UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

NATÁLIA CAROLINA DA SILVEIRA

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUO DE RESTAURANTE

RIO DE JANEIRO

2016

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUO DE RESTAURANTE

NATÁLIA CAROLINA DA SILVEIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Magali Christe Cammarota, DSc
Claudinei de Souza Guimarães,DSc

Rio de Janeiro - RJ

Julho, 2016

S587c

Silveira, Natália Carolina da
Codigestão do lodo de esgoto e fração orgânica de resíduo de restaurante / Natália Carolina da Silveira. -- Rio de Janeiro, 2016.
124 f.

Orientador: Magali Christe Cammarota.
Coorientador: Claudinei Souza Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

1. Codigestão . 2. metano. 3. biogás. 4. FORSU. 5. lodo de esgoto. I. Cammarota, Magali Christe, orient. II. Guimarães, Claudinei Souza, coorient. III. Título.

NATÁLIA CAROLINA DA SILVEIRA

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUO DE RESTAURANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por

_____

Magali Christe Cammarota (Orientadora)

D.Sc., EQ/UFRJ

_____

Claudinei de Souza Guimarães (Orientador)

D.Sc., EQ/UFRJ

_____

Eliana Flávia Camporese Sérvulo

D.Sc., EQ/UFRJ

_____

Isaac Volschan Junior

D.Sc., POLI/UFRJ

_____

Caio de Teve Inácio

D.Sc., EMBRAPA

Rio de Janeiro

Julho, 2016

Dedico esta dissertação aos meus amados pais, por esta incrível oportunidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade de viver esta experiência de grande aprendizado profissional e humano. Por ter permitido estar sempre ao meu lado meus anjos de guarda,guiando e amparando-me por esta jornada inicialmente assustadora aqui no Rio de Janeiro.

A minha família pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha vida e em especial durante a minha jornada acadêmica (que ainda não acabou) e por me prover dos recursos e ferramentas necessárias para que meus objetivos e sonhos fossem alcançados.

Ao meu pai por ser exemplo de homem e de pessoa de bem.Pelo apoio financeiro e pelas sábias palavras de carinho e de paciência que tanto me nortearam e acalentaram nos momentos de tristeza e confusão. Amo você!

A minha mãe, minha amiga brigona, mas que muito me ama, pelos puxões de orelha e pelas horas de conversa de distração mesmo a longas distâncias, a quem eu recorro quando o “calo” aperta.

A Naiara e a Joyce, irmãs queridas pelos anos de convivência e pelo amor que temos uma pela outra.

A Vó Tereza, minha princesa, que com seu amor e sua dor fez com que eu me tornasse uma pessoa de exatas por graduação, mas mais humana de coração! A tia Edna por cuidar dela por nós e por ter sido uma grande amiga desde então. A tia Li pelo carinho de sempre.

Ao professor Dr. Isaac Volschan por ter concedido minha bolsa juntamente com a FAPERJ para que eu pudesse dar início às atividades laboratoriais.

Ao professor Claudinei S. Guimarães por ter me selecionado para a realização deste trabalho e também pelos momentos que foi meu ouvinte diante das intempéries da vida.

A minha orientadora professora Dra. Magali Christe Cammarota que com toda paciência me inseriu neste mundo da microbiologia e bioquímica. Por estar presente em todas as etapas de realização do trabalho experimental, repassando cada passo e que, por fim, deu início a escrita desta dissertação comigo. Ela, em um mundo onde todos querem só ter o mérito de ser

pesquisador, é um exemplo de professor! Desculpe-me por ser sua ‘desorientanda’ que tanto trabalho te deu.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental de forma geral por ter me proporcionado um ambiente de crescimento profissional. E as amizades estabelecidas desde o começo, em especial, à Suzana Morais pela disponibilidade e técnicas repassadas e ao João (nosso reizinho) pelo carinho. E aos demais “sôs” que enchiam meus dias de risadas e descontração em meio à seriedade que o ambiente exigia.

A minha amiga e companheira Ana que me recebeu com tanto carinho, fazendo da nossa casinha um lar, de tal forma que a distância da família fosse menos sentida e penosa. E me encorajou a cada manhã a continuar esta vida acadêmica. Não caberia aqui minha gratidão a tudo que você fez e ainda faz por mim.

A Manu, a Aline, a Larissa e a Gleici, amigas da vida e pra vida!

“Os amigos são anjos que a vida dá.” E eu tenho a sorte por estes anjos ainda me inserirem em seus grupos, de forma tão aconchegante e tão alegre, fazendo com que eu nunca me sentisse sozinha aqui no Rio de Janeiro. Tomei para mim cada amigo que me foi emprestado. Ao longo destes anos, alguns entraram e saíram, mas eu não poderia deixar de mencionar alguns anjos queridos pelo tempo que passamos juntos: Pessoal do AtorDoados pelos vídeos no YouTube e risadas. Diogo pelo arroz mais gostoso, pelo cuidado, pelas longas horas de conversas e desabafo, além dos amigos do Luau. Aline por ter me apresentado a Carol e esta ter sido uma ótima companheira de distração, que me colocou no grupo dos meninos e até hoje estamos aí! Michele por ser exemplo de profissional e ótima companheira de conversas sérias e risadas. E que agora no finalzinho me trouxe para sua família que tão bem me acolheu. Às meninas da zumba, que faziam da perda calórica algo muito divertido. As baianas, minhas queridas, que alegraram as minhas viagens! Ao Anysio que foi um príncipe angolano em minha vida. Aos amigos das caronas que me tiraram do tormento de duas horas de ônibus no trajeto casa-Fundão. Tiago e Felipe, meus ‘baratas’, por toda vez que me lembro de vocês, só consigo enxergar toda paciência e cuidado que tiveram comigo, seja pro Chopp seja na academia. Ao Márcio e ao grupo PenseBem pela oportunidade de me descobrir como professora, proporcionando contato direto com os alunos, mostrando-me como trabalhar com as dificuldades deles e com as minhas que eu ainda não conhecia. Nina, pela oportunidade de trabalhar com as pessoas, com as mãos e a arte de criar, sair um pouco das exatas me faz muito bem! A Janaína, a Morgana e a Clara por todo incentivo nesta reta final e toda a força

que me deram para eu criar coragem e seguir para caminhos que sempre duvidei que fosse capaz! Meninas, vocês não sabem como me fez bem ter tido a audácia que só vocês me fizeram ter! Ao Silvio que com muito carinho tornou esta reta final menos tensa.

Dentre todas as experiências proporcionadas durante a trajetória deste mestrado a de ter conhecido e feito parte do Projeto Quimionautas certamente foi a mais marcante e a melhor delas! Cada carequinha abraçada por mim, assim como cada olhar materno cheios d'água que presenciei me tornaram uma pessoa melhor! Colocar-me no lugar do sofrimento do outro foi a fonte para perceber o quanto sou abençoada! E no quanto eu tenho de amor em mim para compartilhar! Aprendemos a cada dia que o amor cura, que o amor une e nos torna mais fortes! E que amor foi esse que uniu um grupo tão heterogêneo de idades e tão homogêneo de ideias? Karina, Lu, Dany, Nina, Bela, Karla, Vanesca e Carla esse sentimento que nos uniu, essa nossa missão, vai além de qualquer limite territorial. Amos vocês!

A minha gratidão a todos aqueles que me dedicam bons sentimentos e a todos aqueles que cruzaram o meu caminho durante minha estadia nessa cidade maravilhosa e que, por ventura e falta de espaço, eu não consegui citar nesta nota de agradecimento!

RESUMO

SILVEIRA, Natália Carolina da. Codigestão de lodo de esgoto e fração orgânica de resíduo de restaurante. Orientadores: Magali Christe Cammarota, D. Sc. / Claudinei de Souza Guimarães, D. Sc. Rio de Janeiro. Escola de Química/ UFRJ, 2016.

Otratamento e destinação final do lodo gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) representam um problema para os órgãos competentes. E considerando que a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, Lei 12.305) estabelece uma distinção entre resíduos (lixo reciclável) e rejeitos (lixo não passível de reaproveitamento) e determina as diretrizes parauma gestão integrada dos resíduos sólidos, torna-se importante o desenvolvimento de alternativas tecnológicas que viabilizem o aproveitamento racional da matéria orgânica, seja ela proveniente da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) ou de lodos de esgoto. Este trabalho teve como objetivo avaliar a codigestão anaeróbia de lodo de esgoto (coletado no decantador secundário de uma ETE) e a fração orgânica dos resíduos sólidos gerados no restaurante universitário do Centro de Tecnologia da UFRJ, a fim de induzir uma maior produção de metano nos biodigestores de lodo e contribuir para a sustentabilidade das ETE. Foram realizados quatro experimentos, em condições mesofílicas (30ºC), com 40 a 63 dias de duração. No primeiro, a biodegradabilidade do resíduo foi avaliada empregando-se lodo anaeróbio como inóculo, obtendo-se 78% de remoção de sólidos totais voláteis (STV) e produção específica de metano (PEM) de 72 mL CH_4/g STV $_{aplicados}$. No segundo experimento, proporções de lodo e resíduo de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40 (em % v/v) foram avaliadas, em comparação com a condição Controle (100% lodo), sendo apontada como melhor a mistura 90:10. No terceiro experimento foi realizada a cinética da degradação do Controle e da condição de mistura 90:10. No quartoexperimento, avaliou-se a influência do período de armazenamento do resíduo sobre a digestão da mistura, verificando-se que um período maior favoreceu o aumento da produção de metano e da PEM. Em todos os experimentos a inclusão de 10% (v/v) de resíduo alimentar na mistura com lodo foi, mediante um ajuste inicial de pH para 7,4 - 7,5, favorável à remoção de STV (60% contra 54% no Controle) e à PEM (até 492mL CH_4/g STV $_{removidos}$ contra 128 mL CH_4/g STV $_{removidos}$, em média, no Controle). O volume de biogás apresentou maiores variações, para a condição Controle a média foi de 52,4 mL, com76% de metano, enquanto que na condição 90:10 (% v/v) o volume médio foi de 225,3 mL com 78% de metano.

Palavras chave: Codigestão, FORSU, lodo de esgoto, biogás, metano, PNRS.

ABSTRACT

SILVEIRA, Natália Carolina da.Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of restaurant waste. Advisors: Magali Christe Cammarota, D.Sc. / Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc. Rio de Janeiro. Escola de Química/ UFRJ, 2016.

The treatment and disposal of sludge generated at Sewage Treatment Plant (STP) represents a problem to the competent organizations. It is relevant to highlight that the National Policy on Solid Waste (NPSW, Law 12.305) makes a distinction between residue (recyclables and organic matter) and waste(residuethat cannot be reused). Besides it determines the guidelines for an integrated management of solid waste. Those policies are important to the development of alternative technologies that enable the rational use of organic matter that can come from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) or sewage sludge. This study aimed to evaluate the anaerobic co-digestion of sewage sludge (collected in the secondary clarifier from a STP) and the organic fraction of solid waste produced in the university restaurant UFRJ Technology Center in order to induce a greater production of methane in sludge digesters, contributing to the sustainability of STP. Four experiments were carried out in mesophilic conditions (30°C) with40 to 63 days duration. In the first experiment, the biodegradability of the residue was measured employing anaerobic sludge as inoculum, obtaining 78% removal of total volatile solids (TVS) and specific methane production (SMP) of 72 ml CH_4/g TVS $_{applied}$. In the second one, sludge and residue ratios of 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40 (in% v/v) were evaluated in comparison with the control condition (100% sludge). From these mix, the best one was90:10, that was confirmed in the third experiment when it was compared with the control condition. In the fourth one, it was evaluated how much the residue's storage period influenced the digestion mixture, ensuring that a longer period favored an increased methane production and SMP. In all experiments, the inclusion of 10% (v/v) residue to thesludge mixture at an initial pH adjustment to 7.4 to 7.5 was helpful to the removal of TVS (60% versus 54% in the control) and SPM (up to 492 mL CH_4/g TVS $_{removed}$versus 128 mL CH_4/g TVS $_{removed}$, on average, in control). The biogas volume showed higher variation. In the control condition was 52.4 mL with 76% of methane, while on condition 90:10 (v/v%) average volume was 225.3 ml with 78% methane.

Keywords: Co-digestion, OFMSW, sewage sludge, biogas, methane, NPSW.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... 20
1.1 Introdução..... 20
1.2 Objetivos 23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 24
2.1 Resíduos sólidos: Definição, geração, composição e destinação 24
2.2 Lodo de esgoto: Definição, classificação e geração 31
2.3 O biogás: Origem, composição e utilização 34
2.4 Digestão anaeróbia 37
2.4.1 Microbiologia da digestão anaeróbia 38
2.5.1.1 Bactérias hidrolíticas fermentativas 38
2.5.1.2 Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio 39
2.5.1.3 Bactérias homoacetogênicas 40
2.5.1.4 Arqueas metanogênicas 39
2.5.1.5 Bactérias Sulfetogênicas 41
2.5.2 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia 41
2.5.2.1 Temperatura 42
2.5.2.2 pH e alcalinidade 43
2.5.2.3 Nutrientes 43
2.5.2.4 Compostos inibidores/tóxicos 44
2.5.2.5 Quantidade de matéria seca (MS), Tempo de detenção hidráulica (TDH) e Relação C/N 46
2.5.3 Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia 46
2.5 Codigestão anaeróbia 47
3 MATERIAS E MÉTODOS..... 56
3.1 Ensaios de digestão e codigestão anaeróbia 56
3.2 Experimento 1: Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia do resíduo alimentar..... 57
3.3Experimento 2: Avaliação da codigestão anaeróbia de diferentes proporções de lodo: resíduo alimentar 58
3.4Experimento 3: Cinética da degradação anaeróbia de misturas

lodo:RA..... 58
3.5 Experimento 4: Efeito do tempo de armazenamento do resíduo alimentar na codigestão anaeróbia com lodo 58
3.6 Origem e caracterização do lodo de esgoto 59
3.7 Origem e caracterização do resíduo alimentar 59
3.8 Métodos Analíticos 61
3.8.1 Medida de pH 61
3.8.2 Medida de umidade 61
3.8.3 Medida de densidade 61
3.8.4 Medida de sólidos Totais, Fixos e Voláteis – Método gravimétrico (APHA, 2540 B, C, D, E, G) 62
3.8.5 Análise de Nitrogênio Kjedahl Total – NKT (Hatch, Method 8075) 63
3.8.6 Análise de nitrogênio amoniacal – Eletrodo íon seletivo (APHA 4500 – NH_3 D, Thermo Scientific 951201) 64
3.8.7 Análise de fósforo total 64
3.8.8 Análise de fósforo solúvel - Método colorimétrico Molibdato-Vanadato 65
3.8.9 Quantificação de proteína – Método de Lowry et al. (1951) 66
3.8.10 Quantificação de carboidratos – Método de Dubois et al. (1956) 66
3.8.11 Óleos &graxas 66
3.8.12 Análise de carbono..... 67
3.8.13 Identificação e quantificação de metano 68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 69
4.1 Caracterização dos lodos e resíduos empregados no estudo 69
4.1.1 Lodos de esgoto 69
4.1.2 Resíduo alimentar 70
4.1.3 Lodo anaeróbio empregado como inóculo no Experimento 1..... 73
4.2 Experimento 1: Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia do resíduo alimentar 74
4.3 Experimento 2: Avaliação de diferentes proporções lodo: resíduo alimentar ... 75
4.4 Experimento 3: Cinética da degradação anaeróbia de misturas lodo: resíduo .. 84
4.5 Experimento 4: Efeito do tempo de armazenamento do resíduo alimentar..... 93
5CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 104
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... 106

6.1 Conclusões 106
6.2 Sugestões 107
REFERÊNCIAS..... 108
APÊNDICE A - CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA USADA NO LTA PARA A DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METANO, DIÓXIDO DE CARBONO E SULFETO DE ENXOFRE; EM AMOSTRAS DE BIOGÁS POR CROMATOGRAFIA GASOSA..... 119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

AGCL – Ácidos Graxos de Cadeia Longa

AME – Atividade Metanogênica Específica

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

CESA – Centro Experimental em Saneamento Ambiental da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Centro de Tecnologia

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FORSU – Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos

IEA – International Energy Agency

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

NKT - Nitrogênio Kjeldahl Total

PEM – Produção Específica de Metano

pH– Potencial Hidrogeniônico

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

RA – Resíduo alimentar

RSO – Resíduos Sólidos Orgânicos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SNIS - Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

TDH – Tempo de detenção hidraúlica

UASB – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: (A) Geração diária de RSU no Brasil em 2012 e 2013 (t/dia); (B) geração per capita de RSU no Brasil em 2012 e 2013 (kg/hab.dia). Fonte: ABRELPE, 2013..... 25

Figura 2.2: Destinação final de RSU em 2012 e 2013 no Brasil. Fonte: ABRELPE, 2013..... 27

Figura 2.3: Destinação final de RSU no Estado do Rio de Janeiro, em 2012 e 2013. Fonte: ABRELPE, 2013..... 28

Figura 2.4: Fluxograma do ciclo da Digestão Anaeróbia. Fonte: Khanal (2008)..... 38

Figura 3.1: Frasco tipo penicilina usado nos ensaios de codigestão anaeróbia e incubação dos frascos em sala climatizada a 30ºC..... 56

Figura 3.2: Fluxograma simplificado das etapas realizadas durante o estudo..... 57

Figura 3.3: Fluxograma do processamento da amostra até sua caracterização..... 60

Figura 3.4: Fotos da amostra antes do quarteamento e do resíduo alimentar do processamento à refrigeração..... 60

Figura 3.5: Esquema simplificado da rota para análise de sólidos..... 62

Figura 4.1: Produção acumulada de biogás (30ºC, 1 atm)..... 74

Figura 4.2: Variação de pH para todas as misturas de lodo e resíduo alimentar ao longo dos 40 dias de experimento..... 76

Figura 4.3: Variação da concentração de nitrogênio amoniacal no decorrer do experimento 2..... 77

Figura 4.4: Variação da concentração de o-fosfato ao longo do experimento 2..... 78

Figura 4.5: Variação dos sólidos totais voláteis (valores normatizados em relação à concentração inicial de cada condição ao longo do experimento 2 para as diferentes misturas de lodo e resíduo alimentar..... 79

Figura 4.6: Redução de sólidos totais voláteis ao longo do experimento 2..... 80

Figura 4.7: Produção acumulada de biogás (30ºC, 1 atm) a partir das misturas de lodo e resíduo alimentar, durante 40 dias de experimento..... 82

Figura 4.8: Perfil da relação CH_4: CO_2 para cada condição de mistura de lodo e resíduo alimentar estudada..... 83

Figura 4.9: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão

anaeróbia para misturas contendo 90% lodo e 10% resíduo alimentar..... 84
Figura 4.10: Variação do pH ao longo do experimento 3..... 86
Figura 4.11: Variação da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo durante o experimento 3..... 87
Figura 4.12: Variação das concentrações de o-fosfato (mg/L) e STV (mg/g) ao longo do tempo no experimento 3..... 88
Figura 4.13: (A) Variação da concentração de sólidos totais voláteis; (B) porcentagem de remoção de STV ao longo do tempo..... 89
Figura 4.14: Produção acumulada de biogás (30ªC, 1 atm) durante os 42 dias do experimento 3..... 90
Figura 4.15: Comportamento da relação CH_4: CO_2 para cada condição de mistura de lodo e resíduo alimentar estudada..... 91
Figura 4.16: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de digestão anaeróbia para a condição controle (100% lodo)..... 92
Figura 4.17: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão anaeróbia para a mistura contendo 90% lodo e 10% resíduo alimentar..... 93
Figura 4.18: Variação do pH ao longo dos ensaios de codigestão anaeróbia no experimento 4..... 95
Figura 4.19: Variação da concentração de N-amoniacal (mg/L) ao longo do tempo no experimento 4..... 95
Figura 4.20: Variação da concentração de o-fosfato (mg/L) ao longo do tempo no experimento 4..... 96
Figura 4.21: Concentrações iniciais e finais de nitrogênio amoniacal e o-fosfato no experimento 4..... 97
Figura 4.22: Remoção de STV (%) durante a realização dos ensaios de codigestão..... 98
Figura 4.23: Variação da concentração de sólidos voláteis (totais, dissolvidos e suspensos) ao longo do tempo do experimento 4..... 99
Figura 4.24: Variação do percentual de SDV em relação aos ST ao longo do tempo no experimento 4..... 100
Figura 4.25: Produção acumulada de biogás durante 63 dias de experimentos (30ºC, 1 atm)..... 101
Figura 4.26: Percentuais de metano no biogás produzido durante o experimento, a

30ºC, 1 atm..... 102
Figura 4.27: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de digestão anaeróbia para a condição Controle (1005 lodo) no experimento 4..... 103
Figura 4.28: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão anaeróbia para a condição 905 lodo e 10% resíduo alimentar (A) antigo e (B) novo, no experimento 4..... 104
Figura 5.1: Comparação de resultados obtidos nos experimentos realizados..... 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Quantidade de RSU gerados e coletados, por regiões do Brasil nos anos de 2012 e 2013..... 26

Tabela 2.2: Coleta e geração de RSU no Estado do Rio de Janeiro, nos anos de 2012 e 2013..... 27

Tabela 2.3: Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008..... 29

Tabela 2.4: Comparativo da geração total de resíduos orgânicos em restaurantes universitários..... 31

Tabela 2.5: Características e composição típicas do biogás..... 35

Tabela 2.6: Necessidade de remoção de compostos gasosos de acordo com a utilização do biogás..... 37

Tabela 2.7: Níveis de inibição para alguns nutrientes..... 45

Tabela 2.8: Efeito do nitrogênio amoniacal na digestão anaeróbia..... 45

Tabela 2.9: Características da FORSU, do esterco de gado e do lodo de esgoto..... 48

Tabela 2.10: Dados de alguns estudos sobre codigestão anaeróbia de FORSU com lodos de esgoto..... 51

Tabela 3.1: Amostras de RA empregadas nos experimentos de digestão e codigestão..... 60

Tabela 4.1: Caracterização dos lodos secundários empregados no estudo – 1ª coleta..... 69

Tabela 4.2: Características das amostras de lodo de esgoto coletado na linha de reciclo da ETE..... 70

Tabela 4.3: Características das amostrs de resíduo alimentar proveniente do Restaurante Univversitário do CT/UFRJ..... 71

Tabela 4.4: Caracterização do lodo anaeróbio empregado como inóculo..... 73

Tabela 4.5: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados no experimento 2: avaliação de diferentes proporções lodo: resíduo alimentar..... 75

Tabela 4.6: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 2: avaliação de diferentes proporções lodo:resíduo alimentar..... 81

Tabela 4.7: Concentrações iniciais e finais de amônia, fosfato e STV na codigestão de 90% lodo e 10% RA a 30ºC..... 84

Tabela 4.8: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 3..... 85

Tabela 4.9: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados no experimento 4..... 94
Tabela 4.10: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 4..... 100
Tabela 5.1: Quadro comparativo dos resultados obtidos nos experimentos realizados no presente estudo..... 104

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Segundo a ABRELPE (2013), o crescimento demográfico e econômico da população tem conduzido a umaumento na geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e, em virtudedo seu manejo e disposição inadequada, o agravamento dos impactos ambientais.

No estado do Rio de Janeiro, por exemplo, são produzidos cerca de 15.000 t/dia de RSU (IPEA, 2012). Da massa total de RSU gerados no Brasil, 51,4% (BRASIL, 2010) é composta de Resíduos Sólidos Orgânicos (RSO) que, por apresentaremcaracterísticas de biodegradabilidade e solubilidade, são fontes de poluição e/oucontaminação quando dispostos de maneira inadequada. Dentre os impactos que osRSO podem acarretar ao meio ambiente, destacam-se a geração de líquidospercolados (lixiviado), capazes de poluir o solo, o ar e a água (ABRELPE, 2015).

Nas estações de tratamento de esgotos (ETE) os processos físico-químicos e biológicos empregados produzem como subproduto o lodo de esgoto. Na etapa biológica do tratamento de esgoto, parte da matéria orgânica degradada por microrganismos é convertida em biomassa, que vem a constituir o lodo biológico ou lodo secundário. (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001) Segundo Metcalf & Eddy (2003), em um sistema de lodos ativado, a quantidade típica que se refere à produção de lodo é de 50 gramas por dia para cada habitante. Já Von Sperling (2001) relata que o processo de lodo ativado, mundialmente empregado como tecnologia para tratamento biológico dos esgotos domésticos, apresenta uma produção de lodo secundário (0,6 – 2,2L/hab.dia). No caso de processos de lodo ativado de aeração prolongada, a quantidade de lodo secundário produzido é maior e situa-se entre 3,3 – 5,6 L/hab.dia.

Diversos componentes orgânicos e minerais conferem características fertilizantes ao lodo. Entretanto, outros componentes são indesejáveis, pois podem acarretar grandes impactos ambientais e sociais devido à propagação de patógenos, lixiviação de micropoluentes e geração de gases de efeito estufa (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001). O Brasil tem potencial de geração de lodo avaliado em 12.240.000 t/ano, considerando uma população estimada, pelo último senso, superior a 204 milhões de habitantes.

O debate sobre o gerenciamento de lodo tem ganhado muita atenção face ao crescente aumento da produção deste resíduo e aos critérios legislativos de disposição final cada vez mais rigorosos (DE LA RUBIA, 2013). No Brasil, a alternativa de disposição final mais empregada ainda é o envio do lodo para aterros sanitários (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

Em 2010 foi criada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que é contemplada pela Lei n°12.305/2010 que, de forma genérica, compreende “o conjunto de princípios,objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações adotadas peloGoverno Federal” (BRASIL, 2010a, art. 4º) no âmbito da gestão e gerenciamentode resíduos sólidos, seja isoladamente ou em conjunto. A PNRS determina que os resíduos sólidos devam ser tratados erecuperados por processos tecnológicos disponíveis e economicamenteviáveis, antes de sua disposição final. São exemplos de tratamentospassíveis de serem aplicados no país a compostagem, a recuperaçãoenergética, a reciclagem e a disposição em aterros sanitários. De maneira bastante sintética, pode-se afirmar que a PNRS tem como objetivos a eficiência nos serviços e o estabelecimento de um sistemade gestão integrada de resíduos sólidos, voltada para seu aproveitamentocomo recurso.

Diante disso, torna-se imprescindível o desenvolvimento de alternativastecnológicas que viabilizem o aproveitamento racional da matéria orgânica, seja ela proveniente da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) ou de lodos de esgoto, de formaa minimizar os impactos ambientais e de saúde pública causados por essesmateriais, garantindo a melhoria da qualidade de vida da população.

Segundo Viriato (2013), as soluções inerentes aos problemas advindos da disposição inadequada destes resíduos estão vinculadas às formas de tratamento específico para cada tipo de material.Tais soluções geram economia de recursos naturais, produção e aproveitamento deenergia, diminuindo consideravelmente a quantidade de resíduos lançados no ambiente, além de contribuir para a geração de emprego e renda.

As duas principais formas de tratamento da fração orgânica dosresíduos sólidos urbanos adotadas no Brasil consistem no tratamento aeróbio dos resíduos(compostagem) e o tratamento anaeróbio. Como alternativa para a mitigação da problemática envolvida na produção de lodos de ETE, a digestão anaeróbia também se apresenta como o mais antigo e importante processo para a estabilização do lodo primário e do lodo biológico antes da

suadisposição final. Além daredução do volume do lodo, através da estabilização biológica, os processos de digestão anaeróbia apresentam o potencial de produção e recuperação de metano, o qual pode ser usado como fonte de energia (EPE, 2014).

Leite (2015) relata a importância do controle durante o processo de digestão anaeróbia do lodo, que é constituído de elevada quantidade de sólidos orgânicos, uma vez que o substrato orgânico particulado reduz a ação enzimática e pode comprometer a eficiência de degradação dos sólidos. O autor diz que uma alternativa para favorecer as reações bioquímicas é o desenvolvimento do processo em reatores dotados de sistemas de mistura e temperatura controlada. Desta forma é possível maximizar a atividade dos microrganismos e viabilizar o processo da digestão anaeróbia até a produção do metano.

Diante da estabilidade do processo e dos baixos requisitos energéticos, a digestão anaeróbia em temperatura mesofílica tem sido empregada adequadamente na melhoria do gerenciamento do lodo de ETE, especialmente em reatores em escala real (BOLZONELLA et al., 2005). Entretanto, no intuito de aumentar a concentração de metano no biogás, que posteriormente poderá ser usado como fonte alternativa de energia, há alguns anos vem sendo estudada a codigestão do lodo de esgoto com a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU). Assim, a codigestãodo lodo gerado nas ETE com a FORSU pode contribuir para uma maior produção de metano, permitindo seu uso como insumo energético, sem prejudicar a estabilização do lodo.As vantagens da codigestão anaeróbia seriam a diluição de substâncias tóxicas presentes nos resíduos,maior produção de biogás e o equilíbrio de nutrientes durante o processo (MATA ALVARES et al., 2000).

Existe, porém, uma série de fatores que podem influenciar o comportamentodegradativo da fração orgânica dos resíduos e, consequentemente, as concentrações dos gases gerados, de forma a contribuir com a aceleração ou oretardamento do processo. Assim, a compreensão dos fatores ambientais, físico-químicos e microbiológicos é de fundamentalimportância, pois possibilita a correção de interferências negativas, de modo apotencializar a produção de biogás e elevar as concentrações de metano, aumentando assim o potencial energético do gás produzido.

Uma maneira eficiente de entender o processo de biodegradação dosresíduos e os diversos fatores que nele influenciam é por meio do uso debiorreatores de bancada, pois podemser

facilmente manipulados, propiciando a criação de um ambiente adequado para obom desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela degradação damatéria orgânica.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar, em escala de bancada, a codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e fração orgânica de resíduos sólidos do restaurante universitário do Centro de Tecnologia da UFRJ, a fim de induzir uma maior produção de metano no processo de tratamento do lodo.

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram conduzidos:

- Avaliar a biodegradabilidade anaeróbia do resíduo alimentar (fração orgânica dos resíduos sólidos no Restaurante Universitário do CT/UFRJ) em frascos penicilina (batelada estática);
- Avaliar a codigestão anaeróbia de diferentes proporções de lodo e resíduo alimentar em frascos penicilina;
- Estudar a cinética de degradação e produção de biogás na condição selecionada na etapa anterior (mistura de lodo e resíduo alimentar) em comparação com condição controle (somente lodo) em frascos penicilina;
- Avaliar o efeito do tempo de armazenamento do resíduo alimentar na codigestão anaeróbia com lodo na condição selecionada (mistura de lodo e resíduo alimentar) em comparação com condição controle (somente lodo) em frascos penicilina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS: DEFINIÇÃO, GERAÇÃO, COMPOSIÇÃO E DESTINAÇÃO

Segundo a Norma Brasileira NBR 10004 de 2004 - Resíduos Sólidos – Classificação, os resíduos sólidos são:

> "Aqueles resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível".

O mesmo documento (NBR 10004 de 1987, atualizado em 2004) classifica os resíduos sólidos quanto a sua natureza física (seco e molhado), quanto a sua composição química (matéria inorgânica ou orgânica), a partir de sua origem (domiciliares, saúde e hospitalares, comerciais, varrição e feiras livres, industriais, agrícolas entre outros) e de acordo com os riscos potenciais ao meio ambiente (Classe I – perigosos, Classe IIA – não inertes e classe IIB - inertes).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), nos termos da Lei Federal nº 12.305/10 (BRASIL, 2010), que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, englobam os resíduos domiciliares, isto é, aqueles originários de atividades domésticas em residências urbanas e os resíduos de limpeza urbana, quais sejam os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, bem como de outros serviços de limpeza urbana.

O Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil de 2013 foi usado como base neste estudo, pois foi o último relatório publicado pela ABRELPE. O estudo sobre a evolução da geração dos resíduos é relevante não somente para o cumprimento da legislação brasileira como também para o planejamento das atividades de manejo dos resíduos sólidos, coleta, tratamento e disposição final (CAMPOS, 2012).

A geração de resíduos sólidos urbanos está inserida no cotidiano da população. O crescimento populacional, aumento do poder aquisitivo e dos padrões de consumo e a expansão industrial colaboram para o crescimento da geração de resíduos sólidos. A Figura 2.1 apresenta a

geração de RSU no Brasil nos anos de 2012 e 2013. Em 2013, foram geradas 76.387.200 toneladas, o que representa um aumento de 4,1% no período, índice que é superior à taxa de crescimento populacional no país no mesmo período, que foi de 3,7%.

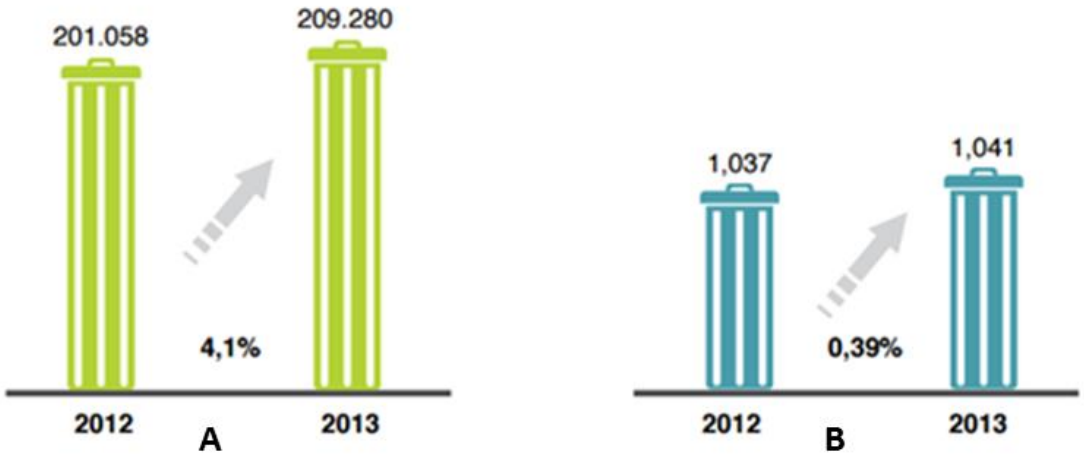


Figura 2.1: (**A**) Geração diária de RSU no Brasil em 2012 e 2013 (t/dia); (**B**) geração per capita de RSU no Brasil em 2012 e 2013 (kg/hab.dia). Fonte: ABRELPE, 2013.

A média da geração *per capita* de resíduos sólidos é função da quantidade de resíduos coletados em uma cidade dividida pela população beneficiada por esses serviços. Ela se altera em função de fatores culturais, hábitos de consumo, padrão de vida e renda familiar, que define o poder de compra (POVINELLI, 1999). Desta forma, segundo Campos (2012), os resíduos sólidos podem ser considerados um importante indicador socioeconômico, tanto por sua quantidade como também pela sua caracterização. Fatores econômicos como crise ou apogeu refletem diretamente no consumo de bens duráveis e não duráveis, na alimentação e na consequente geração *per capita* de resíduos sólidos. De acordo com a Figura 2.1, pode-se observar um aumento de 0,39% na geração de RSU per capita em 2013, comparativamente a 2012.

A quantidade de RSU coletados em 2013 cresceu em todas as regiões, como pode ser observado na Tabela 2.1. A região Sudeste contribuiu com 50% dos RSU coletados, sendo a região que apresentou maior percentual de cobertura dos serviços de coleta do país (ABRELPE, 2013).

Uma comparação entre a quantidade de RSU gerada e a coletada, em 2013, mostra que diariamente mais de 20.000 toneladas deixaram de ser coletadas no país e, por consequência,

provavelmente tiveram destino inadequado. Do ponto de vista sanitário e ambiental, quando adotadas soluções não apropriadas para os resíduos, agravam-se os riscos de contaminação do solo, da água e do ar e aumenta-se a proliferação de vetores e doenças (BARROS; MÖLLER, 1995).

Tabela 2.1: Quantidade de RSU gerados e coletados, por regiões do Brasil nos anos de 2012 e 2013.

	2012		2013	
Regiões	**RSU gerado (t/dia)**	**RSU coletado (t/dia)**	**RSU gerado (t/dia)**	**RSU coletado (t/dia)**
Norte	13.754	11.585	15.169	12.178
Nordeste	51.689	40.021	53.465	41.820
Centro-oeste	16.055	14.788	16.636	15.480
Sudeste	98.215	95.142	102.088	99.119
Sul	21.345	19.752	21.922	20.622
Brasil	**201.058**	**181.288**	**209.280**	**189.219**

Fonte: ABRELPE, 2013

Estes dados trazem à tona a problemática da destinação final dos RSU no Brasil que, em 2013, manteve-se praticamente inalterada em relação a 2012, conforme pode ser observado na Figura 2.2. O índice de 58,3 %, correspondente à destinação final adequada no ano de 2013, permanece significativo, porém a quantidade de RSU destinada inadequadamente cresceu em relação ao ano anterior, totalizando 28,8 milhões de toneladas que seguiram para lixões ou aterros controlados, que do ponto de vista ambiental pouco se diferenciam dos lixões, pois não possuem o conjunto de sistemas necessários para a proteção do meio ambiente e da saúde pública (ABRELPE, 2013).

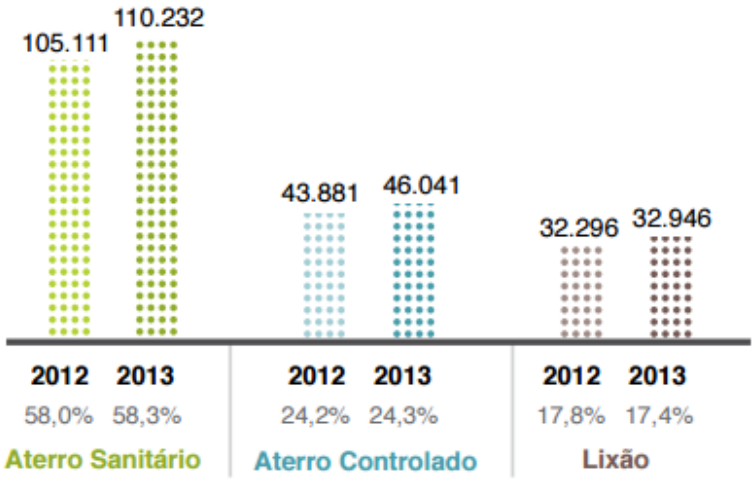


Figura 2.2: Destinação final de RSU em 2012 e 2013 no Brasil. Fonte: ABRELPE, 2013.

A recente Política Nacional de Resíduos Sólidos — Lei no 12.305/2010 (BRASIL, 2010) — hierarquiza a não geração, seguida da redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. A logística reversa e a responsabilidade compartilhada, instituídas na lei, são estratégicas na implantação de um modelo de produção e consumo sustentáveis. As responsabilidades do gerador, do importador, do distribuidor, do comerciante, assim como do consumidor do produto, com um fluxo reverso dos resíduos, podem impactar positivamente este objetivo (CAMPOS, 2012).

Restringindo a região de pesquisa, em 2013, os 1.668 municípios que compõem a região Sudeste geraram 102.088 t/dia de RSU, dos quais 97,1% foram coletados. Estes valores indicam um crescimento de 4,2% no total coletado e de 3,9% na geração de RSU em relação ao ano anterior. Quando se estuda o Estado do Rio de Janeiro, observa-se um aumento de 0,42% na geração de RSU e de 1,46% na coleta destes resíduos, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2:Coleta e geração de RSU no Estado do Rio de Janeiro, nos anos de 2012 e 2013.

População Total		**RSU coletados (t/dia)**		**RSU gerados (t/dia)**	
2012	2013	2012	2013	2012	2013
16.231.365	16.369.179	20.450	20.752	21.041	21.130

Fonte: ABRELPE, 2013.

Na Figura 2.3, pode-se observar que 31,8% do RSU coletados no Estado do Rio de Janeiro em 2013 ainda não possuíam destinação final adequada.

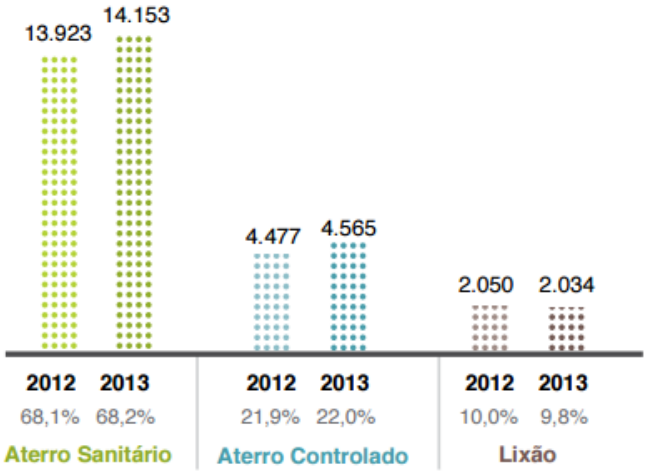


Figura 2.3: Destinação final de RSU no Estado do Rio de Janeiro, em 2012 e 2013. Fonte: ABRELPE, 2013.

Diante destes dados, nota-se a importância de estudos sobre o tratamento dos resíduos sólidos urbanos e a possibilidade de geração de energia a partir destes resíduos, uma vez que a coleta, tratamento e disposição adequada destes resíduos refletem na qualidade de vida da população, na qualidade das águas dos rios e águas subterrâneas, na atividade pesqueira e na diminuição de vetores patogênicos (ALVES, 2000).

Para o estudo das opções de tratamento dos RSU é necessário ter a caracterização física (composição qualitativa ou gravimétrica) dos resíduos sólidos na qual se obtém as porcentagens (geralmente em massa) das várias frações dos materiais constituintes dos RSU. Segundo Pereira Neto (2007), essas frações normalmente distribuem-se em matéria orgânica, papel, papelão, plástico rígido, plástico filme, metais ferrosos, metais não ferrosos, vidro, borracha, madeira e outros (couros, trapos, cerâmicas, ossos, madeiras). O conhecimento da composição gravimétrica dos RSU é uma ferramenta essencial para a definição das providências a serem tomadas com os resíduos, desde sua coleta até seu destino final, de uma forma sanitária correta, economicamente viável, considerando que cada localidade gera resíduos diversos e sempre tendo em vista a sustentabilidade ambiental (MONTEIRO et al., 2001).

De acordo com Plano Nacional de Resíduos Sólidos (2012), os RSU são compostos basicamente por 51% de matéria orgânica e 31% de material reciclável. A composição gravimétrica dos RSU no Brasil é apresentada na Tabela 2.3, considerando como base a

quantidade de resíduos sólidos urbanos coletados no ano de 2008 e usando os dados do IBGE (BRASIL, 2010).

Tabela 2.3:Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008.

Resíduo	Participação (%)	Quantidade (t/dia)
Material reciclável	**31,9**	**58.527,40**
Metais	2,9	5.293,70
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e tetrapak	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria orgânica	**51,4**	**94.335,10**
Outros	16,7	30.618,90
Total	**100,0**	**183.418,50**

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010).

A composição média dos RSU do Brasil apresenta um maior teor de matéria orgânica do que de resíduos recicláveis, sendo o desenvolvimento da coleta seletiva de resíduos e dos sistemas de triagem nas usinas capazes de estimular um melhor aproveitamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) através do uso de novas técnicas de tratamento, tais como a digestão anaeróbia. A digestão anaeróbia permite a geração de energia por meio do aproveitamento do metano contido no biogás produzido e a valorização da fração orgânica digerida como condicionador de solos (FRANÇA JÚNIOR, 2008).

Reichert (2005), em sua revisão, cita que, do ponto de vista ambiental, o tratamento dos resíduos sólidos urbanos continua sendo um desafio. E que restrições ao aterramento dos resíduos têm levado ao desenvolvimento de tecnologias de recuperação de algumas frações e a produção de outras que possam ser aterradas em segurança. Dentre as tecnologias estudadas destacam-se a compostagem, a digestão anaeróbia, a pirólise e a gaseificação, sendo a digestão anaeróbia o tratamento que tem evoluído mais nos últimos 15 anos.

A crescente produção de RSU tem prejudicado o uso de aterros sanitários nos grandes centros urbanos, devido a grande demanda de área e o custo de gerenciamento. Uma alternativa é a reciclagem de vidros, metais e plásticos. Dessa forma, a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) pode ser utilizada como condicionador do solo após o tratamento. Dentre os processos existentes, a digestão anaeróbia recebe maior destaque por ser uma boa alternativa para a bioestabilização da fração orgânica com intuito de se desenvolver alternativas tecnológicas de aproveitamento energético e redução dos impactos ambientais (BARCELOS, 2009). Desta forma, o tratamento anaeróbio vem ao encontro do disposto na Agenda 21 elaborada durante a conferência do Rio em 1992, que tem como objetivo a formulação de modelos de desenvolvimento sustentável e o desenvolvimento de tecnologias que previnam e evitem danos ao meio ambiente (PINTO, 2006).

O tratamento anaeróbio da fração orgânica, quando realizado em biodigestores, não causa problemas de maus odores. E quando comparado com aterros sanitários, o uso de biodigestores ocupa menor espaço físico e oferece melhores condições operacionais (BARCELOS, 2009). Porém, o uso de biodigestores demanda longo tempo para a bioestabilização (METCALF & EDDY, 2003). Desta forma, a adição de um inóculo anaeróbio se faz interessante e com ótimos resultados apresentados na literatura (BELHADJ et al., 2014). O uso do inóculo é capaz de adequar o afluente a ser tratado em termos da relação C/N, umidade, densidade microbiana e agentes tamponantes, entre outros fatores que irão contribuir para a diminuição do tempo de retenção dos sólidos nos biodigestores. Os inóculos geralmente utilizados são lodos de esgoto sanitário, lodo de reatores UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*), lodo de biodigestores de indústrias de abate de animais e alguns materiais de origem animal, como esterco bovino, suíno e de frango, ricos em microrganismos anaeróbios capazes de acelerar o tempo de bioestabilização (LEITE et al., 2009; BARCELOS, 2009; NEVES et al., 2004; BELHADJ et al., 2014).

Nessa perspectiva, buscou-se avaliar, no presente estudo, o efeito da adição da FORSU na codigestão anaeróbia de lodo de esgoto, visando o aumento da produção de metano e posterior aproveitamento energético. Como a FORSU avaliada no presente estudo era oriunda de um restaurante universitário, a seguir é feita uma análise sobre a geração de resíduos orgânicos em restaurantes universitários.

Segundo Sotti (2014), em restaurantes convencionais tem-se a produção de resíduos sólidos orgânicos em todas as etapas do processo, desde o início do preparo dos alimentos até o

descarte das sobras contidas nos pratos após as refeições. Em restaurantes universitários esta realidade não é diferente. Albertoni (2013) fez a caracterização física dos resíduos gerados no restaurante da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e demonstrou que os resíduos orgânicos representam a maior proporção em massa e volume dos resíduos gerados no local.

A Tabela 2.4 contém os dados apresentados em quatro trabalhos distintos sobre resíduos orgânicos em restaurantes universitários e os dados coletados no restaurante do CT- UFRJ.

Tabela 2.4:Comparativo da geração total de resíduos orgânicos em restaurantes universitários.

Universidade	Resíduo orgânico (kg)	Refeições	Resíduo orgânico (kg) /refeição
UEPB[a]	450,8	4.000	0,1126
USP[a]	268,6	2.000	0,1343
UFMT[a]	1.195,8	9.696	0,1233
UFTPR-LD[a]	68,92	335	0,1941
UFRJ[b,c]	43,00	2.150	0,0200

Adaptado de Sotti (2014). [a] Considera o resto ingesta (sobra nos pratos) e o resíduo da cozinha.[b] Considera somente o resto ingesta. [c] Estes dados levam em conta apenas 1/3 de toda a cadeia produtiva.

Comparativamente com os dados da Tabela 2.4 o restaurante universitário do Centro Tecnológico da UFRJ apresenta valores muito abaixo dos encontrados nos demais restaurantes universitários. O principal motivo é que nesses dados foram levados em conta apenas 1/3 de toda a cadeia produtiva, incluindo somente as etapas de recebimento das refeições já preparadas, distribuição e higienização. A produção das refeições é realizada somente no restaurante central da UFRJ e não foram disponibilizados os dados totais.

2.2 LODO DE ESGOTO: DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO EGERAÇÃO

A instalação de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) nas cidades tem como objetivo a coleta e o devido tratamento de águas residuárias industriais e sanitárias antes da devolução aos mananciais. Com a instalação das ETE, um novo passivo ambiental é gerado: a disposição do lodo de esgoto, resíduo produzido durante o processo de tratamento das águas residuárias (PIRES, 2006).

Em uma ETE, o lodo produzido pode ser enquadrado segundo duas classificações (WANG et al., 2008):

- Lodo Primário: sólidos e semissólidos gerados nos processos primários de tratamento de efluentes, facilmente sedimentados por gravidade. Em comparação com os lodos químicos e biológicos, lodos primários possuem baixos requisitos de condicionamento e podem ser rapidamente desidratados por desidratação mecânica;

- Lodo Secundário: sólidos e semissólidos gerados nos processos biológicos secundários de tratamento de efluente, caracterizado por alta presença biológica (matéria biodegradável).

O lodo produzido nas Estações de Tratamento de Esgoto também é denominado de biossólido e a gestão adequada deste resíduo vem se tornando uma preocupação crescente. Segundo Pedroza et al. (2010), a destinação desse resíduo é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento públicas e privadas, mesmo com grandes avanços que ocorreram quanto à diminuição de geração de biossólidos. O gerenciamento do lodo de esgoto é uma atividade complexa e de alto custo, que mal operada pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados por este sistema (LUDUVICE, 2001).

Os dados a seguir foram retirados da última edição do projeto PROSAB, denominado Resíduos Sólidos do Saneamento: Reciclagem e Disposição Final, publicado pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES (2001). Naquela data, o índice de cobertura de coleta de esgotos do país era de 50%, sendo 25% destinados a algum tipo de tratamento e o restante lançados diretamente nos cursos d'água. Em 2003, a produção de lodo no Brasil estava entre 150 mil e 220 mil toneladas de matéria seca por ano. E da população urbana brasileira, estimada em 116 milhões de habitantes, apenas 32 milhões tinham seu esgoto coletado, que se fosse integralmente tratado acarretaria uma produção de 325 mil a 473 mil toneladas por ano de lodo (ANDREOLI; PINTO, In: PROSAB, 2001).

No último Diagnóstico de Serviços de Água e Esgotos, publicado pelo Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (SNIS, 2013) o índice médio de atendimento por redes de esgoto subiu para 56,3% nas áreas urbanas das cidades brasileiras, chegando a 93,3 milhões de habitantes. Quanto ao tratamento dos esgotos, observa-se que o índice médio chega a 39,0% para a estimativa dos esgotos gerados e 69,4% para os esgotos que são coletados. Cabe

ressaltar que o volume de esgotos tratados saltou de 3,586 bilhões de m^3 em 2012 para 3,624 bilhões de m^3 em 2013, correspondendo a um incremento de 1,1%.

Embora a gestão do resíduo seja bastante complexa e represente entre 20% e 60% dos custos operacionais de uma estação de tratamento, o planejamento e a execução do destino final têm sido frequentemente negligenciados nos países em desenvolvimento, incluindo o Brasil (ANDREOLI; PINTO In PROSAB, 2001). No Brasil, a disposição final do lodo de esgoto geralmente é o aterro sanitário (VON SPERLING, 2001), e a disposição deste resíduo com elevada carga orgânica no aterro agrava ainda mais o problema de manejo do lixo urbano.

Maziviero (2011) relata em seu trabalho que em países desenvolvidos é muito comum a prática de disposição do lodo de esgoto em solos agrícolas. Em países como Suíça, Espanha, França e Noruega cerca de 50% dos lodos de esgoto são dispostos em solo agrícola. Na maioria dos países existem normas que regulamentam o destino do lodo, garantindo uma disposição segura. A adição ao solo parece ser a melhor opção sob o ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que apresenta menor custo e promove a reciclagem de matéria orgânica e nutrientes. Porém, segundo Pires (2006), no Brasil, o uso agrícola do lodo de esgoto ainda não foi amplamente difundido.

No Brasil,o artigo 3º da Resolução CONAMA 375/2006 define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e determina que os lodos gerados em sistemas de tratamento de esgoto sejam submetidos a processos de redução de patógenos e da atratividade de vetores, para que possam ser utilizados na agricultura.

Tanto o lodo primário quanto o secundário apresentam alto teor de material orgânico, nitrogenado e fosforado (CASSINIet al, 2003) e por isso é necessário tratamento adequado antes da disposição final. Os tratamentos necessários envolvem processos de adensamento, desaguamento, estabilização e higienização, dependendo do destino final (VON SPERLING, 2001). O adensamento e desaguamento visam principalmente à redução do volume de água e à redução do lodo, respectivamente. A redução da quantidade de patógenos se dá através da estabilização, que também elimina os maus odores, inibindo, reduzindo e eliminando o potencial de putrefação. Enquanto a higienização busca atingir um nível de patogenicidade no qual o lodo disposto no solo não cause riscos à população nem ao meio ambiente, e somente após este processo é que o lodo estará pronto para ser transportado. Ainda é necessário o

processo de caleação que consiste em adicionar cal virgem (CaO) em proporções que variam em função do peso seco do lodo, de modo a promover o aumento do pH em uma reação exotérmica que inativa até 90% dos organismos patogênicos e acelera o processo de evaporação, podendo atingir temperaturas de até 80ºC (METCALF & EDDY, 2003).

Neste contexto, a digestão anaeróbia se apresenta, seja como meio de estabilização da matéria orgânica complexa, seja como método parcial de higienização da matéria sólida. Esta dualidade de aplicação é ressaltada de maneira mais evidente em tratamentos termofílicos, nos quais as reações ocorrem em uma faixa de temperatura entre 50 e 60ºC, o que, segundo a Agência de Meio Ambiente Norte Americana (USEPA), permite classificá-lo como resíduo biossólido classe A, passível de aplicação na agricultura (KIM et al., 2002).

2.3 O BIOGÁS: ORIGEM, COMPOSIÇÃO E UTILIZAÇÃO

Como já indica o nome, o "bio"gás é todo gás que tem origem em um processo biológico. A matéria orgânica, quando decomposta em meio anaeróbio origina uma mistura gasosa chamada de biogás. Esse processo é muito comum na natureza e ocorre, por exemplo, em pântanos, fundos de lagos e no rúmen de animais ruminantes. Pela ação de diversos microrganismos, a matéria orgânica é convertida quase por completo em biogás e novas células (PROBIOGÁS, 2010).

Conformeverifica-se na Tabela 2.5, a mistura gasosa formada após a digestão anaeróbia é composta principalmente por metano (50% - 75% em volume) e dióxido decarbono (25% - 50% em volume). Segundo O Guia Prático do Biogás (PROBIOGÁS, 2010), o biogás contém ainda pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço. A sua composição é influenciada principalmente pelos substratos utilizados, pela técnica de fermentação e pelas diferentes tecnologias de construção de usinas.

Tabela 2.5:Características e composição típicas do biogás.

Parâmetro	Gás de aterros[1]	Biogás – Digestão anaeróbia[2]
Poder calorífico inferior (MJ/Nm^3)	16	23
Metano (% vol)	35-65	53-70
Dióxido de carbono (% vol)	15-50	30-47
Nitrogênio (% vol)	5-40	-
Ácido sulfídrico (ppm)	<100	<1000
Amônia (ppm)	5	<100

[1]Produzido a partir da matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. [2] Produzido a partir da matéria orgânica de resíduos agropecuários em reatores anaeróbios. Fonte: Persson et al. (2006).

Willumsen (2003) *apud* Zanett (2009) relata que, na maioria dos países industrializados, a recuperação do biogás produzido em aterros após a disposição de resíduos sólidos urbanos é uma tecnologia padronizada devido a razões ambientais e de segurança. E que, em todo o mundo, havia cerca de 100 aterros que operavam com recuperação de biogás, a maioria deles nos Estados Unidos e em países da Europa. Além disso, existiam também outras 100 plantas de digestão anaeróbia que utilizavam o tratamento da FORSU para produção de biogás. De acordo com dados da ABRELPE (2013), há no Brasil 23 projetos que consideram a captura e o aproveitamento energético do biogás.

Arcadis (2010) ressalta que a utilização do biogás como combustível para geração de energia elétrica ou para conversão em combustível e calor, além de aproveitar de forma sustentável os subprodutos da disposição dos resíduos sólidos em aterros sanitários, evita que o gás metano nele contido seja emitido para a atmosfera. De acordo com Oliveira (2005), devido ao alto teor de metano, o biogás é um ótimo gás para geração de energia térmica e pode ser usado em motores a explosão. Segundo Tricase & Lombardi (2009), mesmo com a diversidade de aplicação do biogás, ele ainda tem sua principal utilização na geração de eletricidade (cerca de 2/3) e para produção de calor (1/3 restante).

Persson et al. (2006) relatam que em instalações de pequeno porte, o biogás é utilizado principalmente para aquecimento e cocção, já em unidades maiores predomina o aproveitamento em sistemas de cogeração.

Zanette (2009) aponta diversas aplicações do biogás. De um modo geral, o biogás pode ser utilizado em praticamente todas as aplicações desenvolvidas para o gás natural, devendo assim receber o tratamento adequado. Em países industrializados, o biogás é queimado em caldeiras para produção de vapor, de acordo com o IEA (2005). Neste caso, recomenda-se a diminuição da concentração de H_2S para valor < 1000 ppm para que o ácido sulfuroso formado não venha a apresentar problemas de corrosão intensa. Sistemas de combustão interna são utilizados para produção de energia elétrica a partir do biogás e são vistos como uma tecnologia confiável ebem estabelecida. Enquanto o uso de micro-turbinas a gás, apresenta-se com uma tecnologia promissora na geração de energia elétrica.

Independentemente da aplicação, o objetivo da utilização do biogás é reduzir o consumo de combustíveis fósseis. Há também um uso crescente do biogás em sistemas de cogeração ou como suplemento ao gás natural.

No Brasil, a partir da crise energética na década de 1970, houve um grande interesse em aplicar a tecnologia da biodigestão anaeróbia. Mas, devido à necessidade crescente de preservação do meio ambiente, o interesse maior está relacionado à sua capacidade de estabilização dos resíduos (HOBSON & WHEATLEY, 1993).

A fim de se obter as especificações adequadas a cada aplicação, de aumentar o poder calorífico e o rendimento térmico e de eliminar as características corrosivas devido à presença de gás sulfídrico e água, se faz necessário o tratamento do biogás produzido.

A Tabela 2.6 apresenta os principais requisitos para a purificação do biogás de acordo com a sua utilização. Qualquer processo de purificação e limpeza consiste basicamente em isolar o metano dos restantes constituintes do biogás. Desta forma, ocorre uma redução nas emissões de CO_2 para a atmosfera, ao mesmo tempo em que se obtém um incremento do potencial energético.

Tabela 2.6:Necessidade de remoção de compostos gasosos de acordo com a utilização do biogás.

Aplicação	H_2S	CO_2	H_2O
Caldeiras	<1000 ppm	Não	Não
Fogões	Sim	Não	Não
Cogeração	<1000 ppm	Não	Condensação por vapor
Combustível veicular	Sim	Recomendável	Sim
Rede de gás natural	Sim	Sim	Sim

Fonte: IEA (2005).

A remoção de umidade deverá ser realizada de acordo com a definição de uso posterior do biogás. A secagem do biogás pode ser realizada com o auxílio de glicóis ou com sílica gel, evitando-se a formação de um condensado na linha de gás e a formação de uma solução ácida corrosiva (OLIVEIRA, 2009).

A remoção do CO_2 se faz necessária quando se deseja atingir os padrões do gás natural ou para uso veicular, pois assim haverá um aumento do poder calorífico do gás com consequente melhoria na autonomia do automóvel (ZANETTE, 2009).

Zanette (2009) cita diversos aparatos básicos desenvolvidos para a purificação do biogás, podendo incluir processos de absorção química ou física, adsorção em superfície sólida, conversão química, separação criogênica e por membranas.

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia tornou-se um processo de tratamento biológico e estabilização da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) de diferentes procedências tais como biossólidos industriais, resíduos de suinocultura e agropecuária, resíduos de frutas e vegetais, resíduos de jardim, entre outros (DEBAERE, 2000).

As principais finalidades da digestão anaeróbia são a remoção da carga orgânica poluente, redução de microrganismos patogênicos e a produção de biogás. Além disso, muitos estudos estão sendo feitos para a produção de biofertilizantes mais estáveis, ricos em nutrientes assimiláveis e com melhor qualidade (KUNZ, 2004).

Tal processo, também denominado biometanização de resíduos orgânicos, é acompanhado por uma série de transformações bioquímicas que podem ser agrupadas em três passos fundamentais onde atuam, simbioticamente, diversos grupos de microrganismos (CHERNICHARO, 2007). Esses microrganismos são as bactérias hidrolíticas, acidogênicas e acetogênicas e as arqueas metanogênicas.

A existência de diversos grupos microbianos faz com que a eficiência do processo anaeróbio dependa de uma perfeita interação entre estes grupos onde, os intermediários metabólicos de um grupo podem servir como nutrientes ao crescimento de outras espécies (VAZOLLER, 1999). Essas interações podem ser melhor visualizadas na Figura 2.4.

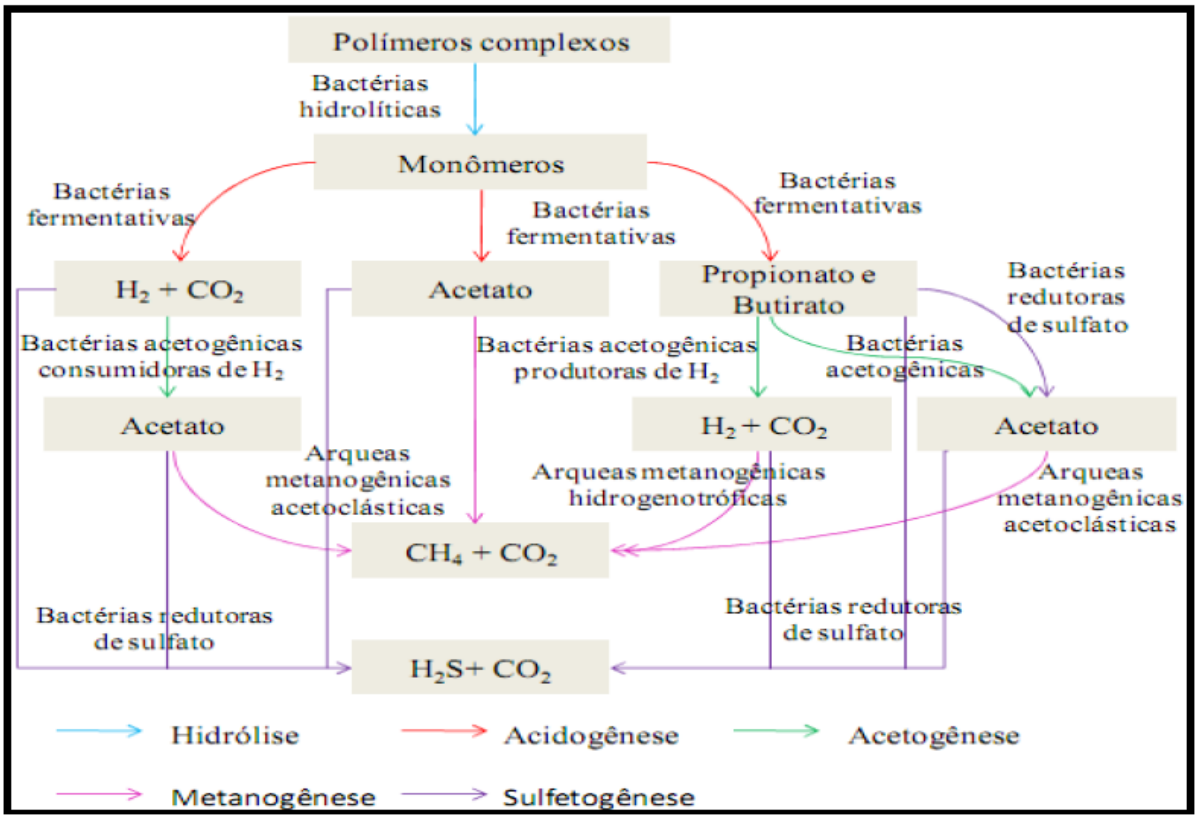


Figura 2.4: Fluxograma do ciclo da Digestão Anaeróbia. Fonte: Khanal (2008).

2.4.1 Microbiologia da digestão anaeróbia

2.4.1.1 Bactérias hidrolíticas fermentativas

Estas bactérias atuam na primeira fase e são responsáveis pela hidrólise/solubilização da matéria orgânica mais complexa, como é o caso dos lipídeos, proteínas e carboidratos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). A “quebra” dos polímeros se dá através da ação de

enzimas hidrolíticas, transformando-os em monômeros simples. Com a hidrólise, as proteínas originam os aminoácidos, os carboidratos complexos formam monômeros e as gorduras vão a ácidos graxos de cadeia longa. A velocidade dessas reações depende da superfície de contato entre o substrato e as enzimas liberadas pelas bactérias que as catalisam, podendo ser citadas a amilases, celulases, proteases e lipases (METCALF & EDDY, 2003).

Nos reatores anaeróbios podem ser encontrados organismos dos gêneros *Clostridium*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Desulphovibrio*, *Corynebacterium*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* e *Escherichia*, que sãobactérias anaeróbias facultativas ou obrigatórias, responsáveis pela hidrólise e fermentação (METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007). A hidrólise é um processo lento, que por vezes constitui o passo limitante do processo global de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, quando estes estão sob a forma particulada (VAVILIN et al., 1996).

Após a hidrólise, os compostos dissolvidos são absorvidos pelas bactérias fermentativas, sendo convertidos em compostos mais simples, que são posteriormente excretados pelas células, havendo a formação de compostos orgânicos menores, como os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico e láctico, etanol, amônia e gás carbônico e hidrogênio, que serão consumidos durante a etapa de acidogênese (SOUZA, 1984; SACHS et al., 2003; SOLERA et al., 2002). As bactérias envolvidas nesta etapa costumam ser denominadas de bactérias fermentativas acidogênicas devido ao fato dos ácidos voláteis serem os principais produtos excretados por estes organismos.

A acidogênese é realizada por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia obrigatória. Entretanto, cerca de 1% das bactérias acidogênicas são bactérias facultativas que podem degradar o material orgânico por via oxidativa. Isto é importante porque o oxigênio eventualmente dissolvido no meio poderia ser tóxico para as bactérias anaeróbias estritas, caso não fosse removido pelas bactérias facultativas (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

2.4.1.2 Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio

A acetogênese é a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam substratos para a formação do metano. Nessa fase há a produção de acetato e hidrogênio,

conforme exemplificado nas Reações (1) e (2). Nessa etapa, alguns produtos da fase anterior como o etanol, propionato, butirato, valerato e lactato, em baixa pressão do gás hidrogênio, são oxidados a acetato, havendo a formação de dióxido de carbono e hidrogênio. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são apropriados para as arqueas metanogênicas (METCALF & EDDY, 2003; VITORATTO, 2004).

$$\mathbf{CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2} \qquad \text{Reação (1)}$$

$$\mathbf{CH_2(CH_2)_2COOH + 2H_20 \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2} \qquad \text{Reação (2)}$$

Nascimento (1996) relata que a velocidade de produção de ácidos pela acetogênese é relativamente alta se comparada à velocidade de produção de metano. Deste modo, durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, acarretando queda do pH no meio. Entretanto, Craveiro (1982) *apud* Pinto (2006) relata que há uma relação de interdependência entre as bactérias acetogênicas e as arqueas metanogênicas, uma vez que as metanogênicas consomem o hidrogênio formado pelas acetogênicas. E a manutenção de uma pressão parcial de hidrogênio extremamente baixa permite o crescimento das bactérias acetogênicas, bem como o catabolismo do substrato e produção de mais hidrogênio.

2.4.1.3 Bactérias homoacetogênicas

De acordo com Vitoratto (2004), estas bactérias produzem acetato a partir do dióxido de carbono e são consumidoras de hidrogênio, apresentando um processo contrário ao das bactérias acetogênicas. Ainda segundo o mesmo autor, teoricamente, 67 a 69% do CH_4 formado provem do acetato, mas alguns estudos mostram que esta porcentagem pode chegar até 73%, graças à atividade das bactérias homoacetogênicas.

2.4.1.4 Arqueas metanogênicas

Chernicharo (2007) menciona que as arqueas metanogênicas utilizam um limitado número de substratos, tais como ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol,

metilaminas e monóxido de carbono para a produção de metano. E podem ser classificadas de acordo com o tipo de substrato que utilizam. Metanogênicas acetoclásticas utilizam acetato para a produção de metano, de acordo com a Reação (3), enquanto as metanogênicas hidrogenotróficas formam metano a partir da redução do dióxido de carbono, neste caso o hidrogênio é o doador de elétrons e o carbono é o aceptor de elétrons, conforme representado na Reação (4) (METCALF & EDDY, 2003).

$\mathbf{CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2}$Reação (3)

$\mathbf{4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O}$Reação (4)

A produção de aproximadamente 70% do metano durante a digestão anaeróbia se dá através da Reação (3), na qual o grupo metil é reduzido a metano e o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico (MCCARTY et al., 1991).

De acordo com Pinto (2006), as arqueas metanogênicas acetoclásticas prevalecem no meio durante a digestão anaeróbia, todavia, as hidrogenotróficas têm um papel fundamental na biodigestão, atuando no controle da pressão parcial do hidrogênio no meio durante a conversão de dióxido de carbono e hidrogênio a metano.

2.4.1.5 Bactérias Sulfetogênicas

Na sulfetogênese, sulfatos, sulfitos e outros compostos sulfurados são utilizados como aceptores de elétrons e reduzidos a sulfetos. Os microrganismos participantes da sulfetogênese são denominados bactérias redutoras de sulfato (bactérias sulforedutoras), sendo estas bactérias anaeróbias estritas (CHERNICHARO, 2007).

A sulfetogênese é uma etapa indesejável nos digestores anaeróbios, pois a matéria orgânica, que seria transformada em metano, forma gás sulfídrico, que é corrosivo e possui odor desagradável. Devido à capacidade de utilizar acetato e hidrogênio, as bactérias sulforedutoras competem com as arqueas metanogênicas. Além disso, o sulfeto gerado, em grandes concentrações, pode ser tóxico para as arqueas metanogênicas (METCALF & EDDY, 2003), motivo pelo qual este grupo de bactérias se torna indesejável durante o processo.

2.4.2 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

Diversos parâmetros da digestão anaeróbia afetam o metabolismo dos microrganismos que participam da degradação da matéria orgânica. Segundo Wilkinson (2011), Chernicharo (2007) e Campos (1997), dentre os fatores mais importantes pode-se citar o pH, temperatura, alcalinidade, nutrientes e presença de inibidores tóxicos, como amônia, sulfato e sulfitos, relação C/N, tempo de detenção hidráulica (TDH), quantidade de matéria seca (MS) e atividade metanogênica (AME). Estes parâmetros interferem na taxa em que ocorre a digestão e na produção de biogás. Sendo assim, um controle destes parâmetros pode otimizar a atividade microbiana, aumentando a produção de biogás.

2.4.2.1 Temperatura

A temperatura interfere nos processos biológicos, alterando a velocidade do metabolismo das bactérias, equilíbrio iônico e solubilidade dos substratos. Em temperaturas inferiores a 20ºC a solubilização de gorduras e polímeros orgânicos é lenta, podendo se tornar a etapa limitante do processo. Estes materiais particulados ainda poderão acumular junto à superfície líquida dos reatores ou no sistema de separação sólido/gás/líquido, impedindo a passagem do biogás (CHERNICHARO, 2007; CAMPOS, 1999).

Segundo Lettinga et al. (1996), os microrganismos podem ser classificados, de acordo com o crescimento, em três faixas de temperatura:

- **Microrganismos psicrófilos:** crescimento entre 0 e 20ºC;
- **Microrganismos mesófilos:** crescimento entre 20 e 45ºC;
- **Microrganismos termófilos:** crescimento entre 45 e 70ºC.

Sendo que a conversão anaeróbia apresenta maior eficiência a 15ºC para os psicrotrófilos, 30 a 35ºC para os mesófilos e 50 a 55ºC para os termófilos (KHANAL, 2009; CHERNICHARO, 2007).

Rajeshwari et al. (2000) *apud* Silva (2015) relata que, em virtude da grande diversidade de bactérias atuantes, o efeito da temperatura nas etapas de hidrólise e acidogênese não é significativo, enquanto que nas etapas de acetogênese e metanogênese, onde atuam os grupos microbianos especializados, uma brusca variação de temperatura causa efeito negativo na fisiologia destes microrganismos, afetando o seu desempenho.

A digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos (RSU) ocorre geralmente na faixa mesofílica, sendo a temperatura de 37ºC correspondente à faixa de crescimento ótimo da maioria dos microrganismos anaeróbios. No entanto, segundo Rodrigues (2005), na digestão anaeróbia de RSU há uma tendência crescente em se operar os sistemas na faixa termofílica, visto que a utilização de uma temperatura mais elevada permite menores tempos de retenção do substrato no digestor e simultaneamente ocorre a eliminação de agentes patogênicos (MATA-ALVARES et al., 2000).

Independentemente da faixa de temperatura escolhida, a manutenção da temperatura é uma condição essencial para a estabilidade do processo de digestão anaeróbia, uma vez que as bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas são altamente sensíveis a variações bruscas de temperatura.

2.4.2.2 pH e alcalinidade

Quando a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada, um aumento na concentração de ácidos voláteis no biodigestor provoca a queda do pH do meio. A redução de pH para valores inferiores a 6,8 favorece o crescimento de bactérias acidogênicas (pH ótimo entre 5,5 e 6,0) e prejudica o desenvolvimento das arqueas metanogênicas (pH ótimo entre 6,7 e 7,2) que são as mais sensíveis à variação de pH (SOUZA & FORESTI, 1994).

O ajuste do pH pode ser realizado com diversas fontes, segundo Chernicharo (2007) a cal é a fonte mais acessível de alcalinidade, porém, devido a alta insolubilidade pode acarretar problemas operacionais. Então, a utilização de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) se torna uma boa alternativa devido ao fácil manuseio e solubilidade, apesar do seu custo elevado. Alcalinidade acima de 1000 mg $CaCO_3.L^{-1}$ é recomendada para a manutenção do pH neutro. Normalmente a alcalinidade varia entre 1000 e 5000 mg $CaCO_3.L^{-1}$em processos anaeróbios (KHANAL, 2009).

Uma vez que as bactérias que promovem a fermentação ácida são muito menos sensíveis às variações de pH, pode ocorrer um acúmulo de ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia (SPEECE, 1987), acarretando um decréscimo do pH e inibição dos microrganismos metanogênicos, tornando o processo instável. Desta forma, o monitoramento de parâmetros como pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis é de fundamental importância para a boa

operação do processo (RIBAS-DOLL & FORESTI, 2010).

2.4.2.3 Nutrientes

Atender as necessidades metabólicas dos organismos metanogênicos é fator indispensável durante a digestão anaeróbia. Segundo Chernicharo (2007), a ordem decrescente de importância destes nutrientes é: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12.

Como não há alto desenvolvimento de biomassa nos processos anaeróbios, a necessidade de adição de nutrientes é baixa. De acordo com Deublein & Steinhauser (2011), a razão de nutriente C:N:P:S de 500-1000:15-20:5:3 é suficiente.

Os resíduos sólidos urbanos são geralmente pobres em nitrogênio e fósforo, mas a composição pode ser ajustada com adição de nutrientes ou através da codigestão com outros compostos ricos nestes nutrientes, sendo esta questão abordada mais adiante no item 2.5.

2.4.2.4 Compostos inibidores/tóxicos

De acordo com Chernicharo (2007), o mesmo composto químico pode ser inibidor, estimulante ou tóxico dependendo da concentração no meio. Há um aumento no tempo da digestão anaeróbia para se alcançar o mesmo efeito sobre a carga orgânica quando se tem a presença de compostos inibidores, pois estes causam um decréscimo na taxa de crescimento dos microrganismos (GRADY, 1999).

Oxigênio, amônia, enxofre e cátions de metais alcalinos e alcalino terrosos como sódio, potássio, cálcio e magnésio são tidos, normalmente, como inibidores ou tóxicos. Na Tabela 2.7 são apresentados os níveis de inibição para alguns nutrientes, segundo McCarty (1964).

Tabela 2.7:Níveis de inibição para alguns nutrientes.

Íon	Concentração (mg/L)		
	Concentração desejada	**Inibição moderada**	**Inibição elevada**
Cálcio (Ca^{2+})	100-200	2500-4500	8000
Sódio (Na^{2+})	100-200	3500-5500	8000
Potássio (K^{+})	200-400	2500-4500	12000
Magnésio (Mg^{2+})	75-150	1000-1500	3000

Fonte: McCarty, 1964 *apud* Chernicharo, 2007.

O oxigênio é considerado um inibidor em concentrações a partir de 0,1 mg/L no reator. O oxigênio pode ser introduzido no biodigestor com o afluente no momento da partida. Quando houver o contato do oxigênio com o lodo metanogênico, haverá inibição da atividade (CAMPOS, 1999; CHERNICHARO, 2007). Por isso, cuidados com a vedação do reator devem ser tomados e pode-se usar gás inerte para garantir um ambiente anaeróbio durante a realização dos experimentos. Ainda de acordo com estes autores, se não ocorrer uma aeração intensa, o oxigênio dissolvido pode ser removido pelas bactérias acidogênicas, não ocorrendo a ação tóxica.

O enxofre se torna tóxico em concentrações superiores a 200 mg/L e em pH abaixo de 7, que favorece a solubilização do H_2S no substrato. O sulfeto pode ser formado no reator por bactérias redutoras de sulfato, durante a sulfetogênese, com formação de H_2S e CO_2(CHERNICHARO, 2007).

A amônia forma-se normalmente a partir da digestão de resíduos ricos em proteínas. É um nutriente importante e auxilia no tamponamento do sistema (GRADY, 1999). Podendo estar presente na forma ionizada (NH_4^+) ou na forma gasosa dissolvida (NH_3). As duas formas podem estar em equilíbrio no meio, sendo que a variação do pH irá determinar a espécie dominante no meio, conforme apresentado na Reação (5).

$\mathbf{NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+}$Reação (5)

Quando a concentração de H^+ é suficientemente elevada (pH inferior a 7,2), o equilíbrio desloca-se para a esquerda, e a inibição ocorre devido à forma ionizada da amônia. Com o aumento do pH o equilíbrio desloca-se para a direita, favorecendo a forma não ionizada da

amônia. A forma NH_3 inibe o processo de digestão anaeróbia em concentrações mais baixas do que a forma NH_4^+, conforme pode ser verificado na Tabela 2.8 na qual são apresentadas as concentrações de amônia livre e seus efeitos nos processos anaeróbios, segundo McCarty (1964).

Tabela 2.8:Efeito do nitrogênio amoniacal na digestão anaeróbia.

Concentração de $N\text{-}NH_4^+$ ($mg.L^{-1}$)	Efeito na Digestão Anaeróbia
50 – 200	Benéfico
200 – 1000	Sem efeitos adversos
1500 – 3000	Inibitórios a altos valores de pH
>3000	Tóxico em qualquer Ph

Fonte: McCarty, 1964 *apud* Chernicharo, 2007.

2.4.2.5 Quantidade de matéria seca (MS), Tempo de detenção hidráulica (TDH) e Relação C/N

Segundo Mazzucchi (1980) e Comastri Filho (1981), para que a produção de metano seja satisfatória a quantidade de matéria seca em digestores contínuos deve estar entre 7 e 9%; já para digestores em batelada, a concentração de biomassa pode chegar a 25%. Isto porque em digestores contínuos há o recebimento constante de carga sem que ocorra a paralisação do processo de biodigestão e produção de biogás, diferentemente dos reatores em batelada onde só há recebimento de uma nova carga de afluente quando o processo de biodigestão finaliza com a mínima produção de biogás.

Tempo de detenção hidráulica ou período de detenção hidráulica é o tempo que o material permanece no interior do biodigestor, ou seja, tempo entre a entrada do afluente e a saída do efluente do digestor. De acordo com os diferentes substratos (biomassa) utilizados para a alimentação do biodigestor, e dos demais fatores, o tempo de detenção varia de 4 a 60 dias (MAZZUCHI, 1980; COMASTRI FILHO, 1981).

Para uma digestão ótima, é necessário que a relação C/N esteja entre 20 a 30:1, ou seja, de 20 a 30 partes de carbono para uma de nitrogênio (CHERNICHARO, 2007). De acordo com Souza (1984), estes valores referem-se ao N- amoniacal e está diretamente relacionado ao

desenvolvimento do processo biológico da fermentação, uma vez que quando o resíduo não contém quantidades suficientes de nitrogênio este deve ser adicionado. Por outro lado, resíduos contendo concentração demasiada de nitrogênio total podem provocar a inibição do processo como já mencionado no item 2.4.2.4.

2.4.3 Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia

Além do potencial de geração de energia renovável, a digestão anaeróbia vem se tornando um tratamento cada vez mais estudado e mais popular por diversos fatores como a diminuição da disposição de resíduos em aterros sanitários e o atendimento a pequenas comunidades longe dos centros urbanos. Considerando as variáveis ecológicas e econômicas, são citadas algumas vantagens e desvantagens desse tipo de tratamento.

Como apresentado na seção 2.3, quando se pensa em digestão anaeróbia, uma das maiores vantagens consideradas é a recuperação energética conseguida no processo através da geração do gás metano, fator este que garante a viabilidade técnica e muitas vezes a sustentabilidade do processo. E é neste ponto que o tratamento anaeróbio prevalece sobre os tratamentos aeróbios, que são grandes consumidores de energia, pois além de não possuírem potencial energético ainda necessitam de constante aeração.

Outra vantagem bastante evidente da digestão anaeróbia é a menor geração de lodo (FREIRE & CORTES, 2000). Segundo Khanal (2008), os processos aeróbios geram enormes quantidades de lodo, aproximadamente 50% a 60% da matéria orgânica total carregada, que deve passar por pós-tratamento e disposição, representando de 30-60% dos custos totais da operação. No tratamento anaeróbio apenas 10% da matéria orgânica é convertida em lodo, com os outros 90% sendo aproveitados como biogás.

Destaca-se ainda a aplicabilidade de processos anaeróbios em grande e pequena escala, tendo baixo custo de implantação, baixa demanda de área e alta tolerância a cargas orgânicas elevadas (CHERNICHARO, 2007).

Freire & Cortez (2000) destacam que a digestão anaeróbia em biodigestor, possui baixo potencial poluidor e grande eficiência na remoção da carga orgânica e em alguns casos pode produzir biofertilizantes.

Quanto às desvantagens de digestores anaeróbios, Chernicharo (2007) cita que o processo necessita de um tempo de partida elevado, mas que pode ser reduzido com a adição de um lodo de semeadura (inóculo) adaptado e com agitação mecânica da matéria orgânica em digestão. Além disso, os microrganismos envolvidos no processo são bastante sensíveis, fazendo com que seja necessária a manutenção do equilíbrio cinético do reator. Nesse sentido, a atenção aos parâmetros operacionais e ambientais é fundamental.

2.5 CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Uma alternativa para melhorar o rendimento da digestão anaeróbia é a codigestão, isto é, a utilização de dois ou mais substratos, que na maioria dos casos irá melhorar a produção de biogás através de sinergias positivas estabelecidas e o fornecimento de nutrientes ao meio (MATA-ALVARES et al., 2000). Para Fernandez et al. (2005), a codigestão é o termo usado para descrever o tratamento combinado de vários resíduos com características complementares, sendo uma das principais vantagens desta tecnologia.

Além disso, as vantagens econômicas derivadas do fato do uso conjunto dos equipamentos são bastante significativas. Muitas vezes o uso de um cossubstrato pode ajudar a estabelecer a umidade necessária à alimentação do digestor, pode equilibrar as cargas orgânicas e o tempo de detenção hidráulica (TDH). Outras vantagens também citadas por Mata-Alvarez et al. (2000) são a maior facilidade no manuseio de resíduos mistos, e a utilização de um acesso comum nas instalações, entre outros. Segundo Sosnoski et al. (2003), a codigestão de diferentes substratos permite a diluição de potenciais substâncias tóxicas presentes em determinado substrato, aumento da biodegradabilidade da mistura de resíduos e estimulação da atividade microbiana. No entanto, existem alguns problemas relacionados aos custos do transporte de lodo e substratos e aqueles relacionados à manutenção das variáveis do processo. Mata-Alvarez et al. (2000) ainda apontam como fatores indesejáveis o pré-tratamento adicional requerido e a necessidade de mistura.

Sosnoski et al. (2003) aponta que a codigestão de resíduos sólidos com outros compostos orgânicos possibilita uma otimização da relação C/N, além de melhorar a capacidade de tamponamento.

Na Tabela 2.9 são mostradas algumas características de importantes parâmetros da fração orgânica de resíduos sólidos (FORSU), e de dois compostos orgânicos comumente usados

como inóculo, de acordo com Mata-Alvarez et al. (2002).

Tabela 2.9: Características da FORSU, do esterco de gado e do lodo de esgoto.

Característica	FORSU	Lodo de esgoto	Esterco de gado
Teor de macro e micronutrientes	Baixa	Alto	Alto
Relação C/N	Alta	Baixa	Baixa
Capacidade de tamponamento	Baixa	Média/alta	Alta
Teor de matéria orgânica biodegradável	Alto	Baixo	Baixo
Conteúdo de sólidos	Alto	Baixo	Baixo

Fonte: Mata-Alvarez et al. (2002).

De acordo com Mata-Alvarez et al. (2000), há um crescimento muito elevado previsto para a codigestão anaeróbia do lodo de esgoto com a FORSU, visto que aproximadamente 50% dos RSU são depositados em aterros sanitários, com aproximadamente 30% da fração orgânica, sem considerar papel e papelão. Os autores relacionam o crescimento desta tecnologia com a redução de emissão dos gases de efeito estufa e ainda, futuramente, os autores destacam o uso do resíduo digerido como biofertilizante, quando for comprovada a eliminação de patógenos após a digestão anaeróbia.

Braúna (2012) cita que a codigestão anaeróbia tem sido usada em grande escala, especialmente na Europa, onde muitos novos projetos de estações de tratamento de esgoto prevêem a adição de cossubstratos, como restos de alimentos, resíduos de gorduras e lodo de flotação. Na Alemanha, no setor agrícola, há mais de 1600 plantas de digestão anaeróbia em funcionamento, digerindo altas quantidades de resíduos agrícolas com esterco. Na Suécia e Dinamarca, resíduos agrícolas são tratados em digestores anaeróbios, o material digerido é reciclado até as fazendas e o biogás é usado como fonte de eletricidade (DEBAERE, 2007). Fazendas produtoras de biodiesel vêm realizando experimentos com a codigestão de diferentes resíduos a fim de gerar biogás, como uma mistura de torta de oleaginosas, glicerol e resíduo animal (HEAVEN et al., 2011).

Vários estudos de codigestão anaeróbia envolvendo substratos com diferentes fontes têm sido relatados na literatura. Demireklere Anderson (1998), Dinsdale et al. (2000), Stroot et al.

(2001), Kim et al. (2003) e Sosnowski et al. (2003) estudaram a codigestão da FORSU e lodo biológico proveniente de estações de tratamento de águas residuais. Como estes dois substratos são produzidos em quantidades elevadas, muita investigação tem sido realizada envolvendo a codigestão destes dois resíduos em escala laboratorial. Callaghan et al. (1999, 2002) realizaram ensaios em escala laboratorial, utilizando resíduos de agropecuária (resíduos bovino e aviário) em conjunto com resíduos de frutas e vegetais (uma parte significativa da FORSU). Misi & Forster (2001) avaliaram o tratamento por codigestão anaeróbia de diferentes tipos de resíduos de agropecuária (bovino e ovino) e de resíduos essencialmente constituídos por frutas e vegetais. Murto et al.(2004) avaliaram a codigestão anaeróbia de três resíduos em conjunto: FORSU, lodo biológico e resíduos de suinocultura.

Em sua dissertação de mestrado, Barcelos (2009) avaliou três diferentes tipos de inóculos para a digestão da FORSU. A fim de haver reprodutibilidade, a FORSU foi preparada em laboratório considerando as características da alimentação dos brasileiros. A autora avaliou quatro condições, em duplicata (8 reatores), variando a relação entre massa de FORSU e inóculo (g/g): um reator continha apenas a FORSU diluída em água (reator testemunha - RT); mistura de FORSU diluída e esterco bovino a 0,46 g/g (EB); mistura de FORSU diluída em água e esterco suíno a 0,31 g/g (ES); e mistura de FORSU diluída em água e rumem bonivo a 0,25 g/g (RB). Em todos os reatores foi adicionada uma solução tampão de $NaHCO_3$ na proporção de 0,06 kg/kg ST. A maior produção de biogás verificada foi no reator inoculado com rúmem bovino, chegando a 144L, seguido pelo reator testemunha (137L), do esterco suíno (122L) e, por último, o inoculado com esterco bovino (117L). A autora não relata os valores de produção específica de metano e nem a porcentagem de metano no biogás. Além disso, concluiu que a degradação anaeróbia ocorreu mais rapidamente nos reatores testemunha, que continham apenas a FORSU diluída em água e solução tampão, e que os inóculos testados não apresentaram desempenho satisfatório em termos de aceleração da partida no processo de degradação.

Braúna (2012) avalia a codigestão anaeróbia de tortas oleaginosas com inóculo anaeróbio, e divide seu trabalho em três etapas. Na primeira etapa, foi comparado o desempenho da degradação anaeróbia de tortas de mamona e algodão na produção de biogás e estabilização da matéria orgânica, sendo testadas duas proporções de carregamento: razão inóculo:substrato 1:1 e posteriormente 2:1 (em relação a sólidos voláteis). Na segunda etapa, foi realizado um experimento relativo ao tratamento do alto teor de amônia, gerada na degradação do substrato. Houve adição de diferentes tipos de zeolitas ao meio, visando amenizar os efeitos danosos que

a geração de amônia no meio causa à estabilidade e eficiência do sistema. Na terceira etapa, foram testados vários pré-tratamentos físico-químicos, com intuito de facilitar a hidrólise e, consequentemente, aumentar a geração de biogás. Na codigestão anaeróbia (Fase 1), o reator controle (100% inóculo) apresentou menor redução de SV (7,86%) seguido pelos reatores de (razão inóculo-substrato 1:1) com substratode mamona e inóculo (37,38%) e algodão e inóculo (38,74%). Após 30 dias de experimento, o reator controle apresentou produção de 39 L de biogás, enquanto o reator com mamona produziu 108,64 L e o reator com algodão produziu 113,16 L. O autor concluiu ser possível digerir anaerobiamente tortas de algodão e mamona, com produção de até 0,243 e 0,194 L CH_4/ gSV, respectivamente, e um percentual máximo de até 70 % de metano no biogás.

Além dos trabalhos supracitados, a Tabela 2.10 apresenta dados de outros estudos relacionados à codigestão anaeróbia. Observa-se que em todos os trabalhos houve boa eficiência na remoção de STV, com valores de remoção superiores a 50%, pois a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos apresenta maior biodegradabilidade quando comparada aos demais compostos presentes. .

Tabela 2.10: Dados de alguns estudos sobre codigestão anaeróbia de FORSU com lodos de esgoto.

RESÍDUO	LODO	PROPORÇÃO (V/V)	INÓCULO	T(ºC)	REMOÇÃO STV (%)	METANO (%)	PEM (L CH_4/kg STV aplicados)	REFERÊNCIA
FORSU	Esgoto	80:20	-	30-35	82 – 96	62	-	LUNA et al. (2008)
FORSU	Esgoto	80:20	-	-	97	66	-	FELIZOLA et al. (2006)
FORSU	Esgoto	75:25*	-	-	85 – 88	35-45 $L.d^{-1}$	180 – 277	FLOR et al. (2004)
FORSU	Esgoto	-	Esterco bovino e lodo digestor	37	43-68	-	-	STROOT et al. (2001)
FORSU	Esgoto	-	Lodo digestor	20 – 55	54-87	56-64	396 – 954	BOUALLAGUI et al. (2004)
FORSU	Esgoto (60:40 1ário: 2ário)	75:25 70:30	-	35	-	55,8 56,7	810 680	LEBIOCKA & PIOTROWICZ A (2012)
FORSU	Esgoto	50:50 33:67	-	35 – 40	-	72	8,5g/ $kgDQO_{remov}$	AGDAG & SPONZA (2007)
FORSUcafeteria	Esgoto	-	-	35	-	61	423mL/gSV	ZHANG et al. (2015)
FORSU	-	-	Rúmen bovino	-	58	-	-	LEITE et al. (2001)
FORSU	Esgoto	-	-	-	85	-	100 L CH_4/$kgDQO_{aplic}$	LEITE et al. (2009)
FORSU	Esgoto sintét. Esgoto bruto	-	-	30-35	42 47	74 76	-	SOTTI (2014)
FORSU	Lodo industrial Res. Agropec.	0:100 – 100:0	Lodo anaeróbio	35 55	62 (90:10)	70 80	240 (90:10). 286 (90:10)	RODRIGUES (2005)

*base seca

No trabalho realizado por Flor et al. (2004), um reator contínuo e outro semi-contínuo, com capacidade de 60 litros, eram alimentados com uma mistura de 75% FORSU e 25% lodo biológico proveniente de uma Estação de Tratamento de Águas Residuárias. Para um TDH de 30 dias e carga orgânica de 3 kg DQO/m^3.d, foi observada uma remoção de sólidos voláteis de 88% no reator contínuo e de 85% no semi-contínuo. A produção de metano chegou a 45 e 35 L CH_4/d no reator contínuo e semi-contínuo, respectivamente. Os autores estudaram diferentes cargas orgânicas volumétricas (3, 6, 9, 12, 14, 17 e 19 kg DQO/m^3.d) e concluíram que a alimentação com carga orgânica até 17 kg DQO/m^3.d não influenciou o comportamento dos reatores estudados. O aumento da carga orgânica interferiu apenas na diminuição da remoção de STV permanecendo, porém, em valores superiores a 58%, condizente com outros estudos

Agdag & Sponza (2007) avaliaram a codigestão anaeróbia de uma mistura de lodo de esgoto e RSU municipais em reatores anaeróbios durante 150 dias. Foram avaliados três reatores: no R1 havia apenas RSU (controle), no segundo reator (R2) havia uma mistura de 1:1 de RSU e lodo de esgoto e no terceiro reator (R3) havia uma mistura de RSU e lodo de esgoto na proporção 1:2. A concentração de ácidos graxos voláteis decaiu significativamente nos reatores operados com lodo de esgoto quando comparada com a condição controle (100% RSU). A produção de gás metano e a relação DBO/DQO no lixiviado foram maiores nos reatores que digeriram a mistura de RSU e lodo do que no reator que digeriu apenas o RSU.

Leite et al. (2001) estudaram o processo de codigestão anaeróbia da FORSU m processo de putrefação (restos de frutas, verduras e folhagens) com inóculo de origem animal (rúmen bovino). As proporções, em peso, (FORSU: inóculo) pesquisadas foram: (95:5), (90:10) e (85:15). Foram utilizados reatores anaeróbios em batelada, com 20 litros de capacidade. A relação de 15% rúmen contribuiu significativamente para o desempenho do processo, por formar um substrato com relação C/N mais equilibrada. A remoção de STV apresentou valores médios de 58%. Os autores concluem que o tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com altas concentrações de sólidos é uma alternativa promissora.

Luna et al. (2008) estudaram a codigestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais com baixa concentração de sólidos e lodo de esgoto sanitário, durante 450 dias em um reator compartimentado, sendo cada compartimento relativo a uma fase de operação. O substrato tratado continha 80% da fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos e 20% de lodo de esgoto sanitário. Nas quatro fases estudadas no reator, as eficiências de remoção de

STV foram superiores a 82,4%, chegando a 96% ao final dos 450 dias, com significativa produção de biogás contendo aproximadamente 62% de metano.

Felizola et al. (2006) estudaram o processo de codigestão anaeróbia da FORSU com baixa concentração de sólidos e lodo de esgoto, em reator anaeróbio compartimentado por 330 dias. Para misturas de 80% FORSU e 20% lodo obteve-se 97% de eficiência de remoção de STV e produção de biogás com 66% de metano. O desempenho do processo de bioestabilização foi avaliado estudando a relação CH_4:CO_2 em função do tempo de operação.

Lebiocka & Piotrowicz (2012) estudaram a codigestão da FORSU e lodo de esgoto em três reatores anaeróbios, R1 – 100% lodo, R2 – 75% lodo, 25% FORSU e R3 – 70% lodo e 30% FORSU, operando a 35ºC durante um ano. O lodo utilizado era uma mistura de 60:40 lodo primário e lodo secundário. O reator alimentado com a mistura de 75% lodo e 25% FORSU foi o que apresentou melhores resultados, com aumento de 24,8% na taxa de produção de biogás por kg de STV, além de apresentar um aumento de 36,6% de CH_4 por kg ST removidos, quando comparado com o reator controle (100% lodo). Neste reator o biogás continha 55,8% de metano e uma PEM de 0,81 m^3 CH_4/kgSV foi obtida. Enquantono reator alimentado com a mistura de 70% lodo e 30% FORSU houve inibição da produção de biogás, que continha 56,7% de metano, e obteve-se uma PEM de 0,68 m^3 CH_4/kgSV. Os autores estudaram duas fases nos reatores, na primeira não houve adição da FORSU, e na segunda fase houve adição da FORSU, concluindo que a adição da FORSU reduziu o período de fermentação sem reduzir a eficiência de remoção de SV.

Sotti (2014) avalia o biogás resultante da codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos do restaurante da Universidade Federal Tecnológica do Paraná com efluente sintético e com esgoto bruto coletado logo após o gradeamento em uma ETE do SEMAE-Ibiporã/PR. O autor divide seu trabalho em três fases. Na primeira ele avalia apenas a digestão do resíduo alimentar do restaurante universitário e observa produção média acumulada de biogás de 247,4 mL em apenas 3 dias nos três reatores. Segundo o autor, a paralisação da produção de biogás ocorreu devido a produção de ácidos voláteis em excesso, decorrentes da etapa de acidogênese, que provocou o decaimento do pH no meio reacional. Nesta etapa houve baixo consumo de sólidos voláteis, condizente com o pouco tempo de degradação biológica. Na segunda fase, foram avaliados 3 reatores, sendo um controle com apenas esgoto sintético e dois com resíduo alimentar e esgoto sintético. Durante esta etapa, que durou 14 dias, o reator com apenas esgoto sintético, não apresentou produção de biogás e os outros reatores

apresentaram comportamento similar com uma média acumulada de 384,8 mL de biogás, contendo 73,6% de metano. A redução de sólidos voláteis para a condição 100% esgoto sintético foi de apenas 12,5%, enquanto para a mistura de resíduo alimentar e esgoto sintético foi, em média, de 42,5%. Na fase 3, foram avaliados: um reator (R1) com esgoto bruto, comida e carbonato; um segundo reator (R2) continha esgoto bruto e comida, sem correção do pH; e no terceiro reator (R3), com uma mistura de esgoto bruto, comida e solução tampão de carbonato. A produção acumulada de biogás durante as duas semanas de operação dos Reatores 1, 2 e 3 foi de 135,8 mL, 61,0 mL e 119,9mL, respectivamente, com uma porcentagem média de 76,2% de metano nos três reatores. A baixa produção de biogás no R2 se deve à queda do pH, que ocorreu no sistema em que não houve ajuste de pH.

Rodrigues (2005) avaliou a viabilidade da aplicação do processo de codigestão anaeróbia no tratamento conjunto de resíduos de agropecuária (LA), de lodos industriais (LI) e da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), além do inóculo. Para garantir o controle da composição, foi utilizada uma FORSU sintética a partir dos hábitos alimentares dos portugueses. Foram estudadas várias composições de misturas e também condições controle com 100% FORSU, 100% resíduo de agropecuária e 100% lodos industriais. Sob condições mesofílicas (35ºC), as porcentagens de FORSU nas misturas foram: 0, 12,5, 25, 33, 50, 75, 90 e 100%. A autora observou que quanto maior a porcentagem de FORSU na mistura, maior a PEM, exceto para 100% FORSU, que apresentou valores de PEM inferiores a 35 m^3 CH_4/ t STV. Para 90% FORSU a PEM chegou a 240 m^3 CH_4/ t STV, e as porcentagens mais baixas de FORSU (12,5, 25 e 33%) apresentaram valores de PEM inferiores a 50 m^3 CH_4/ t STV. A porcentagem de metano no biogás chegou a 70% em todas as composições, sendo necessários aproximadamente 15 dias para atingir este valor nas misturas com FORSU. A remoção de STV foi máxima para a mistura com 90% FORSU (62%). As outras misturas com valores elevados de FORSU (50%, 75% e 100%) também alcançaram elevada remoção de matéria orgânica (50% e 60%). As demais misturas, contendo menores quantidades de FORSU, apresentaram remoções de STV máximas muito próximas, variando entre 20 e 40%. Já em condições termofílicas, a PEM apresentou maiores valores para todas as condições, porém houve uma necessidade maior de ajuste de pH. Para 100% FORSU, a PEM foi de 302 m^3 CH_4/ t STV, para misturas com 90% FORSU a PEM foi de 286 m^3 CH_4/ t STV. A porcentagem de metano em todas as misturas chegou a 80%. É possível verificar que as misturas com maior porcentagem de FORSU foram as que apresentaram maior remoção de STV em condições termofílicas. Em termos de biodegradabilidade, as misturas com 75%,

90% e 100% apresentaram evoluções temporais para a remoção de STV muito semelhantes, atingindo valores máximos de aproximadamente 60% por volta de 50 dias de operação. Para as misturas com 50% de FORSU na composição, a mistura com 50% de LA, apresentou remoção de STV superior ao longo de todo o ensaio. Para estas três misturas, praticamente toda a remoção de STV ocorreu nos primeiros 20 dias de operação.

Como foi observado, alguns autores utilizaram inóculo na codigestão anaeróbia. Segundo Braúna (2012), o uso do inóculo pode compensar o baixo teor de macro e micronutrientes dos materiais sólidos biodegradáveis. Além do mais, o uso do inóculo pode vir a aumentar a capacidade de tamponamento dentro dos reatores.

Sobre o uso de lodos de esgotos na codigestão anaeróbia, Elango et al. (2007) afirma que enquanto a FORSU possui uma ampla variedade de microrganismos necessários à digestão anaeróbia, o lodo de esgoto doméstico vem a fornecer o substrato com a umidade necessária a tais microrganismos, atenuando dessa forma o problema de disposição final de ambos os resíduos.

Segundo Angelidaki & Ahring (1993), na codigestão de plantas (frutas, vegetais entre outros) e esterco, a adição de material vegetal com alto conteúdo de carbono equilibra a razão carbono/nitrogênio (C/N) do substrato, reduzindo assim o risco de inibição por amônia, enquanto que a adição do esterco fornece capacidade de tamponamento e uma grande variedade de nutrientes.

Como também foi possível observar, a proporção entre os substratos a serem usados na codigestão anaeróbia é um fator importante para a estabilidade do processo. Desta forma, a revisão bibliográfica mostra diversos estudos utilizando a codigestão anaeróbia como alternativa de tratamento para a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e de lodos de diversas origens e em variadas proporções na busca pela melhor relação. Em todas as pesquisas apresentadas são demonstrados resultados positivos quanto ao uso desta combinação quando comparada a uma condição controle em que somente um dos resíduos é digerido anaerobiamente. A técnica de codigestão, na maioria das vezesacelera o processo de digestão, aumenta a produção de biogás e, além disso, proporciona uma possível aplicação e destinação correta de resíduos que muitas vezes eram tidos como um problema ambiental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ensaios de digestão e codigestão anaeróbia

Ensaios de digestão e codigestão anaeróbia foram conduzidos em frascos penicilina de 100 mL com lodo de esgoto puro ou misturas de resíduo e lodo. Diferentes proporções de lodo e resíduo alimentar foram avaliadas. Após mistura de lodo e resíduo, o pH foi ajustado com $NaHCO_3$para valores em torno de 7,0 (nos experimentos 1 e 2) e 7,4 (nos experimentos 3 e 4). Uma alíquota de 50 mL foi retirada para as análises iniciais e 50 mL, de cada mistura, transferidos para os frascos, que foram lacrados com batoques de borracha e lacres de alumínio, e incubados a 30 ± 2ºC até estabilização da produção de biogás (por até 60 dias). Para que a produção de biogás fosse verificada ao longo do tempo, agulhas com escalpes ligados a seringas plásticas de 60 mL foram acopladas ao selo de borracha. À medida que o biogás era produzido, o êmbolo era deslocado e o volume de biogás medido, conforme representado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Frasco tipo penicilina usado nos ensaios de codigestão anaeróbia e incubação dos frascos em sala climatizada a 30ºC.

A produção cumulativa de biogás foi monitorada ao longo do tempo de incubação, antes da abertura dos frascos, durante e ao final dos experimentos. O gás presente nas seringas era transferido para ampolas gasométricas e submetido à análise de cromatografia em fase gasosa. A produção específica de metano foi determinada pela razão entre o volume de metano produzido e a massa inicial ou removida dos sólidos voláteis totais.

Um fluxograma simplificado de todas as etapas do procedimento experimental é apresentado na Figura 3.2 a seguir.

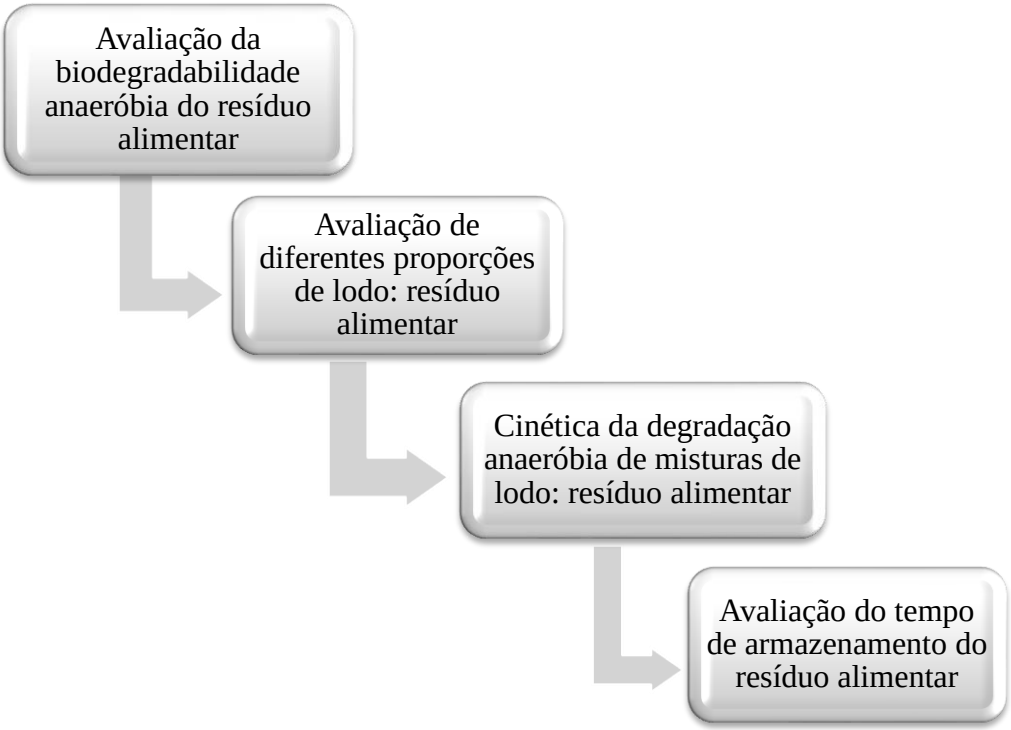


Figura 3.2: Fluxograma simplificado das etapas realizadas durante o estudo.

3.2 EXPERIMENTO 1: Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia do resíduo alimentar

Nesta etapa inicial foi avaliada a biodegradabilidade do resíduo alimentar durante 47 dias. Para tanto, foram preparados 5 frascos do tipo penicilina com 90 mL de volume útil contendo resíduo alimentar e 10% (%v/v) de um inóculo anaeróbio. Foram realizadas análises de pH e sólidos totais (voláteis e fixos), no início e ao final do experimento, além da verificação da produção de biogás ao longo do período de incubação.

O lodo anaeróbio empregado como inóculo neste experimento foi coletado em reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) em operação em indústria de abate de aves. Uma alíquota foi tomada para sua caracterização em termos de umidade, pH, Sólidos Totais (Voláteis e Fixos), Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), Nitrogênio amoniacal, Fósforo Total e o-fosfato, sendo sua caracterização apresentada na Tabela 4.4.

3.3 EXPERIMENTO 2: Avaliação da codigestão anaeróbia de diferentes proporções de lodo: resíduo alimentar

Nesta etapa foi feita uma varredura das concentrações de resíduo alimentar em mistura com lodo com base em dados da literatura, sendo avaliadas as proporções (% v/v lodo: resíduo) de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40. Para cada proporção foram preparados 12 frascos de penicilina, sendo sacrificados quatro frascos de cada condição aos 12, 30 e 40 dias para análises de pH, sólidos totais, Nitrogênio amoniacal e Fosfato.

3.4 EXPERIMENTO 3: Cinética da degradação anaeróbia de misturas lodo:resíduo alimentar

Nesta etapa foram avaliadas somente as proporções selecionadas com base nos resultados obtidos no segundo experimento (% v/v lodo:resíduo): 100:0 e 90:10 e com ajuste de pH inicial para valor mais alto (7,4) a fim de neutralizar a acidez gerada na degradação das misturas de lodo e RA. Cada proporção foi incubada em 24 frascos penicilina, sendo sacrificados quatro frascos de cada condição a cada 7 dias para análises de pH, sólidos totais, Nitrogênio amoniacal e Fosfato.

3.5 EXPERIMENTO 4: Efeito de tempo de armazenamento do resíduo alimentar na codigestão anaeróbia com lodo

Neste experimento foram avaliadas as mesmas proporções de lodo e resíduo alimentar do anterior (100:0 e 90:10) e ajuste de pH inicial para 7,4, e os mesmos intervalos de tempo, com o diferencial de se avaliar um resíduo alimentar recém preparado e outro preparado e armazenado em freezer há 1 ano (coleta 2). Cada proporção foi incubada em 64 frascos sendo sacrificados três frascos penicilina de cada condição a cada 7 dias para análises de pH, sólidos totais, Nitrogênio amoniacal, Fosfato e percentual de metano no biogás.

Cabe ressaltar que os experimentos 2, 3 e 4 foram avaliados com base na manutenção do pH em valões adequados a Digestão Anaeróbia, estabilização do lodo (% remoção de STV, aumento nas concentrações de amônia e fosfato) e produção de biogás/ metano (volume e produção específica de metano).

3.6 Origem e caracterização do lodo de esgoto

A princípio, foram caracterizados dois lodos de diferentes origens: ambos coletados na linha de reciclo do decantador secundário para o tanque de aeração de um sistema de Lodos Ativados, sendo um em uma Estação de Tratamento de Esgoto (lodo ETE) situada na cidade do Rio de Janeiro, e outro no Centro Experimental em Saneamento Ambiental da Escola Politécnica da UFRJ (lodo CESA). Uma alíquota foi tomada de cada um dos lodos para sua caracterização em termos de umidade, pH, Sólidos Totais (Voláteis e Fixos), Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e Fósforo Total, sendo o restante armazenado sob refrigeração (4ºC) até o momento de uso. Com base nesta caracterização, selecionou-se o lodo a ser empregado nos experimentos de codigestão anaeróbia.

3.7 Origem e caracterização do resíduo alimentar

Nos experimentos de codigestão foi empregada a fração orgânica do resíduo gerado no restaurante universitário do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Após o período de almoço (14:00 h), a sobra removida dos pratos (denominada resto ingesta) e utensílios foi recolhida em sacos plásticos e encaminhada ao Laboratório de Tecnologia Ambiental. No laboratório foi feita uma triagem para retirada de materiais que não comporiam o resíduo (como palitos, guardanapos, envelopes de sal, copos plásticos, ossos, espinhas de peixe, dentre outros) e o material restante foi submetido a um quarteamento segundo a norma ABNT 10007 (ABNT, 2004), recomendada para homogeneização do mesmo.

Em seguida, o material homogeneizado foi triturado em liquidificador doméstico na velocidade máxima com adição de água destilada na proporção de 100 mL para cada litro de material. Este material triturado foi denominado resíduo alimentar, sendo parte dele armazenado sob refrigeração (4ºC) até o momento de uso e parte preservado em freezer (-20ºC). Alíquotas foram retiradas para caracterização em termos de umidade, densidade, pH, sólidos totais (fixos e voláteis), óleos e graxas, proteínas, carboidratos, Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e Fósforo Total.

Um fluxograma demonstrativo do processamento da amostra até a obtenção do resíduo alimentar caracterizado é apresentado na Figura 3.3. E na Figura 3.4tem-se fotos da amostra

coletada até o resíduo alimentar pronto para armazenamento.

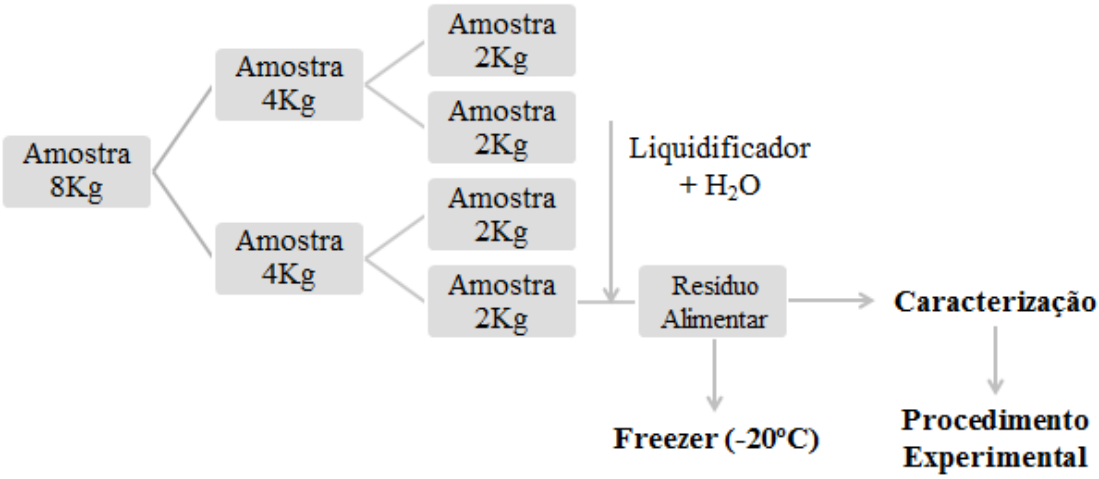


Figura 3.3: Fluxograma do processamento da amostra até sua caracterização.

Amostra antes do quarteamento.	Resíduo processado em liquidificador.	Resíduo alimentar preparado.	Armazenamento do resíduo.

Figura 3.4: Fotos da amostra antes do quarteamento e do resíduo alimentar do processamento à refrigeração.

Foram feitas quatro coletas da fração orgânica do resíduo do restaurante universitário, que geraram quatro amostras de resíduo alimentar empregadas nos experimentos de digestão e codigestão, denominadas coletas 1 a 4 no Quadro 3.1.

Tabela 3.1: Amostras de RA empregadas nos experimentos de digestão e codigestão.

Coleta 1 **Fevereiro/14**	**Coleta 2** **Julho/14**	**Coleta 3** **Maio/2015**	**Coleta 4** **Agosto/15**
Experimento 1	**Experimento 2 e 4**	**Experimentos 3**	**Experimento 4**

3.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

Na caracterização do lodo de esgoto e do resíduo alimentar, assim como no monitoramento dos experimentos de biodegradabilidade anaeróbia foram empregados métodos físico-químicos conduzidos sob condições padrão, de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005). Análises de proteína foram feitas segundo Lowryet al. (1951) e carboidratos pelo método de Dubois et al. (1956).

A seguir, são apresentadas breves descrições dos métodos analíticos empregados no estudo.

3.8.1 Medida de pH

O pH das amostras foi medido por leitura direta em potenciômetro (Quimis, Q400AS).

3.8.2 Medida de umidade

A umidade das amostras foi medida em analisador de umidade por infravermelho (IV 2000 Gehaka).

3.8.3 Medida de densidade

A densidade de um sólido pode ser determinada pesando-o cuidadosamente e em seguida determinando seu volume. Como o sólido em questão apresentava uma forma irregular o volume foi determinado utilizando o método de deslocamento. Basicamente, determinou-se a massa da amostra do resíduo e então, transferiu-se quantitativamente essa massa para um instrumento volumétrico graduado apropriado (ex: proveta ou bureta), parcialmente cheio com água (ou em algum líquido no qual o sólido não flutue). O sólido deslocou um volume de líquido igual ao seu volume. Assim, anotou-se a posição do menisco antes e depois da adição do resíduo e o volume foi deduzido. A densidade absoluta (ρ) de uma substância é então definida como a relação entre a sua massa e o seu volume.

3.8.4 Medida de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis – Método gravimétrico (APHA 2540 B, C, D, E, G)

A determinação dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, foi realizada com amostrasfiltradas em filtros de fibra de vidro, com porosidade de 1,2 µm, sob vácuo, e o resíduo retidonos mesmos colocados em cápsulas de porcelana previamente taradas (secas em mufla durante 30 minutos e resfriadas em dessecador) (P0). Os conjuntos (cápsulas e filtros contendo amostra) eram aquecidos em estufa a 105ºC ate peso constante (P1). Após estaetapa, eram levados a mufla a 550ºC por 30 minutos, resfriados e pesados (P2). Um esquema simplificado da realização das análises de sólidos é apresentado na Figura 3.5.

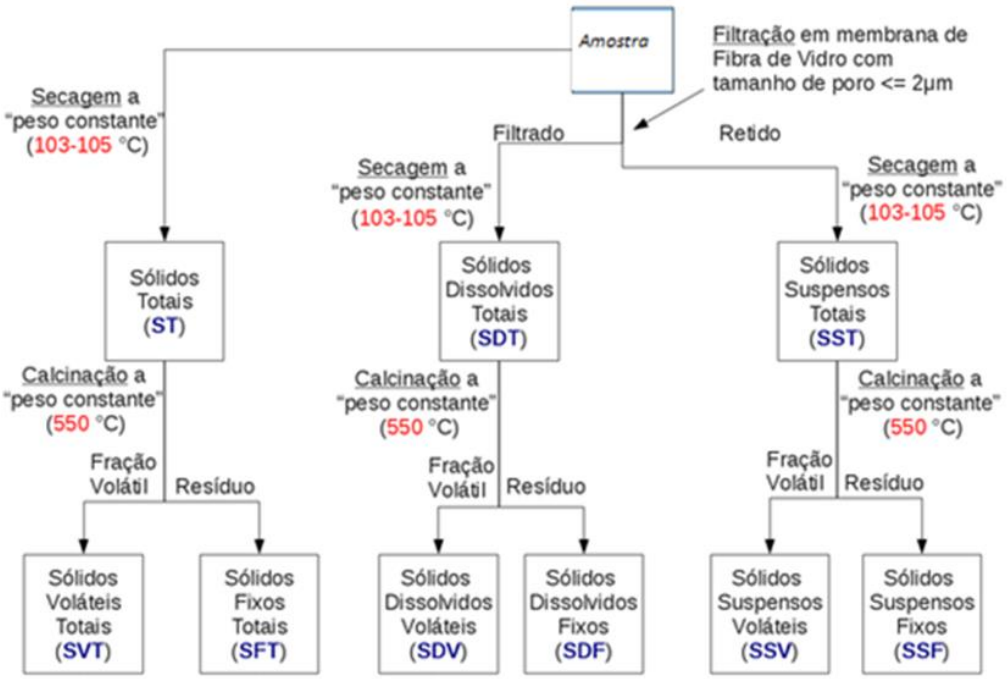


Figura 3.5: Esquema simplificado da rota para análise de sólidos.

Após os procedimentos supracitados, obtêm-se os resultados P_0, P_1 e P_2. As concentrações dos sólidos totais, voláteis e fixos, foram calculadas a partir das equações a seguir (APHA, 2005):

$$\textit{Sólidos Totais (mg/L)} = \frac{(P_1 - P_0).10^6}{V}$$

Equação 3.1

$$\textit{Sólidos Voláteis (mg/L)} = \frac{(P_1 - P_2).10^6}{V}$$

Equação 3.2

$$\textit{Sólidos Fixos (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_0).10^6}{V}$$

Equação 3.3

P_0: massa do cadinho + filtro (g)

P_1: massa após a estufa (g)

P_2: massa após a mufla (g)

V: volume de amostra (mL)

Para amostras sólidas:

$$Sólidos\ Totais\ (\%) = \frac{(P_1 - P_0).\ 100}{m}$$

Equação 3.4

$$Sólidos\ Voláteis\ (\%) = \frac{(P_1 - P_2).100}{m}$$

Equação 3.5

$$Sólidos\ Fixos\ (\%) = \frac{(P_2 - P_0).100}{m}$$

Equação 3.6

P_0: massa do cadinho (g)

P_1: massa após a estufa (g)

P_2: massa após a mufla (g)

m: massa de amostra (g)

3.8.5 Análise de Nitrogênio Kjeldahl Total – NKT (Hach, Method 8075)

O termo "nitrogênio Kjeldahl total (NKT)" refere-se à combinação de amônia e nitrogênio orgânico. O método consiste de uma completa digestão das amostras em ácido sulfúrico concentrado com catalisadores tais como sais de cobre e titânio em alta temperatura.

Para realização da análise, 0,2g da amostra e 4mL de H_2SO_4 concentrado foram colocados em balão Kjeldahl de 100 mL. Em seguida, a mistura foi submetida a aquecimento (440ºC) e, após fervura, manteve-se por mais 3 minutos para completa liberação de gases NO e SO_2. Adicionaram-se 10mL de H_2O_2(50%) e aqueceu-se por mais 1 minuto. Aguardou-se o resfriamento e completou-se o balão com água destilada. Em seguida, uma alíquota de 1mL foi retirada e colocada em uma proveta de 50 mL, adicionaram-se duas gotas do reagente NKT e ajustou-se o pH com KOH 1 M para 3,5-5,5 ou até que fosse atingida uma coloração azul. Avolumou-se para 20 mL e adicionaram-se 3 gotas do reagente mineral e 3 gotas de poliálcool. Adicionou-se 1mLdo reagente Nessler e avolumou-se para 25 mL. Aguardaram-se

2 minutos e fez-se a leitura no espectrofotômetro DR 39000 Hach, segundo o método 8075 (Hach).

O branco foi preparado pela adição de água no lugar da amostra. Uma alíquota de 1,0mL foi retirada e todo o procedimento realizado para a amostra foi feito com o branco também. A concentração de NKT foi calculada pela Equação 3.7 a seguir.

$$NKT = \frac{A.75}{B.C}$$

Equação 3.7

NKT = mg/kg
A = concentração lida no espectrofotômetro (mg/L)
B = massa da amostra (g)
C = volume analisado (mL)

3.8.6 Análise de Nitrogênio Amoniacal - Eletrodo Íon Seletivo (APHA 4500-NH_3 D, Thermo Scientific 951201)

A determinação de N-NH_4^+ foi realizada com eletrodo íon seletivo (pH/íon analyzer 350, CORNING) composto por eletrodo de referência de pH interno, alocado no interior de recipiente termoplástico e isolado da amostra por membrana de politetrafluoretileno permeável a gás.

Para a análise, a amostra foi previamente centrifugada e filtrada em filtro de fibra de vidro, com porosidade de 1,2 μm,sob vácuo. Um volume de 20 mL da amostra preparada (diluída quando necessário) foi adicionado em um bécher com agitação. Assim que a medição foi iniciada, adicionou-se 0,4mL da solução ISA (Orion 951211, Thermo Scientific), uma solução alcalina para ajuste de pH. A leitura foi realizada em mV após a estabilização. Com o valor obtido, foi calculada a concentração de nitrogênio amoniacal a partir de curva de calibração elaborada a cada semana.

3.8.7 Análise de Fósforo Total

A determinação da concentração de fósforo total foi realizada pelo método da digestão Kjeldahl. Para realização da análise, 0,2g da amostra e 4mL de H_2SO_4 concentrado foram colocados em balão Kjeldahl de 100 mL. Em seguida, a mistura foi submetida a aquecimento

(440ºC) e, após fervura, manteve-se por mais 3 minutos para completa liberação de gases NO e SO_2. Adicionaram-se 10mL de H_2O_2(50%) e aqueceu-se por mais 1 minuto. Aguardou-se o resfriamento e completou-se o balão com água destilada. Uma alíquota de 10 mL era retirada e acrescentava-se o reagente específico do kit Hach (ácido ascórbico) e a leitura da absorbância era realizada em espectrofotômetro Hach DR 3900 a 490 nm, de acordo com o método 8048.

O branco era preparado pela adição de água no lugar da amostra. Uma alíquota de 10mL era retirada e o mesmo procedimento feito com a amostra era realizado com o branco. A concentração de fósforo total foi calculada pela Equação 3.8 a seguir.

$$PT = \frac{A.2500}{B.C}$$

Equação 3.8

PT = mg/kg como PO_4^{3-}
A = concentração lida no espectrofotômetro (mg/L)
B = massa da amostra (g)
C = volume analisado (mL)

3.8.8 Análise de Fósforo solúvel – Método colorimétrico Molibdato-Vanadato

O método consiste na formação de um complexo colorido entre o fósforo, molibdênio e vanádio, sendo a intensidade da cor diretamente proporcional à concentração de fósforo na solução.

Para a análise da concentração de fósforo a amostra foi previamente centrifugada e filtrada em filtros de fibra de vidro, com porosidade de 1,2 µm,sob vácuo. Foram adicionados 35 mL da amostra (diluída quando necessário) em um balão volumétrico de 50 mL. Adicionou-se 10 mL da solução de molibdato-vanadato e completou-se o volume com água destilada. Aguardou-se por pelo menos 10 minutos pelo desenvolvimento da cor. O Branco foi preparado com água destilada. A concentração era lida a 400, 420 e 470 nm no espectrofotômetro Hach DR 3900.

3.8.9 Quantificação de proteínas – Método de Lowry et al. (1951)

O princípio do método baseia-se na mistura de molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin-Ciocalteau), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II), e produz um composto com absorção máxima a 660 nm. Para o emprego desta metodologia, foi preparada uma curva de calibração com solução padrão de albumina de soro bovino (1mg/mL) armazenada a 4ºC.

Em um tubo de ensaio, eram adicionados 0,4 mL da amostra e 2mL de solução de tartarato de sódio e potássio em conjunto com sulfato de cobre, a amostra era agitada em um vórtex e aguardava-se 10 minutos. Em seguida, adicionava-se 0,2 mL do reagente Folin-ciocalteau diluído com água destilada (1:1), a amostra era novamente homogeneizada no vórtex a mantida no escuro por 30 minutos. Após este período a absorbância da amostra era lida em espectrofotômetro a 660 nm.

3.8.10 Quantificação de carboidratos - Método de Dubois et al. (1956)

Este método consiste na reação entre carboidratos, fenol 5% (m/v) e ácido sulfúrico e quantificação da cor desenvolvida em espectrofotômetro Hach DR 3900, a 490nm. Preparou-se a curva de calibração com uma solução padrão de glicose (1g/100 mL) a qual é armazenada a 4°C. Para a reação coloca-se 1mL de amostra e 1 mL de solução de fenol 5% (m/v), em seguida adicionaram-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Como a reação é exotérmica, aguardava-se que a amostra chegasse à temperatura ambiente, para isso os tubos eram colocados em um banho a 30ºC por 15 minutos. A leitura da absorbância era realizada em espectrofotômetro a 490 nm.

3.8.11 Óleos & graxas

A determinação da concentração de O&G no resíduo foi realizada através de extração em Soxhlet, utilizando hexano como solvente, de acordo com procedimento padrão (APHA, 2005).

Aproximadamente 5g da amostra de resíduo foi pesada e anotou-se (m). Foi feita uma pré-secagem da amostra de resíduo com sulfato de magnésio durante 30 minutos. Após este tempo, retirou-se o excesso de sulfato de magnésio que estava sob a amostra. Então a amostra

seca foi colocada em um papel de filtro dobrado que foi colocado dentro de um cartucho de extração previamente limpo pela extração com hexano por 2 horas. Os cartuchos com as amostras foram colocados para secar em estufa a 105°C por 30 minutos.

A análise era realizada utilizando-se balões limpos com pérolas de vidro, previamente tarados após secagem a 105°C eresfriamento em dessecador, obtendo-se P0. Em cada balão foram colocados 200 mL de hexano, sendo estes conectados ao extrator Soxhlet contendo o cartucho com a amostra. A extração com hexano era realizada a uma velocidade de 20 ciclos por hora durante 4 horas. Após esse período, o hexano foi evaporado em rotoevaporador e o balão, contendo os resíduosoleosos, colocado para secar em estufa a 70°C até peso constante e, após resfriamento, pesado novamente, obtendo-se P1.

A concentração de O&G no resíduo foi calculada pela Equação 3.9 a seguir.

$$\text{O\&G} = \frac{(P1 - P0)}{m} * 1000$$

Equação 3.9

O&G = teor de óleos e graxas (mg/g)
P1 = massa do balão contendo o óleo extraído (g)
P0 = massa do balão contendo apenas as pérolas de vidro (g)

m = massa da amostra utilizada (g)

3.8.12 Análise de carbono

Para a determinação da concentração de carbono total e dissolvido no resíduo alimentar estudado, foi realizada análise através de uma técnica de medição do carbono orgânico total (COT), com o equipamento Shimadzu TOC-Vcpn.

Para se determinar o COT primeiramente ocorre a separação do carbono orgânico purgável do não-purgável, partindo da concentração do carbono total (TC). O método de análise utilizado foi o método direto, que consiste na quantificação do carbono orgânico não purgável/volátil (NPOC), relacionando-o com a concentração de TOC, através de três etapas: acidificação com sparging (que serve para remover o carbono inorgânico da amostra), combustão catalítica a 680° C (que transformar o NPOC em CO_2, possibilitando sua quantificação pelo detector) e

por fim, a detecção da quantidade de NPOC presente, pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

3.8.13 Identificação e quantificação de metano

A identificação e quantificação dos compostos presentes no biogás foi realizada em um cromatógrafo em fase gasosa modelo Micro CG VARIAN (CP-4900), empregando-se as seguintes condições: coluna PPQ 10 m × 0,32 mm, temperatura de coluna de 50°C, detector de condutividade térmica (TCD) de 250°C, injetor de temperatura de 80°C e gás hélio como gás de arraste.As amostras foram analisadas em triplicatas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos lodos e resíduos empregados no estudo

4.1.1 Lodos de esgoto

Ao longo do estudo foram feitas quatro coletas de lodos nos decantadores secundários da Estação de Tratamento de Esgoto (lodo ETE) e do Centro Experimental em Saneamento Ambiental da Escola Politécnica da UFRJ (lodo CESA), sendo realizada uma caracterização mais abrangente apenas na primeira coleta, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Caracterização dos lodos secundários empregados no estudo – 1ª coleta.

Parâmetro	Unidade	Lodo ETE	Lodo CESA
pH	-	6,8	6,7
Umidade	%	97,0	98,0
Sólidos Totais	mg/g	29,6	20,5
Sólidos Totais Voláteis	mg/g	17,5	12,9
Sólidos Totais Fixos	mg/g	11,7	7,9
STV/ST	-	0,6	0,6
Nitrogênio Kjeldahl Total	mg/g	30,0	17,2
Fósforo Total	mg/g	18,8	25,8

* mg/g massa úmida

Os dados obtidos na caracterização dos dois diferentes lodos apresentam relações STV/ST iguais e elevadas, indicando a presença de alta concentração de matéria orgânica e a necessidade de tratamento.

Ambos os lodos apresentam pH ligeiramente ácido e umidade compatível com lodos adensados. Metcalf & Eddy (2003) citam valores de umidade de 96-98% para lodos de esgoto adensados a serem introduzidos nos digestores de lodo. Com relação às concentrações de N e P, verifica-se que os lodos apresentam valores da mesma ordem de grandeza.

Com base nesta primeira caracterização, o lodo ETE foi selecionado para os ensaios subsequentes porque este apresentava características similares ao lodo CESA, maiores concentrações de sólidos totais e sólidos totais voláteis, além da facilidade de obtenção de volumes maiores.

Nas demais coletas de lodo ETE (três ao todo), realizadas ao longo do trabalho, realizou-se uma caracterização mais simples, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características das amostras de lodo de esgoto coletado na linha de reciclo da ETE.

Parâmetro		Mínimo	Máximo	Média ± Desvio-padrão [a]
Umidade	%	97,0	97,7	97,3 ±0,2
pH	-	6,3	7,2	6,8 ±0,4
STV	mg/g[b]	13,6	19,9	17,5±2,1
STF	mg/g[b]	9,7	13,2	11,5±1,1
ST	mg/g[b]	22,5	33,1	29,0±3,2
STV/ST	-	0,6	0,6	0,6

[a] n= 15; [b] mg/g massa úmida

4.1.2 Resíduo alimentar

Ao longo do estudo foram coletadas quatro amostras de resíduo alimentar, caracterizadas conforme apresentado na Tabela 4.3. O resíduo alimentar apresentava pH ácido (5,3 em média), indicando que sua mistura a lodos com pH menor que 7 pode resultar em um pH ligeiramente ácido. Este baixo valor de pH irá demandar adição de um alcalinizante a fim de se ajustar o pH inicial para a digestão anaeróbia. O ajuste de pH, mesmo sendo necessário, pode vir a prejudicar o tratamento anaeróbio, pois pode aumentar a concentração de sais e consequentemente a toxicidade destes no meio.

Tabela 4.3: Características das amostras de resíduo alimentar proveniente do Restaurante Universitário do CT/UFRJ.

Parâmetro	Valor				
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Média ± DP
Umidade (%)	82,9	81,3	72,5	78,5	81,2±7,1
pH	5,1	5,1	5,4	5,5	5,3±0,2
Densidade (g/mL)	1,12	1,03	1,11	1,16	1,10±0,04
Carbono (mg/g)*	84,4	-	-	-	-
NKT** (mg/g)	14,7	11,4	-	-	12,85±0,03
Fósforo** (mg/g)	0,05		-	-	
Carboidratos (mg/g)	30,1	20,2	22,3	23,3	23,9±3,7
Proteínas (mg/g)	19,7	30,6	26,2	31,0	26,9±4,5
O&G (mg/g)	21,2	42,9	69,8	50,1	46,0±17,4
STF (mg/g)	12,1	13,9	16,7	24,1	16,7±4,6
STF (%)	9,7	6,8	6,0	10,2	8,2±1,8
STV (mg/g)	112,8	190,9	259,7	212,5	194,0±53,1
STV (%)	90,3	93,2	93,9	89,9	91,8±1,7

* este parâmetro foi quantificado apenas na amostra da coleta 1; ** estes parâmetros foram analisados apenas nas coletas 1 e 2; as unidades mg/g são mg/g massa úmida.

O controle de pH nos processos anaeróbios pode ser realizado de diversas formas. Chernicharo (2007) cita que substâncias como bicarbonato e hidróxido de sódio fornecem alcalinidade diretamente. Torres Lozada et al. (2005) estudaram a adição de cal hidratada, bicarbonato e hidróxido de sódio no controle de pH da digestão anaeróbia e relatam que a adição de bicarbonato de sódio seria a mais recomendada, visto que o íon bicarbonato é um produto final da metanogênese. O autor ainda completa que o bicarbonato de sódio possui outras vantagens quando comparado com outros alcalinizantes, uma vez que não causa vácuo no sistema de tratamento e é economicamente viável.

O aumento da concentração de sais no meio pode levar a níveis inibitórios para os microrganismos metanogênicos, ainda que estes, após certo tempo de adaptação, tenham grande capacidade de aceitação de maiores concentrações de cargas tóxicas (LETTINGA et al., 1996). Chernicharo (2007) aponta a seguinte ordem de inibição, com base na concentração molar: Na^+ (0,32 M), NH_4^+ (0,25 M), K^+ (0,15 M), Mg^{2+} (0,08 M), sendo o sódio fortemente

inibitório a partir de 800 mg/L.

O resíduo alimentar apresentou umidade menor que a do lodo; no entanto, as misturas de lodo e resíduo alimentar devem apresentar umidades mais próximas dos valores obtidos para o lodo, dado que os percentuais de resíduo na mistura são sempre menores que os de lodo. Além disso, como mencionado anteriormente, tais umidades se encontram em valores apropriados para a digestão anaeróbia. Gadelha (2005) menciona a importância da água para o processo de decomposição dos resíduos sólidos, uma vez que os microrganismos dependem de um meio aquoso para a solubilização dos substratos e nutrientes requeridos para seu crescimento.

As baixas relações C/N do resíduo alimentar (5,7 para a coleta 1) indicam a presença de muito nitrogênio no resíduo, que em mistura com o lodo pode servir como fonte de nitrogênio, não havendo necessidade de suplementação. Picanço (2004) relata que quando a relação C/N é pequena, o nitrogênio é liberado e acumulado na forma de amônia, ocorrendo uma elevação do pH que irá inibir os microrganismos metanogênicos. O autor sugere a mistura com materiais de elevada relação C/N, como o lodo de esgoto sanitário ou esterco bovino, para manter esta relação em níveis aceitáveis. Enquanto a razão C/P do resíduo alimentar apresenta valores muito superiores (1688 para a coleta 1)aos recomendados, indicando uma baixa concentração de fósforo no resíduo e uma possível necessidade de suplementação deste nutriente. Souza (1984), por exemplo, aponta como relações ideais uma C/N entre 20 e 30 e uma C/P entre 100 e 150, sendo estes valores referentes ao N e P efetivamente disponíveis para as bactérias, como N-amoniacal e orto-fosfato.

O resíduo alimentar apresenta percentuais similares de carboidratos e proteínas (em torno de 26%) e maiores quantidades de O&G (47%). Tal distribuição pode favorecer a produção de metano, pois carboidratos, proteínas e lipídeos, quando submetidos à digestão anaeróbia, apresentam os seguintes potenciais de produção de metano: 0,415, 0,496 e 1,014 L CH_4/ g SV, respectivamente (ANGELIDAKI e SANDERS, 2004). Por outro lado, a elevada concentração de óleos e graxas (O&G) pode prejudicar a condução da digestão anaeróbia de resíduos sólidos, pois esta requer uma etapa de hidrólise, que se torna limitante. Além disso, ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) formados a partir da hidrólise de lipídeos podem acumular no meio porque são tóxicos e não metabolizados pelas arquéias metanogênicas (CHEN et al., 2008). Damasceno (2013) cita alguns autores que relataram a inibição da absorção do substrato pelos microrganismos anaeróbios sob concentrações milimolares de AGCL.

Os baixos percentuais de STF no resíduo alimentar indicam baixos teores de sais, enquanto os elevados percentuais de STV podem contribuir para aumentos consideráveis de matéria orgânica e maior produção de metano em mistura com os lodos. Lebiocka e Piotrowicz (2012) estudaram a codigestão de lodo e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos para misturas contendo (% v/v - lodo/resíduo) 75:25 e 70:30. Estes autores observaram aumentos de 19,1% e 29,7% na produção específica de metano (PEM - m^3 CH_4/kg SV removidos) quando utilizados 25% e 30% de resíduo alimentar, respectivamente, em comparação com valores de PEM obtidos na digestão anaeróbia do lodo puro.

Kim et al. (2003) conseguiu uma PEM de 0,116 L CH_4/ kg SV removidos na digestão de lodo e para a mistura com 50% lodo de esgoto e 50% resíduo alimentar houve um aumento na PEM para 0,215 L CH_4/ kg SV removidos. Sosnowski et al. (2003) estudaram a digestão anaeróbia do lodo de esgoto puro, do resíduo alimentar puro e obtiveram PEM de 0,318 e 0,243 L CH_4/ kg SV removidos, respectivamente; a codigestão da mistura com 25% resíduo alimentar com 75% lodo de esgoto chegou a 0,439 L CH_4/ kg SV removidos.

4.1.3 Lodo anaeróbio empregado como inóculo no Experimento 1

O lodo anaeróbio empregado como inóculo no experimento 1, de avaliação da biodegradabilidade do resíduo alimentar, foi caracterizado e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Caracterização do lodo anaeróbio empregado como inóculo.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	6,7
Umidade	%	96,7
Sólidos Totais	mg/g	32,7
Sólidos Totais Voláteis	mg/g	19,5
Sólidos Totais Fixos	mg/g	13,1
STV/ST	-	0,6
Nitrogênio Kjeldahl Total	mg/g	37,8
Fósforo Total	mg/g	20,4

* mg/g peso úmido

4.2 EXPERIMENTO 1: Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia do resíduo alimentar

Na digestão anaeróbia devem-se considerar diversos fatores como, por exemplo, a biodegradabilidade da matéria orgânica a ser tratada, pois assim pode-se identificar a quantidade da fração facilmente degradável. A fim de avaliar a biodegradabilidade do resíduo alimentar, um experimento de digestão foi conduzido com somente resíduo alimentar (amostra da coleta 1) e inóculo (10% v/v) constituído de lodo anaeróbio com elevada atividade metanogênica.

A Figura 4.1 apresenta a evolução temporal de valores médios da produção de biogás neste experimento, na qual se verifica a inexistência de uma fase lag (adaptação), indicativa de uma boa biodegradabilidade. Os desvios-padrãonão foram colocados no gráfico para facilitar a visualização. A partir de 25 dias, o volume de biogás estabilizou, verificando-se aos 48 dias um volume médio acumulado de (70,3±22,1) mL de biogás com 89,5% de metano e remoção de STV de 78,4 %, o que levou a uma PEM de 71,8 mL CH_4/g STV aplicados.

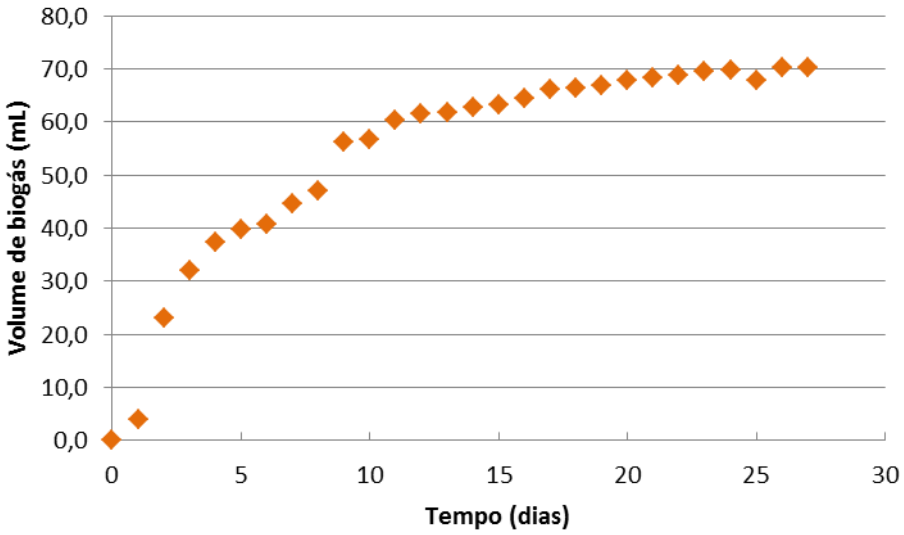


Figura 4.1: Produção acumulada de biogás (30ºC, 1 atm) a partir do resíduo alimentar.

Fernández et al. (2010) estudaram a digestão anaeróbia de restos de comida a 35°C, utilizando lodo anaeróbio como inóculo e concentração de sólidos de 20% e encontraram volumes de biogás variando de 100 a 900 mL, sendo os maiores valores observados entre o 20° e 30° dia (fase hidrolítica/acidogênica), durante 60 dias de tratamento. Redondas et al. (2012), tratando anaerobiamente resíduos de alimentos a 34°C, com adição de inóculo, alcançaram uma produção acumulada de biogás de 150 a 650 mL, ao longo de 60 dias.

A partir desde experimento foi possível confirmar a biodegradabilidade do resíduo e dar início aos ensaios de codigestão de lodo de esgoto com resíduo alimentar.

4.3 EXPERIMENTO 2: Avaliação de diferentes proporções lodo: resíduo alimentar

Segundo Malta (2001), a digestão anaeróbia é um mecanismo natural de estabilização biológica, que está diretamente relacionado ao destino final do resíduo. São vários os indicadores utilizados para avaliar o grau de estabilização de misturas de resíduos, ou seja, a biodegradação da matéria orgânica presente no meio. No presente estudo, avaliou-se qual a melhor proporção de lodo e resíduo alimentar (amostra da coleta 2) na mistura com base na redução da concentração de STV e na produção de biogás/metano.

Foram testadas cinco diferentes condições, selecionadas com base nas proporções mais utilizadas na literatura e em limitações experimentais. Os parâmetros, apresentados na Tabela 4.5, foram analisados e serão comentados após os gráficos que proporcionam uma melhor visualização da variação dos parâmetros ao longo do tempo. Como os desvios-padrão são apresentados na Tabela 4.5, estes não foram colocados nos gráficos para facilitar a visualização do comportamento das variáveis analisadas.

Tabela 4.5: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados no experimento 2: avaliação de diferentes proporções lodo: resíduo alimentar.

Condição	Parâmetros [a]						
	pH	$N\text{-}NH_4^+$ (mg/L)		*o*-Fosfato (mg/L)		STV (mg/g)[c]	
	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]
100% lodo	6,6	67,1±1,8	69,7±2,1	40,1±1,2	65,3±2,1	11,8±0,04	4,1±0,04
90% lodo	5,5	68,9±1,7	70,4±2,3	40,2±1,6	78,6±1,9	51,0±1,2	11,6±0,9
80% lodo	4,4	69,2±0,8	70,3±1,8	47,5±2,0	82,4±2,4	125,5±15,9	24,7±0,4
70% lodo	4,2	69,3±2,5	70,9±1,7	49,9±1,9	83,2±2,3	176,6±83,1	39,5±0,5
60% lodo	3,9	69,5±1,6	71,0±1,9	56,9±1,8	97,2±2,6	233,5±14,8	63,9±1,1

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b] aos 40 dias. [c]mg/g peso úmido.

De modo geral, observou-se que a degradação das misturas de resíduo alimentar e lodo resultou em valores mais baixos de pH, havendo predomínio das fases de hidrólise e

acidogênese durante os 40 dias da digestão anaeróbia (Figura 4.2). Nesta e demais figuras, adotou-se a união dos pontos experimentais apenas para melhor visualização do comportamento das variáveis monitoradas, sem qualquer intenção de ajuste a algum modelo cinético.

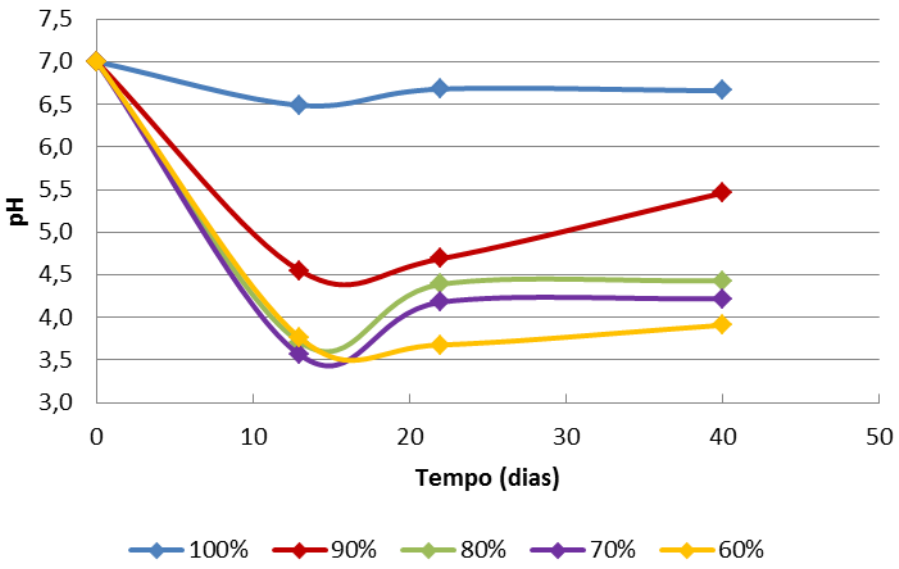


Figura 4.2: Variação do pH para todas as misturas de lodo e resíduo alimentar ao longo dos 40 dias de experimento.

Nota-se, por esse parâmetro, que os resultados mais baixos de pH encontram-se nos ensaios com maiores proporções de resíduo na mistura (70:30 e 60:40). Isso pode estar relacionado a ácidos graxos voláteis (AGV) não consumidos à mesma taxa com que são formados a partir da degradação de constituintes do resíduo alimentar na mistura (FELIZOLA, 2006). Outro motivo seria a elevada concentração de sólidos da mistura, que dificulta a homogeneização do meio, impedindo um melhor contato entre degradadores e substrato e também uma maior incorporação do $NaHCO_3$usado para correção do pH (PINTO, 2006).

Com exceção da amostra controle com 100% de lodo, todos os ensaios necessitariam de uma correção de pH ao longo do processo, visto que encontravam-se abaixo do ideal para o tratamento anaeróbio já nos primeiros dias de digestão. Chernicharo (2007) cita que microrganismos produtores de metano têm crescimento ótimo na faixa de pH compreendida entre 6,6 e 7,4, embora se consiga a formação de metano em uma faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8.0. Isto explica a baixa produção de metano obtida nos frascos com misturas de resíduo alimentar e lodo (ver Figura X), nos quais o baixo pH provavelmente inibiu a atividade de arqueas metanogênicas, mais sensíveis a baixos valores de pH.

Craveiro (1982) apud Pinto (2006) obteve resultado semelhante na codigestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) e lodo de esgoto sanitário. O autor constatou que enquanto a digestão anaeróbia do lodo apresentava um pH de 7,3, a mistura de 20% (em ST) de FORSU ao lodo ocasionava uma queda no valor do pH para 6,7. O autor atribuiu esta queda de pH a uma maior relação C/N ou menor teor de nitrogênio da FORSU, quando comparados com o lodo. O teor de nitrogênio está diretamente relacionado à formação de nitrogênio amoniacal, à alcalinidade em níveis elevados e manutenção do pH. Segundo o autor, o nitrogênio amoniacal pode reagir com o ácido carbônico em solução e formar bicarbonato de amônia que tem propriedade tampão. Diversos autores relacionam a melhoria da capacidade de tamponamento como um dos efeitos benéficos obtidos na codigestão de lodos e FORSU com maiores teores de nitrogênio (MATA ALVAREZ et al., 2000; LEITE et al., 2009).

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentadas as concentrações de $N\text{-}NH_4^+$ e *o*-fosfato na fase solúvel do lodo e misturas. Nas misturas de lodo e resíduo alimentar, nota-se que a concentração de nitrogênio amoniacal praticamente não varia, em função de uma baixa liberação de amônia pela hidrólise e solubilização do nitrogênio orgânico nos primeiros 12 dias, somada a um pequeno consumo do N solúvel pelos microrganismos presentes nas misturas (Figura 4.3). Em seguida, a liberação de amônia supera seu consumo, verificando-se um pequeno aumento de concentração até o final do experimento. Com 100% de lodo, a concentração inicial de amônia é bem menor e verifica-se a liberação de amônia no meio desde o início do processo.

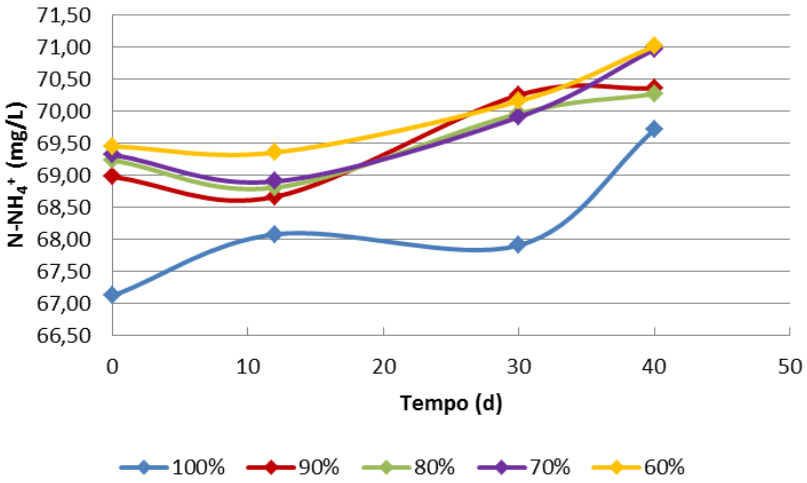


Figura 4.3: Variação da concentração de nitrogênio amoniacal no decorrer do experimento 2.

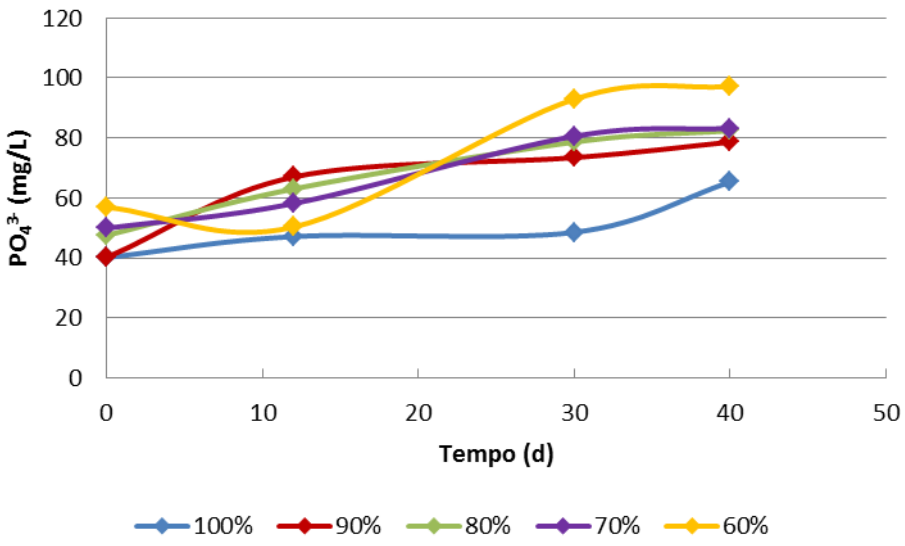


Figura 4.4: Variação da concentração de o-fosfato ao longo do experimento 2.

À exceção da mistura contendo 60% de resíduo alimentar, todas as demais apresentaram comportamento similar com relação à concentração de fosfato, que aumenta desde o início do experimento em função da hidrólise e solubilização do fósforo orgânico e do baixo consumo de fosfato pelos microrganismos (Figura 4.4).

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, a não ser no período inicial para N amoniacal. Felizola (2006) avaliou a codigestão de uma mistura com 80% de FORSU e 20% de lodo durante 60 dias e observou um acréscimo na concentração de nitrogênio amoniacal de 277 para 1170 mg/L. Luna (2008) estudou a codigestão anaeróbia na mesma proporção (80:20) de mistura resíduo: lodo e também observou um aumento na concentração de N-amoniacal de 347 para 705 mg/L. Ambos os autores atribuem o aumento da concentração de N-amoniacal ao fato de que a maior parte do nitrogênio contido no substrato é de origem orgânica, como proteínas e aminoácidos.

Borges (2014) aponta a determinação do N-NH_4^+em processos anaeróbios para a produção de biogás como uma análise importante, pois a partir do seu controle podem-se ter melhores condições operacionais. Isto porque as proteínas presentes no substrato são degradadas e convertidas em nitrogênio amoniacal, o qual pode encontrar-se sob as formas de íon amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3), segundo o equilíbrio químico $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$. O nitrogênio amoniacal total (N-NH_4^+) é uma fonte essencial de nitrogênio para os microrganismos envolvidos no processo anaeróbio; no entanto, quando presente em altas concentrações, a forma NH_3pode apresentar toxicidade aos microrganismos e, assim, causar inibição do processo biológico de

produção de biogás (SHENG et al., 2013; LIU e SUNG, 2002).

Aos 40 dias do experimento realizado, as concentrações de N amoniacal variaram entre 69,7 e 71,0 mg/L, valores bem inferiores aos mostrados na literatura como inibitórios. Segundo Chernicharo (2007), concentrações de amônia livre superior a 150 mg/L são tóxicas aos microrganismos metanogênicos, enquanto que o limite máximo de segurança para o íon amônio é de 3000 mg/L. Considerando que o pH dos frascos se situava entre 3,9 e 6,6 (Figura 4.2), a forma de íon amônio predominava em concentrações muito menores que o limite recomendado (conforme apresentado na Tabela 2.8).

Verifica-se que nas misturas com resíduo tanto N-amoniacal quanto fosfato apresentam maiores valores ao final da digestão, em comparação com o lodo 100%, o que coincide com os maiores percentuais de redução de STV e indica uma maior estabilização das misturas em comparação ao lodo (Tabela 4.6).

A concentração de sólidos voláteis está associada à presença de compostos orgânicos na mistura. A seguir, na Figura 4.5, são apresentados os resultados de STV (mg/g peso úmido) no experimento 2, normatizados em relação à concentração inicial para melhor visualização do comportamento de cada condição de mistura. A adição de resíduo alimentar contribuiu para um pequeno aumento da velocidade de estabilização da mistura, pois, após 12 dias, as misturas de resíduo apresentavam menor teor de STV quando comparadas ao Controle.

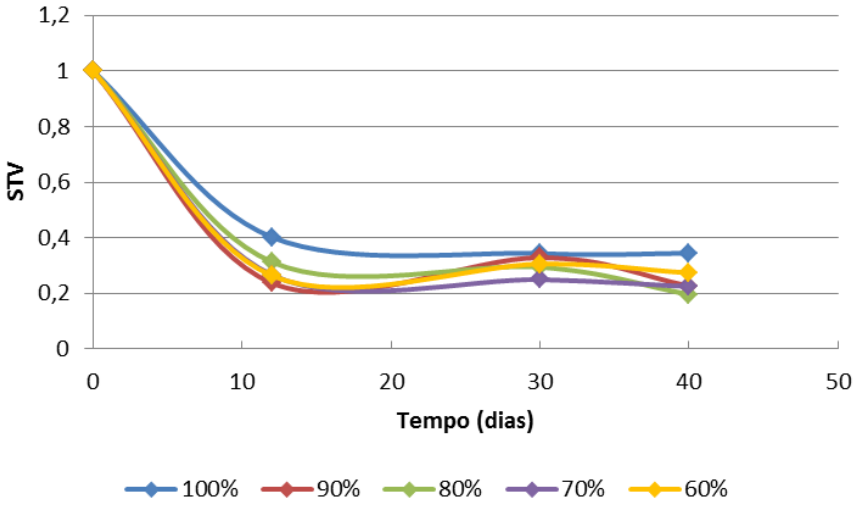


Figura 4.5: Variação dos sólidos totais voláteis (valores normatizados em relação à concentração inicial de cada condição) ao longo do experimento 2, para as diferentes misturas de lodo e resíduo alimentar.

Na Figura 4.5 pode-se perceber melhor a diferença entre as velocidades iniciais de redução de STV ou estabilização, verificando-se um aumento de 0,050 d^{-1} no Controle para 0,061 d^{-1}, em média, nas amostras com resíduos, o que corresponde a um aumento de 22% na velocidade de estabilização. Provavelmente, este pequeno aumento se deve à interrupção do processo de degradação por baixos valores de pH, também observados aos 12 dias de operação (Figura 4.2).

Em termos de redução de STV (Figura 4.6), do início ao fim dos experimentos as misturas de resíduo alimentar e lodo apresentaram resultados superiores aos do lodo (Controle), com poucas diferenças entre os percentuais de resíduo alimentar avaliados.

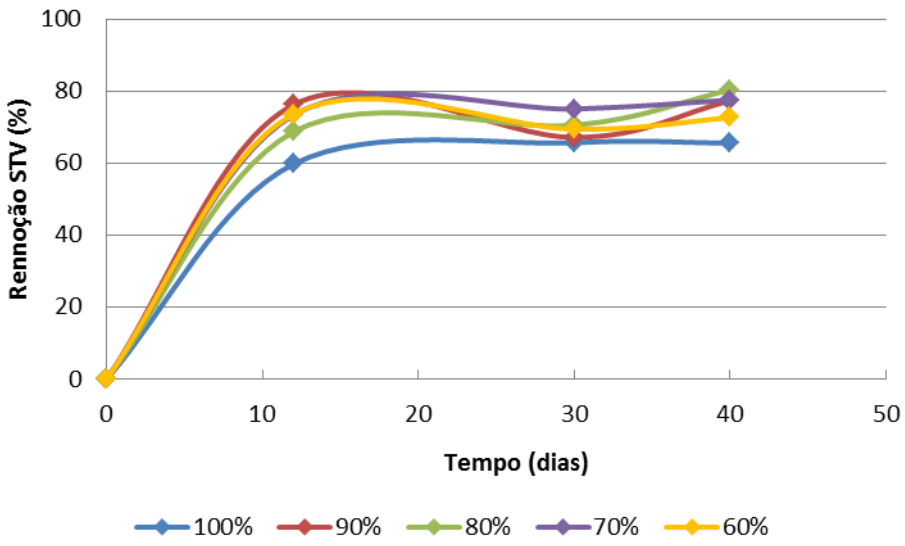


Figura 4.6: Redução de sólidos totais voláteis ao longo do experimento 2.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos ao final do experimento. Observa-se que as reduções de STV apresentam valores de 77%, em média, para os ensaios realizados com as misturas. Bouallagui et al. (2003) obtiveram remoção de sólidos totais voláteis entre 58 e 75% na digestão anaeróbia de frutas e vegetais inoculados com lodo ativado de tratamento de águas residuárias, sob condições mesofílicas e TDH de 20 dias em reator anaeróbio tubular, produzindo um biogás com 50 a 65% de metano.

A produção específica de metano (PEM) indica o potencial de geração de metano a partir dos resíduos e, segundo Flor (2004), pode ser influenciada pela tecnologia utilizada. Neste experimento, verifica-se que baixos valores de PEM foram obtidos, provavelmente em função dos baixos valores de pH, conforme mencionado. Mesmo assim, a adição de 10% de resíduo alimentar na mistura (90% lodo) levou a um aumento de 84% (mL CH_4/g STV $_{aplicados}$) e de

47% (mL CH_4/g STV $_{removidos}$) na PEM. Para as demais condições, houve uma queda na PEM à medida que se aumentava a porcentagem de resíduo na mistura. Lebiocka e Piotrowiczs (2012) encontraram aumentos na PEM de 25% e 37% para STV aplicados e removidos, respectivamente, com misturas contendo 25% da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos em comparação ao Controle. Já para a mistura com 30% do mesmo resíduo, não houve aumento da PEM.

Tabela 4.6: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 2: avaliação de diferentes proporções lodo: resíduo alimentar.

Condição	Parâmetros[a]					
	STV iniciais (mg/g)	Remoção de STV (%)	Volume de biogás (mL)[c]	% Metano	PEM (mLCH_4/g STV aplicados)	PEM (mLCH_4/g STV removidos)
100% lodo	11,8	65,6±1,0	22,0±2,8	68,5±2,1	24,9±0,7	37,9±1,0
90% lodo	51,0	77,3±7,1	150,5±2,1	80,2±3,1	45,9±1,8	55,7±2,1
80% lodo	125,5	80,4±6,9	191,5±40,3	73,2±2,6	21,2±0,8	24,7±0,9
70% lodo	175,6	77,5±1,7	241,0±23,4	75,3±3,9	20,1±1,0	24,2±1,3
60% lodo	233,5	72,6±2,	187,3±32,1	45,5±4,8	7,1±0,8	9,1±1,0

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b]40 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm.

Complementando os dados da Tabela 4.6, a Figura 4.7 apresenta os valores médios de volume acumulado de biogás ao longo do experimento. Os desvios-padrão variaram de 10 a 20%, não sendo apresentados na figura para melhor visualização dos perfis de produção de biogás. Nota-se que, como esperado, considerando uma maior carga orgânica e de nutrientes alimentada, a incorporação de resíduo alimentar à mistura proporcionou uma maior produção de biogás. Dentre os percentuais avaliados, verificou-se um aumento do volume final com a % de resíduo de 10 a 30%, decaindo com 40%. Este decréscimo pode estar relacionado ao fato de que com 40% de resíduo o valor do pH a partir do 12º dia se manteve em valores ácidos (na faixa de 3,5 a 4,0), o que pode ser verificado na Figura 4.2.

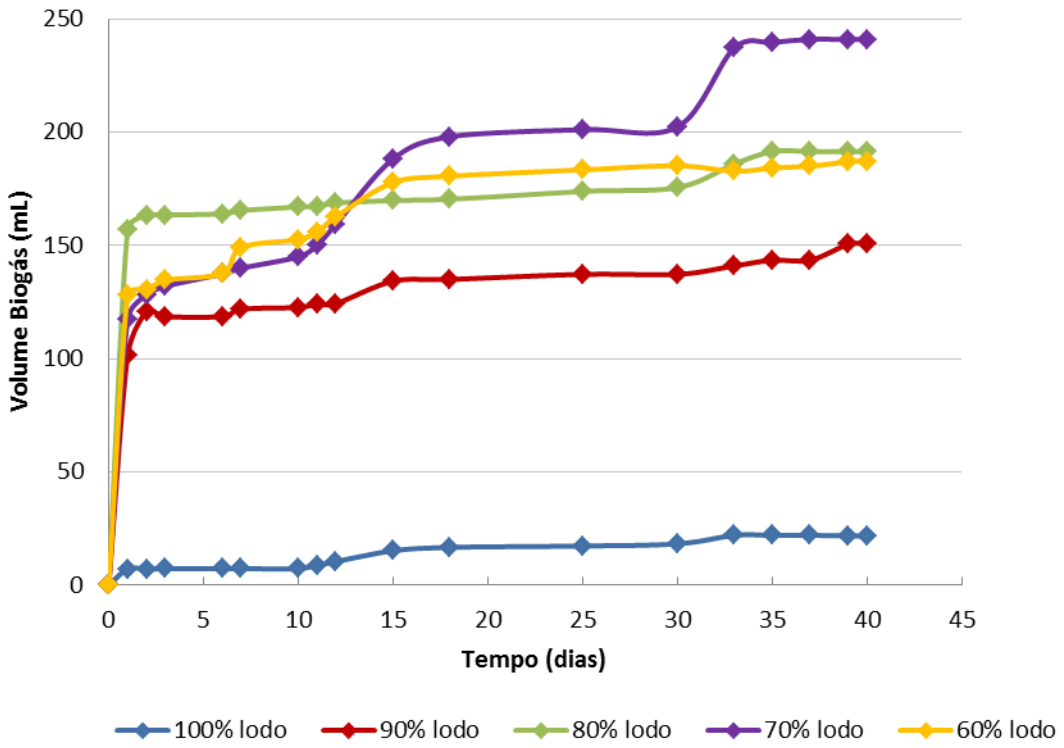


Figura 4.7: Produção acumulada de biogás (30ºC, 1 atm) a partir das misturas de lodo e resíduo alimentar, durante os 40 dias de experimento.

A partir do 30º dia observa-se, após um período de estabilização, um novo aumento na produção de biogás nas misturas com 70 e 80% de resíduo alimentar. Segundo Leite et al. (2009), este aumento pode estar relacionado à biomassa acumulada no interior dos digestores (maior concentração de microrganismos ativos), à temperatura e também ao estado de equilíbrio dinâmico alcançado pelo processo de bioestabilização.

Para avaliar o desempenho do processo de bioestabilização do resíduo alimentar, ou seja, o potencial energético foi feita uma comparação entre os percentuais de metano e dióxido de carbono produzidos, sendo estes apresentados na Figura 4.8. Ainda segundo Leite et al. (2009), teoricamente, quando a relação CH_4: CO_2 atinge um valor médio de 1,5, o processo de digestão anaeróbia alcança o estado de equilíbrio dinâmico, condições em que o biogás produzido contém, em média, 60% de metano e 40% de dióxido de carbono. Esta relação média foi atendida em todas as proporções de resíduo alimentar e lodo, exceto no ensaio contendo 60% de resíduo alimentar, em que a relação atingiu apenas 1,1.

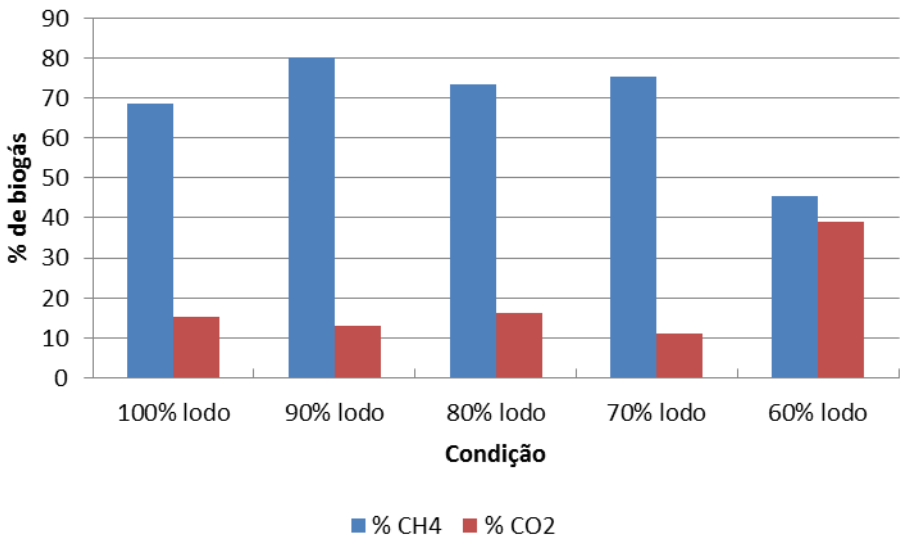


Figura 4.8: Perfil da relação CH_4: CO_2 para cada condição de mistura de lodo e resíduo alimentar estudada.

Uma análise mais completa dos resultados (Tabelas 4.5 e 4.6) mostra que a mistura contendo 70% lodo e 30% resíduo alimentar apresenta a maior produção de metano (181,5 mL) em comparação com as demais proporções. No entanto, nesta condição o pH da mistura cai demasiadamente, dificultando a manutenção do tamponamento. Considerando todos os parâmetros analisados, a mistura contendo 90% lodo e 10% resíduo alimentar se destaca como a melhor opção para a produção de biogás na codigestão anaeróbia, por apresentar maior produção de metano por sólidos voláteis aplicados, como também o pH não decair tanto quanto nos maiores percentuais de resíduo alimentar e o percentual de sólidos voláteis ao final do processo ser menor que nas outras condições estudadas. Nesta condição, houve uma redução de sólidos voláteis condizente com a encontrada em outros trabalhos. (LEBIOCKA & PIOTROWICZ, 2012; BOULLAGUI et al. 2004; BOULLAGUI et al. 2003; WANG et al., 2003) e menor redução de pH quando comparada com as outras misturas. Na Figura 4.9 é apresentado um gráfico resumo com todos os parâmetos estudados para a mistura contendo 10% de resíduo alimentar.

Cabe ressaltar que apesar da redução de sólidos voláteis apresentar valores condizentes aos encontrados em outros trabalhos, a PEM apresentou valores muito abaixo do esperado, mesmo no experimento Controle, em que a menor queda de pH não justifica a produção de biogás medida. La Cour Jansen et al. (2004) e Sosnowski et al. (2009), por exemplo, citam valores de PEM de 260 e 318 mL CH_4/g SV $_{removidos}$ para amostras de lodo de esgoto puro. Provavelmente houve vazamento do biogás produzido nos frascos penicilina ou uma maior

solubilização dos gases na fase aquosa. Campos et al. (2006) também atribuem uma produção real de metano menor que os valores teóricos esperados a grandes variações de pressão e temperatura, além da solubilização do biogás no líquido efluente.

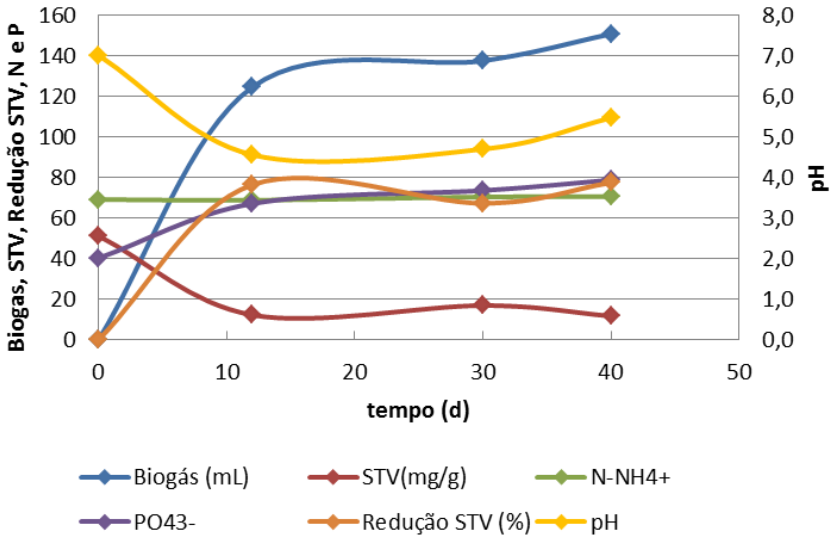


Figura 4.9: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão anaeróbia para a mistura contendo 90% lodo e 10% resíduo alimentar.

4.4 EXPERIMENTO 3: Cinética da degradação anaeróbia de misturas lodo:resíduo

A condição 90% lodo e 10% RA (amostra da coleta 3), selecionada no experimento 2, foi reavaliada neste experimento, juntamente com a condição Controle (100% lodo) com amostragens e análises em intervalos de tempo menores. A Tabela 4.7 apresenta os valores médios iniciais e finais de N amoniacal, *o*-fosfato e STV.

Tabela 4.7: Concentrações iniciais e finais de amônia, fosfato e STV na codigestão de 90% lodo e 10% RA a 30ºC.

Condição	Parâmetros [a]						
	pH	$N\text{-}NH_4^+$ (mg/L)		*o*-Fosfato (mg/L)		STV (mg/g)[c]	
	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]
100% lodo	6,9	10,3±1,8	57,2±2,4	380,0±4,5	400,0±3,8	15,7±0,2	7,8±0,4
90% lodo + 10% RA	7,7	65,6±2,4	124,2±3,2	1400,0±5,1	1973,0±6,5	36,1±3,0	14,1±1,0

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b]42 dias. [c]mg/g peso úmido.

Verifica-se que as concentrações iniciais dos três parâmetros avaliados são maiores na condição com adição de 10% de RA. Tal resultado se deve à presença de compostos orgânicos de mais fácil degradação no resíduo alimentar que, mesmo sob refrigeração, sofre a ação de microrganismos psicrofílicos que hidrolisam compostos orgânicos nitrogenados e fosforados, liberando amônia e fosfato no meio (FELIZOLA, 2006).

A adição de maior quantidade de bicarbonato de sódio na mistura inicial promoveu um melhor tamponamento, verificando-se um valor final de pH maior para ambas as condições, em comparação com os valores obtidos no experimento 2. Enquanto no experimento 2 o pH final para o Controle e a mistura 90:10 foram de 6,6 e 5,5, respectivamente, no experimento 3 obteve-se valores de pH final de 6,9 e 7,7, após o mesmo tempo de digestão (~ 40 dias).

Nas duas condições ocorreu o aumento das concentrações de amônia e fosfato após 40 dias de digestão, como esperado. No entanto, na condição Controle (100% lodo), a solubilização de compostos orgânicos nitrogenados é muito maior (5,6 vezes) que na condição com adição de 10% de RA (1,9 vezes). A digestão de compostos orgânicos fosforados, em ambas as condições, apresenta aumentos similares da concentração de fosfato (1,1 e 1,4 vezes para 100:0 e 90:10, respectivamente). Com relação às concentrações de STV, verifica-se uma redução de 50,3% e 61,1%, conforme apresentado na Tabela 4.8, mostrando uma maior redução na condição com adição de RA, como também observado no experimento 2 (Tabela 4.6). No entanto, os valores de eficiência de remoção de STV foram menores no presente experimento, provavelmente devido ao emprego de diferentes amostras de RA.

Tabela 4.8: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 3.

Condição	Parâmetros[a]					
	STV iniciais (mg/g)	Remoção de STV[b] (%)	Volume de biogás[b] (mL)[c]	% Metano	PEM[c] ($mLCH_4$/g STV aplicados)	PEM[c] ($mLCH_4$/g STV removidos)
100% lodo	15,7	50,3±2,5	54,7±11,1	82,7±2,8	66,2±2,6	131,7±5,2
90% lodo + 10% RA	36,1	61,1±3,8	260,8±19,6	71,9±4,9	135,7±5,1	208,1±7,9

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b]42 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm.

No experimento 3, obteve-se valores de PEM maiores que no experimento 2, nas mesmas condições, mas ainda menores que os valores citados na literatura. Rico et al. (2014), por exemplo, obtiveram PEM de 125 mL CH_4/g SV para lodo de esgoto, enquanto nos experimentos 2 e 3 obteve-se valores de 24,9 e 66,2 mL CH_4/g SV. Ainda assim, pode-se observar uma diferença entre os valores obtidos no Controle e na condição com 10% de RA. Em ambos os experimentos 2 e 3, a adição de 10% de RA resulta em uma PEM 1,8 e 2,1 vezes maior (em mL CH_4/g STV $_{aplicados}$) em comparação ao Controle e de 1,5 e 1,6 vezes maior (em mL CH_4/g STV $_{removidos}$). Ou seja, a adição de 10% de RA ao lodo pode levar ao dobro de produção de metano por massa de SV introduzidos no digestor.

A maior produção de metano e PEM do experimento 3 provavelmente se deve a um melhor tamponamento da mistura lodo e RA devido ao ajuste do pH inicial para 7,4. Na Figura 4.10 pode-se verificar que o pH no Controle cai de 7,4 para 6,5 – 6,8, mas ainda se mantém em valores adequados à digestão. Já na condição com 10% de RA, o pH decai nos primeiros 10 dias de digestão para valores em torno de 5,0 mas, devido ao tamponamento, aumenta gradativamente em seguida.Após 28 dias, o pH apresenta valores superiores a 7,0, indicando um melhor tamponamento do reator e a estabilização necessária para a produção de biogás.

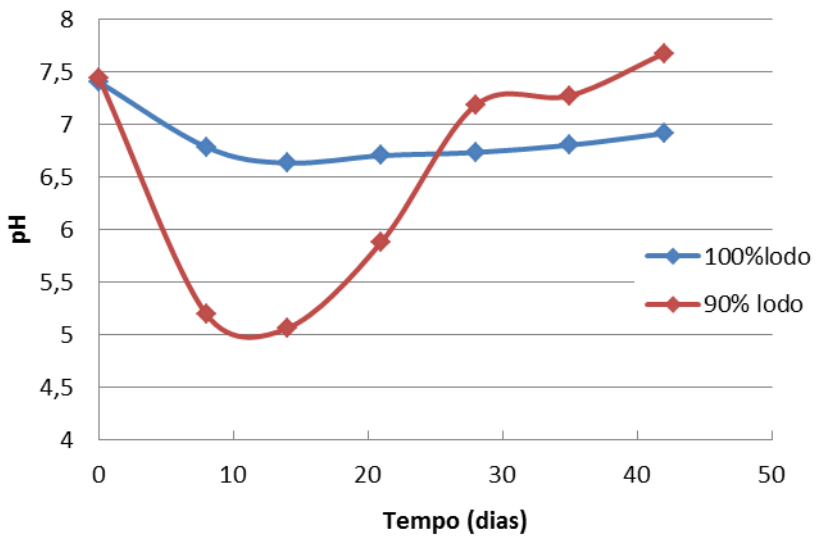


Figura 4.10: Variação do pH ao longo do experimento 3.

Segundo Reis (2012), o bicarbonato de sódio adicionado inicialmente para correção do pH libera íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) que, ao reagirem com prótons, produzem ácido carbônico. Devido à instabilidade, o ácido carbônico dissocia-se, liberando CO_2 e água, reduzindo as condições de acidez do reator. Enquanto a elevação do pH é ocasionada pelo

mecanismo natural de tamponamento, que se dá através da conversão do nitrogênio orgânico a hidróxido de amônio, que ionizado libera o íon amônio (NH_4^+) e hidroxila (OH^-), elevando os valores de pH do meio, conforme observado na Figura 4.10.

Na Figura 4.11 são apresentadas as concentrações de nitrogênio amoniacal, ao longo do tempo, para as duas condições avaliadas. O monitoramento do nitrogênio amoniacal é importante, pois sua presença pode ser benéfica ou limitante da atividade metanogênica, dependendo da concentração existente no digestor (CHERNICHARO, 2007). De acordo com Felizola (2006), a digestão de compostos ricos em proteína leva à formação de bicarbonato de amônia, que atua como fonte de nitrogênio e tampão para a massa de resíduo orgânico em processos de bioestabilização.

Em ambos os casos observa-se que há uma tendência de aumento da concentração de nitrogênio amoniacal que, na condição 90:10 se dá somente a partir do 15º dia, porém a uma velocidade três vezes maior que no Controle. Isto pode ser explicado pela maior concentração de proteínas na mistura de lodo e RA. Assim que as proteínas começam a ser degradadas pelos microrganismos, na primeira etapa da digestão anaeróbia (hidrólise), são convertidas em aminoácidos (contribuindo para a queda de pH) e em seguida em amônia (contribuindo para aumento do pH).

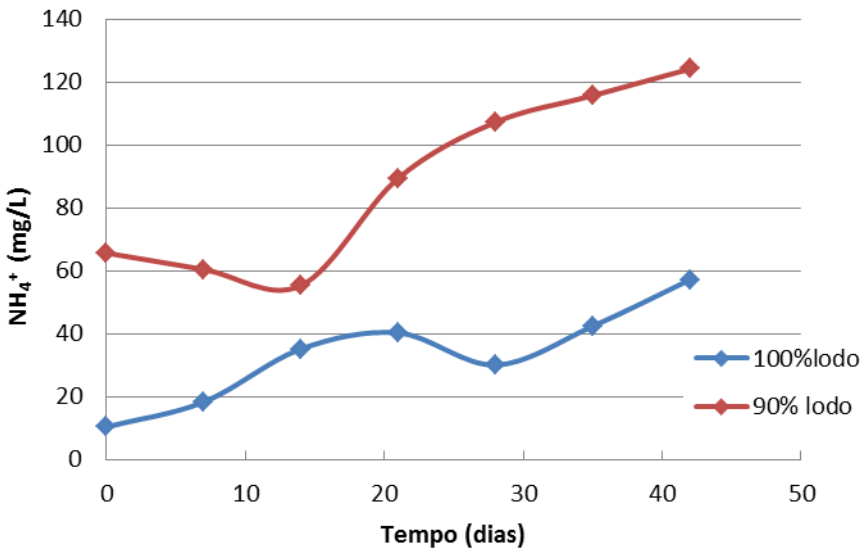


Figura 4.11: Variação da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo durante o experimento 3.

Para análise das concentrações de fosfato, foi feita uma comparação entre as variações

temporais do fosfato e a concentrações de sólidos voláteis para cada condição de lodo e resíduo. A Figura 4.12 representa a variação das concentrações de fosfato e STV ao longo do experimento.

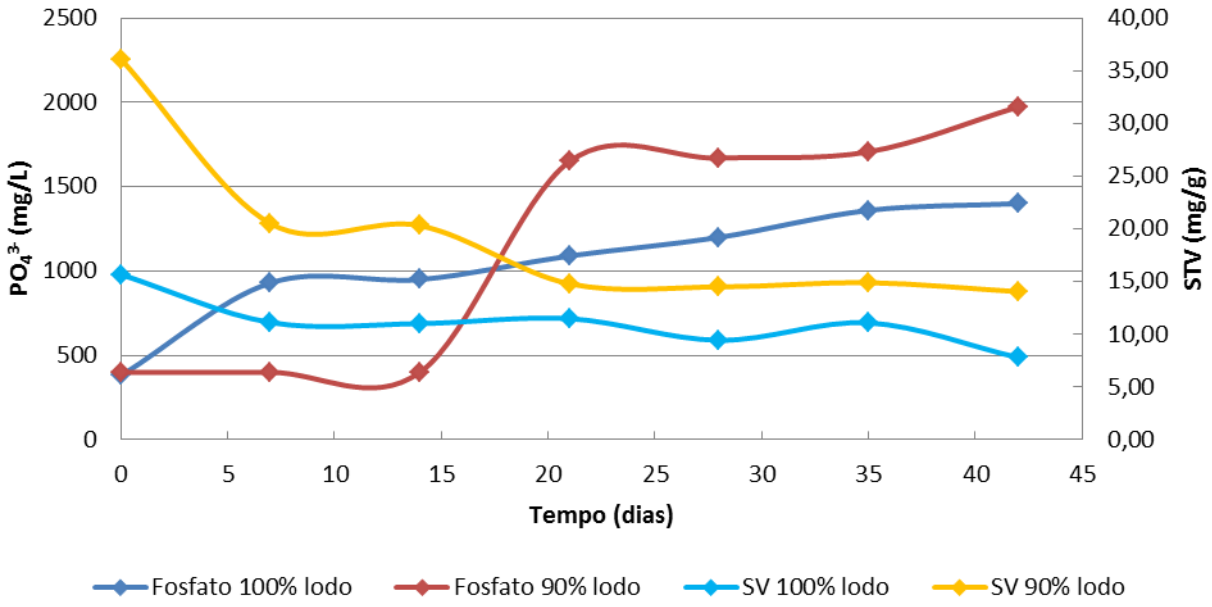


Figura 4.12: Variação das concentrações de o-fosfato (mg/L) e STV (mg/g) ao longo do tempo no experimento 3.

Com 100% de lodo, verifica-se que quando a concentração de STV cai, no intervalo de 0 para 7 dias, o fosfato aumenta. E assim que o STV estabiliza (de 7 para 14 dias) o fosfato estabiliza também. Para a mistura com 90% de lodo, este cruzamento não acontece no intervalo de 0 para 7 dias, pois enquanto a concentração de STV cai a de fosfato permanece estável. No entanto, de 7 para 14 dias, ocorre o esperado, a concentração de STV e fosfato permanecem estáveis. Após um aumento da concentração de fosfato e decaimento da concentração de STV, no intervalo de 14 para 21 dias, fosfato e STV permanecem estáveis até o fim do experimento.

A concentração de STV nos biodigestores com 100% lodo variou de 15,0 mg/g a 7,8 mg/g, obtendo-se remoção de 48%; enquanto na mistura com 90% lodo e 10% RA variou de 35,0 mg/g a 14,2 mg/g, atingindo uma eficiência de remoção de 59%. BOUALLAGUI et al. (2003) estudaram concentrações iniciais de STV na faixa de 2,95 a 23,33 g/L, obtendo uma eficiência média de remoção de 75% e biogás com 65% de metano. De acordo com FELIZOLA (2006) este fato pode estar relacionado com a quantidade de material particulado, degradado e convertido em compostos solubilizados, promovendo alta taxa de hidrólise, como observado nos primeiros 7 dias do experimento 3.

Na Figura 4.13 apresentam-se as evoluções temporais das concentrações de STV (mg/g) normatizadas em relação à concentração inicial e também a eficiência de remoção de STV durante o período de monitoramento do experimento.

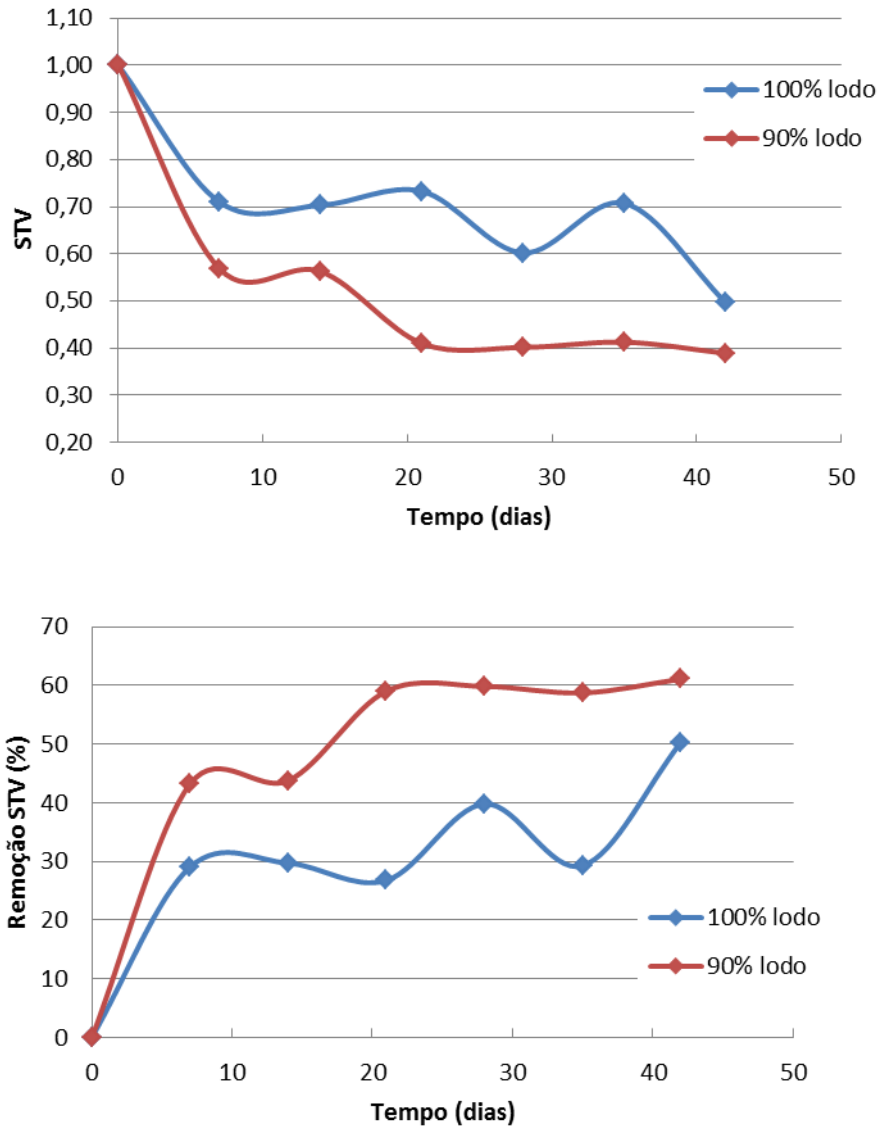


Figura 4.13: (A) Variação da concentração de sólidos totais voláteis; (**B**) porcentagem de remoção de STV ao longo do tempo.

Novamente, verifica-se uma diferença entre as velocidades iniciais de estabilização entre as duas condições, verificando-se aumento de 0,041 d^{-1} no Controle para 0,061 d^{-1} na amostra com resíduo alimentar, o que corresponde a um aumento de 49% na velocidade de estabilização. O maior aumento obtido, em comparação ao experimento 2 (22%), provavelmente tem relação com o melhor tamponamento do pH no experimento 3.

A redução de STV, também apresentada na Figura 4.13, foi maior e mais rápida na mistura de

resíduo alimentar e lodo, estabilizando em cerca de 60% aos 20 dias. Enquanto no Controle a redução aumenta lentamente, não atingindo uma completa estabilização até o final do experimento.

Na Figura 4.14 é apresentada a produção acumulada de biogás para ambas as condições estudadas. Nota-se que para 100% de lodo, apesar da produção de biogás (54,7 mL) ser bem maior que no experimento 2 (22 mL), ainda é menor que a produção obtida quando foi acrescentado 10% de resíduo alimentar ao lodo. Neste caso houve uma produção total de 260 mL de biogás em 42 dias de experimento. Um aumento, portanto, de quase 400%. Comportamento similar foi observado por Gómez et al. (2006) ao comparar a digestão anaeróbia de lodo primário e a codigestão do lodo com frutas e vegetais, sob condições mesofílicas (34ºC). Os autores obtiveram volumes unitários de biogás variando de 120 mL a 280 mL para a mistura, com volumes de biogás chegando a 160 mL aos 35 dias; enquanto que para o lodo estes valores chegaram somente à metade do biogás produzido.

Derbal et al. (2012) avaliaram a codigestão anaeróbia da FORSU com lodo do decantador secundário de uma ETE, sob diferentes cargas orgânicas a 35°C. Valores unitários de produção de biogás variando de 100 a 500 mL foram obtidos para a maior carga e de 50 a 200 mL para a menor carga, durante 190 dias de tratamento.

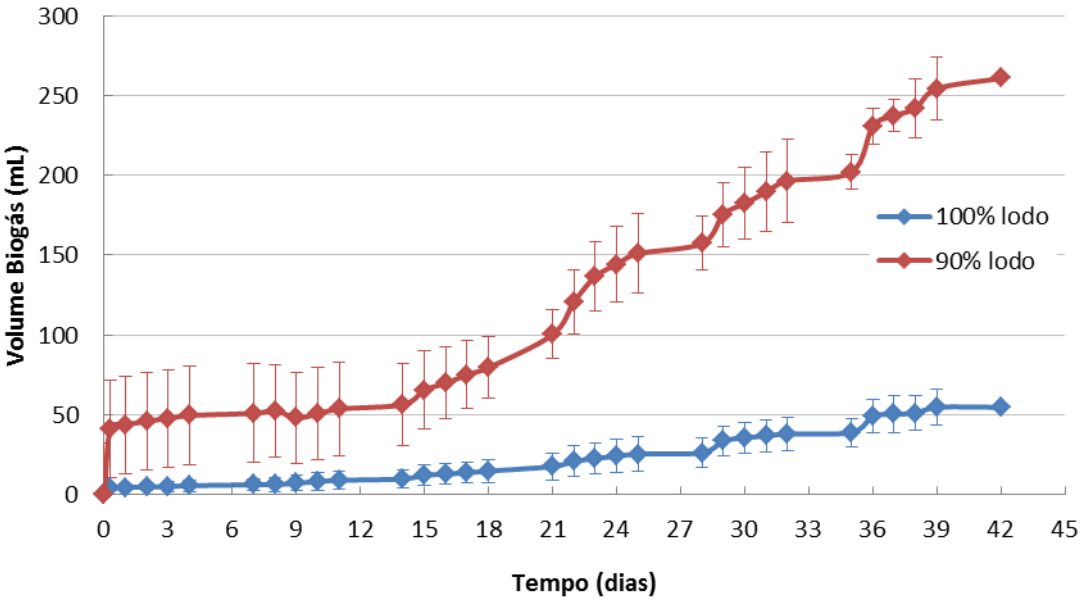


Figura 4.14: Produção acumulada de biogás (30ºC, 1 atm) durante 42 dias do experimento 3.

Mayer (2013) relata que os resultados apresentados para produção acumulada de biogás por diversos autores seguem uma mesma linha e diz que isso pode estar relacionado com as características semelhantes dos substratos em tratamento. Porém, aponta algumas discrepâncias nos resultados de produção acumulada de alguns autores, indicando que variações na metodologia empregada nos estudos podem estar fortemente relacionadas a mudanças significativas na produção de biogás. O autor acredita que o fator mais preponderante para se alcançar maiores rendimentos na produção de biogás pode estar relacionado às temperaturas a que foram submetidos os reatores, além das características do substrato utilizado.

A Figura 4.15 representa a composição média do biogás, expressa em percentagem de metano e dióxido de carbono, durante o experimento. De acordo com esta figura, a percentagem de metano chegou a 72% para a mistura contendo 10% (v/v) de resíduo alimentar e a 82,7 % com 100% lodo, valores relativamente elevados em comparação com os relatados na literatura. Derbal et al. (2012) relata que o bom funcionamento do processo de digestão anaeróbia é caracterizado por uma percentagem de metano maior que 50%. Assim, a percentagem obtida neste caso reflete a boa operação do processo.

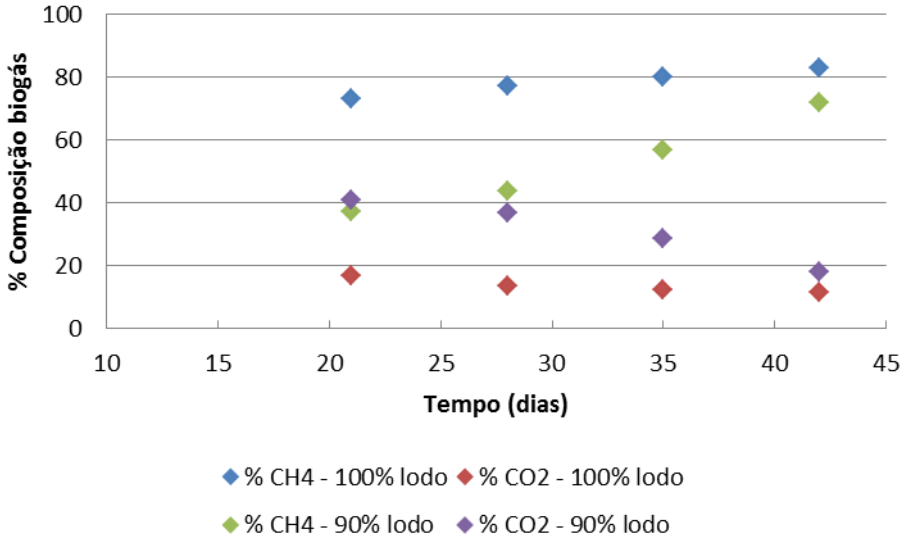


Figura 4.15: Comportamento da relação CH_4: CO_2 para cada condição de mistura lodo e resíduo alimentar estudada.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a variação de todos os parâmetros estudados para a condição controle (100% lodo) e para a mistura contendo 10% de resíduo alimentar. Na condição 100% lodo, a queda de pH é pequena e a remoção de STV, assim como o aumento

da concentração de amônia, acompanham a produção de biogás, que se mantém durante todo o experimento (40 dias). Na condição com 90% lodo e 10% resíduo alimentar, ao contrário do observado no experimento sem adição de $NaHCO_3$ (Figura 4.9 – na qual se observa que logo após a queda de pH a produção de biogás é interrompida), a produção de biogás aumenta até o 40º dia de experimento, acompanhando o aumento do pH e da concentração de amônia, mas não há redução de STV, que estabiliza em torno do 20º dia.

A produção quase contínua de biogás sem remoção de STV só poderia ser explicada pela atividade microbiana sobre compostos orgânicos dissolvidos no resíduo. Para comprovar esta hipótese, um quarto experimento foi conduzido para comparar resultados obtidos com um resíduo recém preparado e um resíduo estocado por período prolongado sob refrigeração. Esperava-se que estes apresentassem comportamento diferenciado com relação ao teor de SDV.

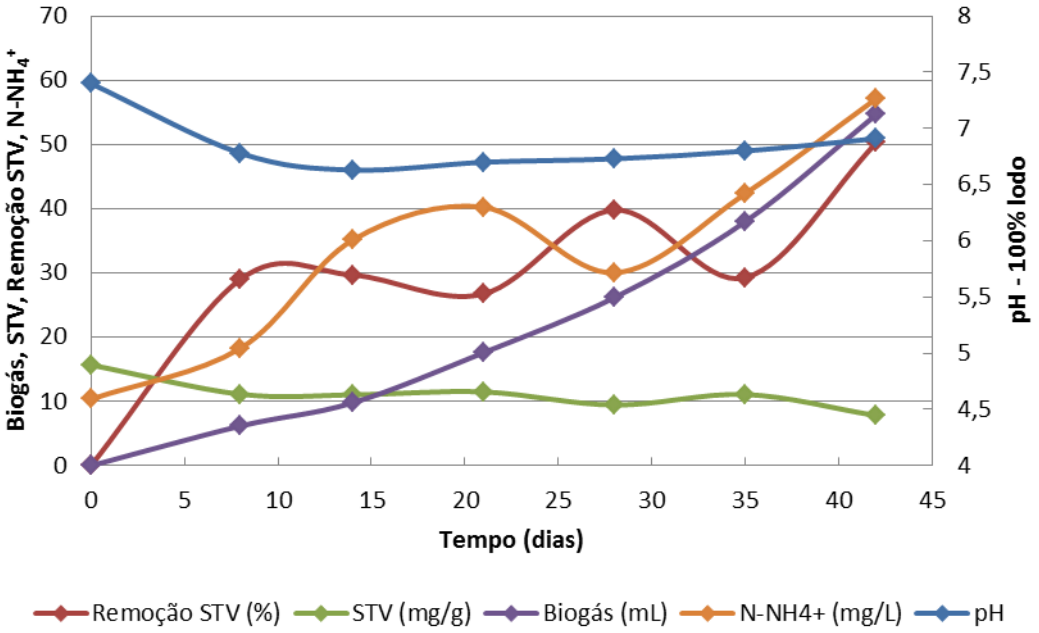


Figura 4.16: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de digestão anaeróbia para a condição controle (100% lodo).

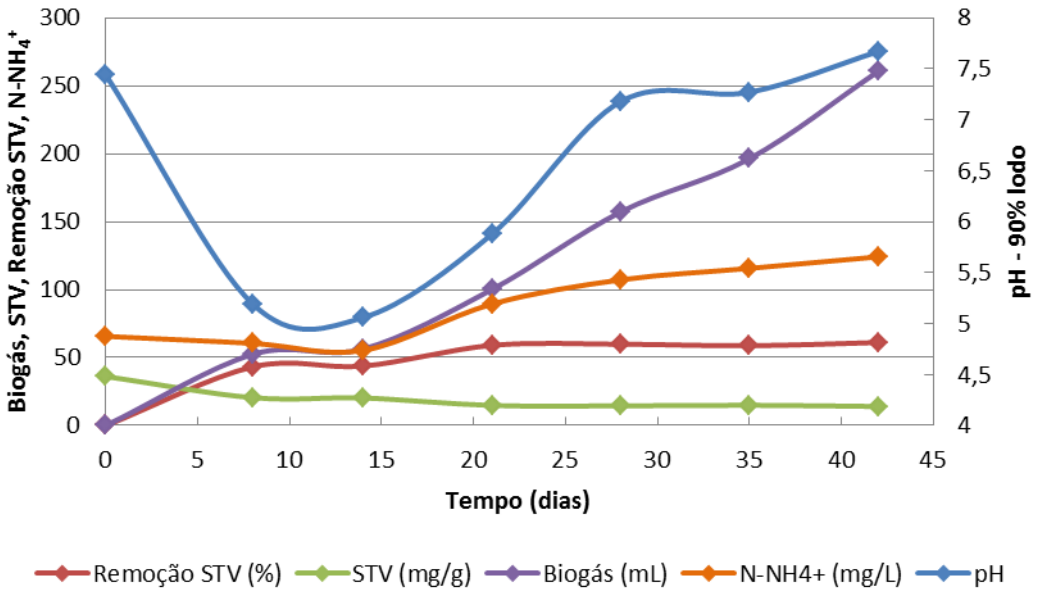


Figura 4.17: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão anaeróbia para a mistura contendo 90% lodo e 10% resíduo alimentar.

4.5 EXPERIMENTO 4: Efeito do tempo de armazenamento do resíduo alimentar

No experimento 4 avaliou-se a influência do tempo de armazenamento do resíduo alimentar. Para tanto foi utilizado o resíduo proveniente da coleta 2 armazenado sob refrigeração por um ano e um novo resíduo (coleta 4) para a codigestão anaeróbia com misturas contendo 10% lodo e 90% RA. Apesar dos resíduos empregados serem provenientes de coletas diferentes, a caracterização inicial dos resíduos em termos de STV, proteínas, carbono e óleos e graxas (apresentada na Tabela 4.3) mostra valores similares. Portanto, pode-se afirmar que os resultados obtidos com os dois resíduos se devem a modificações ocorridas durante o tempo de armazenamento, efeito que se desejava observar na execução deste experimento.

Nas Tabelas 4.9 e 4.10 estão apresentados os resultados das análises realizadas durante os 63 dias do experimento 4. O pH inicial foi corrigido para valores entre 7,3 e 7,4 com a adição de $NaHCO_3$, como realizado no experimento 3. Os parâmetros, apresentados na Tabela 4.9, foram analisados e serão comentados após os gráficos, que proporcionam uma melhor visualização da variação dos parâmetros ao longo do tempo. Como os desvios-padrão são apresentados na Tabela 4.9, estes não foram colocados nos gráficos para facilitar a visualização do comportamento das variáveis analisadas.

Tabela 4.9: Resultados obtidos para diferentes parâmetros analisados no experimento 4.

Condição	Parâmetros[a]						
	pH	$N\text{-}NH_4^+$ (mg/L)		*o*-Fosfato (mg/L)		STV (mg/g)[c]	
	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]	Inicial	Final[b]
100% lodo	7,6	442,0±10,5	390,1±9,4	500,8±7,6	1976,0±20,1	17,3±0,2	9,2±0,6
90% lodo e 10% RA antigo	7,8	477,0±12,1	953,7±11,5	462,1±8,3	2092,5±19,9	28,5±1,0	11,8±0,5
90% lodo e 10 % RA novo	6,0	458,0±10,8	486,3±12,7	454,6±6,1	2103,3±25,3	29,3±1,2	17,2±0,2

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b]63 dias. [c]mg/g peso úmido.

Observa-se que as concentrações de amônia e de fosfato no meio reacional são maiores do que as encontradas nas coletas anteriores. Tal fato pode ser explicado pela hidrólise dos compostos nitrogenados e fosforados que ocorreu durante o armazenamento do resíduo da coleta 2, e também pela diferente composição do resíduo da coleta 4.

Como apresentado na Figura 4.18, houve uma redução do pH nos primeiros 14 dias de operação, mais acentuada nos ensaios com resíduo alimentar. Nas amostras com 100% lodo a variação foi de 7,4 a 6,2. Já para amostras com 10% do resíduo antigo, esta variação foi de 7,3 a 5,5 e nas amostras com 10% do resíduo novo a faixa de variação foi de 7,3 a 5,3. Fato este que pode estar relacionado com uma fração orgânica do resíduo facilmente assimilável pelas bactérias anaeróbias ativas no lodo e no próprio resíduo. A assimilação desta fração pelas bactérias pode levar a uma rápida produção de ácidos graxos voláteis. Enquanto no ensaio com lodo o pH se recuperava a partir do 14º dia, nos ensaios com resíduo a recuperação acontecia após 28 (resíduo antigo) e 56 dias (resíduo novo).

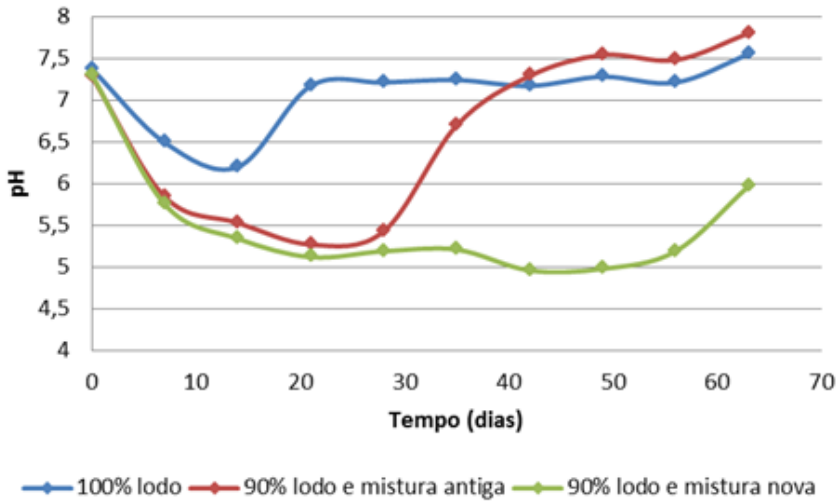


Figura 4.18: Variação do pH ao longo dos ensaios de codigestão anaeróbia no experimento 4.

Na Figura 4.19, observa-se que nos primeiros sete dias ocorreu uma queda na concentração de N-amoniacal, juntamente com a queda do pH que decaiu para 6,5 para o lodo puro e para valores próximos a 6,7 nos frascos com 10% de resíduo alimentar, conforme esperado devido o deslocamento do equilíbrio reacional, como visto anteriormente (Reação.5). Leite et al. (2001) explicam que a redução das concentrações de NKT na fração sólida de uma mistura de resíduo orgânico e lodo, no início do processo, se deve à solubilização de grande parte dos nutrientes no interior do reator. Esta solubilização fez com que as concentrações de N amoniacal no lixiviado do reator aumentassem, o que também foi verificado no presente estudo. Do 14º dia em diante o aumento quase linear da concentração de N-amoniacal, mais acentuado para a mistura de lodo e resíduo antigo, provavelmente é devido a uma maior degradação e solubilização do material orgânico nitrogenado durante o período de estocagem.

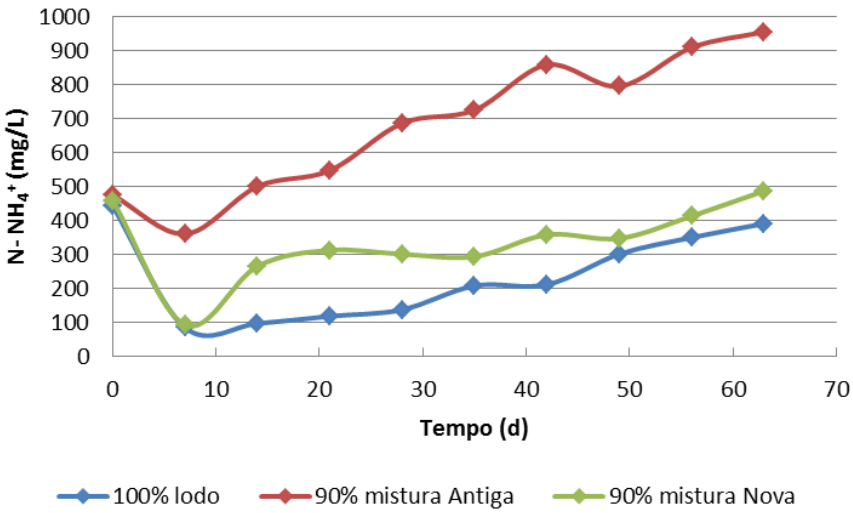


Figura 4.19: Variação da concentração de N-amoniacal (mg/L) ao longo do tempo no experimento 4.

A concentração de fosfato no meio reacional apresentou o aumento esperado durante a codigestão, como pode ser avaliado na Figura 4.20. Em um trabalho que estudou a bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos em reatores em batelada, Leite et al. (2001) explicam que este aumento se deve a compostos orgânicos fosforados que sofrem hidrólise e liberam fosfatos no meio reacional. A liberação de fosfato no meio também se dá de forma linear e a uma velocidade maior para a mistura de lodo e resíduo antigo.

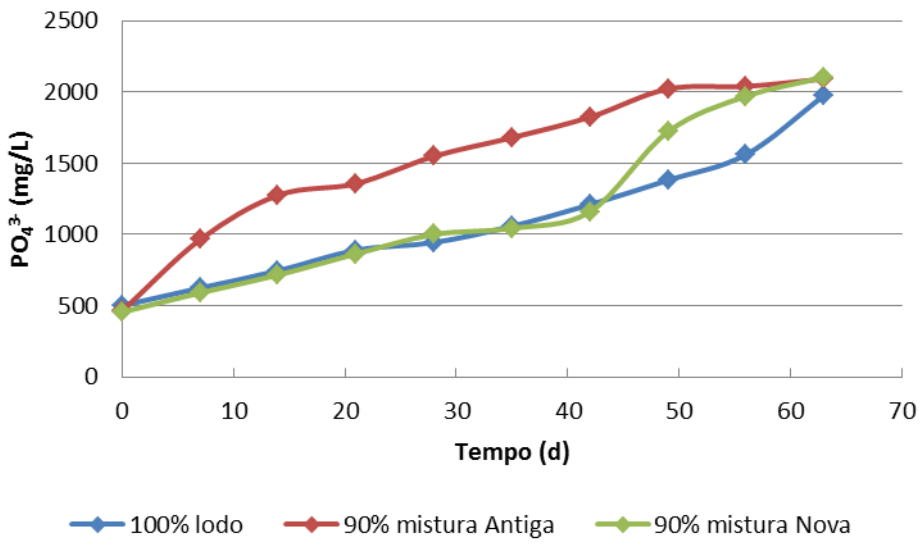


Figura 4.20: Variação da concentração de o-fosfato (mg/L) ao longo do tempo no experimento 4.

Na Figura 4.21 são apresentadas as concentrações iniciais e finais de nitrogênio amoniacal e o-fosfato para as três condições estudadas. Observa-se que em todas as condições, exceto para a concentração final de $N\text{-}NH_4^+$ da mistura contendo 10% de resíduo antigo, todas as concentrações encontram-se na mesma ordem de grandeza, apresentando aumentos percentuais muito próximos.

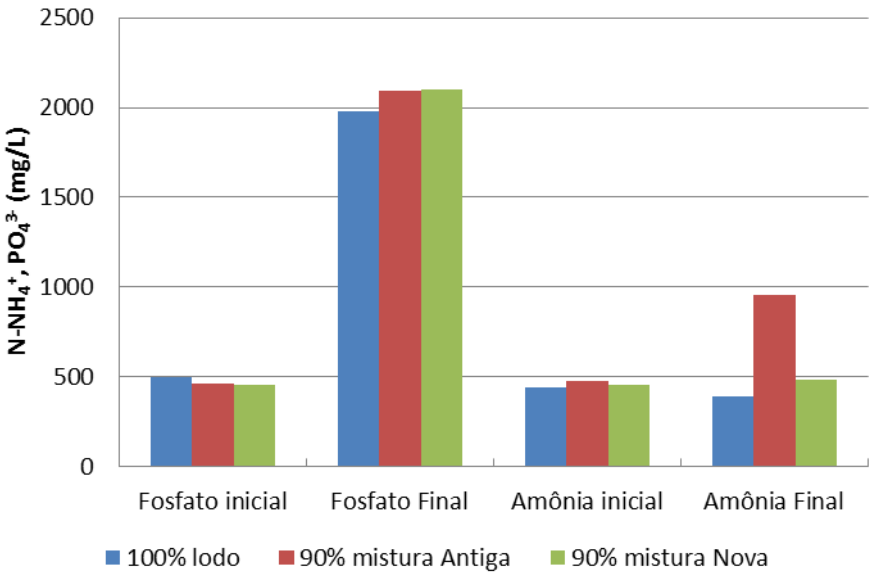


Figura 4.21: Concentrações iniciais e finais de nitrogênio amoniacal e o-fosfato no experimento 4.

A redução da concentração de sólidos voláteis, mostrada na Figura 4.22, indica que não houve inibição acentuada da metanogênese, apesar da queda de pH nos primeiros 14 dias. A cinética de remoção dos STV é praticamente igual nas três condições até o 20º dia. No entanto, ao final do experimento (63 dias), foi obtida uma maior estabilização na mistura de lodo e resíduo antigo (58,2% de redução de STV) em comparação com o lodo puro (46,7%) e a mistura de lodo e resíduo novo (41,3%), coerente com o aumento das concentrações de N amoniacal (Figura 4.19) e o-fosfato (Figura 4.20).

Luna et al. (2008) estudaram a codigestão de lodo de esgoto sanitário e resíduo preparado a partir da fração orgânica putrescível de RSU em um reator compartimentado e observaram uma remoção média de STV de 91,2%. Os autores atribuem tal fato à configuração do reator, que possibilitou um contato efetivo entre a massa microbiana e a massa de resíduo. Leite et al. (2009) realizaram a codigestão de lodo de esgoto sanitário com a fração orgânica putrescível dos RSU e encontraram valores de remoção de STV superiores a 80% no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos com alta e baixa concentração de sólidos. Boullagui et al. (2003) obteve eficiência de remoção de STV de 74,4% produzindo biogás com 65% de metano ao estudar o tratamento de resíduos sólidos vegetais e lodo de esgoto em reator tubular com concentração de sólidos totais de 6% (% em massa). Porém, como relatado na Tabela 2.11, autores como Stroot et al. (2001), Boullagui et al. (2004) e Leite et al. (2001) ao estudarem a codigestão da FORSU e lodo de esgoto sanitário obtiveram eficiências de remoção de STV em torno de 50% e consideraram estes valores satisfatórios.

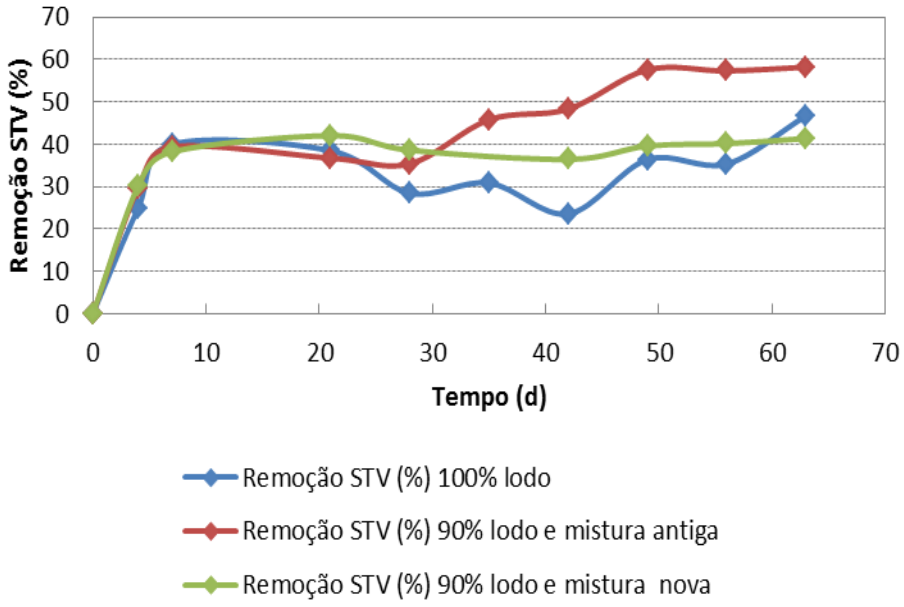
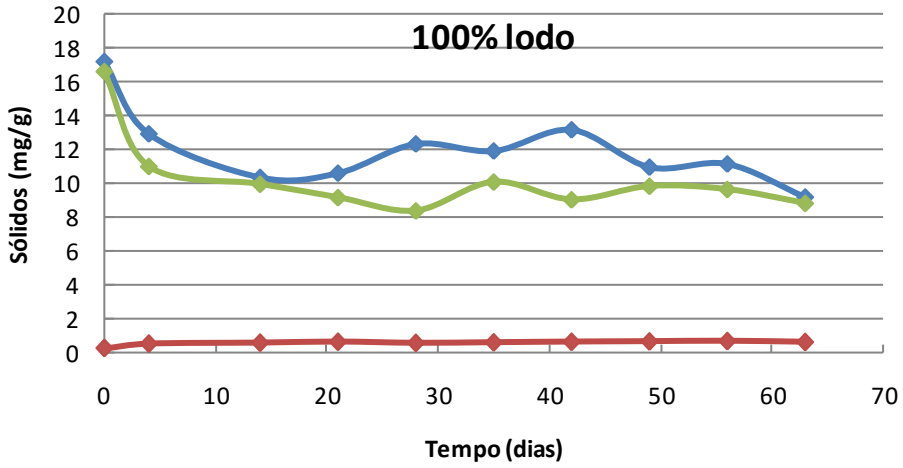


Figura 4.22: Remoção de STV (%) durante a realização dos ensaios de codigestão.

A variação das frações dissolvida e suspensa dos sólidos voláteis ao longo do tempo, para as três condições estudadas, é apresentada na Figura 4.23. Pode-se constatar que a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) acompanha a concentração de sólidos totais voláteis (STV), confirmando que remoções mostradas na Figura 4.22 são devido à degradação dos sólidos biológicos presentes nas amostras. A concentração de sólidos dissolvidos voláteis (SDV) é bem menor que a de SSV e aparentemente varia muito pouco ao longo do tempo nas três condições.



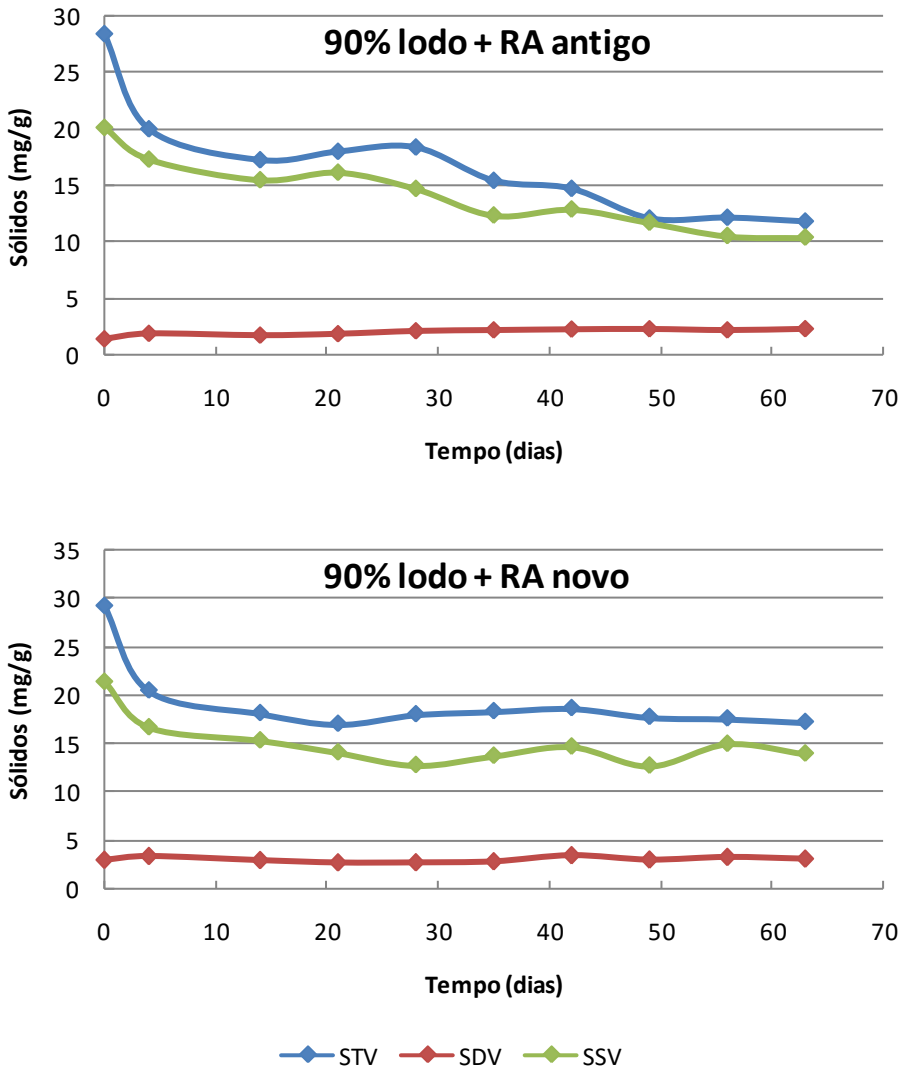


Figura 4.23: Variação da concentração de sólidos voláteis (totais, dissolvidos e suspensos) ao longo do tempo no experimento 4.

Ao se analisar o percentual de SDV nos sólidos totais de cada amostra, na Figura 4.24, verifica-se que o percentual inicial de SDV nas amostras com resíduo alimentar é maior que no controle (100% lodo), conforme esperado, devido à elevada concentração de matéria orgânica no resíduo alimentar e ao processamento do mesmo. Uma comparação das concentrações iniciais das misturas com resíduo alimentar antigo e novo revela que esta é menor no resíduo alimentar antigo, provavelmente devido à atividade de microrganismos psicrofílicos presentes no resíduo durante a estocagem. Esta atividade facilita a hidrólise dos sólidos orgânicos, pois a fração de SDV em relação aos ST aumenta linearmente com o tempo de degradação na mistura de lodo e resíduo antigo, enquanto na mistura de lodo e resíduo novo e no controle, após um aumento inicial maior, a solubilização se mantém quase constante.

O resultado do % SDV na Figura 4.24 confirma a maior participação da fração solúvel na produção de metano que, conforme apresentado na Tabela 4.10, ocorreu em todas as misturas, mas com valores finais muito maiores na mistura de 90% lodo e resíduo antigo (246,6 mL), enquanto a mistura com 90% lodo e resíduo novo e o controle (100% lodo) geraram volumes de 146,9 mL e 60,8 mL no mesmo período.

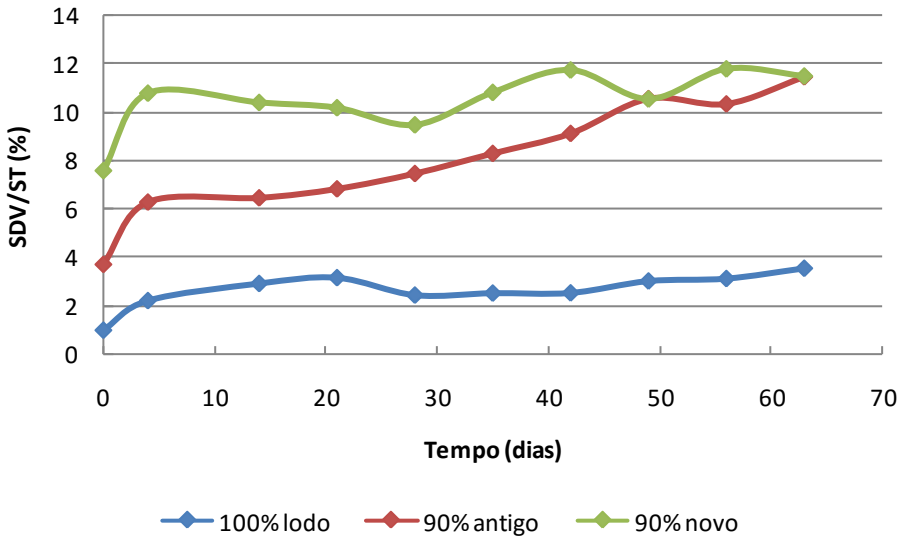


Figura 4.24: Variação do percentual de SDV em relação aos ST ao longo do tempo no experimento 4.

Tabela 4.10: Resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados ao final[b] do experimento 4.

Condição	Parâmetros[a]					
	STV iniciais (mg/g)	Remoção de STV[b] (%)	Volume de biogás[b] (mL)[c]	% Metano	PEM[c] (mL CH_4/g STV aplicados)	PEM[c] (mL CH_4/g STV removidos)
100% lodo	17,3	46,7±3,5	80,5±14,9	75,5±1,7	87,7±8,7	215,2±24,5
90% lodo e 10% RA antigo	28,4	58,2±1,7	295,7±40,8	83,4±4,4	245,7±27,6	492,5±42,8
90% lodo e 10% RA novo	17,2	41,4±0,8	194,3±47,2	75,6±2,7	152,7±29,5	477,8±10,8

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b] 63 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm.

Na Figura 4.25 é apresentada a produção de biogás para as diferentes condições estudadas. Os

desvios-padrão estão apresentados na Tabela 4.10 e não foram apresentados no gráfico para melhor visualização. Verifica-se que a adição de resíduo alimentar ao lodo aumenta consideravelmente o volume de biogás logo no início dos ensaios. Enquanto no ensaio Controle (com 100% lodo) atinge-se um volume de biogás de somente 80 mL após 63 dias de digestão a 30ºC, nos ensaios com resíduos o volume final de biogás varia entre 194 e 295 mL. Estes dados confirmam os benefícios da adição do resíduo orgânico ao lodo durante o processo de digestão anaeróbia. O volume de biogás produzido também pode ser relacionado com o pH (Figura 4.18), pois houve menor produção para a mistura de 90% lodo e 10% resíduo novo, na qual o pH se manteve ácido até o final do experimento, não favorecendo a atividade de arqueias metanogênicas.

Sotti (2014) estudou a digestão anaeróbia de efluente sanitário com resíduos orgânicos do restaurante da Universidade de Londrina e encontrou que a mistura (1:1) de resíduo alimentar e esgoto sintético, com 22 dias de experimento, apresentou uma produção de 258,1 mL de biogás com 73,6% de metano, enquanto a condição de 100% esgoto sintético não produziu biogás algum no mesmo período. Quando o autor trabalhou com esgoto sanitário de uma ETE e resíduo alimentar, com correção de pH inicial, a produção foi de 119,9 mL de biogás com 76,2% de metano, em 32 dias de experimento.

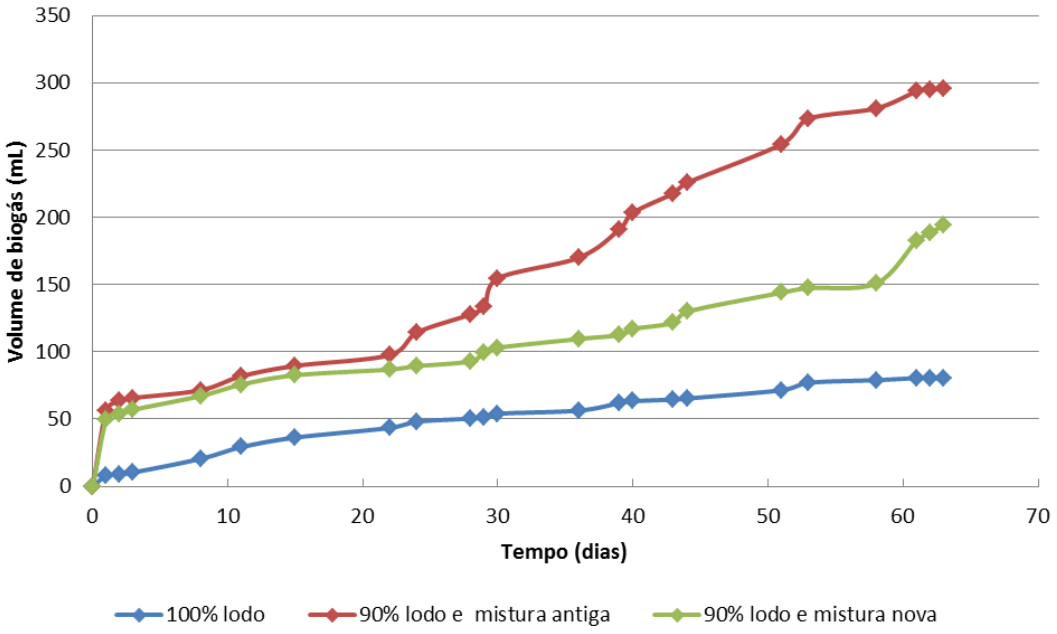


Figura 4.25: Produção acumulada de biogás durante os 63 dias de experimento (30ºC, 1 atm).

Na Figura 4.26 são apresentados os percentuais de metano no biogás produzido. Observa-se que nas amostras do Controle (100% lodo) o percentual de metano chega a 46,2% aos 14 dias de experimento, enquanto que nas amostras com resíduo, os valores estão entre 6,3% e 15,3%.

Tal fato pode ser explicado pelo declínio nos valores de pH até o 14º dia, como observado na Figura 4.18. Enquanto na condição de 100% lodo o pH era de 6,2, na de resíduo antigo 5,5 e na de resíduo novo 5,3. Valores mais baixos de pH não favorecem a atividade de arqueias metanogênicas, resultando em baixa concentração de metano no biogás.

Com o passar dos dias, observa-se um aumento nos percentuais de metano em todos os ensaios e ao final do experimento (63 dias) a condição Controle apresentava 75,5% de metano em pH 7,6, a mistura nova atingiu 75,6% em pH 6,0 e a mistura com resíduo antigo chegou a 83,4% de metano em pH 7,8.

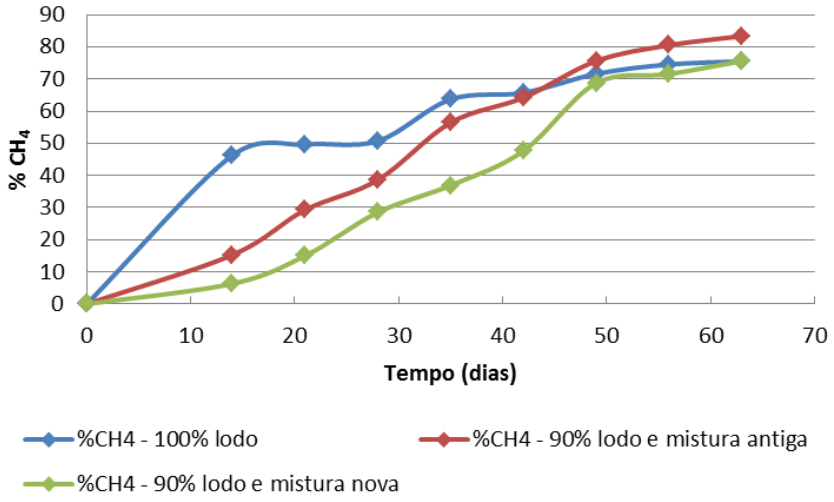


Figura 4.26: Percentuais de metano no biogás produzido durante o experimento, a 30ªC e 1 atm.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam a variação de todos os parâmetros estudados para a condição controle (100% lodo) e para as misturas contendo 10% de resíduo alimentar antigo e novo. Na condição 100% lodo, a queda de pH é pequena, mas a remoção de STV se mantém abaixo de 40% até os 56 dias. Na condição com 90% lodo e 10% resíduo alimentar antigo, a queda de pH é maior, retardando a redução de STV e a produção de biogás, que são retomadas após 20 dias, quando o pH volta a aumentar. Na condição com 90% lodo e 10% resíduo alimentar novo, o pH cai e se mantém baixo até 50 dias, segurando neste período a redução de STV e a produção de biogás, ambos menores em comparação com o resíduo antigo.

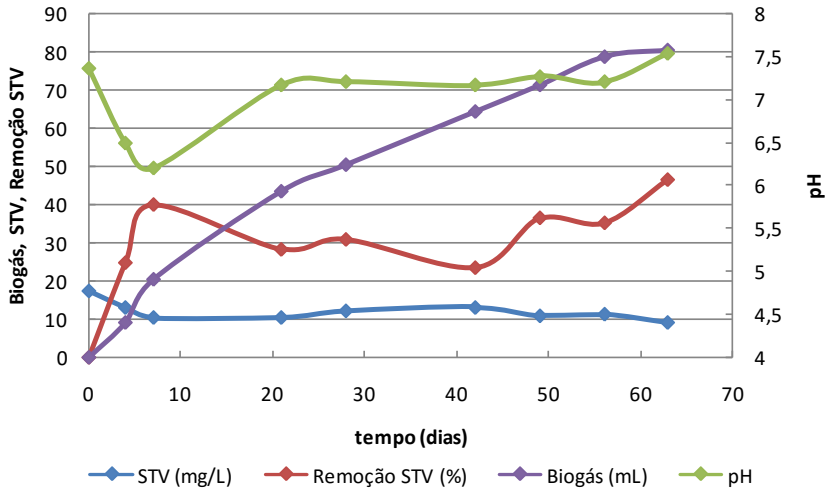


Figura 4.27: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de digestão anaeróbia para a condição controle (100% lodo) no experimento 4.

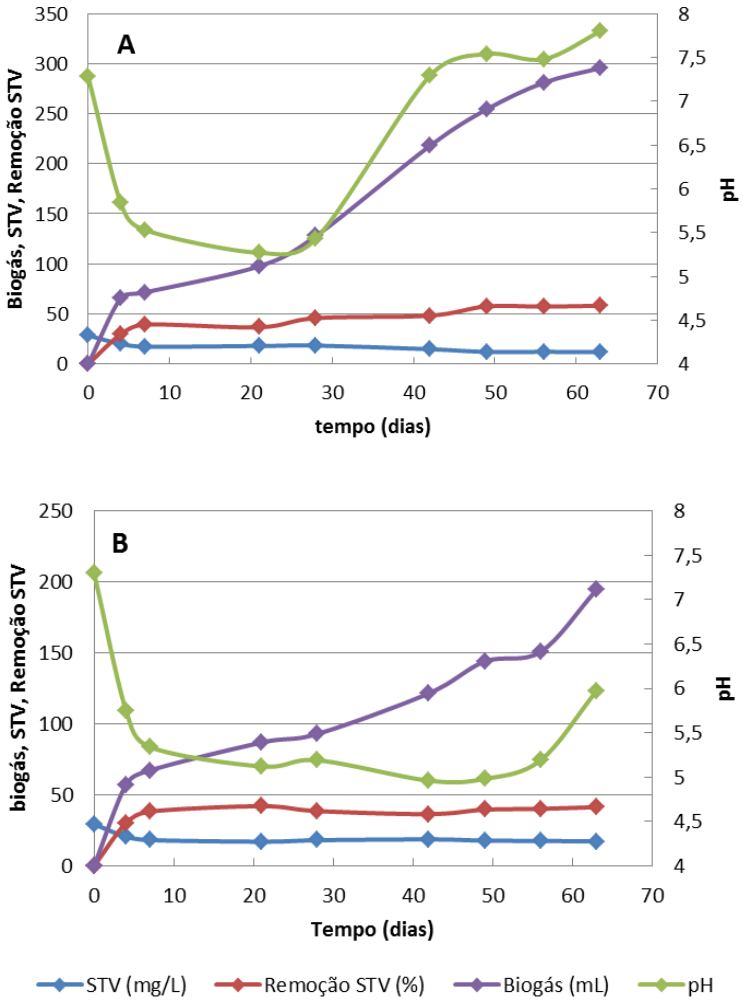


Figura 4.28: Variação dos parâmetros avaliados durante o processo de codigestão anaeróbia para a ondição 90% lodo e 10% resíduo alimentar (A) antigo e (B) novo, no experimento 4.

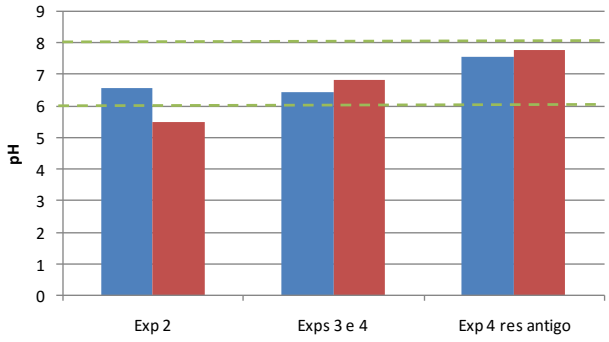
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

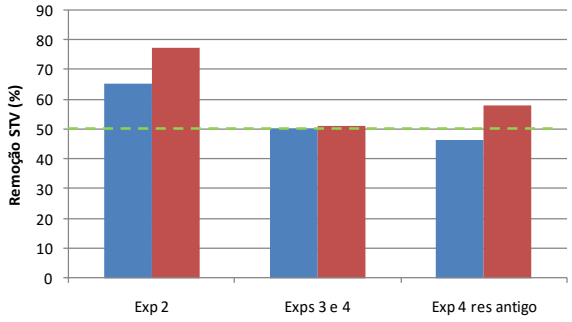
Uma comparação entre os resultados obtidos ao longo do estudo pode ser feita a partir dos dados apresentados na Tabela 5.1 e Figura 5.1.

Tabela 5.1: Quadro comparativo dos resultados obtidos nos experimentos realizados no presente estudo.

	Condição	Parâmetros[a]				
		pH	Remoção STV (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	PEM[b]
Exp.2[c]	100% lodo	6,6	65,6±1,0	22,0±2,8	68,5±2,1	37,9±1,0
	90% lodo + 10% RA	5,5	77,3±7,9	150,5±2,1	80,2±3,1	55,7±2,1
Exp.3[d]	100% lodo	6,9	50,3±2,5	54,7±11,1	82,7±2,8	131,7±5,2
	90% lodo +10% RA	7,7	61,1±3,8	260,8±19,6	71,9±4,9	208,1±7,9
Exp. 4[e]	100% lodo	7,6	46,7±3,5	80,5±14,9	75,5±1,7	215,2±24,5
	90% lodo +10% RA antigo	7,8	58,2±1,7	295,7±40,8	83,4±4,4	492,3±42,8
	90% lodo + 10% RA novo	6,0	41,4±0,8	194,3±47,2	75,6±2,7	477,8±10,8

[a]média ± desvio-padrão de triplicatas. [b]$mLCH_4$/g STV removidos, medido a 30ºC/1 atm. [c] 40 dias de experimento com ajuste inicial de pH para 7,0; [d] 42 dias de experimento, ajuste de pH inicial para 7,4, em média; [e] 63 dias de experimento com ajuste inicial de pH para 7,4 em média.





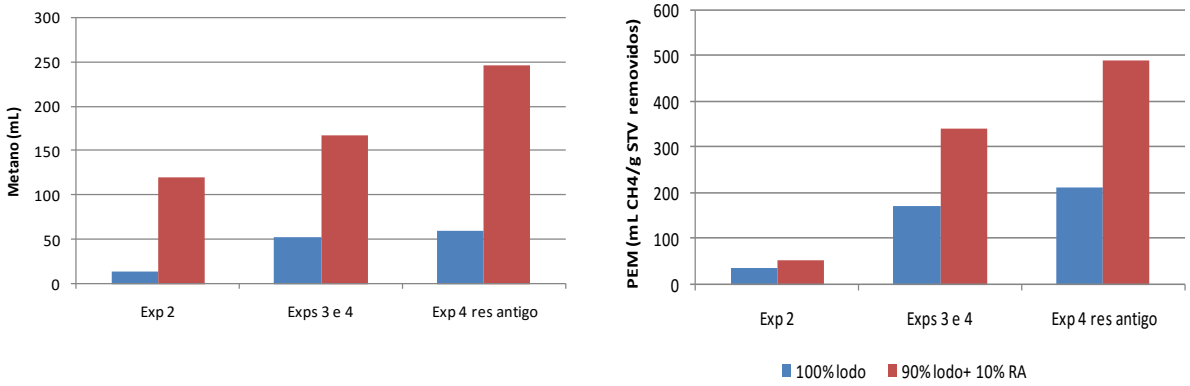


Figura 5.1: Comparação de resultados obtidos nos experimentos realizados.

Observa-se que o ajuste inicial de pH para valores médios de 7,4 (nos experimentos 3 e 4) resultou em melhor tamponamento das misturas, em comparação ao experimento 2, obtendo-se pH final dentro da faixa recomendada de 6 – 8 (CHERNICHARO, 2007), maior volume de metano e da produção específica de metano (PEM). Um controle de pH durante o processo poderia levar a resultados ainda melhores no que diz respeito a produção de metano.

A inclusão de 10% de resíduo alimentar na mistura com lodo favorece o aumento da produção de metano e da PEM, verificando-se valores maiores quando comparados com as condições controle, em todos os experimentos realizados. Um período maior entre a coleta e o emprego de resíduo alimentar na mistura também favorece o aumento da produção de metano e da PEM, provavelmente resultado do aumento da população microbiana no resíduo durante sua estocagem. Tais microrganismos estariam adaptados aos constituintes do resíduo e produziriam as enzimas hidrolíticas necessárias para assimilá-los, como em uma etapa de pré-hidrólise. A redução de STV se mantém acima de 50%, mesmo com adição de 10% de resíduo alimentar ao lodo, aumentando com a estocagem do resíduo.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

O resíduo alimentar (RA) se mostrou uma boa fonte de carbono e nutrientes, não havendo necessidade de suplementação para manutenção da população microbiana no processo de digestão anaeróbia. Os elevados percentuais de STV, carboidratos e proteínas favoreceram a produção de biogás, muito embora tenha ocorrido o aumento e acúmulo da concentração de AGV e queda do pH, tornando obrigatória uma correção adequada do pH, de forma a favorecer o metabolismo das arqueas metanogênicas.

A biodegradabilidade anaeróbia da fração orgânica do resíduo foi verificada com o uso de um inóculo anaeróbio com atividade metanogênica, obtendo-se, após 48 dias de experimento, remoção de STV de 78,4 % e 70,3 mL de biogás com 89,5% de metano, o que levou a uma PEM de 71,8 mL CH_4/g STV $_{aplicados}$.

Constatada a biodegradabilidade do RA, foram avaliadas as seguintes proporções de lodo e RA (em % v/v): (100:0), (90:10), (80:20), (70:30) e (60:40), sendo observado que quanto maior a concentração de RA na mistura, maior o decaimento do pH. Havendo, portanto, uma maior necessidade de ajuste do pH, que em valores iniciais entre 7,4 e 7,5 permitiu um melhor tamponamento das misturas ao longo dos experimentos. O volume de biogás produzido também aumentou nas misturas contendo maiores percentagens de RA, porém esse acréscimo ocorreu para as misturas que continham até 70% de RA. Na mistura contendo 60% de RA, o volume de biogás diminuiu 22% em relação ao maior volume produzido, com apenas 45,5% de metano. Diferentemente do valor encontrado nas outras misturas, que apresentaram média de 76,2%, enquanto a condição Controle apresentava 68,5% de metano. O mesmo comportamento foi observado para a remoção de STV que chegou a 80,4% para a condição (80:20). A PEM foi influenciada positivamente pelo acréscimo de 10% de RA na mistura, chegando a valores de 492,3 mLCH_4/g STV $_{removidos}$ enquanto na condição Controle o valor médio foi de 128,3 mLCH_4/g STV$_{removidos}$.

Um período maior entre a coleta e o emprego de RA na mistura favoreceu a atividade metanogênica e o controle de pH, verificando-se valores finais na mistura com resíduo novo de 75,6% de metano e pH 6,0, enquanto na mistura com resíduo antigo 83,4% de metano e pH 7,8.

A proporção (90:10) foi apontada como a melhor condição de mistura de lodo e RA por ser a que apresentou melhores resultados, considerando todos os parâmetros de avaliação, quando comparada às demais condições. Para esta proporção a codigestão anaeróbia da fração orgânica do resíduo do restaurante do CT/UFRJ e lodo de esgoto se mostrou uma técnica que aumenta, em média, 73,9% o volume de biogás (com 77,8%, em média, de metano), quando comparada com a digestão anaeróbia de somente lodo de esgoto.

6.2 Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Realizar estudos de codigestão com monitoramento e controle contínuo de pH;
- Estudar diferentes composições de resíduos para manutenção do pH em valores mais adequados para a digestão anaeróbia;
- Avaliar o processo em regime de bateladas sucessivas ou semi-contínuo;
- Realizar estudos em escala piloto, para uma avaliação do potencial energético do processo de codigestão;
- Avaliara viabilidade econômica do processo de codigestão, considerando custos de transporte e pré-tratamento dos resíduos;
- Avaliar a influência do tamanho da partícula na codigestão;
- Estudar a codigestão com o uso de inóculos diferentes, como o rúmem bovino e lodo granular;
- Quantificar a população microbiana presente no resíduo alimentar recém coletado e durante o armazenamento e seu efeito na codigestão.

REFERÊNCIAS

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2013**. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais.

AGDAG, O. N.; SPONZA, D. T. **Co-digestion of mixed industrial sludge whith mmunicipal solid waste in anaerobic simulated landfiling bioreactors.** Journal of Hazardous Materials. v. 140, p. 75-85. 2007.

ALBERTONI, T. A. **o física dos resíduos sólidos gerados em restaurante universitário.** Londrina. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 77 p. 2013.

ALVES, J. W. S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos**. São Paulo. Tese - Programa Interunidades de Pós Graduação em Energia do Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo. 165 p. 2000.

ANDREOLI, C. V. e PINTO, M. A. T. **Processamento de lodos de estações de tratamento de esgotos (ETTs). In:** ANDREOLI, C. V. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 282 p.2001.

ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES. F. **Lodos de esgotos – tratamento e disposição final. Rio de Janeiro: ABES.** 484 p. 2001.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**, 2ª ed. Brasília, 2005.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Biomassa. Atlas de Energia Elétrica no Brasil**. Parte II. Capítulo 4. 12 p. 63 – 74. Brasília, DF. 2009.

ANGELIDAKI, I.; HRING, B. K. **Thermophilic anaerobic digestion of livestockwaste: the effect of ammonia.** Environmental Biotechnology, v. 38, n.4, p. 560-564. 1993.

ANGELIDAKI, I.;SANDERS, W. **Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants.** Reviews in Environmental Science and Bio/Technolog, v.3,p.117–129. 2004.

ANGELIDAKI, I.ALVES, D.; BOZONELLA,L.; BORZACONNI,L; CAMPOS, L. GUWI,A.; KALYUZHNYL, S.; JENICEK,P.; VAN LIER, J**. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays.**Water science and technology. v. 59, 2009.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 21ª Edição. Washington DC, 2005.

ARCADIS. **Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso do biogás como fonte alternativa de energia renovável, Resumo Executivo**. 56p. Ministério do Meio Ambiente (MMA) e Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Classificação dos resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 21p.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos.** Brasília. Dissertação – Programa Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. 89 p. 2009.

BARROS, R. T. V; MÖLLER, L. M. Limpeza Pública. In: BARROS, R. T. V; CHERNICHARO, C. A. L; VON SPERLING, M. (ed.). **Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os municípios.** Belo Horizonte, 1995. v. 2, p.181-208.

BELHADJ, S.; JOUTE, Y.; BARI, H. E.; SERRANO, A.; GIL, A.; SILES, J.Á.; CHICA, A. F.; MARTÍN, M. Á. **Evaluation of the Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Tomato Waste at Mesophilic Temperature.**Appl Biochem Biotechnol. V. 172, p.3862–3874. 2014.

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos.** São Carlos, EESC/USP – Projeto REENGE, 120 p. 1999.

BOLZONELLA, D. et al. **Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process**. Process Biochemistry, v. 40, n. 3, p. 1453-1460, 2005.

BORGES, J. A.; SILVA, G. G. A.; NUNES, G. B.; BERGOZZA, P.; COSTA, J. A. V.; SOUZA M. R. A. Z. **Determinação de nitrogênio amoniacal em efluente líquido da digestão anaeróbia de macro e microalgas.** Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos. In: COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis. 2014.

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

BOUALLAGUI, H.; HAOUARI, O.; TOUHAMI, Y.; BEN CHEIKH, R.; MAROUANI, L.; HAMDI, M. **Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste.** Process Biochemistry, v.39, p. 2143–2148. 2004.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013.** Rio de Janeiro: EPE, 288 p. 2014.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Brasília: Governo Federal, 2010.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2013.** Brasília: SNSA/MCIDADES. 181 p. 2014.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **NOTA TÉCNICA DEA 18/14 Inventário Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos.** EPE, Rio de Janeiro, 2014.

BRASIL. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos: Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais.** Ministério do Meio Ambiente: Brasília, ago. 2012. Disponível em: <http://www.mma. gov.br/port/conama/reuniao/dir1529/PNRS_consultaspublicas. pdf>. Acesso em: jan. 2016.

BRAÚNA,C. H. C**. Co-digestão anaeróbia de tortas de oleaginosas visando à produção de metano.** Tese **-** Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de concentração em Saneamento Ambiental, Fortaleza. 157 p. 2012.

BRONZATTI, F. L.; IAROZINSKI, NETO A. **Matrizes energéticsa no Brasil: Cenário 2010-2030.** In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO - A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. Rio de Janeiro, 13 a 16 de outubro de 2008.

CALLAGHAN, F.J.; WASE, D.A.J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C.F. **Co-digestion of waste organic solids: batch studies.**Bioresource Technology, v. 67, p. 117-122. 1999.

CALLAGHAN, F.J.; WASE, D.A.J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C.F.; **Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure.**Biomass and Bioenergy, v. 27, p. 71-77. 2002.

CAMPOS, C. M. M.; CARMOS, F. R.; BOTELHO, C. G.; COSTA, C. C. **Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta De lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da Suinocultura em escala laboratorial.** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 30, n. 1, p. 140-147, jan./fev., 2006

CAMPOS, C. M. M.; HARDOIM, P. C.; BOTELHO, C. G.; SEVERO, J. C. A. **Programa computacional para simulação e dimensionamento de sistemas de tratamento de dejetos de suínos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIAAGRÍCOLA (CONBEA), 28., 1999, Pelotas, RS. **Anais**... Pelotas: SBEA, 1999.

CAMPOS, H. K.T. **Renda e evolução da geração *per capita* dos resíduos sólidos no Brasil.** Engenharia Sanitária e Ambiental. Brasília, v 17, n. 2, p. 171-180, abr./jun. 2012.

CASSINI, S. T. *et al*. **Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos.** In: CASSSINI, S. T. Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de janeiro: PROSAB, cap. 2, p. 11-52. 2003.

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

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios.**2.ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.5. 380p. 2007.

COMASTRI FILHO, J. A. **Biogás: independência energética do pantanal mato-grossense.** EMBRAPA, Corumbá - MS, Circular técnica no9, out. 1981.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 375/06. **Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional**. Brasília, SEMA, 2006.

DABDOUB, M. J.; BROZEL, J. L.; RAMPIN, M.A. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Departamento de Química. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Química Nova. v. 32, n. 3, 776-792. Ribeirão Preto, SP. 2009.

DAMASCENO**,** F**. R.** C**. Aplicação de preparado enzimático e biossurfatante noTratamento anaeróbio de efluente com alto teor de gordura.** Tese – Escola de Química, PÇrograma de Pós Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Biooquímicos. UFRJ. 178 p. 2013.

DE BAERE L. **Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art,** Water Science and Technology, v. 41, n. 3, p. 283-290. 2000.

DE BAERE, L. **Dry anaerobic digestion of energy crops.** In 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion proceedings. Brisbane, Australia, 2007.

DE LA RUBIA, M. A. et al. **Thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge: focus on the influence of the start-up.**A review. Critical Reviews in Biotechnology, v. 33, n. 4, p. 448-460, 2013.

DEMIREKLER, E.; ANDERSON, G.K. **Effect of sewage sludge addition on the start up of the anaerobic digestion of OFMSW.** Environmental Technology, v. 19, n. 8, p. 837-843. 1998.

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

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. Weiheim Wiley-VCH, 443p. 2008.

DINSDALE, R.M.; PREMIER, G.C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L. **Two-stage anaerobic codigestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste inclined tubular digesters.**Bioresourse Technology, v. 72, n. 2000, p. 159-168. 2000.

DUBOIS, M.; GILLES, A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. **Colorimetric method of determination of sugars and related substances.**Analytical Chemistry v. 28, p.350-355. 1956.

ELANGO, D.; PULIKESI; M.; BASKARALINGAM, P.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S**. Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage.**Journal of harzadous materials. v. 141, p: 301-304, 2007.

FELIZOLA, C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. **Estudo do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás.** Agropecuária Técnica. v.27, n.1, 2006.

FELIZOLA, C. S.; LEITE, V. D.; PRASSAD, S. **Estudo do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás.** Agropecuária Técnica, v. 27, n. 1. 2006.

FERNANDEZ, A.; SANCHEZ A.; FONT, X. **Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin.**Biochemical Engineering Journal. v. 26, p:22-28, 2005.

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

FLOR, A.; TEIGA, P.; ARROJA, L; CAPELA, I. **Co-digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) e lamas secundáris.** 4ª Jornada de Politécnica de Engenharia Mecânica, Automóvel, Organização e Gestão Industrial, Energia e Ambiente. 2004.

FRANÇA JÚNIOR, A. T. **Análise do aproveitamento energético do biogás produzido numa estação de tratamento de esgoto.** Dissertação - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Paulista Júlio de Mesquita filho. 151 p. São Paulo, 2008.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar.** Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

GADELHA, E. P. **Avaliação de inóculos metanogênicos na aceleração do processo de degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. Dissertação - Tecnologia ambiental e recursos hídricos. UNB, 2005.

GRADY, C.; DAIGGER,G. LIM, H. **Biological wastewater treatment**. Marcel Dekker, 1999.

HEAVEN, S.; SALTER, M.;BANKS, J. **Integration of on-farm production with anaerobic digestion to maximize energy yield and greenhouse gas savings from process and farm residues.**Bioresource technology. v.102, p:7784-7793, 2011.

HOBSON, R. N.; WHEATLEY, A. D. **Anaerobic digestión: Modern theory and practice.** Londres: Elsevier Applied Science, 269 p. 1993.

IEA Bioenergy Agreement. **Biogas from municipal solid waste - overview of systems and markets for anaerobic digestion of MSW**. IEA- Bioenergy Agreement. 2003.

IEA BIOENERGY, 2009, **Bioenergy – A sustainable and reliable energy source.** IEA Bioenergy. Disponível em: <www.ieabioenergy.com> Acesso em março de 2016.

IEA, 2005, **Biogas production and utilisation**, Disponível em www.novaenergie.chS Acesso em março de 2016.

IEA, 2009, **Energy Sector Methane Recovery and Use – The Importance of Policy.** 44 p. Paris, IEA.

IEA. **World Energy outlook 2013.** International Energy Agency. Londres, 2013.

KELLEHER, B. P.; LEAHY, J. J.; HENIHAN, A. M.; O'DWYER, T. F. SUTTON, D.; LEAHY, M. J. **Advances in poultry litter disposal technology – a review**. Bioresourse Technology. V.83, p. 27-36, 2002.

KHANAL, S.K. **Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and application**. 2008. 308p.

KHANAL, S.K. **Anaerobic Biotechnology Production**. Cingapura: Wiley-Blackwell, 2009.

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

KIM, H.W.; HAN, S.K.; SHIN, H.S.**The optimization of food waste addition as a cosubstrate in anaerobic digestion of sewage sludge.**Waste Management Research, 21, 515-526. 2003.

KUNZ, A.; PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V. de. **Biodigestores: avanços e retrocessos.** Concórdia: EMBRAPA - CNPSA, 2004. 5 p. Disponível em:<http://www.cnpsa.embrapa.br/down.php?tipo=artigos&cod_artigo=9>. Acesso em: junho de 2016.

LA COUR JANSEN, J.; DAVIDSSON, A.; DEY, E. S.; NORRLOW, O. **Enzyme assisted sludge minimization.** In Chemical Water and WastewaterTreatment VIII, Gothenburg Symposium, Orlando,FL, United States. p. 345-353, 2004.

LEBIOCKA, M., PIOTROWICZ, A. **Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste.a comparison between laboratory and technical scales.** Environ. Protect. Eng., v. 38 n. 4, p.157 – 162. 2012.

LEBIOCKA, M.; PIOTROWICZ, A. **Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste.A comparison between laboratory and technical scales.** Environment Protection Engineering, v. 38, n. 4. 2012.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; ATHAYDE JR., G. B.; SILVA S. A.; SOUSA, M. A. **Influência da umidade na digestão anaeróbia de resíduos sólidos.** In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.28, 2002, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: AIDIS. CD-Rom.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S.; SILVA, S. A. **Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.13, n.2, p.190–196, 2009.

LEITE, V.D.; LOPES, W. S.; PRASAD, S. **Bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.5, n.1, p.119-123, 2001.

LEITE, V.D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S; SILVA, S. A. **Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta a baixa concentração de sólidos.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.13, n.12, p. 190-196, 2009.

LEITE, W. R. M. **Digestão anaeróbia em temperaturas mesofílica e termofílica de lodo de ete usando reatores de estágio único e dois estágios.** Tese - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 193 p. 2015.

LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. **Biomassa para Bioenergia. Bioenergia, Desenvolvimento, Pesquisa e Inovação.** Parte I. p. 14 -34. Editora Cultura Acadêmica, UNESP. São Paulo, SP. 2012.

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

LIU, T.; SUNG, S. **Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens.**Water Sci. Technol., v. 45, n. 10, p. 113-120, 2002.

LOWRY, OLIVER H.; ROSEBROUGH, NIRA J.; LEWIS FARR, A.; RANDALL, ROSE J. **Protein measurement with the folin phenol reagente.** J. Biol. Chem. v. 193, p. 265-75. 1951.

LUDUVICE, M. **Processos de estabilização de lodos**. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES. F. Lodos de esgotos – tratamento e disposição final. Rio de Janeiro: ABES, 484 p. 2001.

LUNA, M. L. D. **Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos para pequenas comunidades.** Campina Grande: Dissertação - UFPB/ UEPB/PRODEMA, 75p. 2003.

MALTA, T. S. **Aplicação de lodos de ETE's na agricultura: Estudo de caso Município de Rio das Ostras. RJ.**Dissertação – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública. 68 p. 2001.

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

MATA-ALVAREZ J.**Biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste.** Water 21 Magazine, IWA editors, 59-61, Outubro. 2002.

MATIAS, J. C. O.; DEVEZAS, T. C. **Consumption dynamics of primary-energy sources: The century of alternative energies.**Applied Energy, v. 84, p. 763–770.2007.

MAYER, M. C. **Estudo da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos.** Dissertação – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba. 70 p. 2013.

MAZIVIERO, G. T. **Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto Por meio dos sistemas-teste *allium cepa* e *Tradescantia pallida.*** Dissertação – Programa de Pós Graduação em Ciências Biológicas, Biocelular e Biomolecular da Universidade Estadual Paulista. 115 p. Rio Claro. 2011.

MAZZUCCHI, O. A. J. **Biodigestor rural. São Paulo,** CESP, 29 p. 1980.

MCCARTY, P. L.; MOSEY, F. E. **Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts).**Water Science and Technology.v. 24, p.17-33, 1991.

METCALF, A.; EDDY, M. S. **Wastewater engineering: treatment and reuse.**4. ed. New York: McGraw- Hill, 2003. 1819p.

MISI, S.N.; FORSTER, C.F. **Batch co-digestion of multi-component agro-wastes.**Bioresource Technology, v. 80, p. 19-28. 2001.

MONTEIRO, J. H. P.; FIGUEREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO, M. A. F.; BRITO, J. C. X.; ALMEIDA,, T. P. F., MANSUR, G. L. **Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: IBAM**. 200p. 2001.

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

NASCIMENTO, R.A. **Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústria alimentícia.** Dissertação. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. 112 p., 1996.

NEVES L.,OLIVEIRA R., ALVES M.M. **Influence of inoculum activity on the biomethanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios.** Process Biochemistry, 39, p. 2019-2024, 2004.

OLIVEIRA, L. R. P., **Biodigestor**. Seminários Técnicos de Suinocultura, VII Simpósio Goiano de Avicultura e II Simpósio Goiano de Suinocultura. 13 a 15 de setembro de 2005, Goiânia, Goiás. 2005.

OLIVEIRA, R. D. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no marcado de carbono.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação) Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 98 p. 2009.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. **Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 11, p. 147 - 157, jul./dez.2010.

PEREIRA NETO, J. T.; **Gerenciamento do lixo urbano: aspectos técnicos e operacionais**. Viçosa: UFV, 2007. 129 p.

PERSSON, M., JÖNSSON, O., WELLINGER, A. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection.** IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas. 2006.

PICANÇO, A. P. **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.** Tese-Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 151 p. 2004.

PINTO, A. G**. Reciclagem de plástico. In: Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), p.143- 155. 2000.

PINTO, R. O. **Avaliação da digestão anaeróbia na Bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, Lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e Lixiviado.** Tese - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 233 p. 2006.

PIRES, A. M. M. **Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais.** Embraba – Meio Ambiente.Jaguariúna. 2006.

PROBIOGÁS - Projeto Brasil Alemanha de Provento ao Aproveitamento Energético do Biogás. **Guia Prático do Biogás** - Geração e Utilização 5ª Edição 2010.

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

REGO, E. E., HERNÁNDEZ, F. D. M. **Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, econômicos e ambientais de uma opção.** Encontro de Energia no Meio Rural. 10 p. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2006

REICHERT, G.A. **Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão. In: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.** Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade? Rio de Janeiro, ABES, 2005. p.1-16.

REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio.** Dissertação – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, 79 p. 2012.

RIBAS-DOLL, M. M.; FORESTI, E. **Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35ºC.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.15, n.3, p. 275-282. 2010.

RICO, C.; DIEGO, R.; VALCARCE, A.; RICO, J. L. **Biogas production from various typical organic wastes generated in the region of cantabria (spain): methane yields and co-digestion tests.** Smart Grid and Renewable Energy, v. 5, p. 128-136. 2014.

RODRIGUES, A. A. L. S. **Co-digestão anaeróbia de resíduos de natureza orgânica.**Dissertação - Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. 164 p. 2005.

SACHS, J. VON; MEYER, U.; RYS, P.; FEITKENHAUER, H.**New approach to control the methanogenic reactor of a two phase anaerobic digestion system.**Water Research.v. 37, n. 5, p. 973-982, 2003

SCHUTZ, F.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T. W. **Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol.** Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET e-ISSN 2236 1170 - v. 16 n. 16. p. 3167 – 3186. 2013.

SHENG, K.; CHEN, X.; PAN,J.; KLOSLS, R.; WEI, Y.; YING, Y. **Effect of ammonia and nitrate on biogas production from food waste via anaerobic digestion.**Biosyst.Eng., v. 116, p. 205-212, 2013.

SILVA, M. R.**Produção e caracterização do biogás de vinhaça com dejetos de bovinos visando a geração de energia e de biofertilizante.** Tese - Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 126 p. 2015.

SOLERA, R.; ROMERO, L. I.; SALES, D.**The evolution of microorganisms in a thermophilic anaerobic reactor.** In: LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, VII, 2002, México: Mérida. **ANAIS...** Mérida: UNAM, p.29-34. 2002.

SOSNOWSKI P., WIECZOREK A. AND LEDAKOWICZ S. **Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes.** Advances in Environmental Research.v.7, n. 3, p. 609-616.Maio 2003.

SOSNOWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. **Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic municipal solid wastes.**Advances in Environmental Research, v. 7, 609- 616. 2003.

SOTTI, G. **Biogás de digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos de restaurante universitário com efluente sanitário.** Londrina. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica do Paraná. 60 p. 2014.

SOUZA, J.T., FORESTI, E. **Domestic sewage treatment in a UASBSBR reactor system.** III Taller y seminário Latino americano – Tratamiento anaerobio de águas residuais, Montevideo, Uruguai. 1994.

SOUZA, M. E. **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia.**Revista DAE. v. 44, p. 88-94, 1984.

SOUZA, M. E. **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia.**Revista DAE. v. 44, p. 88-94, 1984.

SPEECE, R. E. **Toxicity. In: Anaerobic digestion of biomass. Chynoweth.** D. P. e Isaacson R. (eds.). Elsevier Applied Science, Londo, 1987.

STROOT, P. P.; MCMAHON, K. D.; MACHIE, R. I. RASKIN, L. **Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolid under various mixing conditions: I: Digester performance.** Water Research. v. 35, n. 1, p. 1804-1816. 2001.

TORRES LOZADA, P. et al. **Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca.** In: Taller Y Simposio Latino Americano sobre Digestion Anaerobia, Punta del Este: Uruguay.Anais. p. 571-575, 2005.

TRICASE, C., LOMBARDI, M. **State of the art and prospects of Italian biogásproduction from animal sewage: Technical-economic considerations.**Renewable Energy, v. 34 pp., 477–485. 2009.

VAN HANNDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente.** EPGRAF. Campina Grande – PB, Brasil. 1994.

VAVILIN, V. A.; RYTOV, S. V.; LOKSHINA, L. Y. **A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particule organic matter.**Bioresource Technology, 56(2-3), p. 229-237. 1996.

VAZOLLER, R.F. **Microbiologia e saneamento ambiental.** Disponível em:<http//www.bdt.org.br/~marinez/padct.bio/cap9/3/rosana.html>, 1999.

VIRIATO, C. L. **Influência da granulometria e da concentração de só lidos totais de resíduos sólidos vegetais no processo de bioestabilização anaeróbia.** Dissertação – Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Estadual da Paraíba. 95 p. 2013.

VITORATTO, E. **Tratamento de efluentes líquidos orgânicos - Sistemas anaeróbios.** 2004.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M. **Remoção da umidade de lodos de esgotos.** In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Org.) Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG; Curitiba: SANEPAR, 2001. 484 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6). cap. 5, p. 159-259

WANG, J.Y.; XU, H.L.; ZHANG,H.; TAY, J.H. **Semi-continuous anaerobic digestion of food waste using a hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor.** Water Science and Technology. v. 48, n. 4, p. 169-174. 2003.

WEC - World Energy Council. **Survey of Energy Resources**. 2007. Disponível em www.worldenergy.org

ZANETTE, A.L. **Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil.** Dissertação Programa de Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 105 p. 2009.

ZHANG, C.; SU, H.; WANG, Z.; TAN, T.; QIN, P. **Biogas by Semi-Continuous Anaerobic Digestion of Food Waste.**Appl Biochem Biotechnol , v. 175, p. 3901–3914. 2015.

APÊNDICE A - CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA USADA NO LTA PARA A DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METANO, DIÓXIDO DE CARBONO E SULFETO DE ENXOFRE; EM AMOSTRAS DE BIOGÁS POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

Tabela 1. Resultados da relação área vs concentração de CH4 das curvas de calibração elaboradas. (a) Regressão 1, (b) Regressão 2.

Amostra	Concentração CH_4 (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,6074	4,02	343706	4325
PM2	0,4021	2,66	224738	411
PM3	0,2071	1,37	109262	65

(a)

Amostra	Concentração CH_4 (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,61	4,02	340402	4044
PM2	0,40	2,66	222155	2183
PM3	0,21	1,37	108513	517

(b)

Tabela 2. Resultados da relação área vs concentração de CO2 das curvas de calibração elaboradas. (a) Regressão 1, (b) Regressão 2.

Amostra	Concentração CO_2 (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,62	11,19	500377	3992
PM2	0,41	7,36	296514	651
PM3	0,21	3,75	148552	145

(a)

Amostra	Concentração CO_2 (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,62	11,19	498564	1290
PM2	0,41	7,36	295780	705
PM3	0,21	3,75	147933	163

(b)

Tabela 3. Resultados da relação área vs concentração de H2S das curvas de calibração elaboradas. (a) Regressão 1, (b) Regressão 2.

Amostra	Concentração H_2S (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,10	1,42	72403	702
PM2	0,08	1,14	53643	521
PM3	0,05	0,71	32380	145

(a)

Amostra	Concentração H_2S (%)	mg/L	Área (TCD)	DP Área (TCD)
PM1	0,10	1,42	74108	177
PM2	0,08	1,14	55811	407
PM3	0,05	0,71	33132	116

(b)

Tabela 4. Avaliação da linearidade das curvas de calibração (Área vs %mol) para o CH_4, CO_2 e H_2S. Regressão 1: Curva feita pelo operário 1, Regressão 2: Curva feita pelo operário 2.

Composto	Curva	Coeficiente angular (Área/%mol)	Desvío padrão coeficiente angular	Coeficiente linear (Área)	Desvío padrão coeficiente linear	r^2
CH_4	Regressão1	585616	3661	-11585	1601	1,0000
	Regressão 2	579259	1966	-11219	860	1,0000
CO_2	Regressão 1	859368	64818	-36449	28652	0,9943
	Regressão 2	856435	63506	-36304	28072	0,9945
H_2S	Regressão 1	787951	55900	-8302	4487	0,9950
	Regressão 2	808916	36608	-8387	2939	0,9980

Tabela 5. Valores de RSD (%) obtidos no estudo de precisão e repetitividade.

Composto	%mol	RSD (%) Regressão 1	RSD (%) Regressão 2
CH_4	0,61	1,26	1,19
	0,40	0,18	0,98
	0,21	0,06	0,48
CO_2	0,62	0,80	0,26
	0,41	0,22	0,24
	0,21	0,10	0,11
H_2S	0,10	0,97	0,24
	0,08	0,97	0,73
	0,05	0,45	0,35

Tabela 6. Porcentagem de recuperação para o CH_4 usando as curvas de calibração efetuadas por cada um dos operários

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 1	Desvío padrão %mol Regressão 1	R% Regressão 1
CH_4	0,6074	0,6067	0,0139	99,8841
	0,4021	0,4035	0,0060	100,3593
	0,2071	0,2064	0,0041	99,6422

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 2	Desvío padrão %mol Regressão 2	R% Regressão 2
CH_4	0,6074	0,6070	0,0105	99,9371
	0,4021	0,4029	0,0066	100,1951
	0,2071	0,2067	0,0031	99,8058

Tabela 7. Porcentagem de recuperação para o CO_2 usando as curvas de calibração efetuadas por cada um dos operários

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 1	Desvío padrão %mol Regressão 1	R% Regressão 1
CO_2	0,6160	0,6247	0,0851	101,4082
	0,4053	0,3875	0,0633	95,5959
	0,2061	0,2153	0,0497	104,4519

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 2	Desvío padrão %mol Regressão 2	R% Regressão 2
CO_2	0,6160	0,6245	0,0806	101,3844
	0,4053	0,3878	0,0624	95,6703
	0,2061	0,2151	0,0489	104,3767

Tabela 8. Porcentagem de recuperação para o H_2S usando as curvas de calibração efetuadas por cada um dos operários

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 1	Desvío padrão %mol Regressão 1	R% Regressão 1
H_2S	0,1012	0,1024	0,0139	101,2098
	0,0807	0,0786	0,0119	97,4408
	0,0508	0,0516	0,0095	101,6548

Composto	%mol esperado	%mol Regressão 2	Desvío padrão %mol Regressão 2	R% Regressão 2
H_2S	0,1012	0,1020	0,0085	100,7717
	0,0807	0,0794	0,0077	98,3674
	0,0508	0,0513	0,0061	101,0556

Tabela 9. Apresentação final das curvas de calibração e límites de detecção e quantificação para o CH_4, CO_2 e H_2S no biogás.

Composto	Curva	Coeficiente angular (Área/%mol)	Desvío padrão coeficiente angular	Coeficiente linear (Área)	Desvío padrão coeficiente linear	LOD (%mol)	LOQ (%mol)
CH_4	Regressão 1	585616	3661	-11585	1601	1,3325E-03	4,4417E-03
	Regressão 2	579259	1966	-11219	860		
CO_2	Regressão 1	859368	64818	-36449	28652	3,5776E-04	1,1925E-03
	Regressão 2	856435	63506	-36304	28072		
H_2S	Regressão 1	787951	55900	-8302	4487	2,2480E-04	7,4934E-04
	Regressão 2	808916	36608	-8387	2939		