, o que se pode concluir que quanto maior carga, não será maior a produção de CH<sub>4</sub>, como se pode pensar. KWIETNIEWSKA (2014) ressalta que não necessariamente elevar a carga, conduzirá a maior eficiência na digestão anaeróbia, e conseqüentemente na conversão da matéria em biogás.

A produção de R3 e R4 foram inferiores a R2. A máxima taxa de variação para R3 e R4 foram inferiores os demais, sendo 0,17 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R3 e 0,18 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg SV para o R4.

Adicionalmente, dentro dos pares R3 e R4, nota-se que R4 se sobressai em 0,23 m<sup>3</sup> no total acumulado. A imobilização celular, de fato, promoveu um ganho na eficiência em remoção de matéria orgânica, para ambos os pares, resultando em maior produção de CH<sub>4</sub>.

**Gráfico 6 - Produção de metano em mmol de todos os reatores, ajustada ao modelo de Gompertz.**

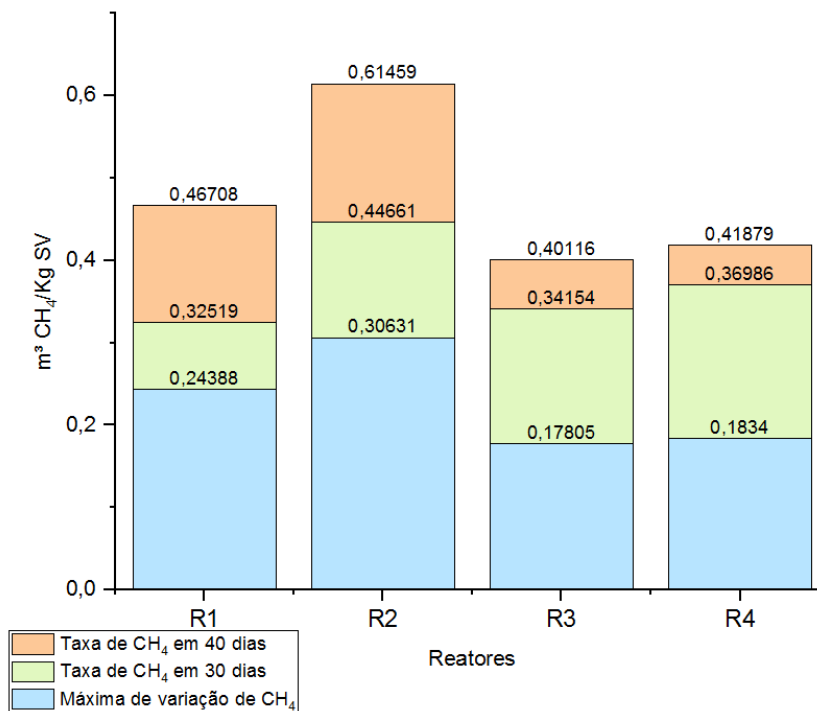


Fonte: Autor, 2019.

O Gráfico 7 apresenta os valores sobrepostos para a produção de  $\text{CH}_4$ . Pode notar, que a maior produção ocorre para o reator com carga de  $18,2 \text{ g DQO.L}^{-1}$  com biomassa imobilizada, com  $0,61 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$ . A literatura reporta  $0,73 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{KgSV}$  (CASTRO-MOLANO,2016) e  $0,60 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$  (Ware e Power,2016). Este último, aplicando o modelo de Gompertz e máxima taxa de variação em 17,05 dias.

Infer-se ainda, o melhor desempenho de cada par R1-R2 e R3-R4. Onde R2 apresenta produção de  $0,19 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Kg SV}$  a mais que R4.

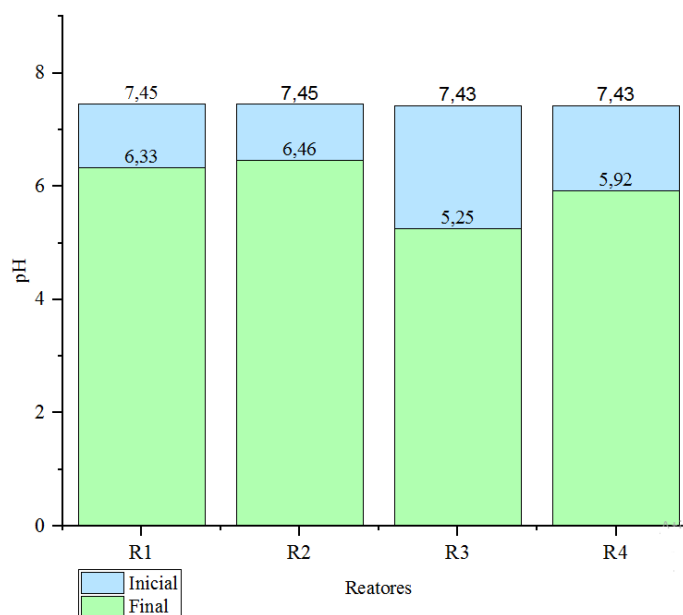
**Gráfico 7 - Produção de metano em m<sup>3</sup>/kg SV , máxima taxa de variação da produção, 30 dias de acumulo e total acumulado, para todos os reatores.**



Fonte: Autor, 2019.

### 5.3.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis na produção de CH<sub>4</sub>

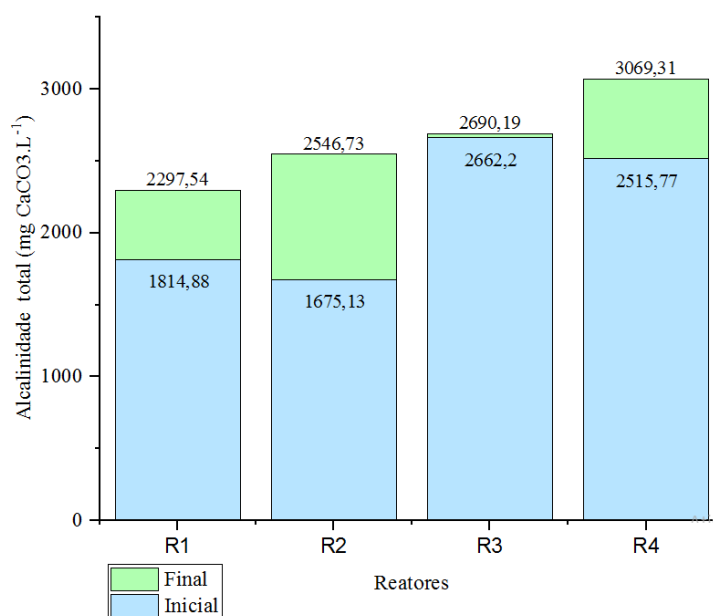
De acordo com LETINGA et al. (1996) estes são fatores ambientais que estão relacionados entre si. Reportando ainda, que o efeito do pH se manifesta por meio de duas formas principais: afetando a atividade enzimática e afetando a toxicidade de compostos. O Gráfico 8 traz os valores de pH iniciais e finais para os reatores.

**Gráfico 8 - pH medido no início e final da batelada.**

Fonte: Autor, 2019.

Como se pode analisar, os reatores R3 e R4 foram levados a acidez durante a batelada, indo contra o que reporta a literatura. De acordo com CHERNICHARO (2016), a os agentes metanogênicos têm crescimento otimizado no intervalo de pH entre 6,6 e 7,4, podendo conseguir estabilidade ainda, em uma escala maior, de 6,0 e 8,0 (COSTA, 2006). O pH mais próximo de 7,0, é o pH ótimo, sendo este o valor ideal (ANDREOLI,2014).

De acordo com Andreoli (2014), a relação ácido voláteis/alcalinidade fornece uma boa indicação do processo de digestão anaeróbia. A relação foi calculada a partir dos dados dos Gráficos 9 e 10. O R1 apresenta no final do processo, o valor de 0,72, o que, segundo o autor, já se classifica como uma deficiência no processo. Já o R2, apresenta 0,62 para esta relação, que também, mostra uma leve deficiência. Fazendo uma análise desta relação com os resultados obtidos, corrobora-se o fato do R2 ter apresentado maior produção que R1.

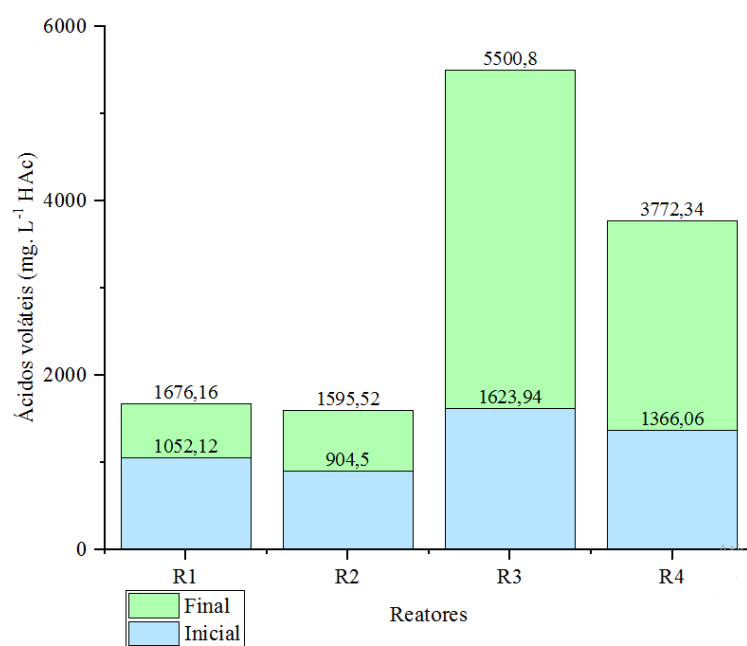
**Gráfico 9 - Alcalinidade medida no início e final da batelada.**

Fonte: Autor, 2019.

Os reatores R3 e R4 apresentaram relação (ácidos voláteis /alcalinidade) de 2,04 e 1,22, respectivamente. Acima de 0,8 o ambiente está acidificado e o sistema em colapso (ANDREOLI, 2014).

O acúmulo de ácidos ocorre, em decorrência das condições de choque de carga e/ou estresse, possivelmente devido às limitações cinéticas dos microorganismos metanogênicos, sendo acentuado com a redução do pH (AQUINO e CHERNICHARO (2005), fato que se observa principalmente no reatores R3 e R4. AQUINO e CHERNICHARO (2005), reportam ainda, que a etapa metanogênica acetoclástica é muito afetada, seguida da metanogênica hidrogenotrófica, que é relativamente afetada.

Outro fato que pode ser destacado é a quantidade de matéria orgânica aplicada. Caso o reator não suporte, é comum a acidificação do reator por excesso de carga na partida (ANDREOLI, 2014).

**Gráfico 10 - Ácidos Voláteis medido no início e fim da batelada.**

Fonte: Autor, 2019.

#### 5.4 Produção metano reportada pela literatura

A Tabela 9 traz produção de metano alcançada pela literatura para diferentes tipos de resíduos. Isso permite ressaltar o que outros autores já falaram, sobre o potencial energético do biogás, que pode ser proveniente de composições distintas de efluentes, desde que seja possível ser tratado via digestão anaeróbia.



**Tabela 9 - Produção de CH<sub>4</sub> m<sup>3</sup>/kg SV reportado pela literatura.**

<b>Produção de CH<sub>4</sub></b>	<b>Resíduo</b>	<b>Autor</b>
0,73 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Matadouro	<b>CASTRO-MOLANO (2016)</b>
0,60 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Matadouro	<b>WARE e POWER (2016)</b>
0,58 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg DBO	Processamento de <i>Coffea arabica L.</i>	<b>PRADO E CAMPOS (2008)</b>
0,418 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Esterco Bovino	<b>BUDIYONO et al.(2010)</b>
0,520 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Resíduos sólidos municipais	<b>ZHU et al. (2009)</b>
0,449 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Resíduo de planta	<b>PATIL et al.(2012)</b>
0,390 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg SV	Aves domésticas	<b>ADIGA et al.(2012)</b>

Fonte: Autor, 2019.

Como é possível verificar, este trabalho trouxe valores significativos quando comparados aos autores da Tabela 9. O reator R2 apresentou produção muito próxima a WARE E POWER (2016), com 0,6145 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /Kg SV. Ficando abaixo apenas de CASTRO-MOLANO (2016), que alcançou 0,73 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /Kg SV. O desempenho do R2 se deve, principalmente por ser o reator que sofreu menos instabilidade, conforme os fatores que foram discutidos.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a aplicação da digestão anaeróbia não deve ser feita unicamente com vistas à remoção de matéria orgânica, deve-se incluir o aproveitamento energético de forma cautelosa, haja vista os valores obtidos, elevar a carga não necessariamente indicará maior produção de CH<sub>4</sub>.

Fato que se comprovou a partir da resposta do sistema. O qual, o R2 (reator com 18,2 g DQO.L<sup>-1</sup>, apresentou maior desempenho tanto em remoção de matéria orgânica (49,40%), bem como produção de metano, com 0,61 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / Kg de SV.

Importante ressaltar que os reatores R1 e R2 ficaram na iminência de colapso, e ao fim do 40 dias, já apresentando leve deficiência e necessidade de remediação, caso a operação prosseguisse, visto que a resposta na digestão não é imediata, requer alguns dias. Assim, logo que identificada a deficiência no sistema, deve-se realizar a correção.

Em contrapartida, os reatores R3 e R4 acidificaram, o pH forneceu a informação, e corroborou-se a partir pela relação (ácidos voláteis / alcalinidade). A correção também pode ser possível, mas a estabilidade também, leva alguns dias para ocorrer.

De forma geral, elevar a carga orgânica não necessariamente implicará em maior produção de CH<sub>4</sub>, visto que a eficiência na remoção de DQO foi inferior nesta condição.

Outrossim, a aplicação de espuma de poliuretano como imobilização da biomassa, provocou maior eficiência tanto para o R2 quanto para o R4. Apresentando 0,46 e 43, 0,61 e 49,4, 0,40 e 26,67, 0,41 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> m<sup>3</sup>/Kg SV e 36,23%, na produção de metano e remoção de matéria orgânica, para os reatores R1, R2, R3 e R4, respectivamente. Desse modo, o material suporte dá condições para o crescimento microbiano, resultando em maior eficiência no processo.

Como sugestão para trabalhos futuros pode ser realizada a avaliação da comunidade microbiana para conhecimento da comunidade majoritária. Realizar o

experimento avaliando a bucha vegetal de cucurbitácea como material suporte. Além disso, avaliar as relações de inóculo/substrato e realizar o experimento à temperatura ambiente com agitação intermitente.

## 7 REFERÊNCIAS

AMORIM, E.L.C. **Desempenho de reator anaeróbio de leito fluidificado operado sob condições de aumento progressivo da carga orgânica no tratamento de fenol**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ANDERSON, G.K., DONNELLY, T., MCKEOWN, K.J. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. **Process Biochem.** 17, p. 28–32. 1982.

ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.V.; FERNANDES, F. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Vol. 6. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2014.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. (2009) Resolução Normativa n. 390, de 15 de dezembro de 2009. Disponível em: Acesso em: 24 maio 2014.

ANGELIDAKI, I., AHRING, B.K. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. **Water Res.** 28, p. 727–731. 1994.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B.K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. **Biotechnol. Bioeng.** 42, p. 159–166. 1993.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th. edn. American Public Health Association. Washington, DC: **American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation**; 1998.

AQUINO S.F & CHERNICHARO C.A.L. (2005). Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, 152-161.

BHATTACHARYA, S.K.; PARKIN, G.F., 1989. The effect of ammonia on methane fermentation process. **J. Water Pollut. Control Fed.** 61, p. 55–59. 1989.

BOUABIDI, Z. B., EL-NAAS, M. H., ZHANG, Z. Immobilization of microbial cells for the biotreatment of wastewater: A review. **Environmental Chemistry Letters.** p. 1-17. 2018.

BRASIL. Lei 9.074, de 07 de julho de 1995. Estabelece normas para outorga e prorrogações das concessões e permissões de serviços públicos. Disponível em: Acesso em: 20 maio 2014. 1995

BRASIL. Lei 9.427, de 26 de dezembro de 1996. **Institui a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL**, disciplina o regime das concessões de serviços públicos de energia elétrica e dá outras providências. Disponível em: Acesso em: 20 maio 2014. 1996

CAPORGNO, M. P. et al. Biogas production from sewage sludge and microalgae co-digestion under mesophilic and thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 75, p. 374–380, 2014.

CARLOS, U. F. D. S. et al. tratamento anaeróbio de águas residuárias ( Use of ceramic foams produced via gelcasting in bioreactor for anaerobic. **Cerâmica**, v. 2647, n. 304, p. 199–203, 2001.

CASTRO-MOLANO, L.P.; ESCALANTE-HERNÁNDEZ, H.; GÓMEZ-SERRATO, O.J.; JIMÉNEZ-PIÑEROS, D.P. Analysis of methanogenic and energetic potential from slaughterhouse wastewater using anaerobic digestion. **DYNA** 83, p. 41-49. 2016.

CATANEO, I. et al. Comparativo Do Potencial De Produção De Metano Utilizando Glicerol E Sacarose Como Substrato Orgânico , Em Reatores Operados De Forma Descontínua Alimentada Comparative of the potencial of Methane ' s production using glycerol and sucrose as organic subst. 2016.

CETESB. Biogás: projetos e pesquisas no Brasil

CHAE, K.J.; JANG, A.; YIM, S.K.; KIM, I.S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Technology**, 99, p. 1-6. 2008.

CHANG, J.Y.C; LEUNG, D.; WU C.Z.; YUAN, Z.H.; A review of the energy production, consumption, and prospect of renewable energy in China. **Renew Sustain Energy**, 7, p. 453–468. 2003.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**. 8, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Vol. 5. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2016.

COLLERAN, E., FINNEGAN, S., LENS, P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Anton. van Leeuw.* 67, p. 29–46. 1995.

COLLERAN, E., PENDER, S., PHIPOTT, U., O'FLAHERTY, V., Leahy, B. Full-scale and laboratory-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Biodegradation* 9, p. 233–245. 1998.

COSTA, D.F. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, SP, 2006.

DAMIANOVIC, M. H. R. Z., SAIA, F. T., DE GODOI, L. A. G., FORESTI, E. Long-term operation of anaerobic immobilized biomass reactor treating organic wastewater containing sulfate. *Journal of Water Process Engineering*, 13, p. 100–106. 2016.

DE BAERE, L. A.; DEVOCHT, M.; VAN ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. Influence of high NaCl and NH<sub>4</sub>Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Res.* 18, p. 543–548. 1984

DE MES, E. et al. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. In: REITH, J. H.; WIJFFELS, R. H.; BARTEN, H. Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Netherlands: **Dutch Biological Hydrogen Foundation**, 2003. p 58-94.

DENG, Y. et al. Biogas as a sustainable energy source in China: Regional development strategy application and decision making. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 294–303, 2014.

DENG, Y.; XU, J.; LIU, Y.; MANCL, K. (2014) Biogas as a sustainable energy source in China: Regional development strategy application and decision making. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 294-303.

DUDA, R.; OLIVEIRA, R. Reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, seguidos de lagoas de polimento, para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. Parte I: produção de metano e remoção de DQO e de sólidos suspensos. *Eng. Agríc.* 29, p. 122-134. 2009.

FARIA, R.A.P. (2012) **Avaliação do potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto** – Estudo de caso. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

FERREIRA, I. C. P. V. et. al. Caracterização morfológica de frutos de 17 acessos de bucha vegetal cultivados no Norte de Minas Gerais. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 28, n. 2, p. 2192-2198, 2010.

FLORENTINO, H.O; BISCADO, A.F.V; PASSOS, J.R.S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica –AME. **Rev. Biom.** 28.p.141-150. 2010.

FORESTI, E. et al. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio . In: CAMPOS, J. R. et al. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: **ABES**, 1999. p 29-52.

FRANÇA JUNIOR, A.T. (2008) **Análise do aproveitamento energético do biogás produzido numa estação de tratamento de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

GALLERT, C.; BAUER, S.; WINTER, J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 50, p. 495–501. 1998.

GOLUEKE, C.G., OSWALD, W.J, GOTAAS, H.B. Anaerobic digestion of algae. **Appl Microbiol**, 5, p. 47–55. 1957.

GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C. **Biological Waste Water Treatment**. Marcel Dekker, New York. 1999.

HAGOS, K. et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. November, p. 1485–1496, 2017.

HARADA, H., UEMURA, S., MONOMOI, K., 1994. Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. **Water Res.**, p. 355–367. 1994.

HENZE, M.; HARREMOES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-A literature review. **Water Science and Technology**, 15, p. 1-101. 1983.

HILTON, B.L., OLESZKIEWICZ, J.A. Sulphide-induced inhibition of anaerobic digestion. *J. Environ. Eng.* 114, p. 1377–1391. 1988.

ICLEI. **Manual para aproveitamento do biogás: volume dois, efluentes urbanos**, São Paulo: ICLEI - Brasil. 2010.

IEA BIOENERGY TASK 37. Country Reports Summary 2014. Disponível em <<http://www.iea-biogas.net/country-reports.html>>. 2014.

KARAGIANNIDIS, A.; PERKOULIDIS, G.; MALAMAKIS, A. Anaerobic Digestion and Biogas Utilization in Greece: Current Status and Perspectives . In: MUDHOO, A. Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion. New Jersey: **Scrivener Publishing**, p 215-228. 2012.

KAYHANIAN, M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. **Environ. Technol.** 20, p. 355–365. 1999

KHAN, A.A.; GAUR, R.Z.; LEW, B.; MEHROTRA, I.; KAZMI, A.A. Effect os aeration on the quality of effluente from UASB reacto treating sewage. **Journal of environmental engineering**. 137, p. 464-471.2011.

KINDZIERSKI, W. B.; FREDORAK, P. M.; GRAY, M. R.; HRUDEY, S. E. active carbon and Synthetic Resins as Support Material ofr Methanogenic Phenol-Degrading. **Water Environment Research**, 67, p. 108-117, 1995.

KONRAD, Odorico; HEBERLE, A. N. A.; CASARIL, C. E.; KAUFMANN, G. V.; LUMI, Marluce; DALL’OGLIO, Michel; SCHIMITZ, Michele. Avaliação da produção de biogás e geração de metano a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes e glicerina residual. **Revista destaques acadêmicos**, ano 2, n. 4, 2010 – CETEC/UNIVATES.

KONRAD, Odorico; LUMI, Marluce; HEBERLE, A. N. A.; TONETTO, J. F.; CASARIL, C. E. A influência da codigestão de óleo vegetal residual na geração de biogás por lodo de estação de tratamento de efluentes. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 1-20, 2013.



KOSTER, I.W.; RINZEMA, A.; DE VEGT, A.L.; LETTINGA, G. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels. **Water Res.** 20, p. 1561–1567. 1986.

KROEKER, E. J.; SCHULTE, D. D.; SPARLING, A. B.; LAPP, H. M. Anaerobic treatment process stability. **J. Water Pollut. Control Fed.** 51, p. 718–727. 1979.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 491–500, 2014.

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

LAPA, K. R. **Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial (ASBR), contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para tratamento de esgoto sanitário.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento., p. 106, 2003.

LETTINGA G., HULSHOF POL L.W & ZEEMAN G. (1996). Biological Wastewater Treatment. Parte I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes. **Wageningen Agricultural University**, ed. January 1996.

LI CHU, Y., WANG, X., REN, L., YU, J., LIU, X., YAN, J., ZHANG, L., WU, S., LI, S., A. A pyrosequencing-based metagenomic study of methane-producing microbial community in solid-state biogas reactor. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 3, p. 17, 2013.

LIN, Q. et al. Temperature regulates methane production through the functional centralization of microbial community in anaerobic digestion. **Bioresour. Technol.**, v. 216, p. 150–158, 2016.

LUCAS JÚNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios.** 1994. 137 f. Tese (Livre-Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

MENDONÇA, N. M. (2004). **Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas: concepção, construção e operação**. 280p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. (2010) Produto 6 – Resumo executivo. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), São Paulo. Disponível em: . Acesso em: 08 maio 2014.

MUÑOZ, R.; MEIER, L.; DIAZ, I.; JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 14, p. 727–759. 2015.

NDON, U.J.; DAGUE, R.R. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. **Water Research**, Oxford, v.31, n.10, p.2.455-2.466, 1997.

NDON, U.J.; DAGUE, R.R. **Low temperature treatment of dilute wastewaters using the anaerobic sequencing batch reactor**. In: Industrial Waste Conference, 49., 1994, Purdue. Proceedings... Chelsea: Ann Arbor Press, p. 563-580. 1994.

NICIURA, C.L. (2005). **Avaliação do uso de banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um reator anaeróbio de leito expandido**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.

NIELSEN, H. B. J, OLESKOWICK-PIOPIEL, P. **The Future of Biogas in europe: Visions and Targets until 2020**. In: European Biogas Workshop - Intelligent Energy Europe: The Future of Biogas in Europe III. University of Southern Denmark. p. 102-109. 2007.

NOVAES, R. F. V. Microbiology of Anaerobic Digestion. **Water Science and Technology**, 12, p. 1–14. 1986.

OLIVEIRA, R. P. et al. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: Volumetric loading rate and feed strategy effects. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1380–1389, 2008.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H., VISSER, A., HULSHOFF POL, L.W., STAMS, A.J.M. Sulphate reduction in methanogenic bioreactors. **FEMS Microbiol. Rev.** 15, p. 119–136. 1994.

PARKIN, G. F.; MILLER, S. W. **Response of methane fermentation to continuous addition of selected industrial toxicants**. In: *Proceedings of the 37th Purdue Industrial Waste Conference*, West Lafayette, Ind. 1983.

PELEGRINO, E. C. F. **Avaliação do desempenho do reator biológico anaeróbio com leito constituído de fibras flexíveis aplicado ao tratamento de esgoto**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento., p. 216, 2016.

PINHO, S.C.; RATUSNEI, S.M.; RODRIGUES, A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. **Water Research** 38, 4117-4124. 2004.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN; M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V. V. N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 4, p. 135-156. 2000.

RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI S.M.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. *Advances in Environmental Research*, London, v.7, n.3, p. 405- 410, 2003.

ROJAS, M.; NETTO, A.; ZAIAT, M. Actividad metanogénica específica en un reactor anaerobio-aerobio aplicado al tratamiento de agua residual doméstica. **Interciencia**, v. 33, n. 4, p. 284–289, 2008.

SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL – SNSA. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2015. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS. Brasília, 2016.

SEN, B. et al. Effect of the chemical nature of fixed-bed reactor support materials on bioreactor performance and biomass accumulation. *Global J. Environ. Sci. Manage*, v. 1, n. 3, p. 215–224, 2015.

SHIZAS, I.; BAGLEY, D.M. Improving anaerobic sequencing reactor performance by modifying operational parameters. **Water Research**, Oxford, v.36, p.363-367, 2002.

SOTO, M., MENDEZ, R., LEMA, J.M. Methanogenic and nonmethanogenic activity tests: theoretical basis and experimental setup. *Water Res.* 27, p. 1361–1376. 1993.  
SPROTT, G. D.; PATEL, G. B. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *System. Appl. Microbiol.* 7, p. 358–363. 1986

SYAICHURROZI, I.; BUDIYONO, S. S. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology.* 149, p. 390-397. 2013.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. (2003) **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**: Metcalf and Eddy. 4th ed. New York: McGraw Hill. 2003.

TORRES, P.(1992). **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bacada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**. São Carlos. 185 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

VALLEE, B.L., ULNER, D.D. Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead. *Annu. Rev. Biochem.* 41, p. 91–128. 1972.

VAN LIER, J. B.; MAHMOUD, N.; ZEEMAN, G. Anaerobic wastewater treatment . In: HENZE, M. et al. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. London: **IWA Publishing**, 2008. p 415-456.

VAN VELSEN, A. F. M.; LETTINGA, G.; DEN OTTELANDER, D. Anaerobic digestion of piggery waste. 3. Influence of temperature. *Neth. J. Agric. Sci.* 27, p. 255–267. 1979

VENKATESCH, G. & ELMI, R.A. Economic–environmental analysis of handling biogas from sewage sludge digesters in WWTPs (wastewater treatment plants) for energy recovery: Case study of Bekkelaget WWTP in Oslo (Norway). *Energy*, v. 58, p. 220-235. 2013.

VIJAYALAKSHIMI, M. A.; COCHET, N.; LEBEAUT, J.M. Psysicochemical aspects of cell adsorption. In: TYAGI, R.D.; VEMBU, K. (ed). **Wastewater Treatment by Immobilized Cells**. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 1-29. 1990.

VILLELA, I.A.C; SILVEIRA, J. L. **Aspectos históricos e técnicos do biogás produzido por biodigestores rurais**. No prelo.2002.

VISSER, A. **The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater**. 1995. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias e Ambientais) – Universidade Agrícola de Wageningen, Wageningen.

VON SPERLING, M. (2016). **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**: princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 211p.

WARE, A.; POWER, N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. **Renewable Energy**. 104, p. 50-59. 2017.

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. The biogas handbook: science, production and applications. Cambridge: **Woodhead Publishing**, 2013.

WEREKO-BROBBY, C. Y., HAGEN, E.B. **Biomass conversion and technology**. New York: Editora John Wiley & Sons. 2000.

WHITTMANN, C.; ZENG, A. P.; DECKWER, W. D. Growth inhibition by ammonia and use of pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenolicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44, p. 519–525. 1995.

YOUNG, J.C. (1990). **Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters**. Fayetteville University of Arkansas. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE DESENVOLVIMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS. São Carlos, julho de 1990. 33p.

ZAIAT, M. (1996). **Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

ZILOTTI, H.A.R. **Potencial de produção de biogás em uma Estação de tratamento de esgoto de cascavel para a geração de energia elétrica**. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel. 2012.