



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

CARLOS EDUARDO DIAS ALMEIDA

IMPORTÂNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE BIODIGESTORES
ANAERÓBIOS

FORTALEZA

2020

CARLOS EDUARDO DIAS ALMEIDA

IMPORTÂNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE BIODIGESTORES
ANAERÓBIOS

Monografia apresentada ao curso de Química Industrial do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof. Dra. Elisane Longhinotti
Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A445i Almeida, Carlos Eduardo Dias.
Importância do pH no equilíbrio químico de biodigestores anaeróbios / Carlos Eduardo Dias Almeida. –
2020.
59 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2020.

Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

Coorientação: Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima.

1. pH. 2. Equilíbrio químico. 3. Biogás. 4. Digestão anaeróbia. I. Título.

CDD 540

CARLOS EDUARDO DIAS ALMEIDA

IMPORTÂNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE BIODIGESTORES
ANAERÓBIOS

Monografia apresentada ao curso de Química Industrial do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Geísa Vieira Vasconcelos Magalhães
Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)
Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

A Deus.

Aos meus pais, Gorete e Sávio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades durante o trabalho.

Aos meus pais, Gorete e Sávio, que me ajudaram durante toda a minha jornada acadêmica e pelo incentivo e amor incondicional.

A minha companheira Eduarda, por compartilhar todos os momentos durante a graduação, com seu cuidado e carinho, além de sempre me incentivar e ser o motivo que me faz enfrentar todos os obstáculos.

A minha orientadora Dr. Elisane, por todo o suporte, no pouco tempo que lhe coube, pelos seus incentivos, orientações e direcionamentos importantes.

Ao meu amigo Johnnata, que me ajudou desde o começo desse trabalho para que eu pudesse concluí-lo, com suas correções e direcionamentos.

Ao meu orientador profissional, Ari, que mesmo com muitas atividades a exercer, esteve auxiliando com este trabalho.

Aos meus colegas de LARSE: Jhonatas, Pedrinho, Fernanda, Lívia, Débora, Patrícia e Luciana por sempre estarem disponíveis a ajudar e contribuir para a conclusão de todo o experimento.

Ao professor Ronaldo Steffanuti por ser sempre solícito, e esclarecer dúvidas e problemas durante o trabalho.

A Dra. Geisa por esclarecer e explicar problemas do experimento e contribuir com soluções para o mesmo.

A Universidade Federal do Ceará (UFC) por ter sido um ambiente rico de aprendizagem e ao NUTEC pelo espaço, equipamentos e materiais disponibilizados para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Os processos de digestão anaeróbia veem desempenhando um importante papel na produção de energia renovável. O processo de biodigestão é bastante sensível as condições do meio podendo-se citar a temperatura, o teor de nitrogênio, sólidos totais e principalmente ao potencial hidrogeniônico (pH), sendo, portanto, imprescindível o controle adequado do pH nos biodigestores. Assim, o objetivo geral deste trabalho foi utilizar resíduos sólidos para a produção de biogás, e avaliar a relevância do pH no equilíbrio químico, as funções da alcalinidade, tamponamento do meio, equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e gás carbônico. Para a realização dos experimentos, foi utilizado um reator de 4 litros em batelada, com rotação semi-contínua, com uma relação inóculo e substrato de aproximadamente 2:1, o primeiro como lodo do tanque séptico da Companhia de Águas e Esgotos do Ceará (CAGECE) e o segundo como arroz branco cozido do restaurante universitário da Universidade Federal do Ceará (UFC). Para o controle do pH foi usado bicarbonato de sódio no intuito de aumentar e manter o mesmo na faixa ideal das bactérias metanogênicas de 6,5 a 7,5. Os resultados obtidos de 10 a 20% de metano indicaram uma pequena produção de biogás, resultado do curto tempo de funcionamento do reator, mas como um crescimento na produção com a estabilização do pH pela adição de bicarbonato de sódio. Os valores de sólidos totais voláteis obtidos foram na faixa de 37 g/L para o inóculo para 16 g/L de substrato utilizados no reator. Os resultados mostraram uma interdependência entre as fases da digestão anaeróbia e os equilíbrios químicos envolvidos, que interferem direta e indiretamente na elaboração do biogás. Isso vale também para o tamponamento com o uso de bicarbonato de sódio e o equilíbrio entre as espécies carbonato, bicarbonato e gás carbônico, coincidindo com o pH ideal de produção do metano. Os valores encontrados de pH ficaram numa faixa entre 5 e 7 aproximadamente. O estudo mostrou-se importante para avaliar o potencial hidrogeniônico nos biodigestores, assim como a baixa produção de biogás em relação ao tempo de experimento.

Palavras-chave: pH. Equilíbrio químico. Biogás. Digestão anaeróbia.

ABSTRACT

The anaerobic digestion process are very important, due to its growth as product of renewable energy. The biodigestion process is extremely sensitive to environment conditions, including temperature, the nitrogen content, total solids and, mostly important, the hydrogen potential (pH), being, therefore, necessary to the adequate control of pH in the chemical balance of the biodigesters. The main aim of this research is utilizing solid waste to produce biogas, and to evaluate the pH in the chemical balance, the functions of alkalinity, buffering of the medium, balance between carbonate, bicarbonate and carbon dioxide. In the experiment, it was utilized a 4 liters batch reactor with semi-continuous rotation, in which a digestate and substrate ratio of approximately 2:1 were used, the first with the Ceará Water and Sewer Company (CAGECE) sludge and the second with cooked white rice from the Federal university of Ceara's University Restaurant. Sodium bicarbonate was used to control de pH, looking to increase and maintain it in the ideal range (of 6,5 to 7,5) of methanogenic bacteria. The results obtained, from 10 to 20% of methane, showed that the biogas produced, even in small quantities, beyond the small time of the reactor functioning, as well as a production increase since the pH stabilization with the sodium bicarbonate use. The total volatile solids value was 37 g/L to the inoculum and 16 g/L for the substrate used in the reactor. The results also explained the interdependence between the anaerobic digestion phases and how the chemical balances involved, directly and indirectly, interfere in the production of biogas. The same goes for buffering the use of sodium bicarbonate and the balance between the carbonate, bicarbonate and carbon dioxide species, coinciding with the ideal methane production pH. The pH values found were between 5 and 7, approximately. The study proved to be important to explain the hydrogen potential importance in the biodigesters, as well as the biogas small production, related to the experiment time.

Keywords: pH. Chemical balance. Biogas. Anaerobic biodigestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da digestão anaeróbica com rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	20
Figura 2 - Representação de um biodigestor na modelo batelada.....	22
Figura 3 - Efeitos inibitórios da amônia livre nas equações da digestão anaeróbia.....	29
Figura 4 - Distribuição das espécies gás carbônico, bicarbonato e carbonato em função do pH do meio.....	35
Figura 5 - Fotografia do reator utilizado nos experimentos de biodigestão.....	37
Figura 6 - Método de inserção do substrato.....	39
Figura 7 - Demonstração de como foi realizada a purga do sistema com gás nitrogênio.....	40
Figura 8 - Forma como foi utilizado o analisador de gases no reator.....	41
Figura 9 - Fotografia do analisador de gases utilizado neste trabalho.....	41
Figura 10 - Abertura na haste do rotor.....	49
Figura 11 - Primeiro vazamento do biodigestor.....	51
Figura 12 – Segundo vazamento do reator.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição comum de biogás.....	23
Tabela 2 - Oferta de energia interna do Brasil e do Mundo.....	24
Tabela 3 - Classificação dos microrganismos relacionados com a temperatura.....	28
Tabela 4 - Relação entre pH, temperatura, concentração de nitrogênio amoniacal e amônia.....	29
Tabela 5 - Análise de sólidos do lodo de tanque séptico da CAGECE.....	44
Tabela 6 - Análise de sólidos do arroz branco cozido.....	45
Tabela 7 - Valores de pH do reator.....	46
Tabela 8 - Valores do analisador de gases.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV'S	Ácidos Graxos Voláteis
AL	Amônia Livre
CAGECE	Companhia de Águas e Esgotos do Ceará
CH ₄	Gás Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Gás Carbônico
DA	Digestão Anaeróbia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ΔG	Variação da Energia Livre de Gibbs
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
J	Joule
K	Constante de Equilíbrio
L	Litro
MME	Ministério de Minas e Energia
NH ₃	Amônia
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
O ₂	Gás Oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Potencial de Constante de Ácidez
ppm	Partes por milhão
Q	Quociente de Equilíbrio
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	15
<i>Objetivo geral</i>	15
1.1.1 Objetivos específicos	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Digestão anaeróbia	16
2.1.1 Etapas da digestão anaeróbia	17
2.1.2 Biodigestores	21
2.1.3 Biogás	22
2.2 Equilíbrio químico envolvido no processo de biodigestão	25
2.3 Fatores interferentes na digestão anaeróbia	27
2.3.1 Potencial hidrogeniônico e alcalinidade	27
2.3.2 Temperatura	27
2.3.3 Nitrogênio e amônia	28
2.3.4 Demanda química de oxigênio	30
2.3.5 Sólidos totais, fixos e voláteis	30
2.4 Reações necessárias no funcionamento do biodigestor	30
2.4.1 Reações envolvendo os ácidos graxos voláteis e acetogênese	31
2.4.2 Equações químicas da metanogênese	32
2.4.3 Outras equações químicas envolvidas	33
2.5 Equilíbrio químico entre gás carbônico, bicarbonato e carbonato	34
3 Metodologia	36
3.1 Descrição do local	36
3.2 Escolha dos resíduos	36
3.3 Descrição do reator	36
3.3.1 Funcionamento do reator	38
3.3.2 Método de inserção do substrato, digestato, bicarbonato de sódio, medição com o analisador de gases e purga do nitrogênio	38
3.4 Métodos utilizados na avaliação de produção de biogás	42
3.4.1 Alcalinidade total e parcial	42

<i>3.4.2 Nitrogênio e amônia</i>	43
<i>3.4.3 Demanda química de oxigênio</i>	43
<i>3.4.4 Sólidos totais, fixos e voláteis</i>	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 Parâmetros definidos na produção	44
4.2 Execução da transformação do resíduo em biogás	46
4.3 Alcalinidade e função tampão	50
4.4 Problemas operacionais	51
4.5 Discussão da importância da química no experimento	52
5 CONCLUSÃO	54
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

Os processos de biodigestão anaeróbica são amplamente utilizados para produção de biogás, em que a decomposição de uma fonte de matéria orgânica ocorre na ausência de oxigênio, gerando gás carbônico e, principalmente, o metano. Os processos químicos que ocorrem nas diversas etapas do processo de produção do biogás são altamente dependentes do pH do meio. Existem 4 etapas principais no processo que envolvem o controle do pH: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (SILVA, 2009).

Hidrólise e acidogênese são etapas próximas e que atuam em conjunto, em que a etapa de hidrólise é a responsável pela quebra de moléculas maiores, e a acidogênese pela formação dos ácidos orgânicos voláteis. A faixa de pH para estas duas etapas varia de 4 a 5,5. Já as etapas de acetogênese e metanogênese ocorrem em sintrofia, e o controle do pH, na faixa de 6,5 a 8, é de extrema importância, pois pode ocorrer inibição das bactérias metanogênicas, pelo acúmulo de amônia dissolvida com o aumento de pH, ou uma maior produção de ácidos orgânicos voláteis, com a diminuição do pH. Dessa forma, pequenas alterações, para menores ou maiores valores de pH, podem levar a uma menor produção de metano (CHERNICHARO, 2007).

Assim, o intuito neste trabalho é utilizar resíduos alimentícios como substrato na biodigestão anaeróbia, e avaliar a importância do pH em cada etapa do processo de biodigestão, com objetivo de aumentar o potencial de produção do metano. Diante disso, durante a produção de metano pela fase metanogênica, buscaremos garantir poucas variações na faixa ideal de pH. Para tanto, será necessário entender o equilíbrio químico presente entre as espécies de gás carbônico, bicarbonato e carbonato, uma vez que este equilíbrio é responsável por definir a faixa ideal de pH (6,7) para a produção das bactérias produtoras de biogás. Dessa forma, é imprescindível conhecer e quantificar tais espécies, de modo que esse equilíbrio seja mantido durante esta etapa (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Neste sentido, um parâmetro muito importante a ser monitorado é a alcalinidade. Alcalinidade intermediária corresponde à concentração do bicarbonato presente no biodigestor, responsável pelo tamponamento do meio na faixa ideal de produção do metano. A alcalinidade parcial, que é atribuída aos ácidos voláteis presentes no processo, também será avaliada, pois é necessária para determinar o parâmetro que avalia se o reator está trabalhando em uma faixa ótima de produção, sobrecarga ou subcarga.

Por fim, com base nas observações experimentais, almeja-se uma discussão sobre a importância do estudo químico na biodigestão anaeróbia. Existe uma carência na literatura de trabalhos voltados para essa discussão, que é de extrema importância e fundamental para toda a produção de biogás.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o uso de resíduos alimentícios na produção de biogás, avaliando a importância do pH no equilíbrio químico do processo.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Utilizar resíduo alimentar do restaurante universitário do campus do Pici da UFC e o lodo da CAGECE como matéria prima para a produção do biogás;
- b) Estudar as reações que influenciam na variação do pH, durante os principais processos de digestão anaeróbia;
- c) Avaliar a influência do equilíbrio químico entre bicarbonato, carbonato e gás carbônico;
- d) Determinar o parâmetro da alcalinidade total e alcalinidade parcial como responsáveis por demonstrar o reator em faixa de produção ideal; e
- e) Discutir a importância da Química no processo de produção de biogás.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, são apresentadas as definições de equilíbrio químico, digestão anaeróbia e biogás, explicando a importância de cada uma no processo e descrevendo como são utilizadas no experimento. Também são discutidos como ocorre a importância do pH no equilíbrio químico e o funcionamento dos biodigestores.

2.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia tem sido, nos últimos anos, uma tecnologia importante para o tratamento de resíduos orgânicos. A transformação de resíduos orgânicos em biogás com um processo de baixo custo, com uma fonte renovável de energia e possibilidade de lucro, faz com que tal tecnologia se desenvolva mais em busca de potencializar a produção e os lucros (ESPOSITO et al., 2012).

“A digestão converte matéria orgânica em uma mistura de gases de metano, dióxido de carbono, por uma complexa comunidade de microrganismos” (MAGALHÃES, 2018, p. 37), em condições controladas é capaz de diminuir a poluição no ambiente e com baixo consumo de energia, assim como produzir recursos renováveis energéticos, e o efluente podendo ser transformado em adubo no solo (KIN et al., 2006).

Para Magalhães (2018, p. 38), “no processo da digestão, os compostos orgânicos de polissacarídeos, proteínas e lipídeos semelhantes aos resíduos orgânicos podem ser convertidos em biogás (50-70% de metano e 25-50% de CO₂) em condições anaeróbias para serem utilizados na geração de eletricidade ou calor”. Contudo, por apresentarem somente um único tipo de digestão, acabam por serem menos eficientes, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis e inibição da elaboração do metano (ZHANG, 2013). A digestão anaeróbia, em relação à digestão aeróbia, é muito mais complexa devido ao grande número de rotas metabólicas possíveis na digestão anaeróbia (CHERNICARO, 2007).

A DA (Digestão anaeróbia) é um processo muito complexo por ter diversas rotas metabólicas, com diferentes espécies de bactérias, sendo que muitas delas são específicas de cada etapa da digestão anaeróbia, exigindo diferentes condições de idealidade em determinadas etapas (KHALID et al., 2011). Entre os tratamentos biológicos, a DA é frequentemente a melhor com relação ao custo-benefício, devido à recuperação elevada de energia e ao baixo impacto ambiental (MATA-ALVAREZ et al., 2000). Algumas vantagens da DA, em relação aos

processos aeróbios, são: diminuição dos gases que causam o efeito estufa, baixo consumo de energia, geração de biogás e composto para enriquecer o solo, aumento da vida útil dos aterros sanitários, entre outros (MAGALHÃES, 2018).

Alemanha, Espanha, Inglaterra, e a Coréia estão equipados com plantas de DA de grande escala com capacidade de 2500 toneladas por ano ou maior (THI et al., 2015; CHIU; LO, 2016). Para Magalhães (2018, p. 40), “o processo de fermentação anaeróbio é um processo sensível, e a decomposição bacteriana de matéria orgânica em condições anaeróbicas acontece em quatro etapas: hidrólise; acidogênica, acetogênica, metanogênica”.

2.1.1 Etapas da digestão anaeróbia

Na primeira etapa (hidrólise), os polímeros provenientes dos resíduos orgânicos são hidrolisados em partículas menores que podem, assim, ser digeridas pelas bactérias de fermentação, pois as bactérias não conseguem absorver os polímeros diretamente. Com a hidrólise, existe o maior acesso de substratos disponíveis as células microbianas (CHERNICHARO, 2005). Segundo Magalhães (2018, p. 41), “o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular, por meio de exoenzimas, que são excretadas por bactérias fermentativas, também denominadas bactérias hidrolíticas”.

Na digestão anaeróbia, a hidrólise pode ser considerada a etapa que limita o processo, pois a quebra das macromoléculas, a partir da enzimas é bastante lenta por causa da superfície de contato menor, ocasionando uma lentidão no processo da etapa posterior; a acidogênese (CHERNICHARO, 2007; DE BAERE et al., 2010; ZHANG et al., 2014). Para Magalhães (2018, p. 41), “as proteínas são degradadas em (poli) peptídeos, os carboidratos em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídeos, em ácidos graxos de cadeia longa (C15 a C17) e glicerol”.

Na segunda etapa, de nome acidogênese, os produtos hidrolisados, a partir da primeira etapa, são metabolizados pelas bactérias fermentativas em compostos mais simples como exemplo: álcoois, sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, amoníaco e ácidos graxos voláteis (AGV's). Como exemplo de AGV's, temos os ácidos fórmico, acético, butírico, propiônico, entre outros (MAGALHÃES, 2018). O grupo dos carboidratos é um dos principais componentes dos resíduos sólidos urbanos, tanto dos alimentares, quanto dos mercados e domiciliares. Carne, ovos, frango, correspondem, principalmente, a proteínas e gorduras, enquanto pães, farinha e batata aos carboidratos. A relação entre as etapas da acidogênese e metanogênese é muito importante, pois na acidogênese é elaborada uma grande quantidade de

AGV's, sendo que o processo de acidificação é mais rápido que o metanogênico, necessitando de um maior controle entre essas duas etapas, pois com o acúmulo AGV's, o potencial hidrogeniônico (pH) cai, e essa queda pode inibir a atividades das bactérias metanogênicas (SIEGERT; BANKS, 2005).

Na terceira etapa, chamada acetogênese, as bactérias da acidogênese são responsáveis por oferecer o substrato desejado pelas bactérias da metanogênese, sendo tal substrato proveniente dos produtos de oxidação gerados na fase acidogênica. A acetogênese é encarregada da conversão de alguns compostos da segunda etapa de DA, como propionatos e butiratos em ácido acético. Durante as reações de formação dos ácidos acéticos e propanoicos, uma enorme quantidade de hidrogênio é produzida. Dessa forma, o pH do meio se torna ácido, apesar de diversos produtos serem produzidos na acetogênese o acetato e o hidrogênio são utilizados pelas arqueas metanogênicas. Apesar dos poucos produtos utilizados pelas arqueas metanogênicas, os produtos originários da acidogênese, 50% são propionato e butirato, posteriormente sendo degradados em hidrogênio e acetato pela acetogênese (CHERNICHARO, 2005).

Um problema que ocorre é que a elaboração de acetato, originário do butirato e propionato tem reação química termodinamicamente desfavorável, não espontânea, a menos que o acetato e o hidrogênio produzidos sejam retirados do meio, deslocando por equilíbrio químico a reação no sentido da formação dos mesmos (CHERNICHARO, 2005). Segundo Magalhães (2018, p. 42), “cerca de 70% da DQO digerida é convertida em ácido acético, enquanto os outros 30% restantes da DQO estão concentrados no hidrogênio formado”. O acúmulo de ácidos graxos afeta diretamente nos materiais cheios de hidratos de carbono, provocando um decréscimo na alcalinidade, pois esses materiais têm pouca capacidade de tamponamento. Uma alternativa é o uso de materiais ricos em nitrogênio em conjunto com compostos ricos em açúcar, para melhor equilíbrio do processo, isso é necessário pois as etapas iniciais do processo não devem ser aceleradas (PROBIOGAS, 2010).

Alguns exemplos de degradação de compostos na fase acetogênica:

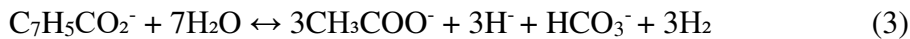
- Propionato → acetato



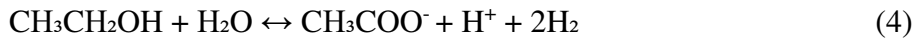
- Butirato → acetato



- Benzoato → acetato



- Etanol → acetato



Na quarta e última etapa, a metanogênese, encarregada da produção do metano, principalmente, por dois grupos de bactérias, as hidrogenotróficas e as acetoclásticas, sendo que a primeira reduz gás carbônico (CO_2) e metano, usando o gás hidrogênio como doador de elétrons, produzindo metano e água. Enquanto a segunda elabora acetato proveniente do metano e CO_2 (MAGALHÃES, 2018). Devido às arqueias metanogênicas, a fase metanogênica é considerada uma das mais importantes devido a sua sensibilidade (ANGELIDAKI et al., 2009).

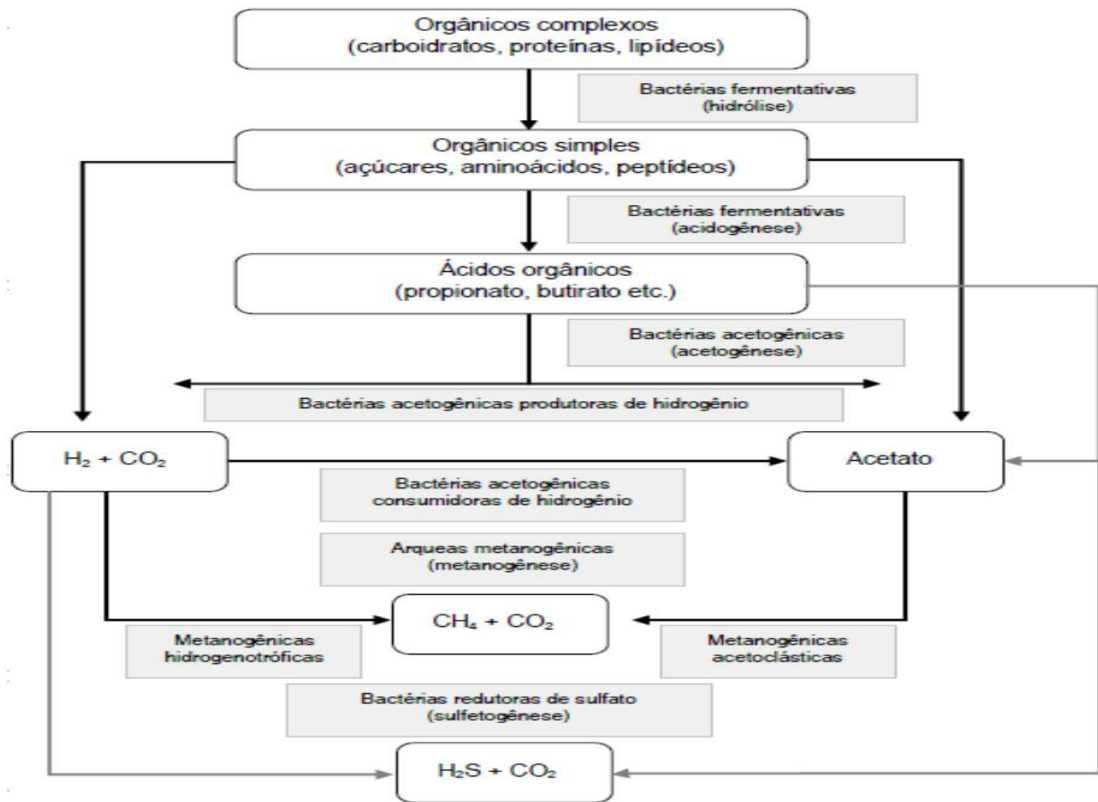
Os principais produtos utilizados como substrato pelas bactérias metanogênicas são o acetato e o hidrogênio, sendo que as bactérias acetoclásticas utilizam, principalmente, como fonte de carbono, o acetato na elaboração do metano (MATA-ALVAREZ; CECCHI, 1990; TCHOBANOGLIOUS et al., 1993; ANGELIDAKI et al., 1999; MCCARTY, 1971 apud CHERNICHARO, 2007). Enquanto as hidrogenotróficas são encarregadas da manutenção da pressão parcial do hidrogênio no sistema (MAGALHÃES, 2018).

As bactérias metanogênicas elaboram o metano com baixa velocidade, e ainda fazem a degradação dos ácidos graxos, entretanto, a velocidade dessas duas funções não é a mesma, pois os ácidos graxos são muito mais rápidos que a formação de metano, ocasionando o acúmulo dos ácidos (MAGALHÃES, 2018). De acordo com Silva (2009), uma das principais funções das bactérias da metanogênese é a redução do ácido acético a metano e CO_2 , em consequência também a diminuição do carbono orgânico, tal redução pelas bactérias acetoclásticas, exemplo a equação (5), enquanto as bactérias hidrogenotróficas a redução de CO_2 a metano e água, exemplo na equação (6).



Segundo Magalhães (2018, p. 44), “a digestão anaeróbia é um processo bioquímico complexo, que envolve várias reações sequenciais, cada um com certas populações microbianas”. Na figura 1, são demonstradas as várias fases da digestão anaeróbia.

Figura 1 - Esquema da digestão anaeróbica com rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: Chernicharo (2007).

O processo de DA é muito complexo e, por ter um tempo necessário para estabilização, possibilitando a interferência de diversos fatores na degradação, é importante a busca de otimização em todo o sistema com ajuste de pH, inoculação, dentre outros (PINTO, 2006). Segundo Magalhães (2018, p. 45), “o processo de DA é particularmente um dos mais vantajosos em termos de redução de matéria orgânica, convertendo compostos orgânicos em biogás, sendo o metano presente no biogás uma fonte de energia renovável”. Enfim, o gerenciamento dos microrganismos, assim como a manutenção dos processos são duas funções importantes no controle da estabilidade da digestão anaeróbia e na maior eficiência de conversão de energia (LI et al., 2017).

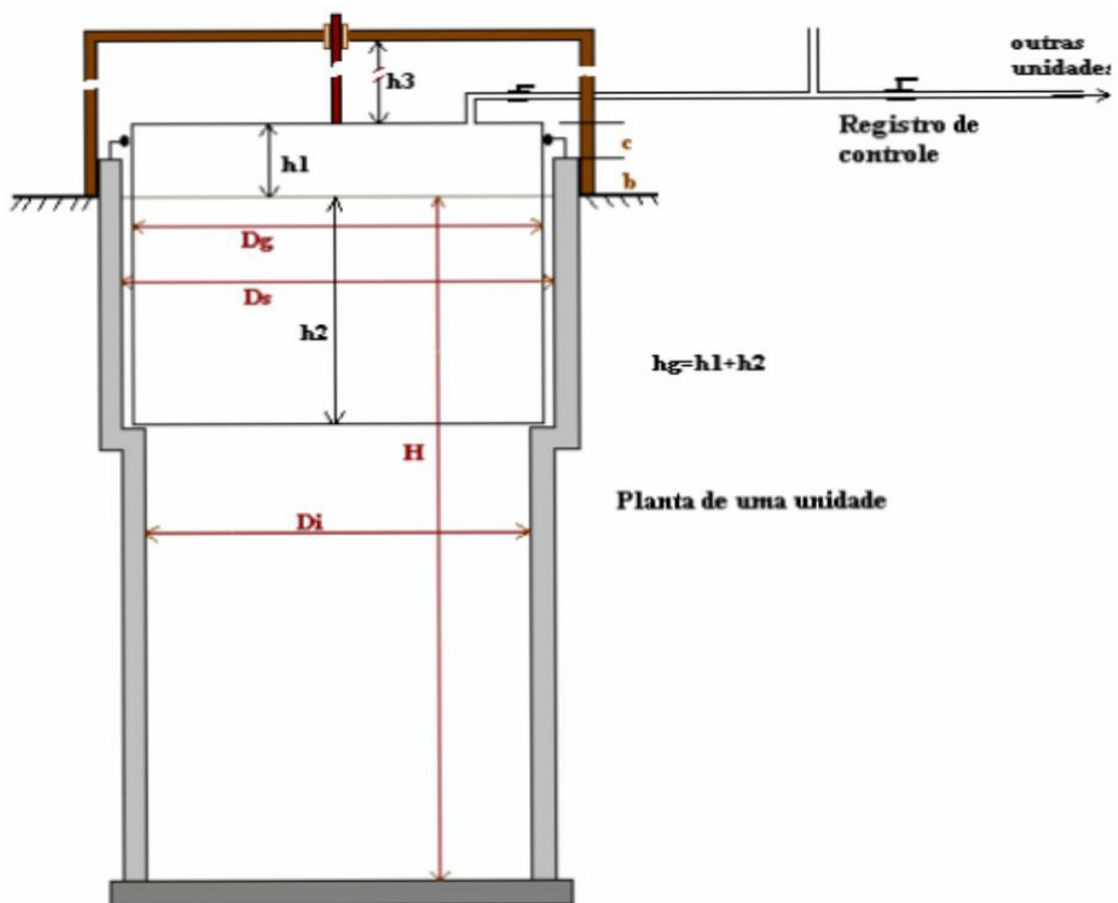
2.1.2 Biodigestores

Os biodigestores, além de produzirem gás, que pode ser transformado em energia elétrica, combustível para equipamentos e fornos, também produz o biofertilizante que pode enriquecer e fortalecer o solo, além de decrescer a poluição ambiental (FRIGO et al., 2015). A divisão dos biodigestores pode ser feita nos modelos contínuos e de batelada, no qual o primeiro é feito para ser alimentado, diariamente, com resíduos, enquanto no segundo toda a matéria orgânica é inserida de uma única vez, sendo substituída somente após a completa digestão (OLIVER, 2008, apud FRIGO et al., 2015). A composição do biodigestor se dá, principalmente, por uma câmara fechada, onde ocorre a digestão anaeróbia, e uma campânula, que é o local onde o gás é acumulado (PINTO, 2008).

Algumas vantagens da utilização desses digestores anaeróbios são: baixo custo de implantação e operacional, eficiência na diminuição dos poluentes, possibilidade de geração de energia, capacidade de enriquecimento do solo com biofertilizantes, entre outros (SAMULAK et al., 2010). Ao usar os biodigestores, do tipo batelada, o único parâmetro básico envolvido é o tempo de retenção hidráulica (TRH), pois é o tempo necessário para o processo de digestão adequada (FUKAYAMA, 2008). Os três principais parâmetros básicos necessários para escolha do biodigestor adequado são: TRH, tempo de retenção de microrganismos e tempo de retenção de sólidos, influenciando no processo e na eficiência de produção do metano (FUKAYAMA, 2008).

O biodigestor de modelo batelada é descrito como sendo simples e de pouca exigência operacional, na qual o seu sistema é abastecido uma única vez (DEGANUTTI et al., 2002). No modelo em questão, o substrato permanece no reservatório fechado por todo o processo, sendo substituído quando é encerrada a elaboração de biogás. Esse modelo se adequa melhor a locais onde os resíduos são disponíveis somente em longos períodos de tempo, como exemplo das granjas avícolas de corte (JORGE; OMENA, 2012). Na Figura 2, apresenta-se um biodigestor no modelo batelada.

Figura 2 - Representação de um biodigestor no modelo batelada



Fonte: Deganutti et al. (2002).

2.1.3 Biogás

O biogás é considerado uma fonte energética renovável, pois é produzido com resíduos, seja de alimentos ou restos de animais e plantas. Além disso, tem um alto poder calorífico, sendo capaz de suprir a necessidade de energia de determinados locais, se bem administrado (ALVES, 2016). Pela demanda de novas energias renováveis, em decorrência da sustentabilidade, o biogás é uma fonte emergente, devido ao aumento na tecnologia da digestão anaeróbia (PATINVOH, 2017). Na Tabela 1, é detalhada a composição comum do biogás.

Tabela 1 - Composição comum de biogás

Gás	Dados
Metano	55 – 77% por volume
Dióxido de carbono	30 – 45% por volume
Sulfeto de hidrogênio	200 – 4.000 ppm por volume
Conteúdo energético do biogás	20 – 25 MJ/Nm ³ (4.780 a 6.000kcal/m ³)
Teor de CH ₄ por tonelada de resíduos sólidos urbanos	167 – 373MJ/t resíduos sólidos urbanos

Fonte: Adaptado de Verma (2002).

De acordo com os dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2020), no Brasil, as fontes renováveis corresponderam a 46,1% da matriz energética, sendo que a biomassa sólida correspondeu a 24,1% e a biomassa líquida 7,8 %. Enquanto no mundo o indicador médio é de 14,2% para as renováveis, 8,9% de biomassa sólida e 0,65% de biomassa líquida como é visível na tabela 2.

Tabela 2 - Oferta de energia interna do Brasil e do Mundo

Fonte	Brasil		OCDE		Outros		Mundo	
	1973	2019	1973	2019	1973	2019	1973	2019
Derivados de Petróleo	45,6	34,4	52,6	35,3	29,9	25,4	46,1	31,5
Gás natural	0,4	12,2	18,9	28,1	12,9	20,9	16,0	22,8
Carvão mineral	3,2	5,3	22,6	15,7	31,1	35,3	24,6	26,3
Urânio	0	1,4	1,3	9,6	0,2	2,3	0,9	5,0
Hidro	6,1	12,4	2,1	2,3	1,2	2,5	1,8	2,5
Outras não renováveis	0	0,6	0	0,4	0	0,1	0	0,3
Outras renováveis	44,8	33,8	2,5	8,5	24,7	13,5	10,6	11,6
<i>Biomassa sólida</i>	44,3	24,1	2,4	4,6	24,7	11,7	10,5	8,9
<i>Biomassa líquida</i>	0,5	7,8	0	1,03	0	0,18	0	0,65
<i>Eólica</i>	0	1,64	0	1,42	0	0,53	0	0,87
<i>Solar</i>	0	0,195	0	0,82	0	0,59	0	0,65
<i>Geotérmica</i>	0	0	0,16	0,62	0	0,52	0,1	0,54
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Das quais renováveis	50,8	46,1	4,6	10,8	26,0	16,0	12,5	14,2
Total Mtep	82,2	294,0	3741	5418	2105	8223	6109	14358

Fonte: Ministério de Minas e Energia do Brasil (2020).

2.2 Equilíbrio químico envolvido nos processos de biodigestão

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), equilíbrio químico está relacionado aos processos reversíveis, ou seja, aqueles processos que podem prosseguir na direção direta ou reversa pela mudança (infinitesimal) de uma variável. Nesta condição, atingem um ponto em que as taxas de reação em ambas as direções são idênticas, de modo que o sistema dá a aparência de ter uma composição estática, na qual a energia de Gibbs, G , é mínima. No entanto, a condição de equilíbrio é dinâmica se do a soma dos potenciais químicos dos reagentes igual à dos produtos, de modo que:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + R T \ln K = 0$$

$$\Delta G_r^o = - R T \ln K$$

Em que, R é a constante dos gases, T é a temperatura e K a constante de equilíbrio. Assim a constante de equilíbrio está relacionada diretamente a termodinâmica do processo, sendo que expressão matemática da constante de equilíbrio (K), dada pela lei da ação das massas, é um quociente que relaciona o produto das atividades dos produtos pelo produtos das atividades dos reagentes. A atividade (a) de uma determinada espécie (i) no equilíbrio é proporcional a concentração, em mol/L, cujo a constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de atividade (γ) equações:

$$a_i = \gamma_i [i]$$

O coeficiente de atividade depende da força iônica do meio. Para soluções diluídas (sistemas ideais) a coeficiente de atividade se aproxima da unidade e a atividade se aproxima da concentração. Para soluções mais concentradas é preciso levar em consideração as interações interiônicas do meio e corrigir os desvios da idealidade. (MAHAN, 1995; ATKINS, 2006).

Como visto, a constante de equilíbrio está relacionada diretamente com a termodinâmica das reações químicas através da variação de energia livre de Gibbs que envolve parâmetros entálpicos e entrópicos conforme a equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Em que ΔH é a variação de entalpia e ΔS é a variação de entropia do sistema, cujas unidades são J/mol e J mol/K, respectivamente, para a temperatura dada em Kelvin (K). Um valor da variação da energia livre de Gibbs negativa, indica que a reação observada é favorecida

no sentido em que está escrita, sendo positiva a reação observada é desfavorecida (FERREIRA et al., 1997; HARRIS, 2001).

As condições de equilíbrio podem ser perturbadas por efeitos externos, e segundo Le Chatelier “o sistema irá tentar compensar a perturbação para voltar ao estado de equilíbrio”. Por exemplo, há um aumento na concentração dos reagentes, o sistema irá se deslocar para os produtos, para corrigir a perturbação ocorrida e o mesmo acontece com aumento nos produtos, fazendo com que o sistema se desloque para os reagentes, sem que haja uma mudança da grandeza da constante de equilíbrio. Por outro lado, mudanças na temperatura afetam diretamente os valores das constantes, pois alteram os valores de energia livre. Assim, para reação endotérmica, o valor de K aumenta para um aumento da temperatura. Para reação exotérmica o valor de K decresce com que a temperatura aumenta. (RUSSELL, 1981; MAHAN, 1995; FERREIRA et al., 1997; HARRIS, 2001; ATKINS, 2006).

A grande maioria das reações envolvidas nos processos de biodigestão são reações em que a concentração hidrogeniônica está diretamente envolvida na constante de equilíbrio, o que torna o pH um parâmetro muito utilizado para ser monitorado no funcionamento de um biodigestor. Sua definição é dada como o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio, contudo verdadeiramente se relaciona com o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio (RUSSELL, 1981).

De acordo com Magalhães (2018, p. 47), “o pH é um parâmetro que também influencia na atividade dos microrganismos produtores de metano. Cada micro-organismo possui uma faixa específica de pH onde o seu crescimento é favorável, havendo um valor considerado ótimo, no qual a taxa de crescimento é máxima”. A faixa ideal de pH é capaz de aumentar a elaboração de metano pelas bactérias presentes na fase metanogênica. Dito isso, é notório o controle do pH como potencializador da produção (KUN WANG et al., 2014). Durante a metanogênese, a faixa adequada de pH é entre 6,5 a 7,5, contudo existe a possibilidade do sistema se manter entre pH de 6 e 8 (CHERNICHARO, 2007; RIUJI, 2009). O pH em situações ácidas pode causar diversos problemas ao sistema com favorecimento das etapas de hidrólise e acidogênese da digestão anaeróbia, como dos sólidos voláteis do substrato, ambos contribuem com o aumento dos ácidos orgânicos voláteis, que em grande quantidade podem diminuir bastante o pH e interferir na produção (WANG et al., 2014). Dessa forma, é necessária a manutenção do potencial hidrogeniônico próximo a faixa ideal de 6,5 a 7,5, com inserção de substâncias alcalinizantes, como, por exemplo, o bicarbonato de sódio que é

presente na metanogênese, evitando o desequilíbrio e o acúmulo de ácidos orgânicos (LOZADA et al., 2005).

2.3 Fatores interferentes na digestão anaeróbia

As diferentes etapas de digestão anaeróbia, cada uma com suas especificidades e interdependência entre elas, acarreta diversos problemas, sendo assim, necessário defini-los e explicar os parâmetros.

2.3.1 *Potencial Hidrogeniônico e Alcalinidade*

Durantes as etapas da digestão anaeróbia, diferentes tipos de bactérias são encontrados, sendo que cada tipo tem sua faixa ótima, com maior potencial de crescimento e, conseqüentemente, ação no sistema anaeróbio (LAY et al., 1997). O pH de um sistema se relaciona diretamente com os ácidos graxos voláteis, alcalinidade dos resíduos e bicarbonatos, dessa forma, é preciso manter o pH controlado para que não haja quedas ou aumentos muito acentuados, necessitando uma neutralização do meio para controlar a produção dos ácidos graxos voláteis e manter a alcalinidade suficiente para que o potencial hidrogeniônico fique entre 7 e 7,2 (MCCARTY, 1964). Um meio de controlar a queda do pH é o uso de bicarbonatos em uma adição externa (DAMASCENO et al., 2007). Ressalta-se que uma relação utilizada, entre a concentração de alcalinidade e a concentração entre os AGV's na digestão anaeróbia não deve ser superior a 0,4 (ASTALS et al., 2012).

2.3.2 *Temperatura*

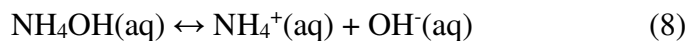
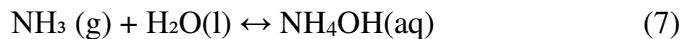
Na DA existe um grande número de microrganismos, que são afetados diretamente pela temperatura, sendo classificados em termofílicos, mesofílicos e psicofílicos, dependendo da temperatura ótima de crescimento, a Tabela 3 mostra essa classificação. (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Tabela 3 - Classificação dos microrganismos relacionados com a temperatura

Tipos	Temperatura ótima de crescimento (°C)
Termofílicos	60
Mesofílicos	37
Psicrofílicos	15

Fonte: Adaptado de Kunz, Steinmetz e Amaral (2019).

O grupo de bactérias acetoclásticas da metanogênese é muito afetado pelo aumento de temperatura, devido à influência da temperatura na pressão parcial de hidrogênio, interferindo na interdependência entre as etapas e no sistema. Termodinamicamente, o aumento de temperatura favorece as reações endotérmicas em condições padrão, como exemplo a quebra do butirato em acetato, enquanto desfavorece as exotérmicas, como exemplo a transformação de acetato para metano pelas metanogênicas acetoclásticas (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). Outro parâmetro de importância de temperatura é como ela afeta a dissociação da amônia, pois a amônia livre é tóxica com as bactérias da metanogênese e, quando a temperatura aumenta existe um deslocamento no equilíbrio químico íons amônio e amônia aquosa, causando um efeito inibitório (KUNZ; SAQIB, 2016).



2.3.3 Nitrogênio e Amônia

A amônia livre em grandes quantidades é prejudicial às arqueas metanogênicas e, com auxílio do pH e da temperatura, a geração pode crescer (DE PRÁ et al., 2013). O equilíbrio químico do sistema da amônia livre (AL) é definido na equação:

$$AL (\text{NH}_3, \text{mg/L}) = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{total de amônia como N}] \cdot 10^{\text{pH}}}{e^{[6344/(273+T(^{\circ}\text{C}))]} + 10^{\text{pH}}} \quad (9)$$

A partir dessa equação pode-se construir a Tabela 4, que relaciona os efeitos de pH, temperatura, concentração de nitrogênio amoniacal sobre a concentração de amônia livre (AL) (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

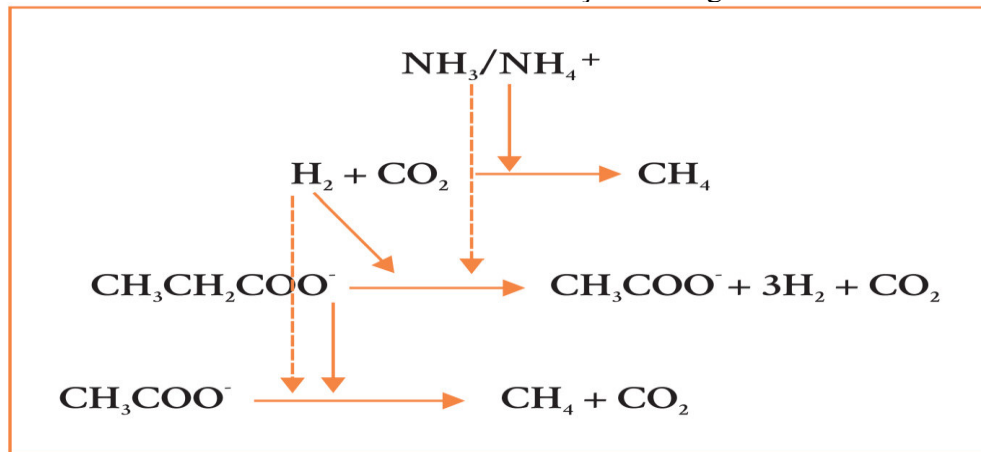
Tabela 4 - Relação entre pH, temperatura, concentração de nitrogênio amoniacal e amônia livre

N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	pH do reator	Temperatura (°C)	AL (mg.L ⁻¹)
3.000	5	20	0,14
3.000	7	20	14,34
3.000	9	20	1.031,68
3.000	5	37	0,47
3.000	7	37	46,58
3.000	9	37	2.055,77
3.000	5	55	0,15
3.000	7	55	139,51
3.000	9	55	2.911,66

Fonte: Kunz, Steinmetz e Amaral (2019).

A Figura 3 demonstra a ação inibitória da AL em diversas reações da digestão anaeróbia, na qual as setas contínuas indicam inibição da reação e as setas tracejadas possível ação inibitória.

Figura 3 - Efeitos inibitórios da amônia livre nas reações da digestão anaeróbia



Fonte: Wiegant e Zeeman (1986).

Os microrganismos que são aclimatados em grande quantidade de amônia livre têm maior sucesso na eficiência do processo, seja pela seleção de população entre esses microrganismos ou pela adaptação das espécies metanogênicas (SILVA et al., 2014).

2.3.4 Demanda Química de Oxigênio

O teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO), visa medir a quantidade de matéria orgânica (NUVOLARI, 2003). Um dos principais parâmetros relacionados à DQO é a remoção de matéria orgânica, principalmente com tratamento de esgotos e resíduos sólidos urbanos, podendo relacionar com os parâmetros físico químicos (KAWAI, 1991). Segundo a equação:

$$\text{Eficiência (\%)} = [(DQO \text{ afluente} - DQO \text{ efluente}) / DQO \text{ afluente}] \times 100 \quad (10)$$

2.3.5 Sólidos totais, fixos e voláteis

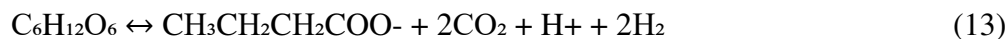
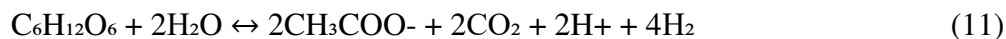
A importância dos sólidos é enorme, pois define a necessidade de diluição ou não do resíduo, além da quantidade de compostos orgânicos, sólidos voláteis, (CORTEZ et al., 2008). A fração orgânica é responsável pela conversão direta em metano, dessa forma, quanto maior a concentração de sólidos totais voláteis, maior a conversão do resíduo, aumentando o potencial de produção do biogás (LEITE; POVINELLI, 1999). Devido aos sólidos voláteis, é possível traçar uma comparação entre os sólidos voláteis do substrato e do digestato para obter uma ótima relação de produção, de preferência maior ou igual a 2 (JENSEN et al., 2014; NARTKER et al., 2014).

2.4 Reações necessárias no funcionamento do biodigestor

Na digestão anaeróbia, muitas equações químicas estão presentes no decorrer da produção de biogás, na qual muitas delas são responsáveis por influenciar e determinar um potencial de produção maior ou menor, até mesmo inibição das bactérias, favorecimento de etapas em detrimento de outras e quebra de moléculas para posterior utilização em outras etapas (CHERNICHARO, 2007; DE BAERE et al., 2010; PROBIOGAS, 2010; ZHANG et al., 2014).

2.4.1 Reações envolvendo os ácidos graxos voláteis e acetogênese

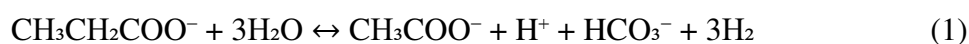
Durante a etapa da acidogênese, uma série de reações são executadas, sendo que esta etapa é a responsável pela formação dos ácidos graxos voláteis, como exemplo dos ácidos butírico, fórmico, acético, propiônico, dentre outros (FORESTI, 1994; LETRINHA et al., 1996; AQUINO; CHERNICHARO, 2005). Nas equações a seguir, destacam-se alguns exemplos das reações na acidogênese:



Os valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) são em kJ/reação: (11) -206, (12) -358, (13) -255. Com os valores obtidos, alguns aspectos podem ser discutidos. Um deles são os valores negativos de ΔG que indicam que as reações são espontâneas, ou seja, todas as equações apresentadas acontecem mais facilmente pois são favorecidas. Dessa forma, os ácidos graxos voláteis têm facilidade na sua elaboração, conseqüentemente, produzindo mais rapidamente que outras etapas (SIEGERT; BANKS, 2005).

Outro aspecto importante é a presença de gás hidrogênio (H_2) em todas as reações apresentadas, demonstrando que a quebra da glicose nesses ácidos graxos voláteis também produz H_2 , implicando em uma maior concentração de gás hidrogênio no meio. Ou seja, a pressão parcial de hidrogênio aumenta de acordo com o aumento da concentração. Dessa forma, com uma maior pressão parcial do H_2 , implicando em alguns problemas na digestão anaeróbia, como a simbiose perfeita entre produtores e consumidores de H_2 , pois, com a maior pressão parcial do gás hidrogênio pode inibir as bactérias acetogênicas de produzir alguns ácidos, mesmo que o H_2 seja necessário para as bactérias hidrogenotróficas produzirem o metano. Para que a pressão parcial de gás hidrogênio não interfira nas outras etapas, é necessário um consumo rápido desse gás pelas bactérias consumidoras (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Quanto às reações envolvidas na etapa da acetogênese, que são responsáveis pela produção de acetato e, também elaboração de gás hidrogênio (MOSEY, 1983), seguem alguns exemplos:

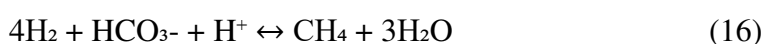


Apresentando como valores de ΔG em kJ/ reação: (1) +72,2 e (2) + 48,1. Dessa forma, é possível afirmar que as reações não são espontâneas e necessitam de energia para serem realizadas, além de que a formação do acetato, extremamente importante para as bactérias metanogênicas acetoclásticas, é desfavorecida, implicando em uma dificuldade para a metanogênese. Outro ponto importante é a temperatura que, em grandes quantidades, é capaz de favorecer a elaboração dos produtos devido às reações serem não espontâneas e endotérmicas (CHERNICHARO, 2005).

Em relação ao equilíbrio químico das reações da acetogênese, quando as espécies de acetato e gás hidrogênio são consumidas pelas bactérias metanogênicas ocorre um desequilíbrio nos produtos, provocando um deslocamento no sentido dos produtos para compensar a perda de acetato e gás hidrogênio e, conseqüentemente, um favorecimento dos mesmos (CHERNICHARO, 2005). Em relação às equações apresentadas da acidogênese, o equilíbrio químico é desfavorecido pelo grande aumento de temperatura e, além disso, é notável a interdependência entre as etapas, pois o gás hidrogênio, produzido na acidogênese, afeta diretamente a etapa acetogênica. Devido ao acúmulo de H_2 , os produtos das equações da acetogênese são favorecidos, ou seja, o equilíbrio do sistema é deslocado no sentido dos reagentes, inibindo as bactérias acetogênicas e, conseqüentemente, a produção de biogás.

2.4.2 Equações químicas da metanogênese

A etapa metanogênica é a mais importante do processo de digestão anaeróbia, pois é nela que o metano é produzido, seja pelas bactérias metanogênicas acetoclásticas ou pelas hidrogenotróficas. Além disso, é uma fase muito sensível, devido a diversos fatores interferirem diretamente na execução dessa etapa (ANGELIDAKI et al., 2009). A seguir, destacam-se as principais reações químicas da metanogênese (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011):

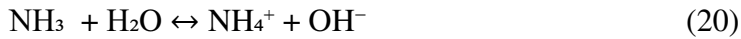
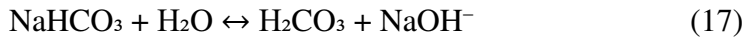


As equações químicas são executadas pelas bactérias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas, em que os valores obtidos de ΔG foram: (14) -30,9; (15) -131,0; (16) -135,4 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Devido aos valores da energia livre de Gibbs, é possível afirmar que as reações da metanogênese apresentadas são espontâneas e exotérmicas, sendo favorecidas e, também liberando calor ao ambiente, assim como é necessário a presença de determinadas espécies para que as reações ocorram como: a presença de bicarbonato, gás carbônico e acetato, além de água e gás hidrogênio. No entanto, mesmo que as reações sejam favoráveis inicialmente é notável a interdependência entre as fases, pois o gás hidrogênio, acetato e bicarbonato são produzidos na fase acetogênica, já o gás carbônico e gás hidrogênio na fase acidogênica, por isso, caso exista algum problema nas etapas anteriores, a fase metanogênica é diretamente afetada, seja com a faixa de pH ideal necessária da metanogênese entre 6,5 a 7,5, ou com a falta de produtos das outras etapas (CHERNICHARO, 2007).

No equilíbrio químico dessas equações químicas, existem diversas formas de favorecer a produção do metano, pois, mesmo que espontâneas, e o aumento de temperatura não favorecendo os produtos, há a possibilidade de inserir os reagentes no meio. Como exemplo a utilização do bicarbonato de sódio, como uma forma de alcalinizar a solução, libera o íon bicarbonato que aumenta a concentração dos reagentes, deslocando a equação (16) no sentido dos produtos e potencializando o metano. Ainda com o bicarbonato que, posteriormente, é transformado em CO_2 , o mesmo acontece, deslocando o equilíbrio no sentido dos produtos da equação (15). O oposto pode ocorrer com o H_2 , pois apesar de favorecer duas das reações apresentadas, esse gás pode inibir a reação de produção do acetato, ou seja, na equação (14) com menor quantidade de acetato, irá deslocar o equilíbrio no sentido dos reagentes, diminuindo a produção de biogás. Esses fatores demonstram o quanto a etapa metanogênica é sensível e a interdependência entre as fases (SILVA, 2009).

2.4.3 Outras equações químicas envolvidas

Algumas reações que não fazem parte diretamente das etapas da digestão anaeróbia são muito importantes, pois, mesmo que não sendo parte integrante, estas equações podem interferir indiretamente, seja fornecendo compostos necessários, como diminuindo o pH e até mesmo inibindo algumas bactérias (RUSSELL, 1981; WIEGANT; ZEEMAN, 1986).



As equações químicas, envolvendo o bicarbonato de sódio, que é utilizado como alcalinizante, são essenciais para o funcionamento do biodigestor, pois, além de tamponar o meio, também aumentam o pH, como pode ser observado na equação (18) que utiliza o íon hidrogênio do meio, possibilitando o aumento de pH. Além disso, após a transformação do bicarbonato em ácido carbônico, há a elaboração de gás carbônico que as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas são capazes de reduzir para a formação de metano, equação (15). Ou seja, a maior concentração de CO_2 é capaz de deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, ocasionando em um favorecimento da elaboração de biogás (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

Quanto à reação envolvendo a amônia, a sua interação ocorre indiretamente com as arqueas metanogênicas, pois, na medida em que a concentração de amônia livre aumenta, causando uma toxicidade nas bactérias metanogênicas e inibindo a reação, como exemplo a equação (16), que é impossibilitada de ser executada. Dessa forma, o gás hidrogênio fica livre no meio, acarretando outro problema na maior quantidade de H_2 na acetogênese, deslocando o equilíbrio no sentido dos reagentes e diminuindo a produção do acetato (WIEGANT; ZEEMAN, 1986).

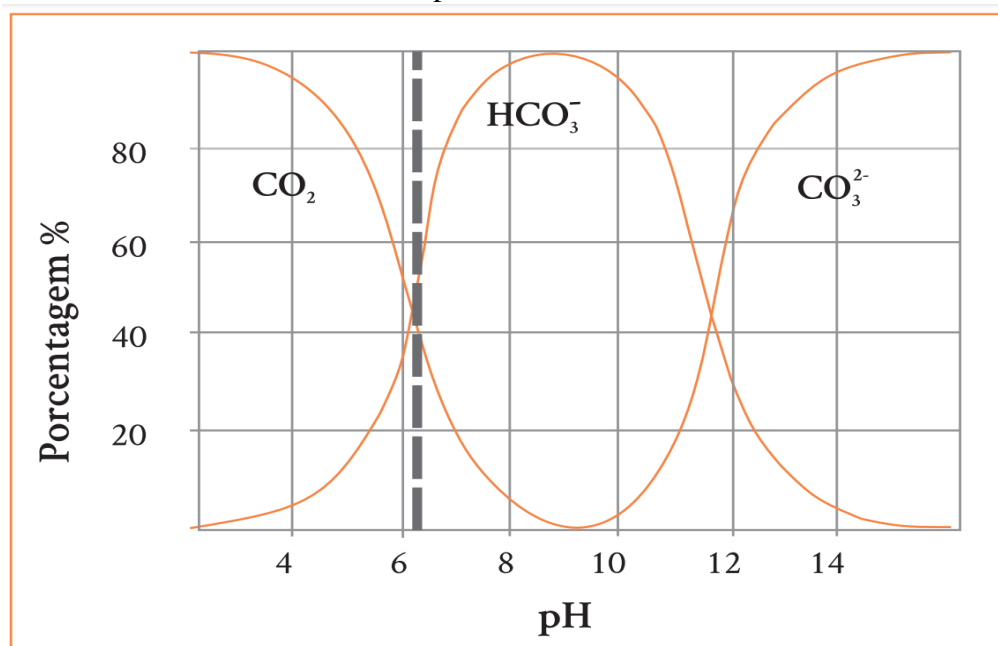
2.5 Equilíbrio químico entre gás carbônico, bicarbonato e carbonato

Devido a digestão anaeróbia possuir diversas etapas, sendo que a etapa metanogênica é de grande sensibilidade, é preciso estudar a faixa de pH ideal e o equilíbrio necessário para a manutenção dessa faixa de potencial hidrogeniônico (SILVA, 2009). Dessa forma, o equilíbrio químico entre CO_2 , bicarbonato e carbonato é parte importante nesse estudo, pois o pH do sistema é controlado pela concentração de CO_2 gasoso e bicarbonato na fase líquida. Assim, se o pH diminuir, excessivamente e, por exemplo, obter um valor de 4, o gás carbônico permanece dissolvido, como molécula livre, enquanto que o aumento excessivo de potencial hidrogeniônico, como exemplo valor 13, o gás carbônico dissolvido se transforma em ácido carbônico, ou seja, o CO_2 é dissolvido em carbonato (DEUBLEIN; STEINHAUSER,

2011; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). A Figura 4 apresenta o diagrama de distribuição das espécies CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função do pH.

O ponto de equilíbrio entre as fases gasosas e solúveis ocorre em pH 6,52 que coincide com a faixa ótima de potencial hidrogeniônico da metanogênese, ou seja, é necessário manter o equilíbrio entre CO_2 , bicarbonato e carbonato, pois, com ele bem estabelecido, o pH ideal é encontrado, além de que o bicarbonato é responsável por tamponar o meio, fazendo com que esse pH em questão sofra menos variações.

Figura 4 – Distribuição das espécies gás carbônico, bicarbonato e carbonato em função do pH do meio



Fonte: Deublein e Steinhauser (2011).

As equações químicas (17), (18) e (19) também explicam esse equilíbrio químico envolvido com o pH, na qual em meio ácido, o bicarbonato consegue usar o íon hidrogênio e, em água, é capaz de se transformar em ácido carbônico que, posteriormente, também pode ser transformado em gás carbônico, exemplificando a relação entre essas equações e o equilíbrio químico dessas espécies (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

3 METODOLOGIA

Nesta seção, foi feita uma apresentação do local onde a pesquisa foi desenvolvida, dos resíduos escolhidos para a produção do biogás (substrato e digestato), do reator utilizado, destacando o seu funcionamento e manejo. Por fim, apresenta-se como foi feita a avaliação dos métodos envolvidos no processo de produção do biogás.

3.1 Descrição do local

Este trabalho foi desenvolvido no Núcleo de tecnologia industrial do Ceará (Nutec), localizado na Rua Rômulo Proença sem número. O Nutec conta com uma unidade piloto de biogás composta por 5 reatores, com capacidade aproximada de 1000 litros, sendo que dois possuem divisória, e com bombas de circulação da solução. Além disso, conta com outros 5 reatores com capacidade de 4 litros, e com possibilidade de controle de diversos parâmetros como rotação semi-contínua, produção em batelada ou contínua, dentre outras.

3.2 Escolha dos resíduos

Os resíduos utilizados, como fonte de matéria orgânica, para a produção do biogás são: a) os alimentos cedidos pelo restaurante universitário do campus do Pici da Universidade Federal do Ceará (UFC) como substrato, sendo o principal arroz branco cozido; e b) o lodo de tanque séptico, constituído de diversas bactérias, adquirido da Companhia de Águas e Esgotos do Ceará (CAGECE) como digestato.

3.3 Descrição do reator

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator com capacidade de 4 litros e está representado na foto da Figura 5. Durante o experimento, foram usados 3,36 litros da mistura entre substrato e digestato, correspondendo a 84% do total do reator. Como espaço para o gás, é utilizado 0,64 litros, que equivale a 16% do total do biodigestor. O reator possui três entradas para inserir a suspensão de arroz branco cozido, assim como o lodo, sendo que cada entrada está em uma posição diferente; uma na parte mais baixa, outra mais ao centro, e uma mais acima. Dessa forma, é possível retirar amostras de qualquer localização do

biodigestor. O reator dispõe de dispositivo rotacional integrado, que funciona à energia elétrica, em um movimento de rotação contínua, possibilitando a movimentação do material. Dispõe, também, de uma válvula de entrada ou saída de gás, na qual é possível medir a porcentagem do gás presente no biodigestor com um analisador de gases, assim como a inserção de nitrogênio em uma purga para retirada de oxigênio presente.

Figura 5 – Fotografia do reator utilizado nos experimentos de biodigestão.



Fonte: Autor (2020).

3.3.1 Funcionamento do reator

Com a análise de sólidos voláteis como parâmetro são definidos alguns critérios para o funcionamento do biodigestor, sendo eles: a proporção de sólidos voláteis entre o lodo e a comida, estabelecida de 2:1; e a proporção de cada constituinte no volume total (JENSEN et al., 2014; NARTKER et al., 2014). As proporções utilizadas foram de 70% de solução de arroz branco cozido e 14% de lodo, com o restante de 16% como espaço para o gás. Após a inserção desses materiais, foram quantificados os gases presentes no biodigestor com um aparelho analisador de gases, definindo a porcentagem de oxigênio, metano, sulfeto, entre outros. O gás oxigênio interfere diretamente na digestão anaeróbia e, a sua porcentagem, sendo superior a 5%, já é problemática. Com isso, é usado uma purga com gás nitrogênio para diminuir a porcentagem de gás oxigênio e potencializar a produção.

No controle de pH, foi usado bicarbonato de sódio com alcalinidade por volta de 3,5 gramas a 4 gramas de bicarbonato de sódio, de acordo com Pfeiffer (2020), assim, foram utilizados aproximadamente 120 gramas de bicarbonato, podendo variar a quantidade inserida entre 12 gramas até 36 gramas, dividindo em alíquotas menores e misturando com a solução do reator antes de inserir, pois ocorre elevada formação de gás carbônico e, conseqüentemente, vazamentos da solução do reator.

3.3.2 Método de inserção do substrato, digestato, bicarbonato de sódio, medição com o analisador de gases e purga do nitrogênio

O arroz cozido foi macerado com um pistilo e misturado na quantidade estabelecida de acordo com as análises dos sólidos voláteis, com água destilada, sendo aos poucos inserido com o funil e um bastão de vidro para empurrar a suspensão. O mesmo procedimento foi feito com a solução de lodo adquirida, sendo colocada em uma proveta e, posteriormente, inseridos por um funil com auxílio de um bastão de vidro. A Figura 6 representa o método de inserção de substrato na condução desta pesquisa.

Figura 6 - Método de inserção do substrato no reator.



Fonte: Autor (2020).

A introdução do bicarbonato de sódio no reator foi realizada com a mistura prévia, em um béquer, da suspensão do biodigestor com a solução de bicarbonato para minimizar a formação de bolhas, devido a violenta reação. A purga do sistema foi efetuada com o nitrogênio durante um minuto.

Figura 7 - Demonstração de como foi realizada a purga do sistema com gás nitrogênio.



Fonte: Autor (2020).

Para a análise de gases, foi usado o equipamento GEM 5000 da marca *Landtec*, com capacidade de medição em porcentagens de volume de CH_4 (0-100%), CO_2 (0-100%), O_2 (0-25%). Outros gases são medidos em partes por milhão (ppm) como, sulfeto de hidrogênio (0-500 ppm) e monóxido de carbono (0 - 2000 ppm). A leitura da concentração dos gases no interior do reator foi realizada conectando-se uma mangueira do equipamento de medição a uma das saídas do reator. Um filtro foi usado para proteger a saída dos gases. A forma como foi utilizado o aparelho para essas medições dos gases está representado nas fotos das Figuras 8 e 9, respectivamente.

3.4 Métodos utilizados na avaliação de produção do biogás

Alguns métodos são utilizados para o acompanhamento de alguns parâmetros do processo de digestão anaeróbia, e estão apresentados no Quadro 1, conforme APHA et al. (2017). Estes métodos são parâmetros importantes de manutenção e definição do biogás. A principal referência na metodologia é o “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (23ed.) de Eaton, Clesceri e Greenberg (1992).

Quadro 1 - Métodos utilizados para o controle dos parâmetros envolvidos no processo da digestão anaeróbia

Parâmetros	Métodos analíticos	Referência
pH	Potenciométrico	Seção 4500-H+ B / APHA et al. (2017)
Alcalinidade total e parcial	Titulométrico com potenciômetro	Seção 2320 B / APHA et al. (2017)
NTK	Semi-Micro Kjeldahl	Seção 4500-Norg C / APHA et al. (2017)
Amônia	Titulométrico	Seção 4500-NH ₃ C / APHA et al. (2017)
Demanda Química de Oxigênio	Titulométrico Refluxação Fechada	Seção 5220 C / APHA et al. (2017)
Sólidos totais fixos e voláteis	Gravimétrico	Seção 2540 B e 2540 E / APHA et al. (2017)

Fonte: Adaptado de APHA et al. (2017).

3.4.1 Alcalinidade total e parcial

O objetivo dessa análise consistiu em mensurar a quantidade de alcalinidade presente no sistema, quantificando, em miligramas por litro, as concentrações de bicarbonato ou carbonato presentes, tal parâmetro foi necessário para determinar a estabilidade do sistema com variações de pH e inserções de resíduos no biodigestor. Foi usado o método de titulação potenciométrica usando ácido sulfúrico padrão como titulante, conforme metodologia descrita na seção 2320 B/APHA et al. (2017).

3.4.2 Nitrogênio e amônia

A análise de Nitrogênio foi realizada utilizando o método Semi-Micro Kjeldahl descrito na Seção 4500-Norg C/APHA et al. (2017). Enquanto a Amônia (NH_3) foi analisada pelo método titulométrico conforme descrito por método padrão: Seção 4500-NH₃ C / APHA et al. (2017).

3.4.3 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) tem por objetivo mensurar a quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas, em relação ao biogás. O método utilizado para análise foi o titulométrico de refluxação fechada, com referência à seção 5220 C/ APHA et al. (2017).

3.4.4 Sólidos totais, fixos e voláteis

A análise do teor de sólidos totais, fixos e voláteis é responsável por definir a matéria orgânica presente, tanto no substrato, quanto no digestato como parâmetro para caracterização dos mesmos e para mensurar o potencial de biometanização dos microrganismos presentes. Esse parâmetro foi analisado utilizando o método gravimétrico com secagem entre 103°C e 105°C, tendo como referência o método padrão descrito nas seções 2540 B e 2540 E/APHA et al. (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros definidos na produção

Na busca de uma relação com maior potencial de produção do metano, foi estabelecida a relação maior ou igual a 2:1, entre inóculo e substrato, no objetivo de alcançar maior carga orgânica do digestato para ser transformada em metano (JENSEN et al., 2014; NARTKER et al., 2014). Na obtenção dessa relação, foram feitas algumas análises necessárias para determinar a concentração de sólidos do lodo de tanque séptico da CAGECE. A seguir, na Tabela 5, apresenta-se a análise de sólidos do lodo séptico coletado.

Tabela 5 - Análise de sólidos do lodo de tanque séptico da CAGECE

Lodo	ST (mg/L)	STF (mg/L)	STV (mg/L)
1	100.580	34.310	66.270
2	110.740	42.660	68.082
3	101.438	34.518	66.920

Fonte: Autor (2020).

Os valores obtidos do inóculo foram de 66 gramas de sólidos voláteis por litro. Com esse valor, a porcentagem de volume do digestato definida no biodigestor foi de 14%, equivalente a 560 mililitros e com sólidos voláteis correspondentes a, aproximadamente, 37 gramas no volume indicado. O mesmo procedimento foi feito com o substrato, no qual, para analisar o teor de sólidos, é dividido em três proporções de 10%, 15%, 20% p/p de amostra em soluções de 100 ml misturados com água destilada. Os valores obtidos são destacados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise de sólidos do arroz branco cozido

Amostra	ST (mg/L)	STV (mg/L)
10 A	11.356	11.890
10 B	13.148	13.080
15 A	18.574	17.938
15 B	2.356	11.136
20 A	20.778	19.610
20 B	17.050	15.722

Fonte: Autor (2020).

Dessa forma, foi selecionada a amostra que possuía, aproximadamente, 16 gramas de sólidos totais voláteis por litro, que também foi a de proporção 20% p/p. A capacidade do reator usada pela solução de arroz branco cozido, foi de 2,8 litros, 70% do total do biodigestor, sendo que foram usados 560 gramas de substrato, que foi macerado e combinado com água destilada até obter os 2,8 litros, assim como os 16 gramas de sólidos totais voláteis necessários para que a relação digestato e substrato seja maior ou igual a 2:1 (PERELLA, 2017).

A faixa ideal de produção das bactérias metanogênicas ocorre entre o pH de 6,5 a 7,5, com isso foi definido como faixa de pH necessária para maior produção. As medidas de pH foram feitas três vezes por semana no intuito de monitorar o funcionamento do reator, assim como a influência da alcalinidade, a inserção de bicarbonato de sódio e a capacidade de tamponamento (CHERNICHARO, 2007). A Tabela 7 exhibe os valores de pH medidos:

Tabela 7 - Valores de pH do reator

Data da análise	Valor de pH do reator	Bicarbonato de sódio (gramas)	Alcalinidade (mg/L)
29//09/2020	7,48	24	
1/10/2020	5,08	36	1.903,39
03/10/2020	5,10	0	
05/10/2020	5,13	36	
07/10/2020	6,32	24	
09/10/2020	7,14	0	4.213,18
13/10/2020	7,01	0	
14/10/2020	7,03	0	3.807,42

Fonte: Autor (2020).

O biodigestor de 4 litros utilizado foi definido com 16% de headspace para o gás produzido, além de possuir um rotor com rotação semi-contínua. Foi estabelecido que o método de digestão anaeróbia seria o de batelada, no qual todo o substrato é inserido de uma única vez no reator até a produção total de metano por esse resíduo (JORGE; OMENA, 2012). O uso do gás nitrogênio tem intuito de retirar a grande quantidade presente de gás oxigênio na solução, sendo utilizado um cilindro com nitrogênio diretamente no reator para essa retirada, durante 60 segundos, sendo utilizado somente no início do experimento, logo após a inserção do substrato e digestato (ALVES, 2018).

Outro parâmetro dosado foi o NTK que define a quantidade de nitrogênio presente no lodo de tanque séptico da CAGECE, a análise do inóculo foi feita antes da inserção no reator, sendo que o valor obtido foi de 3,8 g/L, dentro da faixa de 0,3 a 3,9 g/L em relação aos encontrados em lodos de tanques sépticos (OLIVEIRA, 2005; VON SPERLING, 2005).

4.2 Execução da transformação do resíduo em biogás

Na Tabela 8, estão apresentados os valores obtidos do analisador de gases. É importante destacar que, no início do processo de transformação do resíduo (dia 29/09/2020), o valor de pH medido para o lodo, antes da introdução no biodigestor, foi de 7,04 e para a suspensão de arroz branco cozido foi de 6,30. Assim, quando 24 gramas de bicarbonato de sódio foram introduzidas no reator, o valor do pH aumentou para 7,48. As medidas de potencial

hidrogeniônico foram avaliadas 3 vezes por semana e a sua manutenção demonstra o funcionamento do biodigestor, assim como as análises de porcentagem do gás metano, oxigênio, gás carbônico, dentre outros, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de porcentagem de gases obtidos através do analisador de gases

Data	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)
29/09/2020	0,0	0,2	7,6	1,0	0
01/10/2020	19,6	42,9	5,9	—	1695
06/10/2020	1,4	38,1	10,0	114	142
07/10/2020	8,2	48,6	4,2	—	543
07/10/2020	8,7	51,3	4,3	1930	458
08/10/2020	6,4	33,0	9,0	661	166
13/10/2020	9,8	40,5	10,6	45	75
13/10/2020	8,6	37,3	5,7	90	163
16/10/2020	12,9	35,8	4,8	100	177
16/10/2020	14,6	37,8	17,0	22	42

Fonte: Autor (2020).

Como observado na Tabela 8, houve alguns casos que o analisador de gases não aferiu corretamente a concentração de monóxido de carbono (CO), isso se deve ao gás sulfeto de hidrogênio (H₂S), pois este gás em quantidades superiores a 300 ppm, pode interferir na medida de monóxido de carbono (LANDTEC NORTH AMERICA, 2020). Essa interferência foi observada em três medidas, dos dias 01 e 07 do mês de setembro de 2020, em que não foi possível observar leitura da concentração de CO e, em outra medida, o valor foi extremamente alto, na faixa de 2.000 ppm.

Em relação à quantidade de O₂ determinada, é notável que a porcentagem de gás oxigênio não foi baixa, variando de aproximadamente 4% até 17%, sendo que o valor máximo obtido é próximo do oxigênio encontrado no ar atmosférico (DA CRUZ et al., 2019). Esse resultado se deve a problema encontrado na haste de rotação do rotor, no qual havia um espaço aberto. Essa abertura possibilitou a entrada de O₂, interferindo diretamente nas medidas encontradas, tanto de oxigênio, quanto de metano, pois a presença de oxigênio afeta diretamente

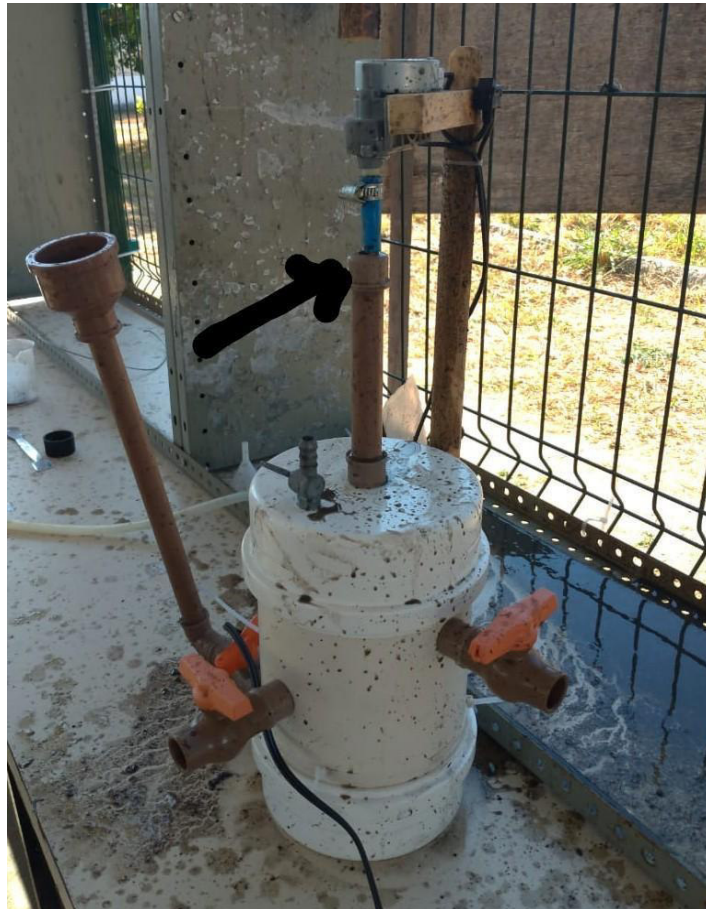
a digestão anaeróbia, interferindo nas bactérias presentes, assim como nas etapas da digestão anaeróbia (FERREIRA, 2015).

Quanto ao metano, conforme observado na Tabela 8, a produção foi bastante baixa, esperava-se uma produção próxima ou superior a 65% (MAGALHÃES, 2018). Essa baixa porcentagem de aproximadamente 1% a 20%, pode estar relacionada ao tempo de experimento que foi de aproximadamente de 18 dias, pois a digestão anaeróbia é um processo lento, na qual cada etapa necessita de tempo para execução (PINTO, 2006). O tempo foi limitante em função dos vários problemas no período de execução do trabalho, que não permitiu um processo mais longo.

Outra possibilidade para a baixa produção de metano pode estar relacionada a considerável quantidade de oxigênio presente. A abertura do reator para a amostragem pode influenciar no processo de conversão a metano. A retirada de 200 ml de amostra, nos tempos de amostragem também pode ter contribuído para esse resultado.

A temperatura é outro parâmetro que pode ter contribuído para a baixa produção de biogás. Durante todo o experimento, a temperatura ficou em uma faixa constante por volta de 30° C, no entanto, para as bactérias mesofílicas, a faixa ideal é por volta de 37°C. Não foi possível alcançar a temperatura ideal, pois não havia como aquecer constantemente o biodigestor sem danificar o material. Este fato pode ter ocasionado uma menor porcentagem de metano na composição do gás presente. Na Figura 10, é possível perceber a abertura na haste do rotor.

Figura 10 - Abertura na haste do rotor



Fonte: Autor (2020).

Os valores obtidos de demanda química de oxigênio no inóculo foram de 137,78 mg/L, já os valores da solução do reator foram de 67.693 mg/L. Esse valor muito alto indica que a remoção de matéria orgânica não foi concluída completamente, na verdade, ainda possui bastante matéria orgânica, o que de certa forma demonstra o pouco tempo do experimento para a obtenção de valores altos de biogás produzido estimados (NUVOLARI, 2003). Além disso, é notável que a faixa de pH ideal pretendida só foi obtida no dia 09/10/2020, com isso é visível o pouco de tempo de faixa ótima, cerca de 7 dias, no qual a etapa da metanogênese tem maior potencial de execução, sendo que tal etapa é lenta em comparação com outras anteriores, devido a interdependência da digestão anaeróbia (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

4.3 Alcalinidade e função tampão

Os testes de alcalinidade feitos, de acordo com o método de APHA et al. (2017), sendo que os valores obtidos foram de 1.903,39; 4.213,18 e 3.807,42 mg/L de bicarbonato. Essas 3 medidas determinaram, exclusivamente, bicarbonato, pois baseado no método usado a concentração obtida era somente de bicarbonato. A Tabela 7 demonstra o quanto de bicarbonato de sódio foi inserido no sistema, a alcalinidade e o pH nos dias em questão. Dessa forma, foi inserido no sistema 120 gramas de bicarbonato de sódio no intuito de controlar e tamponar o meio. O sistema tampão é constituído por um ácido fraco e sua base conjugada, na qual sua eficiência máxima ocorre no pH correspondente ao seu potencial da constante de acidez (pKa), na equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] \quad (19)$$

Com o uso desse sistema tampão constituído de bicarbonato/ácido carbônico, o pH deve estar por volta de 6,1, sendo que esse tampão funciona entre 5,1 e 7,1. A faixa entre 6,1 a 7,1 é essencial para um melhor funcionamento do biodigestor anaeróbio, por causa da etapa metanogênica (MOHAN, 1999). Assim, com os resultados obtidos de pH, relacionando com a alcalinidade, é perceptível que no dia 09/10/2020 (Tabela 8) a concentração de bicarbonato foi de 4.213,18 mg/L, o potencial hidrogeniônico foi de 7,14, e, nos dias seguintes, o pH se manteve, aproximadamente, igual a 7,0 mesmo com a concentração de bicarbonato caindo um pouco para 3.807,42mg/L. Esse comportamento demonstra a estabilidade do potencial hidrogeniônico no período.

De acordo com Pfeiffer (2020), foi estabelecido que a concentração de bicarbonato na alcalinidade deveria ser entre 3,5 a 4,0 g/L, o que foi obtido 11 dias após o início do experimento. Essa demora pode ter sido causada pelo tipo de substrato utilizado, no caso do arroz branco cozido, uma vez que é, principalmente, composto por carboidratos, que têm pouca capacidade de tamponamento, sendo afetados diretamente pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis e, conseqüentemente, retardando o tamponamento e o aumento do pH (PROBIOGAS, 2010).

4.4 Problemas operacionais

Durante o experimento, alguns problemas foram encontrados, interferindo no sistema e na transformação de resíduos em biogás. Um deles foi a erupção da solução presente no biodigestor por duas vezes. Na primeira ocorrência, foi colocado 24 gramas de bicarbonato no reator e o reator foi completamente fechado e deixado com rotação semi-contínua durante 3 dias. Após esse período, foi encontrado o biodigestor com um vazamento e grande perda de material. Esse vazamento ocorreu, devido a uma pressão maior de gás no interior do sistema, provocando o vazamento pela abertura da haste do rotor.

Figura 11 - Primeiro vazamento do biodigestor



Fonte: Autor (2020).

Na segunda ocorrência, o problema foi a grande quantidade de bicarbonato de sódio inserida de uma única vez, 36 gramas, levando a uma reação violenta e ocasionando uma erupção instantânea, levando a perda de todo o material de pesquisa do experimento, Figura 12. Ambos os casos foram potencializados devido ao pequeno espaço livre para o gás, 16%, assim como da abertura na haste do rotor. Após esses dois incidentes, foi estabelecido um método no qual o bicarbonato de sódio era posto em contato com a solução do reator em outro recipiente, com alíquotas menores e inseridos juntos no biodigestor.

Figura 12 – Segundo vazamento do reator



Fonte: Autor (2020).

Devido a esses dois vazamentos, o tempo do experimento se tornou muito curto, causando um menor número de dados e imprecisão de alguns deles. Além disso, outro problema encontrado, foi a presença de uma única válvula para gás, ocasionando perda de material na medida em que era feita a purga com o gás nitrogênio, pois era necessário abrir uma das entradas do reator e a pressão do gás expulsava a solução.

4.5 Discussão da importância da química no experimento

Com os valores obtidos de potencial hidrogeniônico, alcalinidade e, com os equilíbrios químicos descritos e envolvidos, é possível afirmar que a química é imprescindível no funcionamento do experimento, seja com a faixa ideal de pH necessária que pode potencializar ou dificultar todo o sistema, o mesmo ocorre com a alcalinidade e o sistema tampão, possibilitando variações na solução do reator sem grandes acréscimos ou decréscimos no valor de pH (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

No equilíbrio químico é exemplificada a interdependência entre as fases da digestão anaeróbia, demonstrando que uma equação, da etapa inicial, pode influenciar, direta e indiretamente, na etapa final da digestão anaeróbia assim como reações que não fazem parte da digestão anaeróbia, potencializando a produção do metano como é o caso da equação (16),

dentre outras. Assim, com os resultados obtidos, considerando o tempo do experimento, é notável a relevância da química para a transformação dos resíduos em metano. Inclusive, o pH, desde que se tornou aproximadamente 7, se tornou constante, enquanto o metano foi aumentando pouco, mas gradativamente (WIEGANT; ZEEMAN, 1986; CHERNICHARO, 2007).

5 CONCLUSÃO

O intuito de transformação de resíduos sólidos em biogás foi alcançado, no entanto, a porcentagem de gás metano analisada pelo analisador de gases foi baixa em relação ao que era esperado. Apesar disso, a relevância do pH foi observada com os valores obtidos, pois, na medida em que o potencial hidrogeniônico se aproximou de 7,0, a elaboração do gás metano aumentou, ainda que pouco, mas gradativamente. Os resultados obtidos foram poucos devido ao tempo curto de experimento, contudo, são satisfatórios para demonstrar uma pequena produção de biogás. Do equilíbrio químico, os resultados demonstraram a interdependência entre as fases da digestão anaeróbia e como o equilíbrio entre bicarbonato, carbonato e gás carbônico é importante, pois é um decisivo potencializador da produção devido à manutenção do pH e também deslocando o equilíbrio de reações metanogênicas no sentido dos produtos.

Quanto à alcalinidade, foi observado que, na medida em que a concentração de bicarbonato entra na faixa estabelecida entre 3,5 a 4,0 g/L, o sistema é estabilizado, tanto em relação ao pH que suporta variações e permanece em torno de 7,0, assim como no metano analisado, crescendo a sua porcentagem ainda que minimamente, constituindo um processo que, em maior escala de tempo, poderia aumentar a elaboração de biogás.

A importância da química neste trabalho foi discutida nos resultados dos parâmetros pH, alcalinidade ou mesmo equilíbrios químicos envolvidos, na forma como interferirem positiva e negativamente no processo. Desse modo, foi possível alcançar os objetivos propostos, mesmo que este trabalho tenha sido bastante prejudicado pela interrupção nos experimentos por conta da pandemia da Covid-19.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Relacionar as equações químicas entre as fases da digestão anaeróbia, demonstrando qual equilíbrio químico interfere em maior proporção entre as etapas;
- b) Criação de um novo reator, utilizando uma haste do rotor sem abertura e com duas válvulas de gás;
- c) Aquecimento interno no reator a fim de demonstrar se existe aumento significativo no metano produzido;
- d) Uso de um pHmetro industrial no reator com intuito de obter mais resultados de potencial hidrogeniônico com escalas de tempo menor, além de maior precisão; e
- e) Utilização de novos resíduos alimentares com intuito de demonstrar a interferência dos tipos de resíduos no pH da solução do biodigestor.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos**. 2008. 134 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- ALVES, I. R. F. S. **Avaliação da Co-digestão na Produção de Biogás**. 2016. 168 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION *et al.* **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, 2017.
- ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009.
- AQUINO, S. F; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 63-70, 2012.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- CAMPUZANO, R; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, v. 54, p.3-12, 2016.
- CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV's) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias e Reatores anaeróbios**. 2. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.
- CHIU, S. LH.; LO, I. MC. Reviewing the anaerobic digestion and co-digestion process of food waste from the perspectives on biogas production performance and environmental impacts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 24435-24450, 2016.
- CORTEZ, L. A. B. *et al.* Biodigestão de Efluentes. *In: Biomassa para Energia*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. 736 p.

- DA CRUZ, H. M. *et al.* Estudo do potencial de geração de energia elétrica a partir do biogás de digestão anaeróbia de resíduos alimentares. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 5, p. 1-17, 2019.
- DAMASCENO, L. H. S. *et al.* Effect of bicarbonate alkalinity on gravimetric solids analysis in anaerobic wastewater treatment. **Interciencia**, v. 32, n. 9, p. 610-614, 2007.
- DE BAERE, L.; MATTHEEUWS, B. Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste in Europe. **BioCycle**, v. 51, n. 2, p. 24-26, 2010.
- DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M. *et al.* Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. *In: Encontro de Energia no Meio Rural*, 4, 2002, Campinas. **Anais...** Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100031&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 10 out. 2020.
- DE PRA, M. C. *et al.* Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 9, p. 1641-1647, 2013.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. 2. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011.
- ESPOSITO, G. *et al.* Anaerobic co-digestion of organic wastes. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 11, n. 4, p. 325-341, 2012.
- FERREIRA, B. O. **Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás**. 2015. 124 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- FERREIRA, L. H.; HARTWIG, D. H.; ROCHA-FILHO, R. C. Algumas experiências simples envolvendo o princípio de Le Chatelier. **Química Nova na Escola**, v. 5, n. 5, p. 28-31, 1997.
- FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. *In: Taller y Seminario Latinoamericano sobre Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales*, 3., 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la Republica, 1994.
- FRIGO, K. D. A. *et al.* Biodigestores: seus modelos e aplicações. **Acta Iguazu**, v. 4, n. 1, p. 57-65, 2015.
- FUKAYAMA, E. H. **Características Quantitativas e Qualitativas da Cama de Frango Sob Diferentes Reutilizações: Efeitos na Produção de Biogás e Biofertilizante**. 2008. 99 f. Tese de Doutorado. (Pós-Graduação em Zootecnia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. **Blackwell Scientific Publications**, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JENSEN, P. D. *et al.* Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. **Water Research**, v. 67, p. 355-366, 2014.

JORGE, L. H. A.; OMENA, E. Biodigestor. **Dossiê Técnico**. SENAI/AM - Escola SENAI Antônio Simões, Março, 2012.

KAWAI, H. **Avaliação do desempenho de estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: CETESB, 1991. 38 p.

KHALID, A. *et al.* The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, p. 1737–1744, 2011.

KIM JK. *et al.* Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. **Journal Bioscience Bioengineering**, v. 102, n.8, p. 328-332, 2006.

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

KUNZ, A.; MUKHTAR, S. HydropHobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters. **Engenharia Agrícola**, v. 36, n. 2, p. 377-386, 2016.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. O processo de biodigestão. *In*: KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia, Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. p. 14-26.

LANDTEC. **GEM5000 Gas Analyzer Operating Manual**. Disponível em: http://www.geotechenv.com/Manuals/CES-Landtec_Manuals/GEM5000_Manual.pdf. Acesso em: 17 set. 2020.

LAY, J. J. *et al.* Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 493-500, 1997.

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

LETTINGA, G.; HULSHOF P. L. W.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment**. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes, Wageningen Agriculture University, 1996.

LI, L. *et al.* Anaerobic digestion of food waste: A review focusing on process stability. **Bioresource Technology**, n. 8, v. 5, p. 327-345, 2017.

LIMA, H. Q. **Determinação de parâmetros cinéticos do processo de digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos de Santo André – SP por meio de testes do potencial bioquímico de metano**. 2016.

Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Energia), UFABC - Santo André/SP. 2016.

LOZADA, P. *et al.* Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables: Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. *In: VII Taller y Simposio Latinoamericano sobre Digestion Anaerobia.*

MAGALHÃES, Geísa Vieira Vasconcelos. **Avaliação da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos: ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP) e projeto piloto de um biodigestor em escala real.** 2018. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

Anais... Punta del Este: IWA, 2005.

MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F.; TILCHE, A. Anaerobic digestion of solid waste II. **Water Science and Technology**, v. 41 p. 7-24, 2000.

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

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: part two: environmental requirements and control. **Public Works**, v. 95, p. 123-126, 1964.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira.** Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>. Acesso: 18 out. 2020.

MOHAN, C. **Buffers:** A guide for the preparation and use of buffers in biological systems. Darmstadt, Germany: CALBIOCHEM, 2003.

MOSEY, F. E. Mathematical modeling of the anaerobic process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 209-232, 1983.

MYERS, R. J.; MAHAN, B. M. **Química:** um curso universitário. 1. ed. São Paulo, SP: Editora Blucher, 1995. 604 p.

NARTKER, S. *et al.* Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. **Bioresource Technology**, v. 34, p. 2567–2571, 2014.

NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário:** coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2003.

OLIVEIRA, S.; CORRÊA, M. A.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETES em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 2: influência de fatores de projeto e operação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 358-368, 2005.

PATINVOH, R. J. *et al.* Innovative pretreatment strategies for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 13-24, 2017.

PELLERA, F; GIDARAKOS, E. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3217-3229, 2016.

PFEIFFER, W. *et al.* Operation and Control of a Full-Scale Biogas Plant Treating Wastewater from the Cleaning of Car Tanks. **Chemical Engineering & Technology**, v. 43, n. 1, p. 84-94, 2020.

PINTO, R. O. **Avaliação da digestão anaeróbia na bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e lixiviado**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

PINTO, P. H. M. **Tratamento de Manipueira de Fecularia em Biodigestor Anaeróbio para Disposição em Corpo Receptor, Rede Pública ou uso em Fertirrigação**. 2008. 87 f. Dissertação de Mestrado. (Pós-Graduação em Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônomicas - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

PROBIOGAS. **Catálogo de tecnologias e empresas de biogás**. 1. ed. Ministério das Cidades: Brasília, DF, 2015.

RIUJI, L. C. **Research on anaerobic digestion of organic solid waste at household level in Dar Es Salaam**. 2009. 71 f. Bachelor thesis. (Institute of Natural Resource Sciences), Zurich University, Tanzania, 2009.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. D. L. Sanioto et al. (Trad.). São Paulo: McGraw Hill, 1981.

SAMULAK R. *et al.* Biodigestor como opção para tratamento de resíduos agroindustriais. *In*: Encontro Paranaense de Empreendedorismo e Gestão Empresarial, 2010. Paraná. **Anais...** Ponta Grossa, PR, 2010. p. 1-10.

SIEGERT, I; BANKS, C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3412-3418, 2005.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. 2009. 103 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharias, Escola de Ciências e Tecnologia - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal, 2009.

SILVA, C. L. *et al.* A cadeia de biogás e a sustentabilidade local: uma análise socioeconômica ambiental da energia de resíduos sólidos urbanos do aterro da Caximba em Curitiba. **Innovar**, v. 19, p. 83-98, 2009.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. 201 f. Tese de Doutorado. (Programa de Pós-Graduação em Química), Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

THI, N. B. D.; KUMAR, G.; LIN, CY. An overview of food waste management in developing countries: Current status and future perspective. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 220-229, 2015.

VERMA, S. **Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes**. 2002. 50 f. Dissertação. (Master in Earth Resources Engineering) – Columbia University, New York, 2002.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DESA-UFMG, 2. ed., v. 1, 2005.

WANG, K. *et al.* Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: effect of pH. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 161, p. 395-401, 2014.

WIEGANT, W. M.; ZEEMAN, G. The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. **Agricultural Wastes**, v. 16, p. 243-253, 1986.

ZHANG, G. *et al.* The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 170-176, 2013.

ZHANG, C. *et al.* Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014.

ZUCCARI, M. L. **A digestão pelo “calor de diluição” e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes**. 1996. 89f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1996.