

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

MICHEL LUAN DE ARAUJO

INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS VOLÁTEIS NA GERAÇÃO DE BIOGÁS

TOLEDO, PR

2022

MICHEL LUAN DE ARAUJO

INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS VOLÁTEIS NA GERAÇÃO DE BIOGÁS

Influence of volatile acids on biogas generation

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos (COPEQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nascimento do Carmo

Coorientadora: Ma. Jhéssica Letícia Bald

TOLEDO, PR

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MICHEL LUAN DE ARAUJO

INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS VOLÁTEIS NA GERAÇÃO DE BIOGÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, Câmpus Toledo, como parte das exigências para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Aprovado em ____, de _____ de 2022.

Banca examinadora

Prof Dr. Sidney Nascimento do Carmo
UTFPR, Câmpus Toledo
Orientador

Ma. Jhéssica Letícia Bald
UFPR, Setor Palotina
Coorientadora

Profª Drª. Michelle Maria Detoni Zanette
UTFPR, Câmpus Toledo
Avaliadora

Prof Dr. Gilberto Da Cunha Gonçalves
UTFPR, Câmpus Toledo
Avaliador

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

TOLEDO

2022

AGRADECIMENTOS

Segue meu profundo agradecimento a todos professores(as) da UTFPR de Toledo, pelo apoio e paciência, em especial a professora doutora Tatiana Shioji Tiunan, ao meu orientador, o professor doutor Sidney Nascimento do Carmo e a minha coorientadora Jhéssica Letícia Bald.

Agradeço a minha família e em especial a minha filha Eloá, que sempre iluminou meu caminho.

Ao meu supervisor Diogo Silveira Costa e ao gerente de meio ambiente Luiz Gustavo Schulz, pela possibilidade que me deram para que fosse realizar esse trabalho em conjunto com minha rotina diária de trabalho.

"The only easy day was yesterday"
- United States Navy's SEAL Teams

RESUMO

Em vista da essencialidade da água para a sobrevivência de todos os organismos vivos, a busca de estratégias eficientes de reuso desta e o tratamento de efluentes é fundamental para evitar um cenário de crise hídrica. Os efluentes industriais, dotados de carga poluidora e características diversas, carecem de tratamento para adequarem-se aos padrões legais de lançamento antes de serem devolvidos à rede hidrográfica, a fim de que não causem danos à saúde e comprometam a qualidade ambiental. A digestão anaeróbia em biodigestores é com frequência empregada para o tratamento de efluentes industriais, sendo um processo dependente de associações específicas de microrganismos que degradam a matéria orgânica e produzem biogás, mas é fortemente influenciado pelas condições ambientais. Alguns parâmetros físico-químicos e biológicos podem atuar como indicadores da estabilidade do processo de biodigestão, dentre os quais pode-se destacar a acidez volátil. Os ácidos graxos voláteis são produtos naturais do processo de digestão anaeróbia, mas quando em excesso, podem inibir a geração de metano, principal constituinte do biogás, e levar a falência do biodigestor, bem como causar danos estruturais e incorrer em custos adicionais. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a potencial influência dos ácidos voláteis sobre a estabilidade do processo de digestão anaeróbia e a capacidade de geração de biogás em um biodigestor de indústria de derivados de leite. Foram avaliados diversos parâmetros físico-químicos e biológicos do biodigestor ao longo de um período de 12 meses, bem como dados de produção de biogás, a fim de evidenciar se a acidez volátil está relacionada à variação na geração de biogás e pode ser um bom indicador de sanidade do processo. Os dados foram analisados com auxílio do Programa R. Os resultados demonstram que a acidez volátil está relacionada negativamente com a produtividade do biodigestor e afeta o volume e concentração de metano no biogás. Parâmetros como o pH, DQO e a alcalinidade mostraram-se importantes para controlar a acidez volátil excedente e manter condições ambientais favoráveis à geração de biogás no reator avaliado. O monitoramento da acidez volátil é uma estratégia importante para garantir a produção de biogás por consistir em um indicador de sanidade e da qualidade da digestão anaeróbia e, portanto, é recomendável que seja considerado no gerenciamento do processo.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia; Biodigestor; Acidez volátil; Biogás.

ABSTRACT

Given the essentiality of water for all living organisms survival, the search for efficient strategies of water reuse and effluent treatment is essential to avoid a water crisis scenario. The industrial effluents that are endowed with different characteristics and polluting loads, need treatment to attend the legal standards of release before being returned to the hydrographic network, so that they do not cause damage to human health and compromise environmental quality. Anaerobic digestion in biodigesters is often used for the treatment of industrial effluents and is a process that depends on specific associations of microorganisms which degrade organic matter and produce biogas, but it is strongly influenced by environmental conditions. Some physical-chemical and biological parameters can act as indicators of the stability of the biodigestion process, among which volatile acidity can be highlighted. Volatile fatty acids are natural products of the anaerobic digestion process, but when in excess, they can inhibit the generation of methane, the main constituent of biogas, and lead to biodigester failure, as well as causing structural damage and incurring in additional costs. Therefore, the main of this research was evaluate the potential influence of volatile acids on the stability of the anaerobic digestion and the biogas generation in a biodigester of the milk dairy industry. We evaluated several physicochemical and biological parameters of the biodigester over a period of 12 months, as well as biogas production data, in order to show whether volatile acidity is related to the variation in biogas generation and may be a good indicator of process health. Data analysis was made in Program R. The results demonstrate that volatile acidity is negatively related to the productivity of the digester and affects the amount and concentration of methane in biogas. Parameters such as pH, COD and alkalinity proved to be important to control the excess of volatile acidity and maintain favorable environmental conditions for biogas generation in the evaluated reactor. Monitoring volatile acidity is an important strategy to guarantee biogas production as it is an indicator of the health and quality of the anaerobic digestion and, therefore, it is paramount to be considered in the process management.

Keywords: Anaerobic digestion; Biodigester; Volatile acidity; Biogas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquematização do processo de tratamento das fases líquida, sólida e gasosa de efluentes e águas residuárias.....	18
Figura 2 - Gráficos de dispersão do comportamento das variáveis compiladas para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.	41
Figura 3 - Diagrama de correlação entre as variáveis físico-químicas compiladas para a alimentação e saída do biodigestor.....	43
Figura 4 - Representação gráfica das duas dimensões principais da análise de componentes principais (ACP) das variáveis compiladas para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.	45
Figura 5 - Qualidade da representação das variáveis nas duas dimensões principais da análise de componentes principais (ACP) dos dados compilados para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração média dos constituintes do biogás	20
Tabela 2 – Métodos analíticos recomendados para caracterização das amostras e controle de processos no biodigestor.....	35
Tabela 3 – Resultado da análise de variância multivariada permutacional das variáveis físico-químicas transformadas compiladas para o biodigestor	40
Tabela 4 – Parâmetros e valores de p do modelo relacionando o percentual de metano no biogás à acidez volátil do reator anaeróbio estudado.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGVs - Ácidos Graxos Voláteis
pH – Potencial Hidrogeniônico
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ARB - Água residuária bruta
ART - Água residuária tratada
H₂S - Gás Sulfídrico
CO₂ - Dióxido de Carbono
CH₄ – Metano
kcal/m³- Quilocaloria por metro cúbico
H₂O - Água
H₂ – Hidrogênio Molecular
O₂ - Oxigênio Molecular
NH₃ - Amônia
N₂ - Nitrogênio Molecular
SO_x – Óxidos de Enxofre
mg/m³ - miligramas por metros cúbicos
NO_x – Óxidos Nitrosos
ppm – Partes por milhão
mV – milivolts
16S rRNA – Subunidade 16 S do ácido ribonucléico ribossomal
HS⁻ - Íons sulfídricos
S⁻² - Íon Sulfeto
TDH – Tempo de detenção hidráulica
COV– Carga Orgânica Volumétrica
T - Temperatura
°C - Graus Celsius
OD – Oxigênio Dissolvido
ORP – Potencial de Oxirredução
ST - Sólidos Totais
SV – Sólidos Voláteis
Q - Vazão volumétrica
m³/d – Metros cúbicos por dia
C^{DQO} - Carga aplicada
KgDQO/dia - Quilogramas de DQO por dia
V - Volume
mL- mililitro
SST – Sólidos Suspensos Totais
C:N:P- Carbono:Nitrogênio:Fósforo
C - Carbono
N - Nitrogênio
P – Fósforo
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico
NaOH – Hidróxido de Sódio

g/L – Gramas por Litro

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - Íon dicromato

$\text{KgDQO}/\text{m}^3.\text{dia}$ – Quilogramas de DQO por metros cúbicos ao dia

C:N – Carbono:Nitrogênio

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

nm – nanômetros

mg/L – miligramas por Litro

m - Metros

mm - milímetros

$\mu\text{S}/\text{cm}$ – microsiemens por centímetro

ACP – Análise de Componentes Principais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Tratamento de água e efluentes	17
3.2 Biogás	20
3.3 Digestão anaeróbia	22
3.3.1 Hidrólise	23
3.3.2 Acidogênese	23
3.3.3 Acetogênese	24
3.3.4 Metanogênese.....	25
3.3.5 Sulfetogênese	26
3.3.6 Parâmetros para controle da digestão anaeróbia	27
3.3.6.1 Tempo de detenção hidráulica (TDH).....	27
3.3.6.2 Carga orgânica volumétrica (COV)	27
3.3.6.3 Temperatura	28
3.3.6.4 Potencial hidrogeniônico (pH)	29
3.3.6.5 Nutrientes	29
3.3.6.6 Potencial redox (ORP)	30
3.3.6.7 Demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	30
3.3.6.8 Alcalinidade e Acidez	31
3.4 Os ácidos voláteis e a digestão anaeróbia.....	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Caracterização da área de estudo	34
4.2. Métodos analíticos para caracterização das amostras	34
4.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH), Temperatura, Potencial Redox (ORP), Condutividade e Oxigênio dissolvido.....	35
4.2.2 Alcalinidade parcial e intermediária.....	35

4.2.3 Alcalinidade total e Acidez volátil	36
4.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	37
4.2.7 Nitrogênio total	38
4.3 Análise de dados	38
4.3.1 Análise dos parâmetros físico-químicos do biodigestor e percentual de metano.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6. CONCLUSÃO	49
7. REFERÊNCIAS.....	50
APÊNDICE A - Valores mínimos, médios e máximos das variáveis compiladas para o reator anaeróbio analisado de outubro de 2020 a outubro de 2021.....	55
APÊNDICE B – Fluxograma de configuração da ETE antiga.....	57
APÊNDICE C – Fluxograma de configuração da ETE nova sem desvio de efluente.	59
APÊNDICE D – Fluxograma de configuração da ETE nova com desvio de efluente.....	61

1. INTRODUÇÃO

O aumento concomitante do consumo e da contaminação dos recursos hídricos causa preocupações acerca da disponibilidade de água no futuro. Portanto, o desenvolvimento e ampliação do uso de tecnologias de tratamento e reuso de água é fundamental para evitar um cenário de ampla crise hídrica e garantir sua disponibilidade às atividades humanas. A água é um insumo necessário aos mais diversos processos de produção industrial, contudo, após o uso, a água na forma de despejo líquido é, geralmente, acrescida de poluentes com potencial de causar impactos ambientais de proporções variadas. Entre estes despejos, há os provenientes de líquidos industriais, que possuem características e carga poluidora diversificadas, diretamente dependentes da natureza do processo de produção industrial. A devolução destes efluentes sem tratamento, de modo geral, pode incorrer em danos à saúde e deterioração da qualidade ambiental. Neste sentido, a legislação brasileira preconiza que os efluentes industriais atendam a parâmetros mínimos de qualidade antes de serem lançados em corpos d'água. Para atender a tais padrões legais e reduzir o potencial poluidor, os efluentes precisam passar por processos de tratamento adequados às suas particularidades.

O tratamento de efluentes, de modo geral, subdivide-se em cinco etapas: o tratamento preliminar, o primário, o secundário, o terciário e o avançado, sendo que diferentes tipos de despejos podem requerer mais ou menos etapas para adequarem-se aos parâmetros legais de lançamento. Cada etapa do tratamento tem um percentual específico de redução de carga poluidora e de outros materiais, sendo as primeiras etapas direcionadas à remoção de sólidos grosseiros, suspensos e à adequação do despejo para as etapas subsequentes. Na etapa secundária do tratamento de efluentes, o foco é a remoção da maior parte dos sólidos suspensos e das cargas orgânicas e, com frequência, esta fase, envolve alguma espécie de tratamento biológico, seja ele aeróbio ou anaeróbio, que depende da atuação de microrganismos degradadores de matéria orgânica.

A digestão anaeróbia é uma opção de tratamento biológico que ocorre em condições de anaerobiose (ausência de oxigênio) e permite, além da degradação do material orgânico, a geração de biogás, que pode ser aproveitado como fonte de energia. A digestão anaeróbia depende de um amplo conjunto de microrganismos que converte moléculas complexas em substâncias mais simples. Geralmente, a digestão anaeróbia se dá em quatro etapas: a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese e a metanogênese. Cada etapa ocorre por intermédio de

associações de microrganismos adaptados a um certo conjunto de condições ambientais, e os produtos gerados ao final sustentam o metabolismo dos organismos envolvidos na fase seguinte. A fim de garantir a qualidade do processo de tratamento dos resíduos por meio de reatores anaeróbios (biodigestores), é fundamental monitorar alguns indicadores que refletem as condições do ambiente e permitem o controle do processo, dentre os quais pode-se destacar: o tempo de detenção hidráulica, a carga orgânica volumétrica, a temperatura, o potencial hidrogeniônico, o teor de nutrientes, o potencial redox, o oxigênio dissolvido, os sólidos totais, as demandas química e bioquímica de oxigênio, a alcalinidade e a acidez.

A acidez volátil tem o potencial de impactar profundamente o processo de digestão anaeróbia, podendo levar à falência do sistema de biodigestão. Os ácidos graxos voláteis (AGVs) são produtos naturais do processo de digestão anaeróbia e fundamentais para a produção de metano, principal componente do biogás. São oriundos do metabolismo de microrganismos fermentadores atuantes na etapa de acidogênese, que digerem os açúcares, aminoácidos e ácidos graxos residuais da hidrólise, convertendo-os, principalmente, em ácido acético, propiônico, butírico, valérico e capriônico. Quando em excesso, os AGVs tendem a reduzir o pH do ambiente e inibir a produção de metano, impactando diretamente na geração de biogás. O acúmulo de AGVs é, geralmente, um indício de instabilidade e desequilíbrio nas condições de operação do reator anaeróbio e sinaliza a ocorrência de prejuízos a uma ou mais etapas da digestão anaeróbia. Por impactar a produção de metano, o acúmulo de AGVs interfere na produtividade de um reator anaeróbio em termos de geração de biogás, reduzindo seu potencial de aproveitamento energético, incorrendo em prejuízos do ponto de vista econômico.

Considerando os diversos fatores que podem interferir no processo de digestão anaeróbia e na geração de biogás, e os impactos do acúmulo de AGVs em biodigestores é imperativo avaliar a potencial influência dos ácidos voláteis sobre a estabilidade dos processos de digestão anaeróbia e a capacidade de geração de biogás em biodigestores.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar potenciais influências dos ácidos graxos voláteis sobre a capacidade de geração de biogás em biodigestores da indústria de derivados de leite.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as relações entre a concentração de ácidos graxos voláteis e a capacidade de produção de biogás do biodigestor;
- Averiguar as relações entre parâmetros físicos e químicos convencionalmente monitoradores em biodigestores e a produção de biogás;
- Apontar potenciais fatores determinantes do processo de geração de biogás e soluções para monitoramento, correção e controle de processos no biodigestor.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Tratamento de água e efluentes

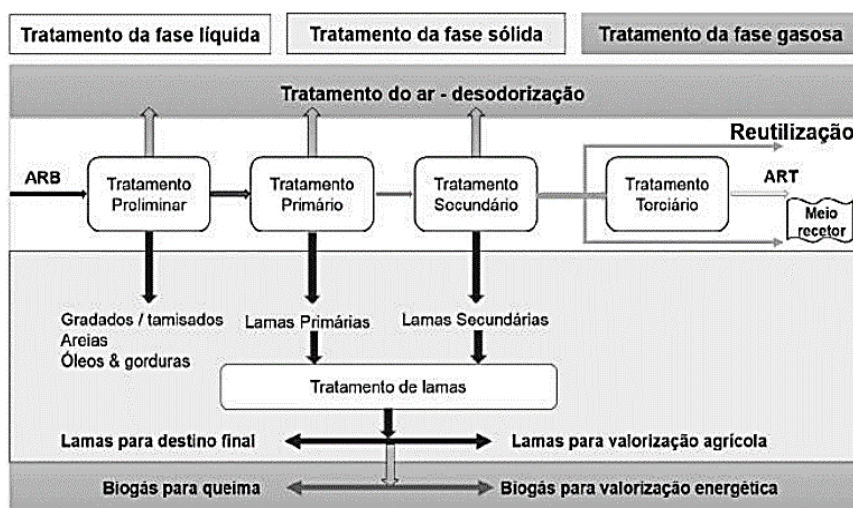
A água é um recurso natural essencial à vida na Terra e permeia as mais diversas atividades humanas. O aumento exponencial da demanda e diversificação do uso da água, a poluição e as variações naturais de disponibilidade a tornam um tema em constante debate em todos os meios sociais, e trazem à tona um cenário preocupante que aponta para uma crise hídrica de amplitude global (D'AGOSTIN *et al.*, 2017). Estimativas apontam que nas próximas duas décadas, cerca de dois terços da população mundial sofrerá as consequências da falta de água (COSGROVE; LOUCKS, 2015). A fim de evitar este cenário, o desenvolvimento e ampliação do uso de técnicas de tratamento e reúso da água empregada nas mais diversas atividades humanas, desde a agricultura aos processos industriais, torna-se fundamental para garantir a disponibilidade hídrica futura (VASYUTINA, 2018; KESARI *et al.*, 2021).

Após passar pelos mais diversos processos produtivos, a água é acrescida de compostos potencialmente poluentes e convertida em despejos líquidos de características variadas, que recebem o nome de efluentes (VON SPERLING, 1996). Estes efluentes são classificados em duas categorias principais, conforme a origem: efluentes domésticos e industriais. Os efluentes domésticos são compostos majoritariamente de água, resíduos alimentares e sanitários e contém grande quantidade de material putrescível, detergentes e microrganismos patogênicos (VASYUTINA, 2018). Já os efluentes industriais são oriundos do processo de manufatura dos mais diversos produtos e, portanto, possuem características e carga poluidora variáveis, diretamente dependentes da natureza da produção (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987; SUN *et al.*, 2016; CETESB, 2018).

Embora a dimensão do impacto ambiental dependa das características do efluente, de modo geral, a devolução de efluentes sem um tratamento prévio em corpos hídricos ou no meio ambiente tem elevado potencial de deterioração da qualidade ambiental. Em vista disso, a legislação brasileira, por meio da Resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, que complementa a Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, estabelece parâmetros mínimos para o lançamento de efluentes em ecossistemas naturais (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011). A redução do potencial poluidor para manutenção de integridade ambiental requer tratamentos específicos e adequados às peculiaridades de cada tipo de efluente, no entanto, de modo geral, o processo de tratamento é subdividido em cinco níveis: preliminar, primário,

secundário, terciário e avançado (MOSTAFA, 2015; SAMER, 2015). A figura 1 apresenta a esquematização desse processo.

Figura 1 - Esquematização do processo de tratamento das fases líquida, sólida e gasosa de efluentes e águas residuárias



Legenda: ARB = Água residuária bruta; ART = Água residuária tratada. Fonte: Monte et al. (2016).

O tratamento preliminar tem como intuito a remoção de materiais grosseiros, flutuantes e partículas sólidas em suspensão, bem como a realização de correções que otimizem as etapas subsequentes do tratamento. Na etapa preliminar, geralmente, faz-se uso de processos de peneiramento, gradeamento, tamisação e/ou caixas de decantação ou retenção para reter parte da fração sólida do efluente, evitando entupimentos e avarias aos equipamentos, garantindo sua eficiência. No entanto, se o objetivo é correção ou amortecimento de flutuações químicas (como por exemplo, pH, acidez e/ou alcalinidade) na carga poluente, é comum o emprego de tanques de equalização, que retêm o efluente por curtos intervalos de tempo, diluindo cargas de difícil degradabilidade e neutralizando oscilações de parâmetros químicos, o que implica em redução de custos por dispensar ou minimizar a adição de reagentes corretores (MONTE et al., 2016). O tratamento primário, por sua vez, tem como foco a redução de sólidos suspensos sedimentáveis (SST) em no mínimo, 50%, e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em suspensão, comumente realizada através de processos de decantação ou flotação, com ou sem a adição de coagulantes e floculantes químicos (BRASIL, 1997; MONTE et al., 2016). Processos físicos e remoção mecânica de poluentes são comuns nas etapas preliminar e primária do tratamento de efluentes (RIVAS et al., 2010).

A etapa secundária do tratamento de efluentes envolve a remoção da DBO em suspensão e DBO solúvel residuais da fase primária. Espera-se que, findado o nível secundário de tratamento, o efluente apresente uma redução de 70 a 90% da DBO inicial, 75% da demanda química de oxigênio (DQO) e cerca de 90% dos SST, em relação ao resíduo bruto (BRASIL, 1997). Com frequência, este nível do processo de tratamento de efluentes envolve algum tipo de tratamento biológico (aeróbio e/ou anaeróbio), com microrganismos crescendo sob condições total ou parcialmente controladas, associado a decantação ou flotação secundária para remoção de lodo biológico.

O tratamento de nível terciário, quando presente, visa complementar as etapas anteriores, e busca a remoção de patógenos, metais pesados e de nutrientes (como fósforo, nitrogênio, entre outros), a fim de mitigar processos de eutrofização nos corpos d'água receptores ou melhorar a qualidade da água para fins de reuso. Já o tratamento avançado, quando requerido, é direcionado a remoção de poluentes dissolvidos específicos (MONTE et al., 2016).

O processo de tratamento de efluentes inclui as frações líquida, sólida e gasosa das águas residuárias. Além dos poluentes sólidos removidos nas etapas iniciais do tratamento, durante o processo de tratamento biológico subsequente (na etapa secundária, usualmente), são produzidos resíduos na forma de lamas e flotados, comumente chamados de lodos, que também são potencialmente degradantes da qualidade ambiental e, portanto, carecem de destinação final apropriada, podendo ser reutilizados, o que consiste em uma forma de valorização do resíduo (MONTE et al., 2016). Os materiais removidos nas etapas iniciais são, com frequência, submetidos a compactação e enviados a aterros sanitários de classificação correspondente a natureza do resíduo, por conter grande quantidade de materiais plásticos, metálicos, inertes, entre outros. Já as lamas e lodos oriundos dos processos de tratamento posteriores, ricos em matéria orgânica, podem tanto ser tratados via digestão anaeróbica e/ou compostagem, como podem ser utilizados como fertilizante agrícola ou material corretor de solo. Contudo, para tal, estes resíduos precisam respeitar teores máximos de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos, descritos no Decreto-Lei nº 276 de 2 de outubro de 2009 (BRASIL, 2009; MONTE et al., 2016).

A fração líquida, além de devolvida à rede hidrográfica via lançamento em corpos receptores, pode ser destinada para reuso, inclusive, na própria fonte geradora do efluente, culminando em redução de custos de consumo e em produção mais limpa (MONTE et al., 2016). Já a fração gasosa das águas residuárias, se refere aos gases oriundos da dissolução do

ar atmosférico no efluente e provenientes das reações químicas e bioquímicas características do processo de depuração da matéria orgânica. Alguns exemplos de gases comumente presentes na fração gasosa dos efluentes são o gás sulfídrico (H_2S), o dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), todos causadores de impactos ambientais negativos, se não gerenciados adequadamente. Tais gases geram inconvenientes principalmente nas fases iniciais do tratamento devido ao odor desagradável (em especial, o H_2S) e podem ser prejudiciais à saúde, além de contribuírem com o efeito estufa (CO_2 e CH_4). A implantação de coberturas e sistemas de desodorização são as alternativas mais frequentemente empregadas para mitigação do problema causado pela fração gasosa dos efluentes, no entanto, alguns gases, como é o caso do metano (CH_4), principal constituinte do biogás, podem adquirir valor agregado, se aproveitados para a geração de energia (ARAÚJO, 2013; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; MACHINENI, 2019; CETESB, 2021).

3.2 Biogás

O biogás é um composto gasoso inflamável, produzido a partir da degradação da matéria orgânica, realizada por conjuntos específicos de microrganismos em condições de anaerobiose, ou seja, na ausência de oxigênio gasoso (CETESB, 2006; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Essa mistura gasosa é composta principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), na proporção de 50 a 60% do total e 30 a 40% do total, respectivamente, sendo que a fração de metano influencia direta e positivamente no poder calorífico do biogás (CARREAS, 2013; COSTA, 2016), que pode variar de 5.000 a 7.000 kcal/m³ (OLIVER et al., 2008). Outros constituintes são encontrados em menor quantidade e concentrações variáveis (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; CETESB, 2021), a depender das particularidades do processo de digestão anaeróbia. (Tabela 1).

Tabela 1 – Concentração média dos constituintes do biogás.

Constituinte	Percentual em relação volume total de gás (%)
Metano (CH_4)	50 a 70
Dióxido de carbono (CO_2)	25 a 50
Água (H_2O)	2 a 7
Hidrogênio (H_2)	0 a 1
Gás sulfídrico (H_2S)	0 a 3
Oxigênio (O_2)	0 a 2
Amonia (NH_3)	0 a 1
Nitrogênio (N_2)	0 a 7

Fonte: ARAÚJO (2013) e CETESB (2021).

Desde sua descoberta, atribuída a Thomas Shirley, em 1667, o processo de produção de biogás tem se difundido como potencial estratégia de tratamento de resíduos e matriz energética alternativa (CETESB, 2006; CETESB, 2021). A crise do petróleo nas décadas de 1970 e 1980 que culminou na elevação do custo da energia incentivou a busca por estratégias de racionamento, e fontes energéticas alternativas em escala global. Diante de tais circunstâncias, o uso do biogás como combustível passou a ser visto como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis e uma oportunidade de mercado. Contudo, findada a crise, os incentivos ao uso do biogás perderam força diante da matriz energética já amplamente difundida e bem estabelecida que é o petróleo (CETESB, 2006; GOMEZ, 2013). No Brasil, a “revolução verde” e o mercado de créditos de carbono, que tenciona reduzir as emissões de gases de efeito estufa como o metano, impulsionaram a adoção do biogás como fonte de energia (SILVA; MEZZARI, 2019). Atualmente, é na cadeia produtiva industrial e rural que o biogás vem se destacando como fonte de receita e economia, seja no seu uso como combustível ou fonte de energia térmica e elétrica (SANTOS, 2000; COSTA, 2016; CETESB, 2021).

Para que o biogás possa ser aproveitado como fonte de energia, é fundamental que passe por um processo prévio de tratamento que envolve a purificação do composto gasoso, haja vista que este carrega diversas impurezas que podem interferir no potencial calorífico e energético (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008; MONTE et al., 2016). As principais impurezas e interferentes encontrados no biogás são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), o dióxido de carbono (CO_2) e a amônia (NH_3). O sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico é inflamável, incolor e solúvel em água, apresentando um odor característico de “ovo podre” derivado do enxofre presente na sua composição. É tóxico à saúde humana, podendo causar irritações sob exposição contínua e levar a morte instantânea em concentrações superiores a 1000 ppm (ARAÚJO, 2013; SILVA; MEZZARI, 2019). Paralelamente, por ser corrosivo, principalmente em função da capacidade de produção de óxidos de enxofre (SO_x), o gás sulfídrico pode causar danos materiais e reduzir a vida útil dos equipamentos, bem como ocasionar vazamentos que afetam diretamente a qualidade de vida dos profissionais envolvidos. Neste sentido, processos de dessulfurização são empregados com frequência no tratamento do biogás para remoção do gás sulfídrico excedente (KUNZ, 2019).

O dióxido de carbono, por sua vez, é indesejado devido a sua inércia à combustão (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013). Já a amônia (NH_3), cuja concentração convencionalmente varia entre 50 e 100 mg/m³, quando dissolvida em água pode ser convertida

em compostos tóxicos e corrosivos, como óxidos nitrosos (NO_x), extremamente poluentes (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013). Adicionalmente, a umidade presente no biogás bruto, pode, através dos processos de formação de ácidos, condensação e congelamento, acumular-se em tubulações e equipamentos, o que, ocasionalmente, leva a prejuízos mecânicos (KUNZ, 2019).

Os efluentes com elevada concentração de matéria orgânica, como os esgotos domésticos, resíduos rurais e das indústrias do segmento alimentício tem elevado potencial de produção de biogás, em função da elevada DBO, um fator determinante para a produção de metano (MONTE et al., 2016). Para o segmento de lácteos, o segundo segmento mais importante da cadeia alimentícia no Brasil e de grande impacto socioeconômico (SIQUEIRA, 2019), no entanto, produtor de efluentes altamente poluentes que geralmente carecem de digestão anaeróbia, o biogás pode ser uma alternativa energética que traz tanto rendimentos quanto sustentabilidade. Dentre as fontes alternativas de produção de energia, o biogás é uma das mais benéficas ao meio ambiente, posto que sua aplicação simultaneamente reduz a emissão de gases de efeito estufa e minimiza a contaminação do solo e águas subterrâneas (ANEEL, 2008; COSTA, 2016).

3.3 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo metabólico de grande complexidade que demanda condições de anaerobiose (ambiente com aporte nulo ou reduzido de oxigênio, com potencial redox inferior a -200mV), e é sustentada por um conjunto de microrganismos que convertem a matéria orgânica complexa em moléculas mais simples, como o dióxido de carbono, metano, e outras substâncias associadas, produzidas em menor quantidade. Essa microbiota, ao mesmo tempo em que metaboliza o material orgânico e o converte, sintetiza novas células bacterianas, sustentando o crescimento populacional por meio da formação de lodo anaeróbio (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro etapas principais: a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese e a metanogênese. Cada etapa ocorre por intermédio de conjuntos distintos de microrganismos adaptados a diferentes condições ambientais, e os produtos gerados ao final de cada etapa sustentam o metabolismo dos organismos envolvidos na fase seguinte (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.1 Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa do processo de digestão anaeróbia, e é mediada pela ação de enzimas extracelulares provenientes das células de bactérias hidrolíticas, as hidrolases. Numa perspectiva química, a hidrólise se refere ao processo de clivagem de ligações químicas pela adição de água. As reações entre a água, cátions e ânions presentes no meio promovem alterações no potencial hidrogeniônico, e levam ao rompimento de ligações entre os átomos de hidrogênio e oxigênio da molécula de água. (ANUKAM et al., 2019). Durante a hidrólise, compostos complexos e de alta massa molecular, como lipídios, carboidratos e proteínas são degradados em moléculas mais simples e solúveis (açúcares simples, aminoácidos, álcoois, ácidos graxos e voláteis), facilitando sua assimilação por parte da microbiota. As particularidades do substrato influenciam diretamente na velocidade de degradação de tais moléculas e, conseqüentemente, no tempo de duração da hidrólise. Quanto maior o grau de complexidade das moléculas a serem degradadas, maior o tempo. Paralelamente, fatores como o pH, a temperatura, o tempo de retenção hidráulica, o tamanho e a distribuição das partículas, podem influenciar no tempo de hidrólise do substrato (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). A hidrólise pode configurar-se num fator limitante de todo o processo de digestão anaeróbio, no entanto, aditivos químicos podem contribuir para a aceleração do processo de hidrólise e assegurar uma maior produção de metano (MONNET, 2003; ANUKAM et al., 2019). Os principais grupos de microrganismos responsáveis pela hidrólise podem ser subdivididos de acordo com as categorias de enzimas que produzem, as produtoras de lipases que degradam lipídeos e ácidos graxos, dentre os quais se destacam os gêneros *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*; degradadores de proteínas por meio de enzimas proteases, como *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Lactobacillus*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus* e produtoras de amilases, responsáveis pela quebra dos polissacarídeos e carboidratos menores, como *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Eubacterium* e *Acetivibrio* (CHERNICHARO, 2007).

3.3.2 Acidogênese

A segunda etapa do processo de digestão anaeróbia é conhecida por acidogênese, devido a formação de ácidos orgânicos provenientes do metabolismo de bactérias, tanto

anaeróbias obrigatórias quanto facultativas, que se utilizam das moléculas simples produzidas pela degradação que ocorre na hidrólise. Adicionalmente, durante esta etapa, são formados óxidos de nitrogênio, gás sulfídrico e dióxido de carbono (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). É uma etapa onde predominam processos fermentativos, em que os produtos da hidrólise são convertidos em álcoois (etanol), cetonas (acetona), aldeídos, hidrogênio, e, principalmente, ácidos orgânicos como o ácido acético, o propanóico, o butanóico e o láctico (MACHADO, 2016). Um dos fatores determinantes do tipo de ácidos produzidos durante esta fase da digestão anaeróbia é a pressão parcial do hidrogênio, que, quanto maior, mais favorece a formação de ácidos orgânicos de cadeias longas em detrimento da geração de ácido acético.

Através da degradação de carboidratos simples, como a glicose, é produzido o piruvato, que é convertido em ácido láctico por meio da ação de bactérias da ordem *Lactobacillales* ou metabolizado a etanol por leveduras. Os ácidos graxos são metabolizados e degradados por organismos do gênero *Acetobacter* via β -oxidação, o que produz acetato. Paralelamente, os aminoácidos são metabolizados por populações de *Clostridium botulinum*, o que resulta na produção de acetado, amônia, dióxido de carbono e gás sulfídrico (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Alguns microrganismos, como os *Lactobacillus*, são produtores de ácidos e capazes de converter lactose em lactato, e sua presença é particularmente importante no tratamento de efluentes lácteos (WANG et al., 2005).

Existe uma grande quantidade de grupos bacterianos que atuam na etapa da acidogênese, e em reatores anaeróbios, cabe destacar os gêneros: *Bacteroides*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Streptococcus*, *Ruminococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Eubacterium* e *Escherichia* (MACHADO, 2016).

3.3.3 Acetogênese

A acetogênese é a terceira etapa da digestão anaeróbia, e é conduzida por um grupo de organismos conhecidos como bactérias acetogênicas. Alguns dos gêneros bacterianos envolvidos na acetogênese são *Saccharomyces*, *Butyribacterium*, *Acetobacterium*, *Sporomusa*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* e *Clostridium*. As acetogênicas atuam em sintrofia com grupos de organismos envolvidos na fase subsequente, a metanogênese. Durante a acetogênese, os ácidos de cadeia longa gerados na acidogênese são degradados a ácidos de cadeias curtas (com um a dois átomos de carbono) como o ácido fórmico e o ácido acético e, concomitantemente, são

produzidos hidrogênio e gás carbônico. Este processo depende do consumo de hidrogênio na forma gasosa por organismos metanogênicos para garantir um ambiente termodinamicamente favorável e o dióxido de carbono e hidrogênio remanescentes são metabolizados a acetato. A série de reações envolvidas durante esta etapa é majoritariamente endotérmica, e depende particularmente do balanço e interação entre os organismos acetogênicos e metanogênicos (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.4 Metanogênese

A quarta e, por vezes última, etapa da digestão anaeróbia é a metanogênese, que ocorre exclusivamente sob condições de anaerobiose. Os produtos da acetogênese formam o substrato para a atuação dos organismos metanogênicos, que são os responsáveis pela conversão do carbono presente na biomassa em dióxido de carbono e metano através de reações exotérmicas. Os principais microrganismos metanogênicos são as arqueas, cujo domínio se distingue pela sequência de 16S rRNA. As arqueas produtoras de metano são divididas didaticamente em duas, conforme as vias metabólicas das quais fazem uso: as acetoclásticas e as hidrogênotróficas. Enquanto as acetoclásticas transformam o acetato em metano, as hidrogênotróficas metabolizam hidrogênio e gás carbônico a metano. A relação de colaboração entre as metanogênicas acetoclásticas e hidrogênotróficas é dinâmica, contudo, muitos relatam uma proporção de 70% de acetoclásticas para 30% de hidrogênotróficas. Diversos fatores ambientais podem modificar esta proporção, como por exemplo, mudanças no pH e elevações na concentração de nitrogênio amoniacal, aos quais as acetoclásticas são particularmente mais sensíveis. Se houver dominância de metanogênicas hidrogênotróficas, o acetato precisa ser oxidado por bactérias homoacetogênicas de modo a produzir gás carbônico e hidrogênio gasosos, que podem então servir de substrato para a produção de metano através da via hidrogênotrófica (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Em reatores com elevada concentração de ácidos, os microrganismos que predominam pertencem ao grupo das Methanobacteriaceae. Alguns gêneros bacterianos são mais sensíveis à acidez do meio, como Methanobrevibacter, ou cosmopolitas, como Methanosaeta, comum em quase todos os reatores anaeróbios. Methanosarcina, por ser versátil e capaz de gerar metano através de ambas as vias, acetoclástica e hidrogenotrófica, é essencial para a partida de reatores, sejam eles mesofílicos ou termofílicos. Contudo, a microbiota existente durante a

metanogênese, e mesmo ao longo das demais etapas, depende diretamente do substrato e condições do reator (MONTROYA, 2015).

3.3.5 Sulfetogênese

A digestão anaeróbia pode, ainda, culminar numa quinta etapa, conhecida por sulfetogênese. O nome advém da geração de gás sulfídrico em função da ação de bactérias redutoras de sulfato ou sulforedutoras, capazes de degradar alguns compostos dotados de enxofre (sulfato, sulfito e outros sulfurados) que compõe uma fração da matéria orgânica (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009). A sulfetogênese é comum em ambientes com elevada concentração de sulfatos. Na ausência ou presença deste substrato em níveis relativamente baixos de concentração, a digestão anaeróbia se finda na metanogênese (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Estes organismos sulforedutores, estritamente anaeróbios, são contemporâneos aos metanogênicos, e por utilizarem o acetado e hidrogênio como substrato metabólico, as bactérias responsáveis pela sulfetogênese competem de forma direta por recursos com os organismos metanogênicos. Por sua versatilidade e capacidade de utilização de diversos substratos, como ácidos voláteis, aromáticos, hidrogênio, álcoois, açúcares, aminoácidos e mesmo compostos fenólicos, as bactérias sulforedutoras podem acabar competindo com microrganismos das demais fases, além da metanogênese, como as bactérias fermentativas e acetogênicas (MACHADO, 2016).

O excedente de gás sulfídrico pode levar o dióxido de carbono e alguns íons metálicos a precipitar. O biogás formado em um ambiente com excesso de gás sulfídrico, carecerá de processos mais meticulosos de dessulfurização. A formação de gás ou a dissociação iônica do sulfurados depende, entre outras variáveis, do pH do ambiente, posto que, ambientes ácidos favorecem a volatilização do sulfeto de hidrogênio, enquanto os meios neutro e alcalino propiciam o predomínio dos íons sulfídrico (HS^-) e sulfeto (S^{2-}), respectivamente (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

Neste sentido, o acompanhamento de parâmetros e indicadores ambientais dos reatores, como o pH, podem facilitar a inferência e controle da estabilidade do processo de digestão anaeróbia (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.3.6 Parâmetros para controle da digestão anaeróbia

Para garantir a estabilidade do processo de digestão anaeróbia e, conseqüentemente, a qualidade do processo de tratamento dos resíduos orgânicos, é fundamental estabelecer uma gama de indicadores que reflitam as condições do ambiente dos reatores, e propiciem o controle do processo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Dentre as variáveis ambientais consideradas mais importantes para o controle do processo e sucesso da digestão anaeróbia, pode-se destacar: o tempo de detenção hidráulica (TDH), carga orgânica volumétrica (COV), a temperatura (T°C), o potencial hidrogeniônico (pH), o teor de nutrientes, o potencial redox (ORP), o oxigênio dissolvido (OD), os sólidos totais (ST), as demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), a alcalinidade e a acidez.

3.3.6.1 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Refere-se ao tempo médio de permanência do substrato (resíduo) dentro do biodigestor, e é dado pela razão entre o volume do reator e a vazão de resíduo que o alimenta. Esse tempo influencia na capacidade de remoção e degradação da matéria orgânica por digestão anaeróbia (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.6.2 Carga orgânica volumétrica (COV)

É um parâmetro que indica a quantidade de resíduo adicionado ao reator anaeróbio em um dado intervalo de tempo. A COV adequada viabiliza o crescimento dos microrganismos e favorece a estabilidade do processo de digestão anaeróbia. Se a COV for excessivamente baixa, há atividade microbiológica reduzida e, se for muito elevada, pode desencadear o acúmulo de ácidos voláteis e a acidificação do biodigestor. Pode ser determinada pelas equações 1 e 2 (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019) e 2 (CHERNICHARO, 2007), descritas abaixo:

$$COV = \frac{Q \cdot SV}{V} \quad \text{Equação (1)}$$

$$COV = \frac{Q \cdot C^{DQO}}{V} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

COV = Carga orgânica volumétrica (KgSV/m³.dia ou KgDQO/m³.dia),

Q = Vazão (m³/d),

SV = Concentração de sólidos voláteis presentes no substrato (Kg/m³),

C^{DQO} = Carga aplicada (kgDQO/dia) e

V = Volume do reator (m³).

3.3.6.3 Temperatura

A temperatura exerce influência direta na velocidade de crescimento das populações microbianas envolvidas na digestão anaeróbia, pois regula suas atividades metabólicas e é um fator limitante à sobrevivência de dados grupos. Os microrganismos atuantes em um biodigestor têm níveis ótimos de temperatura distintos, podendo se enquadrar em três grandes grupos: os termofílicos, que preferem temperaturas em torno dos 60°C; os mesofílicos, cuja temperatura ótima de crescimento é cerca de 37°C e os psicofílicos, cujo crescimento é mais acentuado em condições de temperatura próximas aos 15°C (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). A digestão anaeróbia ocorre, geralmente, nas faixas mesofílica (35 a 42°C) e termofílica (45 a 60°C). Oscilações de temperatura podem afetar negativamente o processo de digestão anaeróbia, exercendo impacto direto na produção de biogás. Os termofílicos são, usualmente, mais sensíveis às mudanças de temperatura, em especial as arqueas metanogênicas acetoclásticas. Já as mesofílicas são capazes de tolerar flutuações de $\pm 3^\circ\text{C}$ (WEILAND, 2010).

De maneira geral, a elevação da temperatura incorre em aumento da solubilidade de alguns compostos orgânicos, podendo acelerar reações bioquímicas; há, ainda, uma tendência a redução da quantidade de organismos patogênicos presentes no reator anaeróbio. Contudo, o aumento da temperatura pode deslocar o equilíbrio químico, favorecendo a formação de NH₃ (aquoso) em detrimento da amônia (NH⁴⁺), o que pode inibir o processo de biodigestão, posto que a amônia livre (NH₃) é facilmente difundida através da membrana plasmática da microbiota e é particularmente tóxica para as arqueas produtoras de metano. Neste sentido, flutuações de temperatura podem comprometer a produção de biogás e, portanto, é recomendado que as oscilações dentro dos reatores anaeróbios não ultrapassem $\pm 2^\circ\text{C}$ (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.6.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Assim como a temperatura, cada grupo de microrganismos possui uma faixa ótima de pH. As bactérias fermentativas que atuam nas primeiras etapas da digestão anaeróbia se desenvolvem em níveis ótimos sob valores de pH entre 4,0 e 8,5, já as arqueas produtoras de metano, são particularmente sensíveis, e possuem um intervalo estreito de tolerância, entre 6,7 e 7,5. A produção de metano em um reator anaeróbio ocorre, usualmente, em uma faixa de pH de 6,5 a 8,5, sendo mais efetiva entre 7,0 e 8,0 (WEILAND, 2010; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). O pH pode afetar a toxicidade de diversas substâncias dentro dos reatores anaeróbios como a dos ácidos graxos voláteis (AGV), do gás sulfídrico, e a disponibilidade de nutrientes no meio (GONÇALVES, 2012). Oscilações de pH afetam diretamente o processo de digestão anaeróbia e, conseqüentemente, a produção de biogás. Reduções de pH culminam no acúmulo de ácidos acético e butírico, que tendem a reduzir ainda mais o pH do meio, enquanto elevações podem favorecer a geração de ácidos acético e propiônico. Elevações superiores a 8,5 e reduções inferiores a 6,0 podem levar a inibição do processo de biodigestão (WEILAND, 2010; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

O pH é regido, principalmente, pela concentração de gás carbônico e HCO_3 (ácido carbônico). O CO_2 é liberado de forma contínua ao longo do processo de digestão anaeróbia, contudo, sob condições de acidificação do meio (redução excessiva do pH), uma parcela maior de CO_2 permanece dissolvida, ao invés de ser liberada na forma de gás. Já uma elevação do pH, culmina na conversão do CO_2 em HCO_3 e liberação de hidrogênio. Se o pH do meio for 4, o CO_2 se apresentará como molécula livre, já se for 13, estará na forma de carbonato, dissolvido, sendo o pH 6,52 o ponto de equilíbrio químico entre as duas formas (gasosa e solúvel) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

3.3.6.5 Nutrientes

Os nutrientes são cruciais para o desenvolvimento e metabolismo microbiano. A microbiota anaeróbia carece principalmente de nitrogênio, fósforo e enxofre, além do carbono, no entanto, elementos traço como o ferro, potássio, cálcio, magnésio, cloro, níquel, cobalto, cobre, molibdênio, manganês, vanádio e zinco também podem ser importantes durante o processo de digestão anaeróbia (WEILAND, 2010; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). A literatura traz diferentes relações entre as quantidades de C:N:P, mas a proporção de 600:15:5

é considerada como suficiente para a biodigestão, e desequilíbrios podem incorrer em problemas e até falência do processo (GERARDI, 2003). Alguns nutrientes podem impactar negativamente o funcionamento do processo de biodigestão, como é o caso de alguns compostos sulfurados que ocasionam a precipitação alguns metais traço (ferro, níquel, cobre e molibdênio). Alguns metais pesados também podem apresentar toxicidade, como é o caso do Cu^{2+} e Zn^{2+} , alguns íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos bem como a amônia. Embora seja essencial para o crescimento microbiano, a amônia pode ser inibitória e tóxica em concentrações excessivas. Variações no pH deslocam o equilíbrio químico dos compostos nitrogenados, podendo favorecer o acúmulo de amônia livre, que é tóxica às arqueas produtoras de metano, cujo gargalo populacional pode impactar a geração de biogás (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.6.6 Potencial redox (ORP)

O potencial redox (ORP) ilustra a capacidade de oxidação (doação de elétrons) e redução (acepção de elétrons) das moléculas, e pode refletir o tipo de respiração dos microrganismos atuantes no processo de digestão anaeróbia. Se o potencial redox, expresso em mV, for > 50 , o tipo de respiração predominante no sistema é aeróbia, pois há presença relativa de oxigênio; se estiver entre $+50$ e -50 , têm-se prevalência da respiração anaeróbia ou anóxica (ausência ou baixa oxigenação); se < -50 , têm-se condições de anaerobiose ou redução de sulfato; se < -100 , há ocorrência de fermentação de ácidos e álcoois sob condições de anaerobiose, e se < -300 têm-se a geração de metano sob anaerobiose (GERARDI, 2003).

3.3.6.7 Demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é, por definição, a quantia necessária de um dado oxidante para reagir com uma determinada amostra sob condições controladas, sendo que a quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de seu equivalente em oxigênio. A DQO é convencionalmente empregada como medida da concentração de poluentes em efluentes e representa indiretamente a quantidade de matéria orgânica contida em uma dada amostra, quantificada através da contabilização do oxigênio necessário para oxidar o carbono orgânico presente sem a atuação de microrganismos. Usualmente, o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é

empregado como oxidante. Já a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio necessária para que o conjunto de microrganismos, após um dado tempo de incubação, degrade a matéria orgânica, oxide o material inorgânico e as formas reduzidas de nitrogênio (APHA, 2017). Ambos os parâmetros são amplamente variáveis, a depender da carga, vazão e características do efluente. A relação entre DQO e DBO mede a disponibilidade de material orgânico no reator anaeróbio, o que influencia de forma direta no processo de biodigestão e de geração de biogás (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.3.6.8 Alcalinidade e Acidez

A alcalinidade reflete a capacidade de tamponamento de um sistema, ou seja, a propriedade de resistir a mudanças rápidas de pH. Durante a digestão anaeróbia, a alcalinidade atua neutralizando os ácidos gerados ao longo do processo, que tendem a reduzir o pH. As arqueas metanogênicas conferem alcalinidade ao sistema na forma de gás carbônico, amônia e de bicarbonato, este último, em concentrações de 2,5 a 5 g/L, é um forte agente tampão. A alcalinidade total (AT) do meio pode ser determinada por meio de métodos titulométricos e reflete a concentração de íons hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-). O acompanhamento da relação entre a alcalinidade parcial (AP), que é a alcalinidade por bicarbonato, e alcalinidade intermediária (AI), advinda dos ácidos voláteis, pode ser uma importante ferramenta de controle e monitoramento da estabilidade, capacidade de tamponamento e tendência à acidificação do sistema. De modo geral, quando a relação AI/AP é $> 0,4$, o sistema tende a instabilidade e o reator anaeróbio apresenta sobrecarga; se estiver entre 0,3 e 0,4, o reator é estável e está recebendo uma quantidade adequada de carga, já se for $< 0,3$, o reator tende a apresentar subcarga e encontra-se instável em termos de tamponamento. Usualmente, a alcalinidade pode ser impactada pelo acúmulo de ácidos voláteis gerados durante o processo de digestão anaeróbia, que tendem a reduzir o pH do sistema, afetando a capacidade de tamponamento e estabilidade do mesmo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

A acidez é comumente advinda do acúmulo de ácidos voláteis ou consumo de alcalinidade por ação microbiana, e pode levar a redução do pH, com conseqüente tendência de acidificação do reator anaeróbio, que pode causar a falência do sistema. Assim como a alcalinidade, pode ser determinada por métodos titulométricos (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

3.4 Os ácidos voláteis e a digestão anaeróbia

Os ácidos graxos voláteis (AGVs) são produzidos durante o processo de digestão anaeróbia e são cruciais para a formação de metano (GERARDI, 2003). Na etapa de acidogênese, os microrganismos fermentadores metabolizam açúcares, aminoácidos e ácidos graxos derivados da hidrólise do material orgânico complexo e, em consequência, produzem os AGVs, principalmente os ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e capriônico, além de cetonas, álcoois, gás carbônico e hidrogênio (AQUINO; CHERNICHARO, 2005). Os AGVs diferem entre si com relação às características químicas e comprimento da cadeia orgânica. O ácido acético é geralmente predominante, representando a maior parte (cerca de 85%) do total de ácidos presentes no sistema. O ácido capriônico, se não convertido às cadeias mais simples, acumula-se no reator anaeróbio em função do elevado peso molecular, que impede sua degradação pelos microrganismos metanogênicos (GERARDI, 2003).

Diferentemente do que ocorre em ambientes aeróbios, os microrganismos fermentadores não possuem um aceptor final de elétrons, como o oxigênio e, portanto, necessitam reciclar o substrato, oxidando parte dele e reduzindo o restante. No processo de fermentação da glicose (um açúcar simples) para obtenção de energia, são produzidos 2 moles de ácido pirúvico por mol de glicose. Tendo em conta que o ácido pirúvico é mais oxidado que a glicose, seu processo de formação produz 2 moles de NADH, que corresponde ao transportador de elétrons NAD^+ na forma reduzida. A disponibilidade de NAD^+ é limitada no meio intracelular das células bacterianas fermentadoras e, por este motivo, as bactérias precisam realizar um processo de reciclagem dos transportadores de elétrons (NAD^+) através da eliminação de dois elétrons da molécula de NADH. Em ambientes aeróbios, é o oxigênio que recebe os elétrons do NADH, contudo, em sistemas anaeróbios, onde o oxigênio é ausente, os elétrons do NADH são transferidos às moléculas de piruvato (também conhecido como ácido pirúvico), o que, dependendo dos microrganismos envolvidos, produz diversos compostos reduzidos, entre eles, os AGVs (RITTMAN; MCCARTY, 2001; AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Para o processo de biodigestão, é mais interessante que a reciclagem de NADH seja mediada por bactérias redutoras de prótons, haja vista que isto produz mais hidrogênio em detrimento de AGVs, evitando o acúmulo destes no reator anaeróbio, posto que, em excesso tendem a causar problemas que podem levar a falência do sistema (GERARDI, 2003; AQUINO; CHERNICHARO, 2005; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Reatores anaeróbios estáveis operando sob condições ótimas não apresentam acúmulo de AGVs, já que as etapas da digestão anaeróbia ocorrem de modo que as taxas de produção e consumo dos compostos intermediários sejam equivalentes. Contudo, em estações de tratamento de efluentes onde as flutuações são constantes devido a variações na carga, vazão, composição dos efluentes bem como nas condições ambientais, esta condição de equilíbrio dinâmico é raramente observada (AQUINO; CHERNICHARO, 2005). A elevação da concentração de AGVs no sistema impacta principalmente o pH do ambiente anaeróbio. Dependendo da capacidade de tamponamento advinda da alcalinidade do meio, o excesso de AGVs pode levar a uma redução do pH (WEILAND, 2010), e conseqüentemente, à inibição da produção de metano, posto que, ao atingir valores inferiores a 6,6, inibe o crescimento de arqueas metanogênicas e, abaixo de 4,5, também das bactérias acidogênicas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Em função da composição química, os ácidos graxos de cadeias longas interagem com a parede celular das bactérias inibindo o metabolismo das acetoclasticas e metanogênicas, impactando negativamente a produção de metano (GERARDI, 2003). O pH ácido intensifica este processo de inibição e, a magnitude do efeito inibitório é diretamente proporcional à elevação da concentração de AGVs. Se essa concentração ultrapassar os 500 g/L, é tóxica ao biodigestor (GERARDI, 2003; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A manutenção de um elevado nível de alcalinidade no reator, pode evitar flutuações do pH e amenizar os efeitos inibitórios da acumulação de AGVs (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Além de contribuírem para a elevação da DQO, os AGVs não são substratos diretos para os microrganismos produtores de metano que atuam na etapa da metanogênese e, portanto, a estabilidade do biodigestor com AGVs em excesso depende também da atividade dos microrganismos sintróficos. Neste sentido, o acúmulo de AGVs é, com frequência, um reflexo de instabilidade dos processos em curso dentro de um biodigestor e sinaliza a ocorrência de prejuízos a uma ou mais etapas da digestão anaeróbia (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Caracterização da área de estudo

O presente estudo qualifica-se como um estudo de caso, de natureza experimental. A planta em que foi realizado o experimento é uma empresa do segmento de lácteos que processa soro de leite para a produção de concentrados proteicos, permeado e soro de leite em pó. A empresa gera, diariamente, cerca de 1241 m³ de efluente líquido, constituído principalmente de permeado de soro de leite, água residuária dos processos de limpeza de equipamentos e efluente previamente tratado de característica variável, recebido de uma empresa vizinha.

A configuração do sistema de tratamento de efluentes da planta inclui um biodigestor, conhecido como reator híbrido DSG que realiza a digestão anaeróbia do efluente equalizado. O biodigestor é coberto por manta polietileno de alta densidade (PEAD) de 1,5 milímetros (mm) de espessura que não opera inflada e apoia-se na superfície do líquido contido no reator. As dimensões do biodigestor são 63 x 33,8 metros (m). A profundidade total e o volume total são, respectivamente, de 9,64 m e 12.942 m, com inclinação de talude de 45°.

A estrutura do reator possui sistema de recirculação do lodo de fundo e da superfície, e foi construída para apresentar 90% de eficiência de remoção de carga em um volume útil de 11.896 m³ com um tempo de detenção hidráulica projetado de 119 dias.

O biogás produzido pelo biodigestor da planta é direcionado a um queimador ou às caldeiras para aproveitamento energético. A tubulação que encaminha o biogás é dotada de sensor (Endress⁺Hauser, Proline Prosonic Flow B 200) que mede a vazão do biogás, bem como a concentração de metano em um período de 24 horas, para alimentar um painel de controle e monitoramento do sistema.

4.2. Métodos analíticos para caracterização das amostras

As amostras foram coletadas na alimentação e saída do biodigestor. A amostra da alimentação é composta e reflete um período de coleta de 24 horas do efluente equalizado. Para cada ponto (alimentação e saída do biodigestor) foram realizadas análises físico-químicas conforme recomendação de Amaral, Steinmetz e Kuns (2019) (Tabela 2).

Tabela 2 – Métodos analíticos recomendados para caracterização das amostras e controle de processos no biodigestor.

Análise	Frequência de realização	Ponto de amostragem	Método analítico	Referência do método
Potencial hidrogeniônico (pH)	Diária*	Saída	4500H+	APHA (2012)
Condutividade		Saída	Condutividade elétrica	
Temperatura (°C)		Saída	2550A	
Potencial redox (ORP)		Saída	2580B	
Demanda química de oxigênio (DQO)		Alimentação e Saída	5220D	
Alcalinidade parcial e intermediária	Três vezes na semana	Saída	Titulação potenciométrica	CETESB (1992)
Alcalinidade total e Acidez volátil		Saída		
Nitrogênio total		Saída	DIN EN ISO 11905-1 H36; ISO 7890-1; DIN 38405-D9.	MACHEREY-NAGEL (2021)
COV (kgDQO/m ³ -dia)	Diária	Saída	Equação volumétrica	CHERNICHARO (2007)
Carga (KgDQO/dia)	Diária	Alimentação		

*Excetuando-se aos domingos e feriados. Fonte: Autoria própria (2021).

4.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH), Temperatura, Potencial Redox (ORP), Condutividade e Oxigênio dissolvido

Foram coletadas amostras da saída do biodigestor, utilizando-se béqueres de 100mL e realizados os seguintes testes: pHmetro (marca AKSO, modelo AK95 e Digimed, modelo DM-22) para o pH, um equipamento medidor de potencial de óxido redução (marca AKSO, modelo AK60) para o potencial redox, um condutivímetro (marca Digimed, modelo CT-13) para a condutividade, um oxímetro (marca HANNA, modelo HI9146) para o oxigênio dissolvido. Os valores de temperatura foram obtidos por meio de termômetro digital com um sensor, instalado na estrutura da planta.

4.2.2 Alcalinidade parcial e intermediária

Estes parâmetros foram estimados para as amostras da saída do biodigestor seguindo o método de titulação potenciométrica até pH pré-determinado, utilizando-se béquer de 250 mL, proveta graduada de 100mL, bureta de 25 mL e pHmetro. Com auxílio da proveta

graduada, foram adicionados 100mL de amostra a um béquer, o pHmetro foi inserido na amostra e realizou-se a titulação com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1N até pH de 5,75. Anotou-se o volume gasto para posterior determinação da alcalinidade parcial (Equação 3). Continuou-se a titulação até o pH atingir o valor de 4,30. O volume de solução gasto foi utilizado para determinar a alcalinidade intermediária da amostra (Equação 4). Ambos os parâmetros foram estimados para as amostras da saída do biodigestor e permitem obter a razão entre alcalinidade total e parcial, estando relacionados com as análises do item 4.2.3.

$$AP = \frac{V_1 \cdot N \cdot 10^5}{V} \quad \text{Equação (3)}$$

$$AI = \frac{V_2 \cdot N \cdot 10^4}{V} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

AP = alcalinidade parcial (mgCaCO₃/L);

AI = Alcalinidade intermediária (mgCaCO₃/L);

V1 = volume gasto na titulação até pH 5,75 (mL);

V2 = volume gasto na titulação até pH 4,3 (mL);

N = normalidade do ácido (N);

V = volume da amostra (mL).

4.2.3 Alcalinidade total e Acidez volátil

Para a determinação destes parâmetros foram utilizados água deionizada, um pHmetro, bureta de 25mL, béquer de 250mL, proveta graduada, filtro de papel de 110mm, funil de porcelana, kitassato de 500mL, bomba de vácuo e chapa aquecedora. O filtro de papel umedecido com água deionizada foi posicionado no funil de porcelana, que foi encaixado no kitassato com auxílio de um encaixe emborrachado e acoplado a bomba de vácuo. Com a bomba ligada, foram adicionados cerca de 100mL de amostra ao funil até atingir um volume de 50mL de amostra filtrada no kitassato. A amostra filtrada (50mL) foi transferida para um béquer de 250mL onde introduziu-se o pHmetro para prosseguir com a titulação utilizando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1N até o pH atingir o valor de 4,00. Anotou-se o volume para obtenção da alcalinidade total (Equação 5). Continuou-se a titulação até pH 3,30, desprezando-se o volume gasto e, em seguida, a amostra foi levada à chapa aquecedora, onde permaneceu

por três minutos após fervura. Findado o tempo, a amostra foi retirada da chapa, reservada até esfriar naturalmente e alcançar a temperatura ambiente. Após o resfriamento, introduziu-se novamente o pHmetro na amostra para realizar a correção do pH para 4,00 através de titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N, desprezando-se o volume gasto. Em seguida, continuou-se a titulação até pH 7,00, anotando-se o volume gasto para obtenção da acidez volátil (Equação 6).

$$AT = \frac{V_1 \cdot N \cdot 10^5}{V} \quad \text{Equação (5)}$$

$$AV = \frac{V_2 \cdot N \cdot 60^4}{V} \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo:

AT = alcalinidade total (mgCaCO₃/L);

AV = acidez volátil (mgCaCO₃/L);

V1 = volume gasto na titulação até pH 4,00 (mL);

V2 = volume gasto na titulação até pH 7,00 (mL);

N = normalidade do ácido (N);

V = volume da amostra (mL).

4.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

Para determinação da demanda química de oxigênio das amostras da alimentação e saída do biodigestor empregou-se o método colorimétrico (5220 D) (APHA, 2012). Foram utilizadas macropipetas volumétricas e tubos de ensaio de 11mL preparados com 3,5mL de solução catalítica (1L de ácido sulfúrico 95-98% e 5,5g/L de sulfato de prata P.A.) e 1,5mL de solução digestora (167 mL/L de ácido sulfúrico 95-98%; 33,3g/L de sulfato de mercúrio P.A. e 20,432g/L de dicromato de potássio P.A. para tubos de baixo teor ou 2,044g/L de dicromato de potássio P.A. para tubos de alto teor) aos quais adicionou-se 2,5mL de amostra. Um tubo preparado com 2,5mL de água deionizada foi utilizado. Após a pipetagem, os tubos devidamente identificados e tampados, foram levados a um bloco digestor pré-aquecido a 150°C durante duas horas. Findada a digestão, os tubos foram retirados do bloco e alocados em grade para esfriarem até alcançarem a temperatura ambiente. Os tubos foram agitados 10 minutos depois de retirados do bloco digestor. Os tubos resfriados foram limpos e prosseguiu-se a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-VIS (marca SHIMADZU, modelo

UV-1280), no comprimento de onda de 605 nanômetros (nm) para alto teor e 436 nm para baixo teor, em curvas de calibração geradas previamente com valor de r^2 de 0,9976 e 0,9925, revalidadas com padrões primários mensalmente.

4.2.7 Nitrogênio total

Parâmetro estimado para a saída do biodigestor e analisado com auxílio de kits da marca Macherey-Nagel (Total-Nitrogen-2,6-Dimethylphenol), cujo método se baseia na digestão oxidativa, subsequente compensação de interferentes e determinação fotométrica com 2,6-Dimetilfenol em mistura de Ácido Sulfúrico e Ácido Fosfórico. A leitura foi realizada em espectrofotômetro no comprimento de onda de 350 nm, utilizando-se de curva calibrada gerada no próprio laboratório, com r^2 de 0,9990, revalidada com padrões primários mensalmente.

4.3 Análise de dados

4.3.1 Análise dos parâmetros físico-químicos do biodigestor e percentual de metano

Os parâmetros físico-químicos avaliados corresponderam aos resultados das análises descritas na Tabela 2 obtidos em um período de 12 meses, de outubro de 2020 a outubro de 2021. Já os valores de percentual de metano, correspondem aos dados compilados por sensor no período entre janeiro e outubro de 2021.

Buscando averiguar se os resultados compilados diferiam no decorrer do tempo analisado, o conjunto de dados foi transformado em escore Z para evitar o efeito das diferentes escalas de medição e submetido à análise de variância multivariada permutacional (PERMANOVA, do inglês *Permutational multivariate analysis of variance*) com auxílio do pacote vegan (OKSANEN, 2019) e do Programa R (R CORE TEAM, 2020), fazendo uso da distância euclidiana, utilizando o tempo (em meses) como fator e considerando um nível de significância de $\alpha=0,05$.

Calculou-se a correlação de Spearman entre as variáveis, no intuito de evidenciar relações direta ou inversamente proporcionais entre elas, bem como eliminar variáveis redundantes, para posterior realização da Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês

Principal Component Analysis) com auxílio dos pacotes factoextra (KASSAMBRA; MUNDT, 2020) e FactoMiner (LÊ; JOSSE; HUSSON, 2008) do Programa R, com o objetivo de explorar quais variáveis explicam a maior parte da variância dos dados compilados para a saída do biodigestor. Para a seleção do número de dimensões interpretáveis da ACP, empregou-se o critério de Kaiser-Guttman (GUTTMAN, 1954; KAISER; DICKMAN, 1959).

Para relacionar o comportamento de cada uma das variáveis analisadas ao percentual de metano produzido pelo biodigestor avaliado, foram criados modelos lineares generalizados (GLMs) utilizando a distribuição normal com auxílio do pacote stats do R (R CORE TEAM, 2020). O critério de escolha do modelo foi o maior valor de R^2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A PERMANOVA realizada com o conjunto de variáveis compiladas (Tabela 2) demonstra que os dados diferiram ao longo dos meses ($Pr(>F)=0,001$), denotando variações de condições ambientais na alimentação, saída e produção de metano no biodigestor no decorrer do tempo avaliado (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultado da análise de variância multivariada permutacional das variáveis físico-químicas transformadas compiladas para o biodigestor.

Parâmetro	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	R ²	F	Pr(>F)
Meses	1	982,7	0,2534	92,305	0,001
Resíduo	272	2895,9	0,7466		
Total	273	3878,6	1,0000		

Fonte: Autoria própria (2021).

Durante o período avaliado ao longo do experimento, houve algumas alterações no curso e aporte do efluente que alimentou o biodigestor. Interrompeu-se a dosagem de resíduo lácteo, foram partidas uma estação de tratamento nova e estruturas de ampliação da fábrica. Sendo assim, o biodigestor recebeu, ao longo do tempo, um volume maior de efluente com carga crescente. Esta situação modificou-se somente com a inclusão de um desvio na rota do efluente bruto.

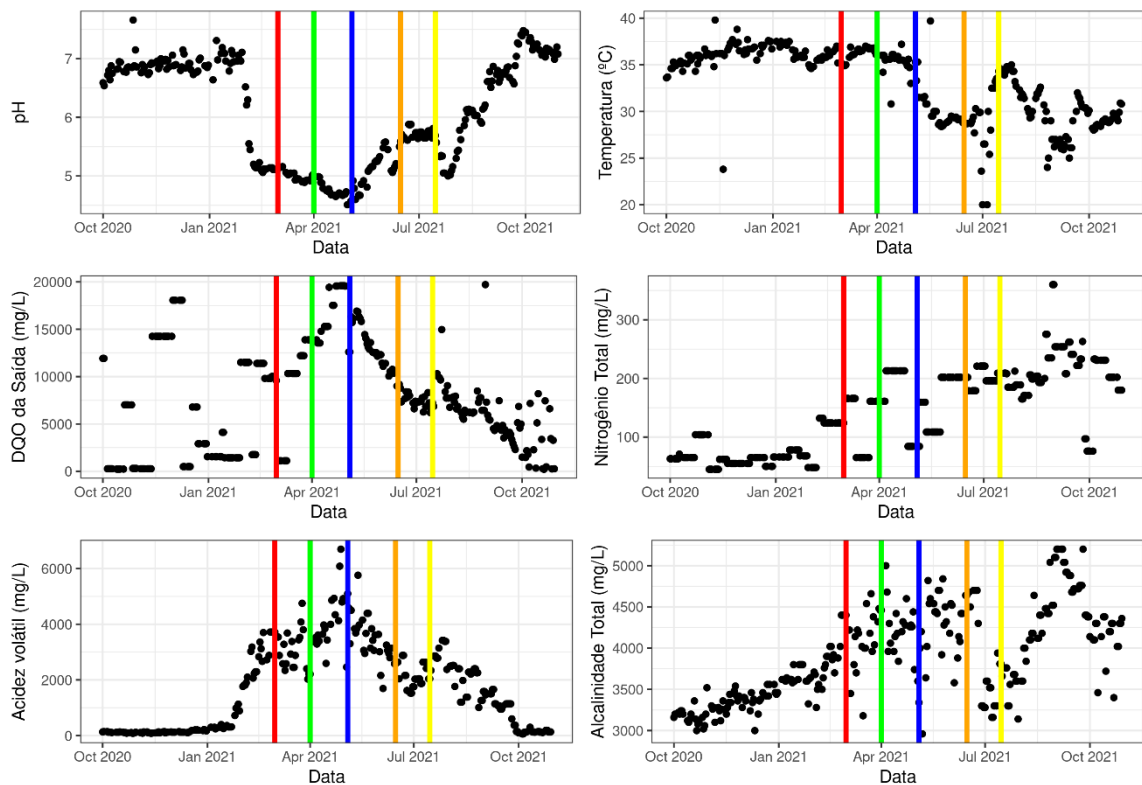
Através dos gráficos de dispersão (Figura 2), percebe-se que de janeiro a abril de 2021 há uma tendência de redução do pH, ORP e da alcalinidade parcial concomitante à elevação dos valores de DQO, condutividade, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, acidez volátil e nitrogênio total, denotando desbalanceamento das condições do reator, em função da eventual sobrecarga e acúmulo de AGVs, o que corrobora as afirmações de Aquino e Chernicharo (2005) e Gerardi (2003).

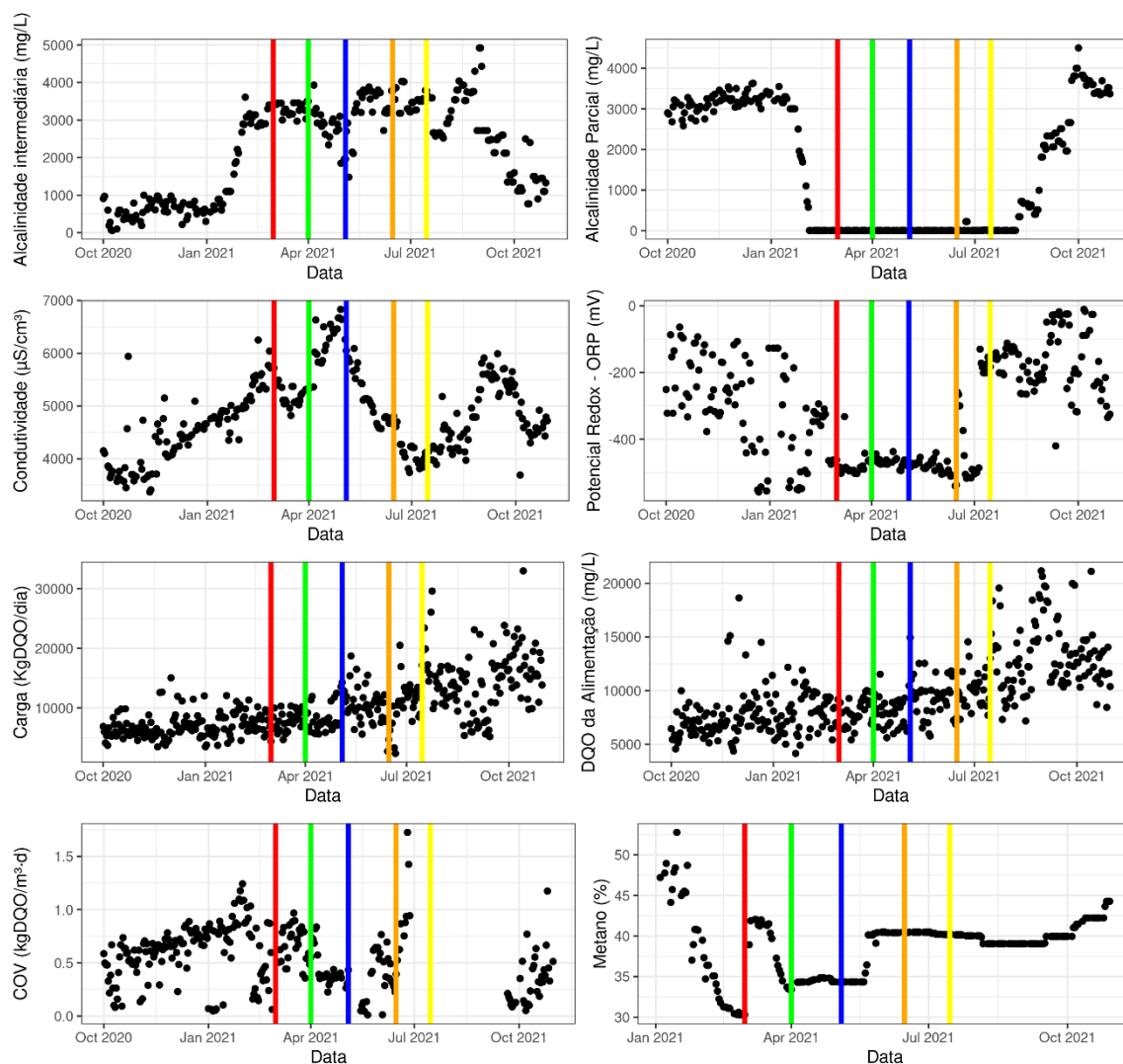
Neste mesmo período, apesar da aparente estabilidade dos valores de carga da alimentação do biodigestor, o percentual de metano produzido pelo reator caiu drasticamente. A temperatura do biodigestor apresentou ampla variação, com valor mínimo de 20°C e máxima de 40°C, acima do recomendado de 2°C de oscilação (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019), com tendência a redução no período mais frio do ano, de maio a setembro, que corresponde ao outono e inverno. Posteriormente, atingiu certa estabilidade em torno dos 30°C no mês de outubro, e permaneceu próxima dos 37°C, que é a temperatura ótima para os microrganismos mesofílicos produtores de metano (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019), somente no final

de outubro. Paralelamente, observa-se uma elevação significativa na concentração de nutrientes, como demonstram os valores de nitrogênio total (mínimo de 48 ppm em meados de janeiro e máximo de 360 ppm em meados de setembro), que tenderam a redução somente ao final de outubro. Tal padrão pode estar relacionado às variações no pH, que tendem a favorecer o acúmulo de amônia livre, condição esta que impacta negativamente a produção de metano em função da formação de um ambiente tóxico para as arqueas metanogênicas (GERARDI, 2003; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Figura 2 - Gráficos de dispersão do comportamento das variáveis compiladas para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.

Cor da linha	Período correspondente
VERMELHO	Início do recebimento de todo o efluente industrial
VERDE	Partida da estação de tratamento nova
AZUL	Fim da dosagem de resíduo de soro de leite
LARANJA	Ampliação da fábrica
AMARELO	Desvio do efluente para as lagoas da estação antiga



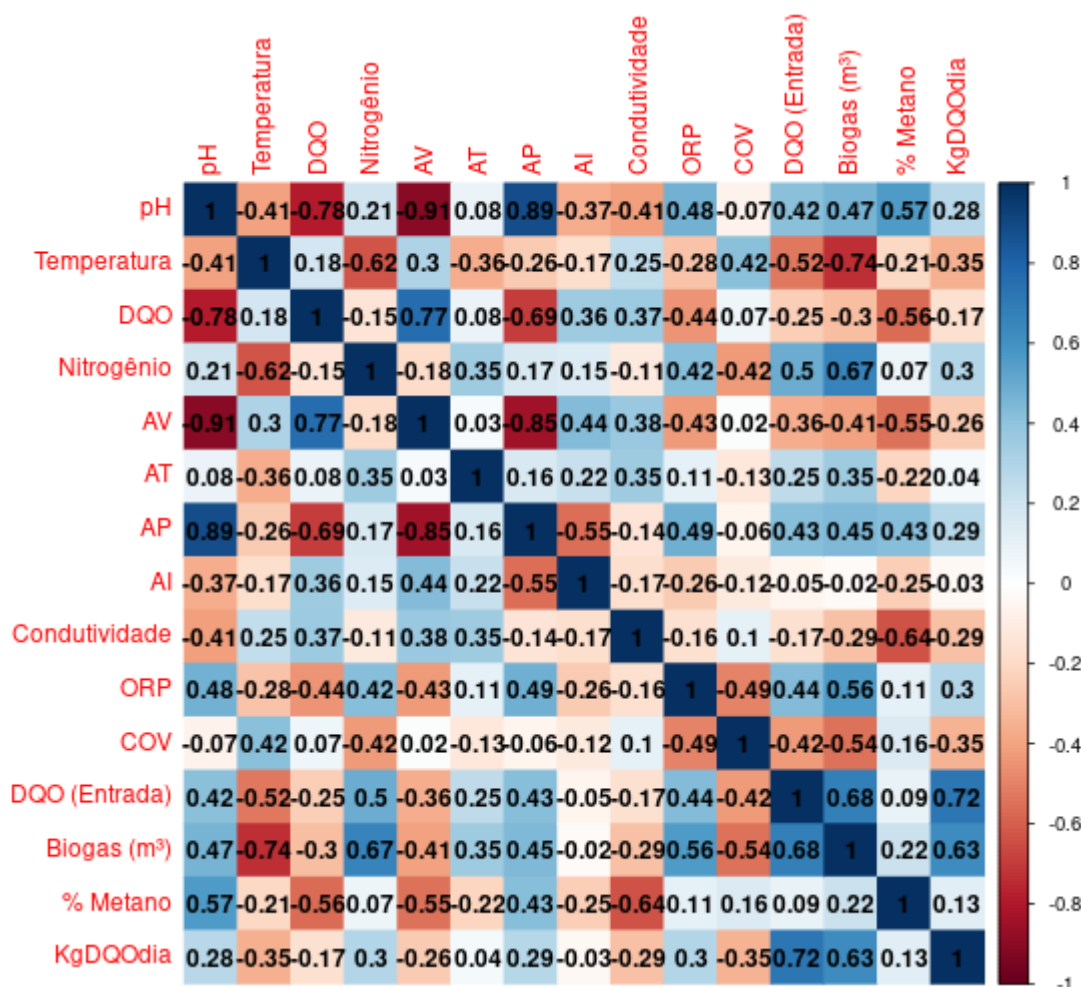


Fonte: Autoria própria (2021).

Já o potencial redox (ORP), apresentou valores mais negativos (com máximo de -552mV) no período de dezembro de 2020 a julho de 2021, coincidindo parcialmente com o momento em que o biodigestor passou a expelir lodo na saída. O material orgânico excedente na forma de lodo interage com a estrutura celular dos microrganismos, estimulando-os a doar elétrons, o que explica os valores mais negativos de ORP (RISSOLI, 2004).

A figura 3 apresenta a matriz de correlação entre as variáveis compiladas.

Figura 3 - Diagrama de correlação entre as variáveis físico-químicas compiladas para a alimentação e saída do biodigestor.



Legenda: Vermelho = correlação negativa; Azul = correlação positiva. Fonte: Autoria própria (2021).

Estas variáveis evidenciam que existe uma correlação negativa forte (-0,91) entre pH e acidez volátil (AV), indicando que as duas variáveis possuem um comportamento inversamente proporcional, o que corrobora a afirmação de Weiland (2010) e Amaral, Steinmetz e Kuns (2019), de que a concentração de ácidos voláteis impacta o pH, reduzindo-o e tornando o ambiente do reator anaeróbico mais ácido, o que pode levar a um efeito inibitório da produção de metano se atingir valores inferiores a 6,7, conforme sugerem a correlação negativa (-0,55) e o comportamento inversamente proporcional das variáveis AV e percentual de metano. Ainda, o diagrama de correlações demonstra uma relação diretamente proporcional e uma correlação positiva (0,44) entre AV e alcalinidade intermediária (AI) ($4,30 < \text{pH} < 5,75$), também conhecida como alcalinidade falsa, pois deriva de ácidos voláteis. Tal resultado é uma provável consequência do acúmulo de ácidos voláteis que favorece AI em detrimento da

alcalinidade parcial (AP), denominada de alcalinidade real, advinda principalmente do bicarbonato, que tem forte efeito tamponante no sistema. A ausência de AP e prevalência de AI torna o reator mais vulnerável a oscilações de pH e potencialmente inibe a produção de biogás (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Tal padrão é evidente ao observar o comportamento inversamente proporcional e a correlação negativa forte existente entre AV e AP (-0,85). Em decorrência do acúmulo de AGVs, AI representou a maior proporção da alcalinidade do sistema durante o período de fevereiro a meados de setembro de 2021, denotando a baixa capacidade de tamponamento do reator. Reiterando o ilustrado pela Figura 2, AV apresenta-se positivamente correlacionada com a DQO, corroborando a tese de que o desequilíbrio na carga tende a levar ao acúmulo de AGVs (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

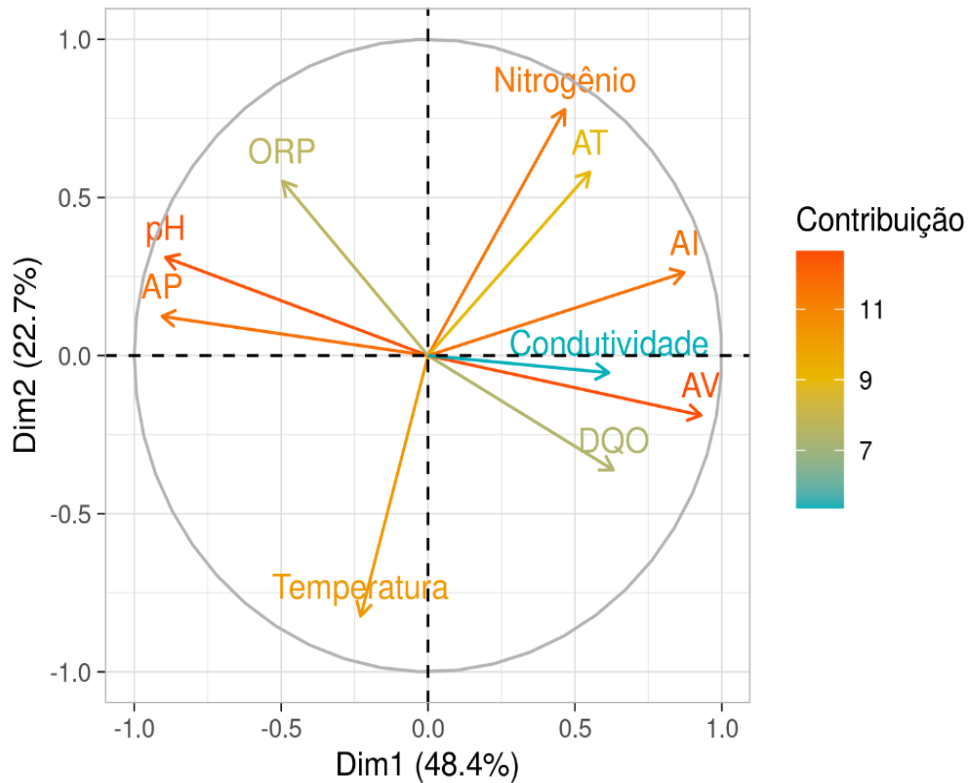
O comportamento diretamente proporcional das variáveis pH (0,57) e AP (0,43) com o percentual de metano demonstra a importância do tamponamento para garantir o sucesso da fase metanogênica da digestão anaeróbia (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Em controvérsia, a correlação negativa entre o percentual de metano no biogás gerado no reator e as variáveis DQO (-0,56) e condutividade (-0,64) reitera os impactos nocivos do excedente de carga orgânica e de sais (RISSOLI, 2004; AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Contradizendo as afirmações encontradas na literatura, a correlação entre a carga (KgDQO/dia) e o percentual de metano no biogás (Figura 3) produzido pelo biodigestor foi positiva, contudo, muito baixa (0,13), portanto, sua interpretação não é recomendável. No entanto, a quantidade de biogás produzida apresenta-se relacionada de forma diretamente proporcional à carga (0,63), demonstrando que ela exerce maior influência na quantidade do que na qualidade do biogás gerado pelo reator. Houve um incremento de 10692,42 m³ ao comparar a carga média de efluente na entrada do sistema (alimentação) de outubro de 2020 (850 m³ ao dia) e de outubro de 2021 (1241 m³ ao dia), o que é resultante do aumento de 391m³ de efluente recebidos pela ETE, contrastando-se a vazão média dois respectivos meses. Tal incremento se deve a ampliações na estrutura da planta industrial e se mostrou mais evidente em meados de julho e agosto de 2021, quando os parâmetros avaliados demonstraram uma tendência de recuperação do equilíbrio das condições ambientais do biodigestor.

A acidez volátil (AV) mostrou-se a variável mais representativa no que tange a proporção de explicação da variação dos dados de saída do biodigestor, o que fica evidente diante da sua contribuição para a composição das dimensões 1 e 2 da análise de componentes principais (Figura 4), tidas como interpretáveis conforme o critério de Kaiser-Guttman

(GUTTMAN, 1954; KAISER; DICKMAN, 1959). Os eixos (dimensões) 1 e 2, somados, explicam 71,11% da variabilidade do conjunto de dados.

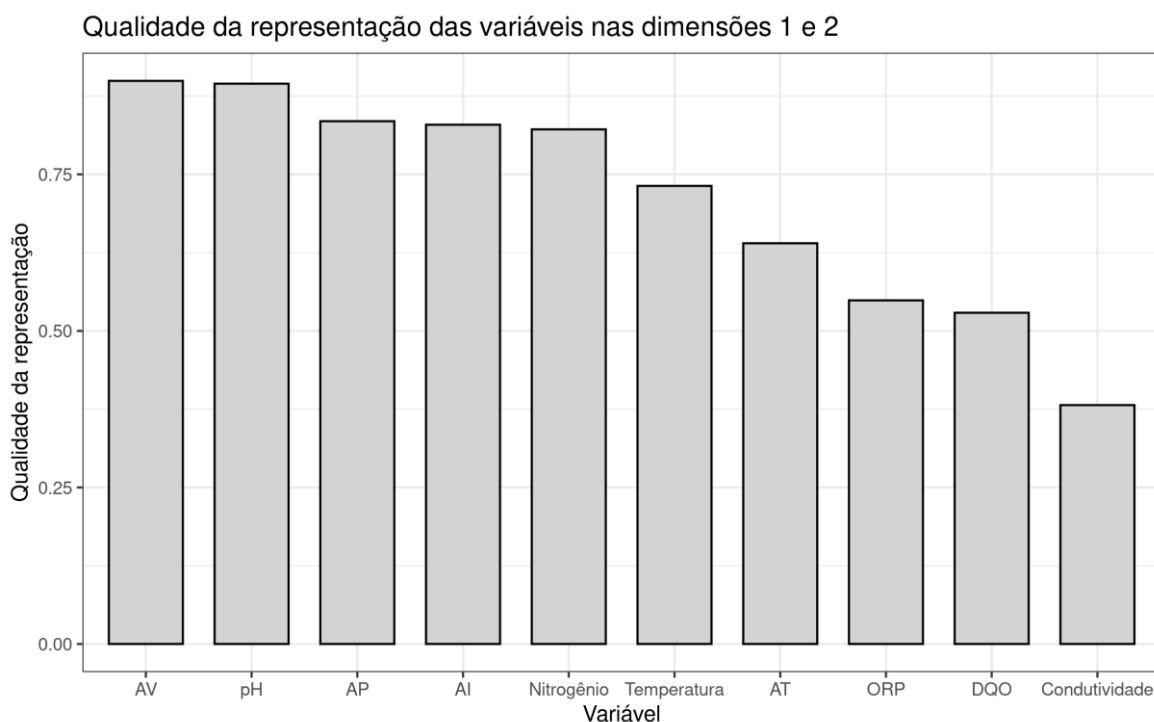
Figura 4 - Representação gráfica das duas dimensões principais da análise de componentes principais (ACP) das variáveis compiladas para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.



Fonte: Autoria própria (2021).

As variáveis que são mais bem representadas e compõem a maior parte das dimensões 1 e 2 são, respectivamente, AV, pH, AP, AI e Nitrogênio (Figura 5). Tal estruturação da variação dos dados demonstra que a variabilidade destes parâmetros no decorrer do tempo é decisiva para as diferenças nas condições ambientais do reator anaeróbico estudado e seu monitoramento deve ser incluído no controle de processos. Todos estes parâmetros apresentam comportamento amplamente variado, apresentando picos em dados períodos ao longo dos meses avaliados.

Figura 5 - Qualidade da representação das variáveis nas duas dimensões principais da análise de componentes principais (ACP) dos dados compilados para a saída do biodigestor de outubro de 2020 a outubro de 2021.



Fonte: Autoria própria (2021).

A seleção de modelos relacionando o percentual de metano às variáveis analisadas evidenciou que o modelo com melhor coeficiente de ajuste, ou seja, maior valor de R^2 (0,40) foi aquele construído de modo a relacionar o percentual de metano no biogás a acidez volátil (Metano=42,76-0.0017AV) (Tabela 4), reiterando o sugerido pelas análises exploratórias anteriores e evidenciando o potencial de interferência negativa da acidez volátil na produção de metano no reator anaeróbio.

Tabela 4 – Parâmetros e valores de p do modelo relacionando o percentual de metano no biogás à acidez volátil do reator anaeróbio estudado.

Variável	Estimativa	Valor de p ($\alpha=0,05$)
Intercepto (α)	42.7642	$< 2 \times 10^{-16}$
AV	-0.0017	$< 2 \times 10^{-16}$

Fonte: Autoria própria (2021).

Corroborando as afirmações de Rissoli (2004), os parâmetros que definiram as condições de estabilidade e interferiram na produção de metano do reator anaeróbio avaliado

foram, principalmente, o pH, alcalinidade e AV. Sistemas estáveis têm alcalinidade suficiente para neutralizar os efeitos das modificações do pH, sejam por oscilações na entrada ou pelo excesso de ácidos voláteis (AQUINO; CHERNICHARO, 2005). A perda de alcalinidade e concomitante sobrecarga do reator pode ter ocasionado a desestabilização das condições ambientais do reator estudado.

O biodigestor avaliado recebeu com frequência quase diária, até maio de 2021, doses de cerca de 20.000 L de resíduo lácteo de elevada carga orgânica (Apêndice 2), no intuito de equilibrar a relação C:N, que, contudo, implicavam também em aumento de carga de entrada, como evidenciado pelo gráfico de carga da Figura 2.

Dado o excedente de carga e os sinais de desequilíbrio que os valores de pH, DQO, AV e alcalinidade, bem como de nutrientes, sugeriram de janeiro a julho (Figura 2), foram empregadas estratégias de redução da carga de entrada, com o objetivo de recuperar a estabilidade do sistema e do processo de digestão anaeróbia, conforme sugerido por Amaral, Steinmetz e Kuns (2019). Dentre as principais soluções aplicadas destaca-se a instalação de um sistema de mangueiras que desviaram o efluente que, anteriormente, passava direto da lagoa de equalização com sistema de circulação para o biodigestor (Apêndice 2), para uma antiga estrutura de tratamento que estava em desuso. Tal estrutura consiste em uma lagoa de equalização sem circulação e duas lagoas anaeróbicas (Apêndice 3 e 4). O efluente, que antes passava pela lagoa de equalização com circulação e seguia para o biodigestor, passou a ser destinado ao tanque de equalização antigo (sem circulação), e após passar pelas duas lagoas anaeróbicas, era bombeado, com carga diluída devido a mistura com o efluente de menor carga contido nas lagoas, para o biodigestor (Apêndice 4). Tal estratégia foi empregada em meados de agosto de 2021. Outras técnicas de recuperação da estabilidade do sistema aplicadas foram o aumento da dosagem de hidróxido de sódio (NaOH) 50% no efluente de entrada para incrementar a alcalinidade; a adição de algumas cargas de dejetos suínos para restabelecer a relação C:N e alteração da dosagem de bioestimulantes (mix composto de microorganismos e estimulantes para multiplicação das células), que já eram utilizados anteriormente.

A mistura do efluente bruto com o efluente das lagoas anaeróbicas antigas proporcionou a elevação do pH e a concomitante redução da DQO e da AV bem como a recuperação da AP do reator, a partir de agosto de 2021 (Figura 2). O pH da segunda lagoa anaeróbia antiga manteve-se entre 7,00 e 8,00 durante todo o período avaliado, e os valores de DQO sempre foram significativamente mais baixos (em média 1307 mg/L) que o do efluente bruto (em média 12852 mg/L). Os valores de pH em torno de 5 registrados para o efluente da

saída do biodigestor de janeiro a julho, favoreciam a atividade metabólica das bactérias acidogênicas e, conseqüentemente, promoviam a acidificação do sistema, em detrimento das bactérias metanogênicas, responsáveis pela fase subsequente da digestão anaeróbica (metanogênese), que são sensíveis a valores inferiores à 6,7 (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Considerando-se que o pH afeta todo o sistema do reator anaeróbio, impacta a produção enzimática e a toxicidade dos compostos químicos para os microrganismos (GERARDI, 2003; CHERNICHARO, 2007), seu controle mostrou-se, na prática, fundamental para alcançar e manter a estabilidade das condições do biodigestor.

Paralelamente, a redução da DQO de entrada no biodigestor proporcionada pela divisão da vazão de efluente bruto diário entre o biodigestor e as antigas lagoas anaeróbicas em desuso, que possibilitou a redução do COV diário dos mesmos e possibilitando a ampliação do TDH do sistema culminando em maior remoção de DQO pelo consórcio microbiano existente no biodigestor (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Ainda, a manutenção de um pH favorável aos microrganismos metanogênicos (acima de 6,7 a partir de setembro de 2021) garante a remoção de mais DQO da fase líquida via conversão de acetato em metano, processo este que também reduz o consumo de alcalinidade (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

A concentração de AV esteve acima do recomendado pelos idealizadores do projeto e por Amaral, Steinmetz e Kuns (2019), ultrapassando os 500 ppm durante os meses de janeiro a outubro de 2021, o que é indício de uma tendência à acidificação. Tal resultado denota que o sistema não apresentava um equilíbrio entre a produção de AGVs pelas bactérias fermentativas acidogênicas e o consumo dos mesmos via metabolismo dos microrganismos metanogênicos (GERARDI, 2003; AQUINO; CHERNICHARO, 2005). Sob circunstâncias de AV superior a 500 ppm os AGVs interagem com a estrutura da parede celular das arqueas metanogênicas, podendo levar à morte celular, o que inviabiliza a produção de metano (GERARDI, 2003). A falta de AP mensurável neste mesmo período (O pH inferior a 5,75 inviabiliza a análise), evidenciou baixa capacidade de tamponamento do sistema e elevada vulnerabilidade a mudanças de pH, o que favoreceu o aumento da acidificação.

A importância da AV para explicar a variação do conjunto de dados reitera a ideia de que é um parâmetro fundamental e sensível ao monitoramento (LABATUT; GOOCH, 2012). Num panorama geral, com base nos resultados obtidos a partir da análise do reator anaeróbio estudado, é possível afirmar que o acompanhamento assíduo da AV é uma estratégia importante para prevenir e evitar o desequilíbrio do processo de digestão anaeróbia, bem como rastrear indícios de problemas como acidificação do biodigestor e garantir a produção de metano.

6. CONCLUSÃO

A partir do escopo de literatura e metodologia empregada no presente trabalho, foi possível evidenciar que a acidez volátil está intimamente relacionada às variações na concentração de metano e produtividade do biogás gerado no biodigestor avaliado, afetando negativamente a metanogênese. Adicionalmente, demonstrou-se que o controle do pH, da DQO e da alcalinidade é fundamental para a manutenção das condições favoráveis ao desenvolvimento e atuação dos organismos produtores de metano. Ainda, o modelo gerado no presente estudo pode vir a ser um importante instrumento de previsão de situações de desequilíbrio do processo de digestão anaeróbia, o que reitera a importância dos achados aqui relatados para o controle de processos e gerenciamento do sistema de tratamento da planta.

7. REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v. 3, p. 42–71, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3 ed. ANEEL: Brasília, 2008. 233 p.

AMARAL, C. A.; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A. **O processo de biodigestão**. Capítulo I. In: KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves – Livro científico (ALICE). 2019. 209 p.

ANUKAM, A.; MOHAMMADI, A.; NAGVI, M.; GRANSTRÖM, K. A review of the chemistry of anaerobic digestion: Methods of accelerating and optimizing process efficiency. **Processes**, v. 504, n. 7, 2019.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

ARAÚJO, G. M. **Remoção biológica de gás sulfídrico concentrado para tratamento do biogás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 100 p. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT. **NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. ABNT: Rio de Janeiro, 1987.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 18 de março de 2005.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, 16 de maio de 2011.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. **PROBIOGÁS**. Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto. Brasília, DF: Projeto Brasil, 2015. 183 p.

BRASIL. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Decreto-Lei n.º 152/97 de 7 de março de 1997. Define as normas de qualidade a que as águas superficiais devem obedecer, em função dos respectivos usos. **Diário da República**, n. 139, série I-A, p. 2959-2967, 19 de junho de 1997.

BRASIL. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de outubro de 2009. Estabelece o regime jurídico da utilização agrícola das lamas de depuração e demais legislação regulamentar, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa à proteção do ambiente e, em especial, dos solos na utilização agrícola de lamas de depuração. **Diário da República**, n. 192, série 1, p.7155-7165, 2 de outubro de 2009.

CARREAS, N. **Programa de Capacitação em Energias Renováveis**. O Biogás. 2013. 251 p.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios-Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, 2da Ed., vol. 5, Belo Horizonte, Brasil: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Biogás. Biogás. **Definição**. 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/biogas/>>. Acesso em: 9 de agosto de 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Biogás: projetos e pesquisas no Brasil**. FERRER, J. T. V. (Org.). São Paulo: SMA, 2006. 184 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Fundamentos do Controle de Poluição das Águas**. CETESB: São Paulo, 2018. 220 p.

COSGROVE W. J., LOUCKS D. P. 2015 Water management: current and future challenges and research directions. **Water Resources Research**, v. 51, n. 6, p. 4823-4839, 2015.

COSTA, D. S. **Análise econômica de sistema de purificação de biogás para produção de energia ou biocombustível**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, p. 50. 2016.

D'AGOSTIN, A.; BECEGATO, V. A., BAUM, C. A. Revisão sobre técnicas e tratamentos de águas para reuso doméstico. **Geoambiente On-line**, n. 28, 2017.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction**. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2008.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters** (Wastewater Microbiology). 1. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 2003.

GOMEZ, C. D. C. **Biogas as an energy option**. 1. ed. Germany: Woodhead Publishing Limited, 2013.

GONÇALVES, C. D. C. **Modelação do Processo de Digestão**. Técnico Lisboa: Lisboa, 2012.

GUTTMAN, L. Some necessary conditions for common factor analysis. **Psychometrika** v. 19, p. 149–161, 1954.

KAISER, H. F.; DICKMAN, K. Analytic determination of common factors. *American Psychologist*, v. 14, p. 425, 1959.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. **factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses**. 2020. R package version 1.0.7. <http://www.sthda.com/english/rpkgs/factoextra>.

KESARI, K.K., SONI, R., JAMAL, Q.M.S. ET AL. Wastewater Treatment and Reuse: a Review of its Applications and Health Implications. **Water Air Soil Pollut**, v. 232, n. 208, 2021.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves – Livro científico (ALICE). 2019. 209 p.

LABATUT, R. A.; GOOCH, C. A. Monitoring of Anaerobic Digestion Process to Optimize Performance and Prevent System Failure. In: Got Manure? Enhancing Environmental and Economic Sustainability Conference. **Anais...**New York: AgSTAR, 2012.

LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. “FactoMineR: A Package for Multivariate Analysis.” **Journal of Statistical Software**, v. 25, n. 1, p. 1-18, 2008. doi: 10.18637/jss.v025.i01.

MACHADO, B. G. **Geração e Aproveitamento Energético do Biogás**. Projeto Probiogás, 2016.

MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG. **NANOCOLOR® Nitrogênio total TNb 220 pt REF: 985088**. Neumann-Neander-Str. 6–8 52355 Düren, Deutschland. 2021.

MACHINENI, L. Review on biological wastewater treatment and resources recovery: attached and suspended growth systems. **Water Sci Technol**, v. 80, n. 11, p. 2013-2026, 2019.

MONNET, F. **An introduction to anaerobic digestion of organic wastes**. Remade Scotland, 2003, 43p.

MONTE, M. H. M. do; SANTOS, M. T. L.; BARREIROS, A. M., ALBUQUERQUE, A. **Tratamento de Águas Residuais: Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico**. ERSAR: Lisboa, Portugal, 2016.

MONTOYA, A. C. V. **Tratamento anaeróbio – aeróbio de águas residuárias do processamento de cafeeiro em reatores biológicos**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 103 p. 2015.

MOSTAFA, D. Waste water treatment in textile industries – the concept and current removal technologies. **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**, v. 7, n. 1, p. 501–525, 2015.

OKSANEN, J.; BLANCHET, F. G.; FRIENDLY, M.; KINDT, R.; LEGENDRE, P.; MCGLINN, D.; MINCHIN, P.R.; O'HARA, R. B.; SIMPSON, G. L.; SOLYMOS, P.; STEVENS, M. H. H.; SZOECs, E.; WAGNER, H. **vegan: Community Ecology Package**. 2019. Disponível em: <https://github.com/vegandevs/vegan>.

OLIVER, A de P. M.; SOUZA NETO, A. A.; QUADROS, D. G de; VALLADARES, R. E. **Manual de treinamento em biodigestão**. USAID, 2008. 23p.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2017. Disponível em: <https://www.R-project.org/>.

RISSOLI, C. A. (2004). **Estudo de parâmetros operacionais do reator UASB tratando esgoto doméstico e avaliação da biodegradabilidade do seu efluente**. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH.DM –073/04, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 125p.

RITTMANN, B. E. e MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology: principles and applications**. McGraw-Hill, New York, 2001.

RIVAS, J.; PRAZERES, A.; CARVALHO, M. D. F.; BELTRÁN, F. Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7871–7877, 2010.

SAMER, M. **Biological and chemical wastewater treatment processes**. In: *Wastewater Treatment Engineering* (M. Samer, Ed.). IntechOpen, 2015. doi:10.5772/61250.

SANTOS, P. **Guia Técnico de Biogás**. Centro para a Conservação de Energia: Portugal, 2000.

SILVA, L. B.; MEZZARI, M. P. **Tratamento e purificação de biogás**. Capítulo IV. In: KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves – Livro científico (ALICE). 209 p.

SIQUEIRA, K. B. **O mercado consumidor de leite e derivados**. Juiz de Fora, MG: Embrapa Suínos e Aves, 2019, 17p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 120).

SUN Y., CHEN Z., WU G., WU Q., ZHANG F., NIU Z., HU H.-Y. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: implications for resources utilization and management. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 1–9, 2016.

VASYUTINA E. G. A. O. Reuse of treated wastewater. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v 365, p.022047, 2018.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996, 243 p.

WANG, Q.; WANG, X.; WANG, X.; MA, H.; REN, N.. Bioconversion of kitchen garbage to lactic acid by two wild strains of *Lactobacillus* species. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, n. 10, p. 1951-1962, 2005.

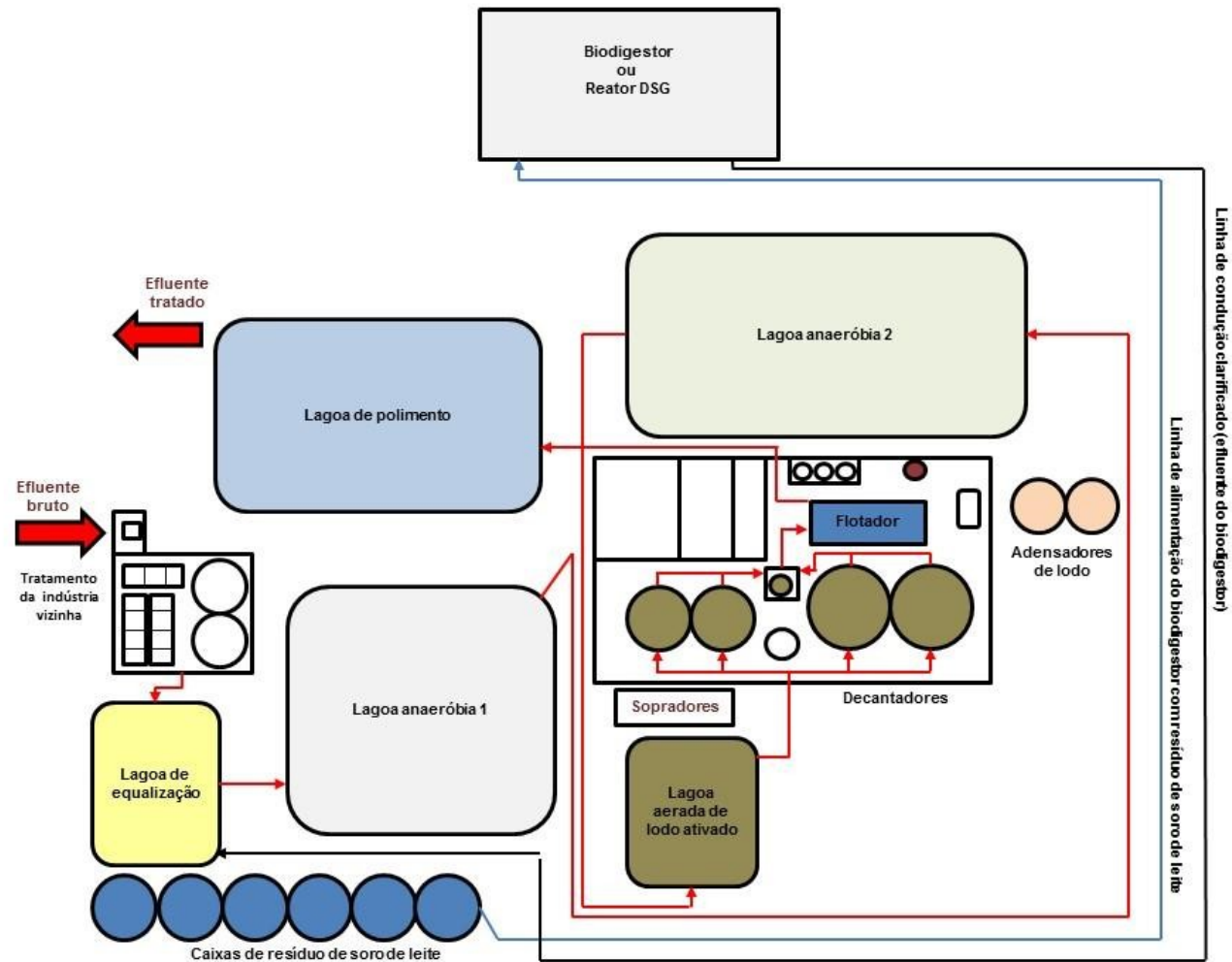
WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. **The biogas handbook**. Oxford; Cambridge; Philadelphia; New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2013.

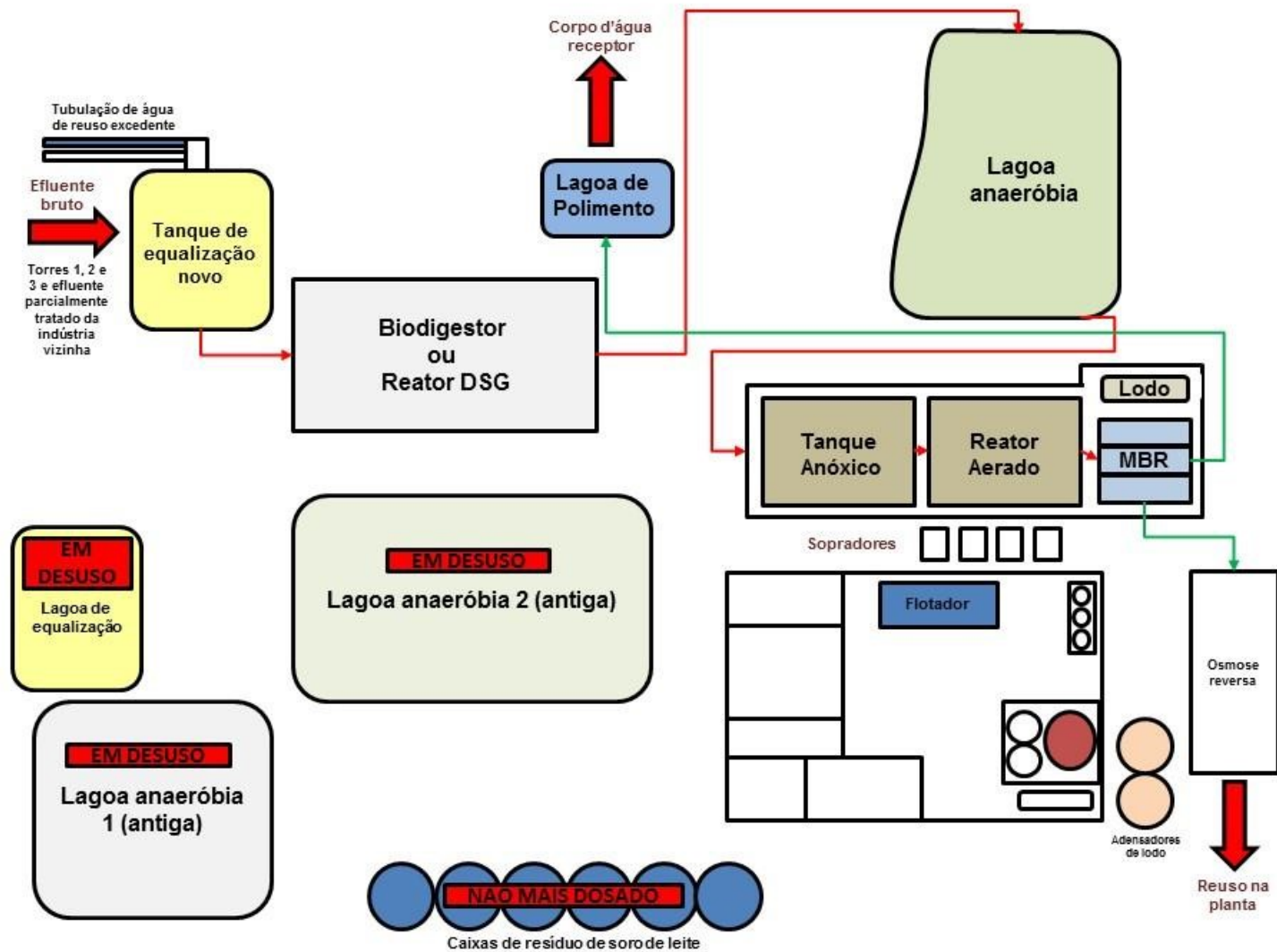
**APÊNDICE A - Valores mínimos, médios e máximos das variáveis
compiladas para o reator anaeróbio analisado de outubro de 2020 a outubro
de 2021.**

Variável	Mínimo	Média	Máximo
pH	4,5	5,8	7,5
Temperatura (°C)	20	32	40
DQO da Saída (mg/L)	211	8368	19713
Nitrogênio Total (mg/L)	48	167	360
Acidez volátil (mg/L)	60	2242	6696
Alcalinidade Total (mg/L)	2960	4125	5200
Alcalinidade Intermediária (mg/L)	550	2799	4920
Alcalinidade Parcial (mg/L)	0	953	4500
Condutividade (µS/cm)	3690	5031	6830
Potencial Redox – ORP (mV)	-552	-392	-11
Carga (KgDQO/dia)	2349	11082	32991
DQO da Alimentação (mg/L)	4156	9672	21144
COV (KgDQO/m ³ .d)	0	0,4	1,7
Metano (%)	30	39	53

APÊNDICE B – Fluxograma de configuração da ETE antiga



APÊNDICE C – Fluxograma de configuração da ETE nova sem desvio de efluente.



APÊNDICE D – Fluxograma de configuração da ETE nova com desvio de efluente

