

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CAMPUS DE CASCAVEL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE ALCALINIDADE NO REATOR METANOGENICO**  
**AnSBBR A PARTIR DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA PREVIAMENTE**  
**ACIDIFICADA**

**KAUANNA UYARA DEVENS**

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL**  
**AGOSTO – 2019**

**KAUANNA UYARA DEVENS**

**EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE ALCALINIDADE NO REATOR METANOGÊNICO  
AnSBBR A PARTIR DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA PREVIAMENTE  
ACIDIFICADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), em cumprimento aos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

AGOSTO – 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Devens, Kauanna Uyara

Efeito da suplementação de alcalinidade no reator metanogênico AnSBBR a partir de água residuária de fecularia previamente acidificada / Kauanna Uyara Devens; orientador(a), Simone Damasceno Gomes, 2019. 58 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2019.


1. NaHCO<sub>3</sub>. 2. Remoção de DQO. 3. Metanogênese. 4. Resíduo de mandioca. I. Gomes, Simone Damasceno. II. Título.

Revisor: Prof. Dr. José Carlos da Costa

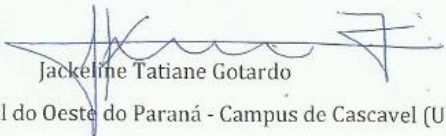
**KAUANNA UYARA DEVENS**

Efeito da suplementação de alcalinidade no reator metanogênico AnSBBR a partir de água residuária de fecularia previamente acidificada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

  
Orientador(a) ~~Simone Damasceno Gomes~~


Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

  
Jackeline Tatiane Gotardo

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

  
Maria Hermínia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

  
Felipe Eng Sanchez

Universidade de São Paulo (USP)

Cascavel, 15 de agosto de 2019

## BIOGRAFIA

Kauanna Uyara Devens nasceu em 23 de fevereiro de 1993, no município de Toledo, estado do Paraná, Brasil. Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* de Campo Mourão, ano de 2016. Foi bolsista da Fundação Araucária nos anos de 2015 e 2016. Atuou como Estagiária na Secretaria do Meio Ambiente do município de Toledo – PR, em 2015. Atualmente é mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da UNIOESTE, *campus* de Cascavel sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes, como bolsista pela CAPES, com pesquisa voltada para a produção de metano a partir de efluente de indústria de fécula de mandioca.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Simone Damasceno Gomes, pela paciência e incentivo.

Aos companheiros de trabalho do laboratório, pela ajuda, convívio e companheirismo.

Aos amigos que conheci e reconheci nesse período, pelos laços que criamos durante o mestrado e que levarei para a vida.

A todos os professores e técnicos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI).

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI).

Ao Gabriel, pelo apoio e carinho.

Agradeço, especialmente, aos meus pais, Johnny e Cleide, pela confiança e amor incondicionais.

# EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE ALCALINIDADE NO REATOR METANOGÊNICO AnSBBR, A PARTIR DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA PREVIAMENTE ACIDIFICADA

## RESUMO

A digestão anaeróbia de resíduos provenientes de agroindústrias minimiza o impacto ambiental gerado nessas atividades, apresentando como vantagem a produção de biogás, além do tratamento do efluente. O produto final (metano) pode ser utilizado nas próprias instalações da indústria, oferecendo viabilidade energética em adição à ambiental e econômica. O objetivo deste estudo foi avaliar a produção de metano em reator metanogênico submetido à redução da suplementação de alcalinidade no meio, a partir de água residuária de fecularia (ARF), previamente acidificada em reator acidogênico. O reator utilizado foi do tipo anaeróbio em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR), operado em temperatura mesofílica (30°C). O reator foi submetido a cinco condições experimentais, onde foram contempladas variações no tempo de ciclo (TC) e fornecimento de alcalinidade. As condições experimentais foram: I) 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e TC: 8h; II) 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e TC: 6h; III) 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e TC: 6h; IV) 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e TC: 6h e V) 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e TC: 6h. O potencial de produção de biogás foi monitorado e a sua composição analisada por meio de cromatografia gasosa. A eficiência do processo foi confirmada por meio da caracterização do afluente (ARF acidificada) e do efluente do reator metanogênico (digestato). O digestato foi avaliado quanto ao grau de fitotoxicidade em sementes de agrião seco. Os resultados demonstraram que a redução do fornecimento de alcalinidade ao sistema não resultou na interrupção da produção de CH<sub>4</sub>. Na condição V (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), em que não foi suplementada a alcalinidade, o reator apresentou remoção de DQO superior a 70%. A produção volumétrica de metano (PrV) atingiu valores entre 1713,4 e 3425,3 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (condição V e II respectivamente). As condições II (1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) e III (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), ambas com TC 6h, apresentaram melhor desempenho quanto à produção de metano e maiores estimativas de produção de energia no reator. Os digestatos provenientes das condições I (COV 17,1 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 8h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) a III (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) foram classificados como moderadamente fitotóxicos, em função dos valores do índice de germinação (IG). Assim considera-se que o reator metanogênico, nas condições avaliadas, poderia ser operado satisfatoriamente até a relação 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>, com base na estabilidade do processo e nas características do efluente para o uso na fertirrigação.

**Palavras-chave:** NaHCO<sub>3</sub>; Remoção de DQO; Metanogênese; Resíduo de mandioca.

# EFFECT OF ALKALINITY SUPPLEMENTATION IN METHANE PRODUCTION ON AnSBBR REACTOR USING PREVIOUSLY ACIDIFIED CASSAVA WASTEWATER

## ABSTRACT

Anaerobic digestion of agroindustrial residues minimizes the environmental impacts generated in these activities, presenting the advantage of biogas production, additionally to the treatment of the effluent itself. The final product (methane) can be used in their own industrial plants as an environmental and economic viable energy resource. This study aimed to evaluate the production of methane in an metanogenic reactor submitted to alkalinity supplementation reduction in the medium, using cassava wastewater (ARF), previously processed in an acidogenic reactor. The reactor used was an anaerobic sequential batch biofilm reactor (AnSBBR), operated under mesophilic temperature (30°C). The reactor was subjected to five experimental conditions, including hydraulic detention time (TC) variation and alkaline supply. The experimental conditions were: I) 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> and TC: 8h; II) 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> and TC: 6h; III) 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> and TC: 6h; IV) 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> and TC: 6h and V) 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> and TC: 6h. The potential for biogas production was daily monitored by the flow rate measurement and its composition was analyzed by gas chromatography. The process efficiency was confirmed through the characterization of both affluent (acidified ARF) and metanogenic reactor effluent (digestate). The digestate was evaluated by the phytotoxicity on the garden cress seeds. The results obtained showed that the alkalinity supply reduction did not result in the CH<sub>4</sub> production interruption. In the condition V (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), when the alkalinity supply was ceased, the reactor presented COD removal rates and methane percentage above 70%. The methane production rates (MPR) reached values between 1713.4 and 3425.3 mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (Conditions V and II, respectively). Conditions II (1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) and III (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), both with cycle time (TC) of 6 h, presented higher methane production and energy potential in the reactor. The digestate of conditions I (COV 17,1 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 8h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) to III (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) were classified as moderately phytotoxic, according to the index of germination (IG). Therefore, in the conditions that the reactor was subjected, it could be operated satisfactorily until the relation 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>, based on the process stability and on the effluent characteristics to fertirrigation use.

**Key-words:** NaHCO<sub>3</sub>; COD removal; Methanogenesis; Cassava waste.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>xi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 Objetivo geral .....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1 Sistema anaeróbio.....	17
3.1.1 Vias metabólicas .....	18
3.2 Produção de bio-H <sub>2</sub> e bio-CH <sub>4</sub> em sistema de duas fases.....	19
3.3 Reator AnSBBR .....	20
3.4 Fatores que exercem influência na digestão anaeróbia .....	21
3.5 Processo produtivo da mandioca.....	24
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>26</b>
4.1 Caracterização da água residuária de fecularia (ARF) .....	26
4.2 Reator metanogênico .....	26
4.3 Condições experimentais .....	27
4.4 Avaliação do desempenho: métodos analíticos e variáveis-resposta .....	28
4.4.1 Remoção de DQO nas amostras filtradas e não-filtradas .....	30
4.4.2 Carga orgânica volumétrica aplicada e removida (COVs e COVRs).....	30
4.4.3 Vazão de biogás e CH <sub>4</sub> .....	31
4.4.4 Produtividade molar.....	32
4.4.5 Rendimento .....	32
4.5 Potencial energético.....	33
4.6 Fitotoxicidade do biofertilizante .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>

6	CONCLUSÕES .....	51
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
	REFERÊNCIAS .....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Caracterização físico-química da água residuária de fecularia de mandioca .....	25
<b>Tabela 2</b>	Resumo das condições experimentais no reator AnSBBR metanogênico .....	28
<b>Tabela 3</b>	Resumo dos indicadores de estabilidade operacional do reator AnSSBR .....	35
<b>Tabela 4</b>	Concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente do reator AnSBBR .....	41
<b>Tabela 5</b>	Resumo dos indicadores de desempenho do reator AnSBBR quanto à remoção de matéria orgânica nas cinco condições de operação avaliadas (I a V) .....	42
<b>Tabela 6</b>	Resumo dos indicadores de desempenho de produção de metano para as condições operacionais I, II, III, IV e V .....	44
<b>Tabela 7</b>	Estimativa da produção de energia no reator AnSBBR, submetido a diferentes condições de fornecimento de alcalinidade .....	49
<b>Tabela 8</b>	Resultados obtidos a partir do teste de fitotoxicidade dos biofertilizantes das condições I a V .....	50

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Representação esquemática do aparato experimental. ....	27
<b>Figura 2</b>	Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator metanogênico. ....	37
<b>Figura 3</b>	Proporção de metabólitos solúveis no efluente do reator AnSBBR. ....	39
<b>Figura 4</b>	Desempenho do reator AnSBBR na remoção de matéria orgânica nas cinco condições de operação avaliadas. ....	43
<b>Figura 5</b>	Perfil temporal para os indicadores de desempenho de produção de metano. ...	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%CH <sub>4</sub>	Concentração de metano no biogás (%)
Al	Alcalinidade intermediária (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
AP	Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
Al/AP	Razão alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial
AnSBBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte ( <i>Anaerobic sequential batch biofilm reactor</i> )
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
ARF	Água residuária de fecularia de mandioca
ASBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial ( <i>Anaerobic sequential batch reactor</i> )
AT	Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
AV/AT	Razão acidez volátil e alcalinidade total
AVT	Acidez volátil total (mg HAc.L <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	Metano
CG	Cromatógrafo gasoso
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
cm	Centímetros
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COEA	Carga orgânica específica aplicada (gDQO gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
COVR	Carga orgânica específica removida (gDQO gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
COV	Carga orgânica volumétrica aplicada (gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
CSAFL	Concentração afluyente total (gDQO L <sup>-1</sup> ou kgDQO m <sup>-3</sup> )
CSF	Concentração do efluente para amostras filtradas (gDQO L <sup>-1</sup> ou kgDQO.m <sup>-3</sup> )
CST	Concentração do efluente para amostras não-filtradas (gDQO L <sup>-1</sup> ou kgDQO m <sup>-3</sup> )
CX	Relação entre a massa de sólidos voláteis totais por volume de meio líquido do reator (g L <sup>-1</sup> )
DQO	Demanda química de oxigênio
g	Gramas
Gc	Média de sementes germinadas no controle (adimensional)
Gt	Número de sementes germinadas no tratamento (adimensional)
H	Hora

H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HAc	Acido acético (mg L <sup>-1</sup> )
HBu	Ácido butírico (mg L <sup>-1</sup> )
HFo	Ácido fórmico (mg L <sup>-1</sup> )
HLa	Ácido láctico (mg L <sup>-1</sup> )
HPr	Ácido propiônico (mg L <sup>-1</sup> )
HPr/HAc	Razão entre ácido propiônico e ácido acético
IG	Índice de germinação (%)
Kg	Quilogramas
kJ	Quilojoule
L	Litro
Lc	Comprimento médio das médias das raízes germinadas no controle (cm)
Lt	Comprimento médio das raízes germinadas no tratamento (cm)
m	Metro
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
min	Minutos
mm	Milímetro
MSVT	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) no interior do reator (g)
n.d.	Não detectado
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
PE	Potencial energético (kJ L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
PEBD	Polietileno de baixa densidade
pH	Potencial hidrogeniônico
PrM	Produtividade molar de metano (mol CH <sub>4</sub> m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )
PrME	Produtividade molar específica (molCH <sub>4</sub> gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
PrV	Produtividade volumétrica de metano (mLCH <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
Qbg	Vazão de biogás (mL d <sup>-1</sup> )
QCH <sub>4</sub>	Vazão volumétrica de metano (mL d <sup>-1</sup> )
Qmm	Vazão molar de metano (mmol CH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> )
RMCA	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (mol CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )

RMCR	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica removida (mol CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )
RVCA	Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (mL CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )
RVCR	Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica removida (mL CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )
ST	Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )
STP	<i>Standard temperature and pressure</i>
SVT	Sólidos voláteis totais (mg L <sup>-1</sup> )
TC	Tempo de ciclo (h)
TCD	Detector de condutividade térmica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Reator anaeróbio de manta de lodo ( <i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> )
VA	Volume de alimentação
Vres	Volume residual (L)
VT	Volume de trabalho (L)
εSF	Remoção de DQO em amostras filtradas (%)
εST	Remoção de DQO em amostras não-filtradas (%)
μL	Microlitro
Y	Rendimento de biomassa

## 1 INTRODUÇÃO

O estado do Paraná é o segundo maior produtor de mandioca no panorama nacional, alcançando em 2017 a produção de 3,29 milhões de toneladas. O Brasil se encontra na terceira posição do ranking mundial, produzindo no ano de 2016, segundo dados disponibilizados pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o equivalente a 21,08 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2019).

A variedade da mandioca utilizada como matéria prima nas fecularias brasileiras possui alta concentração de açúcares e ácido cianídrico e o processo produtivo da fécula de mandioca gera resíduos com DQO e cargas orgânicas elevadas (KUNZLER *et al.*, 2013; SÁNCHEZ *et al.*, 2017; AMORIM *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2018; MOURA *et al.*, 2018).

Os teores de matéria orgânica presentes na água residuária de fecularia (ARF) demonstram o potencial para aplicação desta água residuária em sistemas anaeróbios, pela produção de biogás (hidrogênio e metano) (PERERA *et al.*, 2012; CHINELLATO *et al.*, 2013; AMORIM *et al.*, 2019). Alguns estudos utilizaram esse efluente como substrato na produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) (TONELLO *et al.*, 2018; ANDREANI *et al.*, 2019; CORBARI *et al.*, 2019) e metano (CH<sub>4</sub>) (KUCZMAN *et al.*, 2017; PALMA *et al.*, 2018; MARI *et al.*, 2019), também confirmando esse potencial.

A digestão anaeróbia é uma tecnologia que auxilia no tratamento de águas residuárias, pois, além do tratamento em si, proporciona a reciclagem energética e o digestato ainda pode ser utilizado como biofertilizante (WU *et al.*, 2019).

No entanto, o processo de digestão anaeróbia pode sofrer instabilidade, afetando a eficiência da produção de metano. O monitoramento do processo é realizado, principalmente, para verificar a estabilidade do reator, que está relacionada à capacidade de tamponamento do sistema e seus efeitos no tratamento do efluente e na produção de CH<sub>4</sub> (CHERNICHARO, 2016; FUESS *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2019).

Mockaitis *et al.* (2006) estudaram o efeito da redução do agente alcalinizante (NaHCO<sub>3</sub>) na resposta de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais (ASBR), alimentado com efluente soro de queijo. Utilizaram a relação gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>, reduzindo gradativamente o fornecimento de alcalinizante ao sistema, e verificaram uma estabilidade até as relações de 0,25 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup> para DQO afluente entre 0,5 e 1 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e de 0,5 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup> para DQO afluente entre 2 e 4 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Outros pesquisadores também avaliaram os efeitos do aumento da carga orgânica e da diminuição da suplementação de NaHCO<sub>3</sub>, entre eles: Bezerra *et al.* (2007), que



utilizaram um reator AnSBBR alimentado com soro de queijo, no qual foi fornecido inicialmente alcalinizante na relação  $0,5 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQOafuente}^{-1}$ . Palma *et al.* (2018), fazendo uso de dois reatores anaeróbios horizontais, utilizaram pedras de calcário dolomítico como meio suporte que, ao mesmo tempo, forneceriam de alcalinidade ao sistema; Ferraz Jr. *et al.* (2016), em um estudo com um reator UASB alimentado com vinhaça em fase única, utilizando o mesmo reator em sistema de duas fases, recomendam adições mínimas de  $0,35 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQOafuente}^{-1}$  e, aproximadamente,  $0,18 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQOafuente}^{-1}$ .

A produção de metano ( $\text{CH}_4$ ) é amplamente abordada na literatura, sob diferentes configurações de reatores. Reatores anaeróbios em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR) têm sido empregados com êxito no tratamento de águas residuárias e na produção de  $\text{CH}_4$ , por sua alta eficiência nessas atividades (RATUSZNEI *et al.*, 2000; VARGAS *et al.*, 2013).

A configuração sugerida por Ratusznei *et al.* (2000) tem sido utilizada para diversos fins como: produção de hidrogênio (MANSSOURI *et al.*, 2013; INOUE *et al.*, 2014; LOVATO *et al.*, 2015; ALBANEZ *et al.*, 2016; LOVATO *et al.*, 2017; TONELLO *et al.*, 2018; ANDREANI *et al.*, 2019), produção de  $\text{CH}_4$  (MARI *et al.*, 2019) e remoção de matéria orgânica (BEZERRA *et al.*, 2009; NOVAES *et al.*, 2010; COSTABILE *et al.*, 2011; CUBAS *et al.*, 2011).

Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho do reator metanogênico AnSBBR, alimentado com ARF previamente acidificada em reator acidogênico, submetido à redução da suplementação de alcalinidade do meio ( $\text{gNaHCO}_3.\text{gDQOafuente}^{-1}$ ), de modo a verificar o comportamento do reator quanto à estabilidade, produção de metano, estimativa de produção de energia e potencial como biofertilizante.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a produção de metano em reator anaeróbio metanogênico operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR), a partir de água residuária de indústria de fécula de mandioca previamente acidificada (ARF), submetido à redução da suplementação de alcalinidade do meio (relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$ ).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência da diminuição do fornecimento da alcalinidade, expressa em  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$ , no desempenho do biorreator quanto à estabilidade operacional;
- Avaliar a produção volumétrica e rendimento de metano em função da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$ , carga orgânica volumétrica e tempo de ciclo no reator;
- Estimar a produção de energia nas condições em que o AnSBBR foi submetido;
- Avaliar o potencial do efluente como biofertilizante em cada condição.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Sistema anaeróbio

O metabolismo anaeróbio compreende um processo biológico baseado na conversão de compostos orgânicos em biogás, em ambiente quase livre de oxigênio a partir da atividade sintrófica de microrganismos atuantes. Os principais microrganismos envolvidos nesse processo são as bactérias. O biogás resultante é formado. Principalmente. por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (FUESS *et al.*, 2017; ASO; TEIXEIRA; ACHINEWHU, 2018).

Mesmo em sistemas anaeróbios, em que não se encontra oxigênio dissolvido, pode haver a presença de oxidantes alternativos (nitrato e sulfato, que podem ser reduzidos a nitrogênio molecular e sulfeto, respectivamente), que permitem o desenvolvimento de microrganismos tolerantes (anaeróbios facultativos), pelo catabolismo oxidativo. Esses oxidantes prejudicam o bom funcionamento de reatores metanogênicos, uma vez que o sulfato oxida o material orgânico, impedindo que ele se transforme em metano. O processo oxidativo produz gás sulfídrico de propriedades corrosivas e causador de odor desagradável, tanto à fase líquida do sistema quanto ao biogás (VILELA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2014; GODOI; DAMIANOVIC; FORESTI, 2015).

Estudos realizados nas últimas décadas demonstram que os biorreatores anaeróbios apresentam potencial para geração de biogás a partir de resíduos, prevenindo a emissão de compostos voláteis perigosos, fornecendo estabilidade e reduzindo custos de construção, manutenção e tratamento do efluente.

Dentre os sistemas biológicos para produção de hidrogênio e metano, a utilização de reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (*Anaerobic sequential batch biofilm reactor* – AnSBBR) tem se destacado, devido à eficiência na produção desses gases quando comparada aos outros processos biológicos e à possibilidade de utilização de diferentes materiais suporte, bem como o tratamento de diferentes resíduos como substrato (ZAIAT *et al.*, 2001; SEARMSIRIMONGKOL *et al.*, 2011; INOUE *et al.*, 2014; LULLIO *et al.*, 2014).

### 3.1.1 Vias metabólicas

A digestão anaeróbia compreende as rotas metabólicas hidrolítica, acidogênica, acetogênica e metanogênica (acetoclástica e hidrogenotrófica) e cada grupo de microrganismos é responsável por reações específicas (FERRAZ JR *et al.*, 2016; JHA; SCHMIDT, 2017).

Na fase hidrolítica as moléculas orgânicas complexas são convertidas em compostos que podem ser assimilados na fase acidogênica. Proteínas, lipídios e carboidratos são convertidos em aminoácidos, ácidos graxos livres e açúcares, respectivamente.

Na segunda fase, conhecida como acidogênese, as bactérias fermentativas degradam os compostos obtidos na hidrólise a ácidos (propiónico, butírico, acético, láctico e valérico), hidrogênio (H<sub>2</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e dióxido de carbono (ZHOU *et al.*, 2018). Esse processo é realizado por bactérias anaeróbias obrigatórias, podendo ser realizado (em menor escala) por via oxidativa.

Na fase acetogênica há a conversão dos compostos da fase acidogênica de forma a favorecer a formação de metano (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono), que serão utilizados pelos microrganismos metanogênicos para a obtenção de metano (CH<sub>4</sub>) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

Gu, Liu e Wong (2018) afirmam que os ácidos orgânicos formados nessa fase podem influenciar negativamente no processo metanogênico, pois seu acúmulo no digestato pode consumir a alcalinidade do meio e causar a acidificação do sistema.

Na metanogênese, as arqueas metanogênicas transformam os produtos gerados na fase anterior em biogás. Estas arqueas, por sua vez, podem ser divididas em metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas. A primeira agindo sobre o acetato e a segunda pelo hidrogênio juntamente com o dióxido de carbono, tendo como respectivos subprodutos a produção de metano e gás carbônico, e metano e água (CHERNICHARO, 2016; VENKITESHWARAN *et al.*, 2016).

Segundo Cassini *et al.* (2003), essa fase apresenta os microrganismos mais sensíveis, uma vez que são anaeróbios estritos. Grande parte do metano formado na digestão anaeróbia é produzido pela descarboxilação do acetato (Eq. 1), que compreende a metanogênese acetotrófica:



O restante do metano é formado a partir do H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (Eq. 2):



### 3.2 Produção de bio-H<sub>2</sub> e bio-CH<sub>4</sub> em sistema de duas fases

O hidrogênio é considerado uma fonte limpa de energia, podendo ser encontrado naturalmente combinado a elementos como oxigênio, carbono e nitrogênio. Pode ser obtido pela eletrólise da água, como subproduto de combustíveis fósseis, entre outros processos (ACAR; DINCER, 2015).

A produção de H<sub>2</sub> por meio de digestão anaeróbia vem sendo investigada e aplicada em pesquisas. Essa configuração utiliza resíduos, sanando dois problemas: o tratamento do efluente a ser utilizado e a redução dos gases de efeito estufa. Porém, sua aplicação em escala industrial não é realizada, devido a problemas com o processo biológico envolvido, bem como com o armazenamento e transporte (KHAN *et al.*, 2017).

O metano, por sua vez, pode ser obtido a partir do processo de biodigestão anaeróbia da matéria orgânica e, assim, pode ser chamado de biogás. É um dos gases formadores do efeito estufa, colaborando para o aquecimento global. Porém, apesar dos aspectos negativos, possui potencial para geração de energia, principalmente se produzida utilizando resíduos orgânicos provenientes de atividades agroindustriais.

Diversos estudos evidenciam as vantagens da utilização de resíduos agroindustriais que contêm alta concentração de carboidratos e matéria orgânica como substrato para produção de bio-H<sub>2</sub> (por meio de bactérias fermentativas) e metano (por meio de arqueas metanogênicas), destacando-se a viabilidade energética e econômica do processo, em substituição a processos físicos e químicos (REN *et al.*, 2011; EROGLU *et al.*, 2006).

Contudo, sua produção pode ser afetada por fatores como pH, carga orgânica volumétrica, temperatura, configuração do reator, tempo de ciclo, fonte de carbono, comportamento do substrato, dentre outros (ANZOLA-ROJAS, 2014; KHAN *et al.*, 2017). Assim, pesquisas são necessárias para investigar as condições de operação, a fim de otimizar o processo e gerar um aumento nos rendimentos da produção de bio-H<sub>2</sub> (RAHMAN *et al.*, 2016).

O processo a ser utilizado na digestão anaeróbia pode exercer influência na produção de biogás. Quando as bactérias fermentativas (acidogênicas) e as arqueas metanogênicas encontram-se em um mesmo reator, denomina-se fase única. Essa configuração pode fazer com que o processo anaeróbio passe por instabilidades, causadas pela acidificação, devido à alta taxa de crescimento das bactérias acidogênicas. Uma proposta para a resolução desse problema é a separação física do processo em duas fases, sendo a primeira acidogênica, e a segunda metanogênica.

Leite *et al.* (2016), Akyol *et al.* (2016) e Intanoo *et al.* (2014) afirmam que os sistemas operados em duas fases apresentam melhores desempenhos que os sistemas convencionais de estágio único, em termos de taxa de remoção de matéria orgânica, produção de metano e estabilidade da digestão.

Lacerda (1991), Sampaio (1996) e Mari *et al.* (2019), ao investigarem a produção de metano, utilizando como substrato a água residuária do processamento da mandioca, dividiram o sistema em duas fases. Para tanto, promoveram o controle da acidez do efluente da fase acidogênica com solução alcalinizante, corrigindo o pH para a faixa entre 5,5 e 6,0, usando. Então, o efluente dessa fase como afluente da fase metanogênica.

### 3.3 Reator AnSBBR

Um ciclo operacional típico de um reator anaeróbio operado em batelada compreende quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e retirada do digestato (RATUSZNEI *et al.*, 2000).

Segundo Zaiat *et al.* (2001), a alimentação é a fase inicial do ciclo e pode ser realizada em curto período de tempo ou juntamente com a fase de reação. A fase de reação, por sua vez, compreende a ação dos microrganismos sobre o substrato, sendo realizada por meio de agitação mecânica ou de recirculação de fases (gasosa ou líquida). Na sedimentação a biomassa agrega-se, atingindo o formato de grânulos. Esse processo é fundamental para o clareamento da água residuária e autoimobilização da biomassa, podendo levar desde alguns minutos até várias horas. E, por fim, na retirada do digestato há a descarga da fase líquida (tratada e clarificada) do reator, restando a biomassa imobilizada no seu interior.

Cada tipo de resíduo e substrato degradado necessita de um reator específico que atenda suas características físico-químicas e biológicas (JAIN *et al.*, 2015). O reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada (*Anaerobic sequential batch biofilm reactor – ansbbr*) opera de forma similar ao ASBR (*Anaerobic sequential batch reactor*), em bateladas sequenciais, sendo possível controlar o tempo de alimentação e de ciclo, tendo como característica adicional a existência de um meio suporte inerte, capaz de propiciar a imobilização da biomassa pela formação de biofilme (ZAIAT *et al.*, 2001; LULLIO *et al.*, 2014)

O reator em batelada mostra-se como uma opção viável para a operação contínua, apresentando melhor controle operacional (carga-reação-descarga) e flexibilidade na alimentação (diferentes tempos de ciclo). Porém, deve-se ater às limitações relacionadas à

possibilidade de sobrecarga, levando à inibição microbiana e redução da produtividade geral devido ao comportamento transitório inerente de operações descontínuas (LOVATO; RATUSZNEI; RODRIGUES, 2016).

Em diversos estudos, reatores AnSBBR têm sido testados no tratamento de efluentes, objetivando verificar a remoção de carga orgânica, produtividade de biogás ( $H_2$  ou  $CH_4$ ) e/ou estabilidade do reator (PINHO *et al.*, 2004; BEZERRA *et al.* 2007; OLIVEIRA, 2009; LULLIO *et al.*, 2014; LOVATO *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2015; VOLPINI *et al.*, 2018).

### 3.4 Fatores que exercem influência na digestão anaeróbia

Algumas variáveis como parâmetros de controle e monitoramento, manejo e condicionamento da microbiota podem auxiliar tanto na estabilidade das reações durante o processo, quanto no aumento da eficiência de conversão energética (LI *et al.*, 2018).

Diversos fatores devem ser considerados para um processo de digestão anaeróbia eficiente, de forma que os microrganismos tenham suas necessidades metabólicas atendidas, evitando o colapso do sistema. Sendo assim, deve-se ater a alguns parâmetros como pH, temperatura, agitação, imobilização da biomassa, carga orgânica volumétrica (COV), tempo de ciclo (TC), acidez volátil e alcalinidade, de forma que não ocorram interferências na produção de biogás e no tratamento do efluente. (ZAIAT *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2014; JAIN *et al.*, 2015).

O potencial hidrogeniônico (pH) exerce influência direta no rendimento, nos ácidos orgânicos gerados no processo e na regulação das atividades metabólicas dos organismos envolvidos na digestão anaeróbia (VASQUEZ; VARALDO, 2009). O pH ótimo para as bactérias metanogênicas encontra-se próximo da neutralidade, entre 6,8 e 7,2 e se mostra extremamente sensível a quaisquer variações nos fatores que influenciem o processo (DEUBLIN; STEINHAUSER, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009). Lullio *et al.* (2014) e Fuess *et al.* (2017) corrigiram o pH para 7,0, utilizando solução alcalinizante, pois as águas residuárias originadas de processos de produção de hidrogênio tendem a apresentar acidez elevada.

A grande maioria dos organismos conhecidos pode crescer somente dentro de uma determinada faixa de temperatura. Porém, a manipulação do experimento sob ambientes geotermicamente estáveis tem permitido verificação da melhor condição térmica a ser aplicada. A digestão anaeróbia pode ocorrer em diferentes faixas de temperatura, pela ação de microrganismos psicrófilos (0 a 20 °C), mesófilos cuja faixa encontra-se entre 20 e 45 °C, e microrganismos termófilos, que não apenas resistem, mas também requerem altas temperaturas para sobreviver, podendo variar entre 45 e 60 °C (LEITE *et al.*, 2003).

Podem ser destacados alguns estudos que utilizaram reatores que operam em batelada sequencial no tratamento de efluentes em condições mesofílicas, entre eles: Pinho *et al.* (2004), Bezerra *et al.* (2007), Oliveira *et al.* (2009), Sreethawong *et al.* (2010), Lullio *et al.* (2014), Lovato, Ratusznei e Rodrigues (2016) e Volpini *et al.* (2018).

Juntamente com o pH e a temperatura, a agitação é um fator determinante no desempenho do reator. Promove maior contato entre a biomassa e o substrato, podendo ser realizada pela recirculação ou agitação mecânica. Sua implementação acelera a solubilização das partículas sólidas, aumentando as taxas de consumo de matéria orgânica e eficiência do reator (ZAIAT *et al.*, 2001; MICHELAN *et al.*, 2009).

Pinho *et al.* (2004) e Ratusznei *et al.* (2000), operando um reator AnSBBR no tratamento de efluentes parcialmente solúveis verificaram que a agitação, ocorrendo durante o tempo de reação, proporcionou melhora nos fluxos de transferência de massa e aumentou as taxas globais de consumo de matéria orgânica.

O uso de suportes inertes é uma solução para estabilizar e maximizar a fixação e crescimento das culturas de microrganismos, reduzindo o TC e eliminando a fase de sedimentação durante a batelada (BEZERRA *et al.*, 2011; FUESS *et al.*, 2017).

De modo a evitar o arraste frequente da biomassa, vários métodos de imobilização da microbiota foram estudados, utilizando diversos tipos de materiais, como: polietileno de baixa densidade (ANDREANI, 2017; INOUE, *et al.* 2014; TONELLO, 2017), bambu (KUCZMAN *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2017), anéis do tipo HIFLOW (ZAYEN; SCHORIES; SAYADI, 2016) e espuma de poliuretano (BEZERRA *et al.*, 2011; MARI *et al.*, 2019; MOHAN, 2007).

A carga orgânica volumétrica (COV) no reator em batelada é definida como a concentração do substrato a ser aplicada no reator, identificada pela quantidade de matéria orgânica aplicada diariamente (em base de DQO, sólidos totais ou voláteis, ou carboidratos) e volume de alimentação por dia em função do número de bateladas ao longo de um dia.

Em AnSBR e AnSBBR, a COV cresce conforme a concentração do efluente ou o número de bateladas aumenta (INOUE *et al.*, 2014), assim como a produção de CH<sub>4</sub> cresce exponencialmente com aumento da concentração do substrato, desde que sejam atendidos os limites operacionais do reator, em especial o tempo de ciclo, evitando-se, assim, o seu colapso (BEZERRA, 2011; CHEBEL, 2006; LULLIO *et al.*, 2014).

O tempo de ciclo (TC) é um fator fundamental na eficiência ou ineficiência do reator anaeróbio. Baixos TC favorecem as bactérias acidogênicas produtoras de ácidos e, por consequência, afetam fortemente a produção de metano (VAZQUEZ; VARALDO, 2009). Segundo Lacerda (1991), a eficiência do tratamento e a produção de metano aumentam com TC maiores. Em seu estudo, verificou que o tempo de ciclo crítico para o tratamento de manupeira em reator metanogênico foi de 0,6193 dia.



Baixos valores de TC combinados a altos de COV podem implicar a inibição da produção de metano, devido ao acúmulo de ácidos voláteis (CHEBEL *et al.*, 2006), causando acidificação no substrato (SILVA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013). Esse acúmulo de ácidos no meio de cultivo pode ser compensado na correção do pH e fornecimento de alcalinidade, neutralizando o digestato.

A alcalinidade do efluente é um parâmetro considerado mais eficiente que o aferimento do pH na averiguação do acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV), pois esse aumento de concentração primeiro consome a alcalinidade e, posteriormente, influi na mudança do potencial hidrogeniônico (BOE, 2006).

O monitoramento desse parâmetro é essencial para o bom funcionamento de reatores cujo afluente possui alta concentração de açúcares de fermentação rápida o que, por consequência, pode elevar os níveis de acidez no sistema, inibindo a fase metanogênica (PALMA, *et al.* 2018).

Efluentes com alta alcalinidade mostram-se mais eficientes no processo de digestão anaeróbia e, por consequência, na produção de metano. Segundo Jiang *et al.* (2013), o parâmetro a ser monitorado para verificar o tamponamento do reator é a relação entre alcalinidade total e acidez volátil (AV/AT) e a relação alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária (AI/AP).

Diversos pesquisadores avaliaram os efeitos do aumento da carga orgânica e da diminuição da suplementação de agente alcalinizante. Bezerra *et al.* (2007), utilizando como efluente soro de queijo em reator AnSBBR, concluíram que o sistema manteve a estabilidade em todas as condições. Fornecendo, inicialmente, 0,5 g NaHCO<sub>3</sub> g DQO afluente<sup>-1</sup>, reduziram essa alíquota para 75, 50 e 25% nas cargas orgânicas volumétricas de 3, 6 e 12 g DQO L<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup>, respectivamente.

Mockaitis *et al.* (2006), operando um reator anaeróbio em batelada sequencial (ASBR) e utilizando como efluente soro de queijo, iniciaram a suplementação com a equivalência de 1 g NaHCO<sub>3</sub> para cada grama de DQO do afluente como a taxa de 100% no substrato e concluíram que houve necessidade de 0,25 g.gDQOafluente<sup>-1</sup> para DQO afluente entre 0,5 e 1 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> ou 0,5 g.gDQOafluente<sup>-1</sup> para DQO afluente entre 2 e 4 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Palma *et al.* (2018), fazendo uso de dois reatores metanogênicos horizontais, verificaram a eficiência da utilização de pedras de calcário dolomítico para garantir o fornecimento de alcalinidade ao sistema, no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia. Esse material foi responsável por liberar íons cálcio e magnésio em ambos os reatores, não havendo necessidade de fornecimento de solução alcalina.

Fuess *et al.* (2017), utilizando dois tipos de reatores anaeróbios (UASB e de leito fixo), na fase metanogênica no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar, constataram que a remoção de DQO e a AP apresentaram padrões decrescentes ao reduzir-se a

suplementação de 6,25 para 3 gNaHCO<sub>3</sub> Lafluente<sup>-1</sup> (aproximadamente, de 0,22 para 0,11 gNaHCO<sub>3</sub> gDQOafluente<sup>-1</sup>)

Ferraz Jr. *et al.* (2016), operando um reator UASB no tratamento de vinhaça em fase única, recomendam adições mínimas de solução de NaHCO<sub>3</sub> de 12,5 g L afluente<sup>-1</sup> (aproximadamente, 0,35 gNaHCO<sub>3</sub> gDQOafluente<sup>-1</sup>) e de 6,25 g L afluente<sup>-1</sup> (aproximadamente, 0,18 gNaHCO<sub>3</sub> gDQOafluente<sup>-1</sup>) quando utilizaram o mesmo reator em sistema de duas fases para manter o pH do sistema.

O bicarbonato é o principal fornecedor de tamponamento do sistema, podendo ser obtido a partir da degradação de compostos orgânicos, sais de ácidos orgânicos e redução de sulfitos e sulfatos (CHERNICHARO, 2016). Porém, devido à inconstância de parâmetros como DQO e ácidos orgânicos voláteis, a determinação do fornecimento de agente alcalinizante ao sistema tem sido dificultada (PALMA *et al.*, 2018). Sendo assim, destaca-se a importância de estudos para averiguar a relação alcalinizante/DQO, de forma a otimizar o desempenho do reator.

### 3.5 Processo produtivo da mandioca

A fécula de mandioca pode ser utilizada para produção de medicamentos, alimentos, cosméticos, celulose e na produção têxtil. Dados da plataforma Secex (2018), no período de janeiro de 2017 a janeiro de 2018, indicam que o Brasil exportou o equivalente a 4,6 milhões de toneladas desse produto. Dentre os países importadores desse produto, destacam-se os Argentina, Chile e Estados Unidos.

Grandes volumes de resíduos orgânicos agroindustriais são gerados diariamente e, se gerenciados incorretamente, podem acarretar acumulação no meio, contribuindo para a poluição ambiental (RAJ; ANTIL, 2011).

Segundo dados da FAO, em 2016 o Brasil encontrava-se na terceira posição no ranking mundial de produção de mandioca, com 21,08 milhões de toneladas, sendo o estado do Paraná o segundo maior produtor individual dessa matéria-prima no cenário nacional, alcançando, em 2016, a produção de 3,28 milhões de toneladas, ficando atrás somente do estado do Pará, que alcançou 4,23 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2019).

A variedade de mandioca utilizada como matéria prima nas indústrias feculeiras possui alta concentração de açúcares e ácido cianídrico e o processo produtivo da fécula gera resíduos com DQO e cargas orgânicas volumétricas elevadas (BARANA; CEREDA, 2000; KUNZLER *et al.*, 2013; AMORIM *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2018; MOURA *et al.*, 2018).

Cappelletti *et al.* (2011) estimam que o processamento de 1 kg de mandioca gera a produção de 6 litros de água residuária, rica em carboidratos (20–40 g/L). O efluente resultante dessa atividade passa por tratamento em lagoas anaeróbias, na quais ocorre a emissão de gases de efeito estufa, em especial o CH<sub>4</sub> que, em lagoas de estabilização, acaba sendo liberado indiscriminadamente na atmosfera, impactando o meio ambiente.

Devido ao alto teor de matéria orgânica, essa água residuária se torna atrativa para a utilização como substrato em processos biotecnológicos, como a produção de biohidrogênio, biometano, entre outros produtos (AMORIM *et al.*, 2018).

Guimarães *et al.* (2017) afirmam que para uma tonelada de mandioca processada, produzem-se 5 nm<sup>3</sup>/h de CH<sub>4</sub>. Sun *et al.* (2012), por sua vez, observaram que a manipueira produz 134 a 316 L CH<sub>4</sub>/ kg de sólidos solúveis voláteis.

A produção de biogás depende invariavelmente da carga orgânica volumétrica, pH, temperatura, entre outros fatores, assim como da concentração das substâncias presentes no efluente do processamento da mandioca, que podem variar, conforme espécie cultivada, altitude, umidade, época do ano etc. (CAPPELLETTI *et al.*, 2011). Na Tabela 1, é apresentada a composição do efluente de fecularia, conforme Andreani *et al.* (2015), Fleck *et al.* (2017) e Tonello (2017).

**Tabela 1** Caracterização físico-química da água residuária de fecularia de mandioca

Parâmetros	Andreani <i>et al.</i> (2015) <sup>a</sup>	Fleck <i>et al.</i> (2017)
pH	4,69	4,02
DQO (g L <sup>-1</sup> )	11,22	6,01
Sólidos totais (g L <sup>-1</sup> )	7,84	6,58
Sólidos voláteis (g L <sup>-1</sup> )	6,53	5,15

**Nota:** <sup>a</sup> = valores médios.

Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental, indústrias processadoras de mandioca estão avaliando o desempenho ambiental da tecnologia de aproveitamento energético de biogás proveniente dessa atividade, objetivando a redução do consumo de energia (alimentar as caldeiras em substituição à lenha), além da melhoria de desempenho operacional na indústria.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Caracterização da água residuária de fecularia (ARF)

A água residuária de fecularia utilizada como substrato nesta pesquisa foi proveniente de uma indústria localizada na região oeste do Paraná. O efluente passou previamente pelo reator AnSBBR, responsável pela fase acidogênica e, então, foi novamente caracterizado e corrigido para as condições experimentais do reator metanogênico.

As características físico-químicas médias da ARF aplicada no reator metanogênico são: pH  $5,2 \pm 0,4$ , DQO  $11,4 \pm 1,1 \text{ gL}^{-1}$ , sólidos totais  $6,64 \pm 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , sólidos totais voláteis  $5,33 \pm 0,6 \text{ gL}^{-1}$  e acidez volátil (AV)  $373,9 \text{ mg HAc.L}^{-1}$ . Esses valores correspondem a concentrações de matéria orgânica e sólidos nas amostras filtradas em membrana de  $1,22 \mu\text{m}$ .

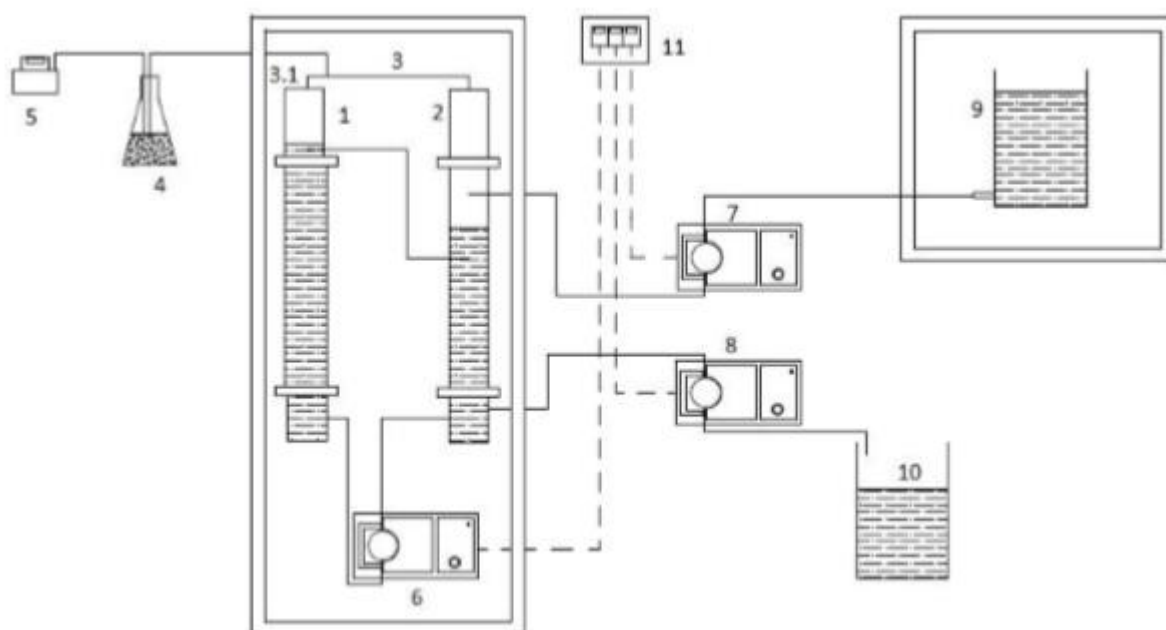
### 4.2 Reator metanogênico

O AnSBBR empregado para operar em fase metanogênica foi confeccionado em acrílico transparente com espessura de 5 mm, diâmetro interno de 8 cm e altura de 75 cm. O volume total do reator foi de 3,6 L, sendo 3,2 L ocupados pelo meio líquido, material suporte e biomassa e 0,4 L de *headspace*. O meio suporte, cubos de espuma de poliuretano de dimensões de  $1 \text{ cm}^3$  ( $23 \text{ kg m}^{-3}$  e porosidade de 95%), foi confinado em estruturas em formato de grelha para reter a biomassa, proporcionando longo tempo de retenção do lodo.

No interior do reator, duas telas de aço inoxidável foram afixadas, dividindo-o em três compartimentos, com a finalidade de confinar o meio suporte. Dessa forma, o meio suporte foi mantido no compartimento central e ocupou um volume de 1,6 L. O compartimento inferior do reator foi mantido livre, para que esta porção, destinada exclusivamente à fase líquida, permitisse melhor distribuição do substrato.

A agitação ocorreu por recirculação da fase líquida. Para isso, um reservatório lateral foi acoplado, com as mesmas dimensões do reator AnSBBR. A recirculação do substrato do reservatório para o reator se deu em fluxo ascendente, para evitar arraste de biomassa, enquanto o retorno para o reservatório lateral ocorreu por gravidade.

Na Figura 1 é apresentado o desenho esquemático do aparato experimental composto de um biorreator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada, utilizando-se de um compartimento reserva para recirculação do substrato. O biorreator é dividido em três compartimentos: *headspace*, área útil e área de mistura do substrato, de acordo com estrutura apresentada em Mari (2018).



**Figura 1** Representação esquemática do aparato experimental.

**Legenda:** 1 – AnSBBR contendo a biomassa imobilizada; 2 – Reservatório lateral; 3 – Mangueiras conectando os *headspaces* do reator e do reservatório lateral, 3.1 – Ponto para coleta de biogás; 4 – Selo hídrico; 5 – Medidor de gás; 6 – Bomba de recirculação; 7 – Bomba de alimentação; 8 – Bomba de descarga; 9 – Reservatório de substrato; 10 – Saída do efluente final; 11 – Unidade de controle; (—) mangueiras; (- - -) corrente elétrica.

**Fonte:** Mari (2018).

O reator foi mantido em condições mesofílicas, em câmara BDO à temperatura constante de 30° C, por um aquecedor elétrico acoplado a um termostato (TIC-17RGTi Fullgauge®).

#### 4.3 Condições experimentais

A operação do reator foi dividida em 5 condições distintas, resultantes de diferentes combinações de TC e suplementação da alcalinidade. A operação foi realizada em bateladas sequenciais (tempo de enchimento do reator de 20 min).

O substrato do reator metanogênico corresponde ao efluente do reator acidogênico, que foi alimentado com o efluente real do processo de obtenção de fécula de mandioca, sem diluição, objetivando-se simular as condições da indústria e, posteriormente, facilitar a implementação da tecnologia na mesma.

A suplementação de alcalinidade foi aplicada conforme a metodologia obtida de Mockaitis *et al.* (2006), que fornece o agente alcalino, inicialmente, em uma relação 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>. O fornecimento de alcalinidade foi reduzido a uma taxa de 33,33% a cada condição, configurando 1; 0,66; 0,33 e 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup> (100; 66,66; 33,33 e 0% de fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> ao meio).

O TC foi de 8 e 6 horas, contemplando 3 e 4 ciclos diários. As condições experimentais foram denominadas I a V (Tabela 2).

**Tabela 2** Resumo das condições experimentais no reator AnSBBR metanogênico

Cond.	Conc. afluyente (gDQO.L <sup>-1</sup> )	TC (h)	Relação alcalinidade: DQO (gNaHCO <sub>3</sub> . gDQOafluente <sup>-1</sup> )	NaHCO <sub>3</sub> aplicado (g.ciclo <sup>-1</sup> )	COV aplicada (gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
I	11,4	8	1	11,4	17,1
II	11,4	6	1	11,4	22,8
III	11,4	6	0,66	7,6	22,8
IV	11,4	6	0,33	3,8	22,8
V	11,4	6	0	0	22,8

**Nota:** TC = tempo de ciclo.

Foram avaliados os TC de 6 e 8 horas, o equivalente a 4 e 3 ciclos diários e quatro faixas de concentração de alcalinidade no afluyente de forma decrescente para o TC 6 h (100%; 66,66%; 33,33% e 0% de fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> no afluyente), sendo apenas a concentração 100% para o TC 8 h, de forma a comparar os dados com outros autores que trabalharam nessa mesma condição. Os volumes de alimentação (VA) e residual (VRes) correspondem à 1,6 L e 3,2 L, respectivamente. As COV's aplicadas foram modificadas em função da concentração afluyente e dos tempos de ciclos. Em cada condição experimental foi assegurado que pelo menos 20 bateladas fossem realizadas.

#### 4.4 Avaliação do desempenho: métodos analíticos e variáveis-resposta

A avaliação do desempenho da unidade experimental foi baseada no monitoramento analítico de amostras do afluyente, efluente, biogás e biomassa. As amostras foram

coletadas na entrada (afluente) e saída do reator (efluente) e divididas em alíquotas filtradas (membrana de 1,22  $\mu\text{m}$ ) e não filtradas.

As leituras do pH foram realizadas com um pHmêtro (TECNAL®, modelo TEC-3MP) e a série de sólidos foi determinada segundo metodologia de APHA, AWWA e WEF (2005). As determinações da alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária seguiram o protocolo proposto por Ripley *et al.* (1986), por titulometria potenciométrica.

A vazão de biogás foi monitorada por *milligascounter*, modelo MGC-1 V30 (Ritter®), e sua composição, foi determinada por meio de cromatógrafo gasoso CG 2010 (Shimadzu®), equipado com uma coluna capilar Supelco Carboxen® 1010 Plot, utilizando-se argônio como gás de arraste e detector de condutividade térmica (TCD). A rampa de aquecimento da coluna de 130 °C foi aquecida a 135 °C a uma taxa de 46 °C.min<sup>-1</sup> e as temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 220 °C e 230 °C, respectivamente. O tempo de corrida foi de aproximadamente 6 minutos (PERNA *et al.*, 2013).

As análises de ácidos orgânicos voláteis (lático, acético, propiônico, fórmico e butírico) foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em sistema Shimadzu® 2010, seguindo a metodologia sugerida por Adorno *et al.* (2014).

Ao final de cada condição houve o cálculo do rendimento de biomassa ( $Y_{X/S}$ ) e da fração da biomassa retida no reator, conforme os autores Anzola-Rojas *et al.* (2015). A interpretação dos resultados se deu com base nos métodos propostos por Manssouri *et al.* (2013).

As variáveis respostas monitoradas quanto ao desempenho do reator metanogênico foram: remoção de DQO ( $ER_{DQO}$ , em %), carga orgânica volumétrica aplicada e removida (COV e COVR, em  $\text{gDQO.L}^{-1}\text{d}^{-1}$ ), carga orgânica específica aplicada e removida (COEA e COER, em  $\text{gDQO.gSVT}^{-1}\text{d}^{-1}$ ), concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente do reator AnSBBR ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), vazão de biogás ( $Q_{\text{biogás}}$ , em  $\text{mL.d}^{-1}$ ), teor de metano ( $\%\text{CH}_4$ ), vazão de metano ( $Q_{\text{CH}_4}$ , em  $\text{mL.CH}_4 \text{ d}^{-1}$ ), vazão molar de metano ( $Q_{\text{mm}}$ , em  $\text{mmol.CH}_4 \text{ d}^{-1}$ ), produtividade volumétrica de metano (PrV em  $\text{mLCH}_4.\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}$ ), produtividade molar de metano (PrM em  $\text{molCH}_4.\text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ), rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica aplicada e matéria orgânica removida na forma de DQO (RMCA e RMCR, em  $\text{molCH}_4.\text{gDQO}^{-1}$ ), rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica aplicada e removida (RVCA e RVCR, em  $\text{mLCH}_4.\text{gDQO}^{-1}$ ), e rendimento da biomassa ( $Y_{X/S}$ ).

As equações a seguir foram utilizadas para calcular as variáveis respostas, de acordo com Manssouri *et al.* (2013).

#### 4.4.1 Remoção de DQO nas amostras filtradas e não-filtradas

Eficiência de remoção de DQO nas amostras filtradas ( $\epsilon_{SF}$ ), em %:

$$\epsilon_{SF}(\%) = \frac{DQO_{AFL} - DQO_{SF}}{DQO_{AFL}} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que:

$DQO_{SF}$  = concentração de DQO em amostras filtradas do afluente e efluente (gDQO L<sup>-1</sup>);

$DQO_{AFL}$  = concentração de DQO em amostras não filtradas do afluente e do efluente, respectivamente (gDQO L<sup>-1</sup>).

Eficiência de remoção de DQO nas amostras não filtradas ( $\epsilon_{ST}$ ), em %:

$$\epsilon_{ST} = \frac{DQO_{AFL} - DQO_{ST}}{DQO_{AFL}} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que:

$DQO_{ST}$  = concentração de DQO em amostras não filtradas do afluente e efluente (gDQO L<sup>-1</sup>).

#### 4.4.2 Carga orgânica volumétrica aplicada e removida (COVs e COVRs)

Carga orgânica volumétrica aplicada (COV), em gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>:

$$COV = \frac{(VA.N).DQO_{AFL}}{VR} \quad (5)$$

Em que:

VA = volume de água residuária alimentado no reator por ciclo (L);

N = número de ciclos por dia;

$DQO_{AFL}$  = concentração de DQO em amostras não filtradas do afluente (gDQO L<sup>-1</sup>);

VR = volume de meio reacional contido no reator por ciclo (L).

Carga orgânica específica aplicada (COEA), em gDQO.gSVT<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>:

$$COEA = \frac{(VA.N).DQO_{AFL}}{MSVT} \quad (6)$$

Em que:

MSVT = massa de sólidos totais voláteis no reator (gSVT<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>).



Carga orgânica volumétrica removida, para amostras filtradas (COVR), em gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>:

$$COVR = \frac{(V.A.N).(DQO_{AFL}-DQO_{SF})}{VR} \quad (7)$$

Em que:

DQO<sub>SF</sub> = concentração de DQO em amostras filtradas do afluente e efluente (gDQO L<sup>-1</sup>).

Carga orgânica específica removida (COER), para amostras filtradas, em gDQO.gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>:

$$COER = \frac{(V.A.N).(DQO_{AFL}-DQO_{SF})}{MSVT} \quad (8)$$

#### 4.4.3 Vazão de biogás e CH<sub>4</sub>

Vazão de biogás (Qbg), em em mL.d<sup>-1</sup>:

$$Qbg = \frac{V_{gas}}{ts} . tc . n \quad (9)$$

Em que:

V<sub>gas</sub> = volume de biogás medido no gasômetro (mL);

ts = tempo de medição (h);

tc = tempo de ciclo (h);

N = número de ciclos por dia.

Teor de metano (%CH<sub>4</sub>):

$$\%CH_4 = \frac{n_{CH_4}}{n_{Total}} . 100 \quad (10)$$

Em que:

n<sub>CH<sub>4</sub></sub> = número de mols de metano;

n<sub>Total</sub> = soma dos mols detectados na análise cromatográfica da amostra (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>).

Vazão volumétrica de metano (QCH<sub>4</sub>), em mL.CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>:

$$QCH_4 = Qbg . \%CH_4 \quad (11)$$

Vazão molar de metano ( $Q_{mm}$ ), em  $\text{mmol.CH}_4 \text{d}^{-1}$ :

$$Q_{mm} = \frac{Q_{bg} \cdot n_{CH_4}}{V_i} \quad (12)$$

Em que:

$V_i$  = volume injetado no cromatógrafo (mL).

#### 4.4.4 Produtividade molar

Produtividade volumétrica de metano ( $PrV$ ), em  $\text{mLCH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ :

$$PrV = \frac{Q_{bg} \% CH_4}{V_r} \quad (13)$$

Produtividade molar de metano ( $PrM$ ), em  $\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ :

$$Q_{bg} = \frac{V_{gas}}{t_S} \cdot tc \cdot n \quad (14)$$

#### 4.4.5 Rendimento

Rendimento molar entre o metano produzido e a matéria orgânica aplicada na forma de DQO (RMCA), em  $\text{molCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ :

$$RMCA = \frac{Q_{mm}}{N \cdot V_A \cdot DQO_{AFL}} \quad (15)$$

Rendimento molar entre o metano produzido e a matéria orgânica removida na forma de DQO (RMCR), em  $\text{molCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ :

$$RMCR = \frac{Q_{mm}}{N \cdot V_A \cdot (DQO_{AFL} - DQO_{SF})} \quad (16)$$

Rendimento volumétrico entre o metano produzido e a matéria orgânica aplicada (RVCA) em  $\text{mLCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ :

$$RVCA = \frac{Q_{CH_4}}{N \cdot V_A \cdot DQO_{AFL}} \quad (17)$$

Rendimento volumétrico entre o metano produzido e a matéria orgânica removida (RVCR), em mLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>:

$$RVCR = \frac{Q_{CH_4}}{N.V_A.(DQO_{AFL} - DQO_{SF})} \quad (18)$$

#### 4.5 Potencial energético

A estimativa do potencial energético do reator foi realizada segundo Nualsri *et al.* (2016), em que a produção volumétrica de metano (PrV, em LCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) é convertida em taxa de produção de energia (kJ.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) multiplicando-se o PrV pelo conteúdo energético do metano (36 kJ.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), nas condições de temperatura e pressão padrão e, em seguida, convertido para kWh.

#### 4.6 Fitotoxicidade do biofertilizante

A avaliação do potencial biofertilizante do efluente obtido no ensaio batelada foi realizada por meio de um ensaio biológico de germinação de sementes de *Lepidium sativum* L. (agrião seco), segundo Zucconi *et al.* (1981), com adaptações.

Zucconi *et al.* (1981) sugerem que o índice de germinação (IG), baseado no número de sementes germinadas e no crescimento inicial das raízes, que utiliza um extrato aquoso do composto em função de um branco de controle, tem provado ser um dos parâmetros mais sensíveis para avaliar a fitotoxicidade do composto.

Para a análise citada, foram confeccionadas cinco placas de Petri (9,5 cm de diâmetro) com papel filtro duplo (Whatman n° 1), ambos esterilizados em autoclave, para cada uma das 5 condições experimentais, totalizando 25 placas. Cinco placas umedecidas com 3 mL de água destilada foram utilizadas como controle.

Os efluentes coletados nas condições I a V foram centrifugados a 3.500 rpm, durante 30 min e filtrados em membrana de fibra de vidro 0,45 µm. Foram testadas as concentrações de 100%, 50%, 10% e 1%, utilizando-se água destilada na diluição. A diluição 1/100 foi utilizada para a análise do índice de germinação.

Os papéis filtro de cada placa foram umedecidos com 3 mL da solução diluída da respectiva condição e receberam dez sementes de agrião uniformemente distribuídas. As

placas montadas foram envolvidas em plástico filme de PVC a fim de evitar perda de umidade e incubadas em câmara BOD, a 23 °C, sem fotoperíodo, durante 48 horas.

Após o período de incubação, as sementes germinadas foram contabilizadas e suas respectivas radículas foram medidas para calcular o índice de germinação (IG). O IG foi calculado considerando-se o número de sementes germinadas e o comprimento das radículas dos extratos em relação ao controle, conforme a Eq. 19, descrita por Zucconi *et al.* (1981):

$$IG = \left( \frac{Gt}{Gc} * 100 \right) * \frac{Lt}{Lc} \quad (19)$$

Em que:

- Gt = número de sementes germinadas no tratamento (adimensional);
- Gc = média de sementes germinadas no controle (adimensional);
- Lt = Comprimento médio das raízes germinadas no tratamento (cm);
- Lc = Comprimento médio das médias das raízes germinadas no controle (cm).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator foi operado em cinco condições distintas de suplementação de alcalinidade. A resposta do reator foi verificada por meio de indicadores de estabilidade, sobre a produção de biogás e a concentração de metano, a partir da água residuária de fecularia, previamente acidificada.

Os resumos dos indicadores de estabilidade do reator nas condições testadas estão dispostos na Tabela 3. A ARF, utilizada como afluente do reator metanogênico, apresentou média de pH e DQO (g DQO L<sup>-1</sup>) de 5,2±0,4 e 11,4±1,1, respectivamente, sendo o valor da DQO base para os cálculos de fornecimento de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) ao meio.

Na Tabela 3 pode-se observar a variabilidade dos valores médios de pH efluente entre 6,52±0,21 e 8,06±0,34. Na Figura 2C, em que se visualiza o monitoramento do pH nas condições I a V, os resultados da Tabela 3 são reforçados, mostrando um decréscimo de pH ao longo do tempo, em especial na condição V. Deublin e Steinhauser (2008) e Oliveira *et al.* (2009) afirmam que a produção de metano é favorecida na faixa da neutralidade (6,8 a 7,2), podendo haver inibição das arqueas metanogênicas quando em condições ácidas (pH inferior a 6,7).

**Tabela 3** Resumo dos indicadores de estabilidade operacional do reator AnSSBR

Condição	pH efluente	Acidez volátil (mg HAc.L <sup>-1</sup> )		Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		AV/AT	AI/AP
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente		
I	8,0	2163	1019	2040	2690	0,3	0,38
	±0,3	±309	±456	±672	±361	±0,1	±0,02
II	7,7	2665	1147	2555	3111	0,26	0,4
	±0,1	±282	±330	±214	±710	±0,04	±0,03
III	7,4	2402	1041	2483	2662	0,28	0,41
	±0,1	±132	±165	±362	±348	±0,02	±0,01
IV	7,0	2621	1082	2445	2354	0,3	0,56
	±0,05	±133	±174	±259	±407	±0,05	±0,03
V	6,5	2532	1919	2353	1880	0,63	0,67
	±0,21	±225	±59	±189	±172	±0,06	±0,04

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>.

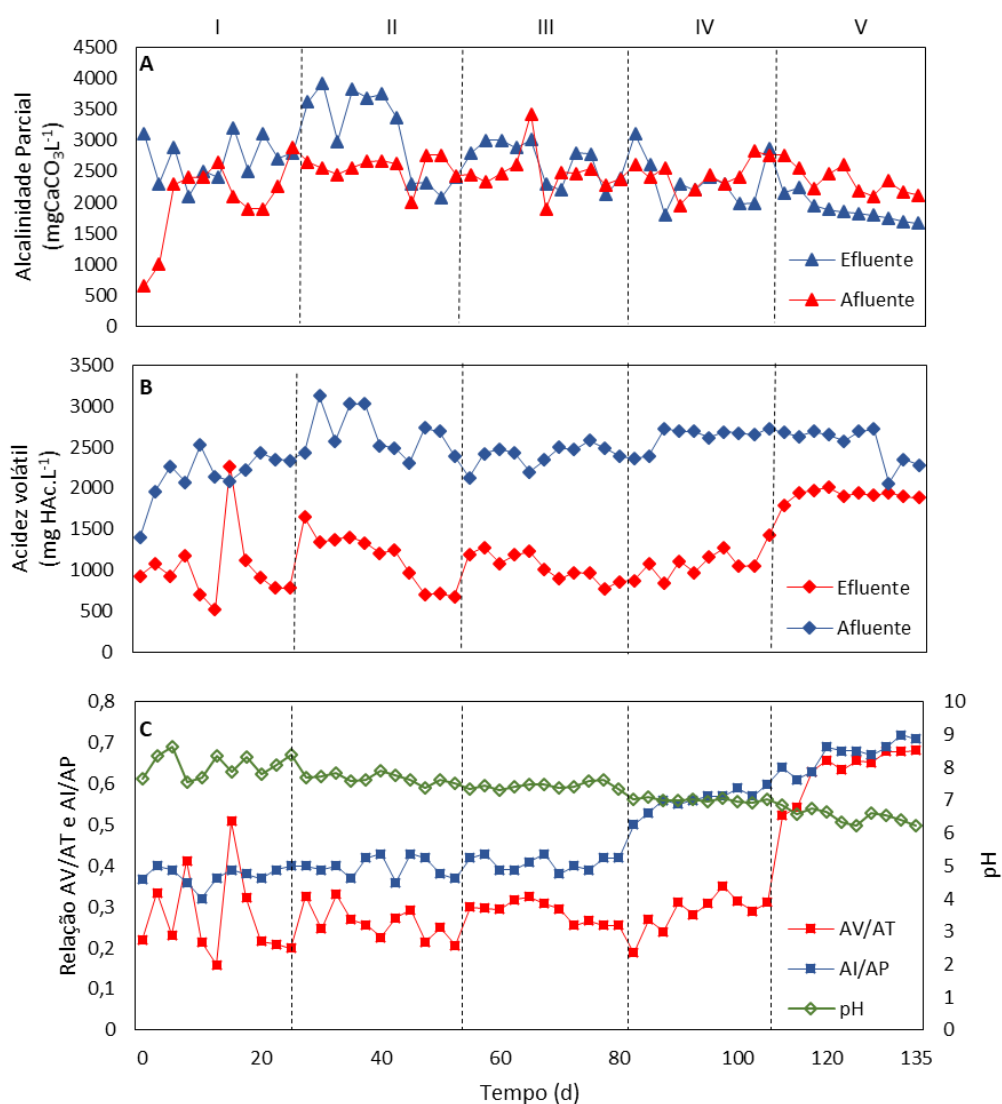
AV/AT = relação acidez volátil e alcalinidade total; AI/AP = relação alcalinidade intermediária e parcial.

A redução de  $\text{NaHCO}_3$  combinada à alta COV ( $22,8 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) resultou na diminuição do pH, assim como no acúmulo de dióxido de carbono e ácidos orgânicos voláteis no sistema. As arqueas metanogênicas apresentam baixas taxas de crescimento, ainda mais se submetidas a elevadas cargas orgânicas e restrição de agente alcalinizante (CHERNICHARO, 2016).

Os resultados apresentados na Figura 2C, referentes aos valores de pH em função do tempo, mostram-se de acordo com o monitoramento da acidez volátil e da alcalinidade parcial (Figuras 2A e B), em que se observa o início do acúmulo de ácidos voláteis na condição V (Figura 2B), ao mesmo tempo em que se observou a diminuição da capacidade de produção de alcalinidade (Figura 2A), corroborando os valores médios da Tabela 3.

A interrupção do fornecimento de alcalinidade ao sistema (Condição V) gerou aumento da acidez volátil no efluente, como pode ser observado na Figura 2B e Tabela 3. Ao comparar a acidez volátil afluente e efluente das condições II, III e IV, nota-se que houve redução, o que se atribui ao consumo dos ácidos orgânicos voláteis no reator metanogênico.

A estabilidade do sistema também foi verificada por meio das razões entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) e acidez volátil e alcalinidade total (AV/AT), apresentadas na Figura 2C, que aumentam com a redução da capacidade de tamponamento do sistema.



**Figura 2** Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator metanogênico.

**Legenda:** (A) Alcalinidade parcial no afluente e efluente; (B) Acidez Volátil do afluente e efluente; (C) Relação acidez volátil e alcalinidade total (AV/AT), relação alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) e pH.

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>.

Sánchez *et al.* (2005) sugerem que, para manter a estabilidade do reator, a razão AV/AT deve apresentar valores inferiores a 0,5. Na Tabela 3 observa-se que somente o efluente da condição V apresentou valores superiores a esse. O monitoramento da razão AV/AT (Figura 2C) demonstrou que a condição V apresentou valores acima desse limite.

Ripley *et al.* (1986) propuseram que um sistema de digestão anaeróbia estável deve operar com razão AI/AP inferior a 0,3. Fleck *et al.* (2017) relataram a operação estável em um reator em regime de batelada abastecido com água residuária de fecularia de mandioca

à razão AI/AP de até 0,4. Chernicharo (2016) sugere que esse limite seja verificado em cada caso particular.

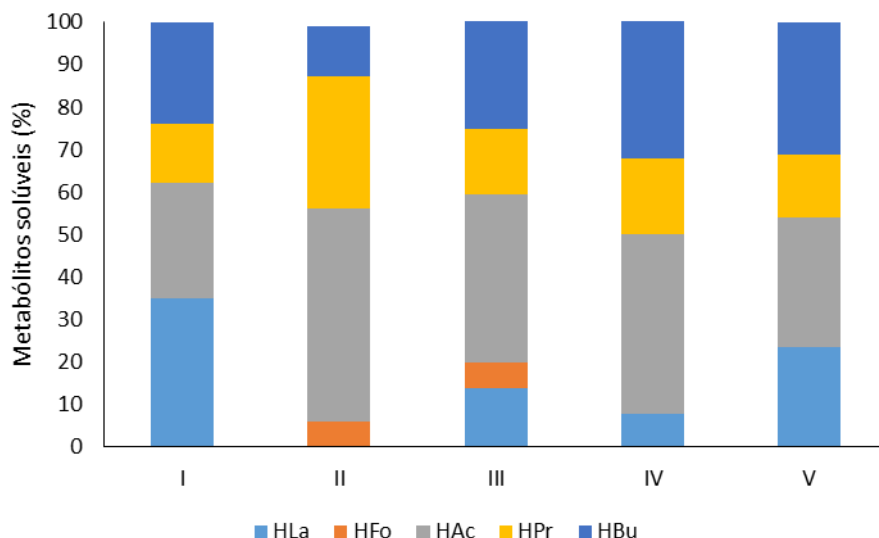
As condições I (TC: 8 h, COV: 17,1 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, 11,4 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) e II (TC: 6 h, COV: 22,8 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, 11,4 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) mantiveram-se abaixo do limite descrito por Fleck *et al.* (2017), apresentando relação AI/AP de 0,38 e 0,4 respectivamente, apesar da redução do TC de 8 para 6 horas. A condição III, que foi conduzida com o tempo de ciclo de 6 h, carga orgânica volumétrica de 22,8 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e fornecimento de alcalinidade inferior ao das condições I e II (7,6 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) apresentou aumento suave da relação AI/AP para 0,41.

As condições IV e V, apesar de apresentarem os mesmos TC e COV que as condições II e III, foram submetidas à suplementação de 33,33% (0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) e interrupção da suplementação com agente alcalinizante (0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), respectivamente. Esse fato, combinado ao baixo valor de TC, implicaram aumento da razão AI/AP, apresentando médias de 0,56 (IV) e 0,67 (V), superiores ao limite de 0,4.

Na Tabela 4 e na Figura 3 estão apresentadas as concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente e a proporção de metabólitos solúveis no reator AnSBBR. Pode-se verificar, na Figura 3 e na Tabela 4, que as concentrações de ácido acético (HAc) estiveram em maior proporção na maior parte do período de operação do reator AnSBBR. Na condição II, a concentração de HAc atingiu o dobro da condição I (95,72 mg L<sup>-1</sup> e 43,66 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). Essa alteração do perfil de ácidos deve-se à redução do TC de 8 h para 6 h, uma vez que foi aumentado o fornecimento de matéria orgânica (COV). A condição III e IV, por sua vez, apresentaram valores menores que a condição II, apesar da redução da suplementação com agente alcalinizante.

Ainda que a redução do fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> tenha implicado aumento da concentração de ácidos orgânicos no efluente, o HAc se manteve abaixo de 100 mg.L<sup>-1</sup>, independentemente do TC e da COV.





**Figura 3** Proporção de metabólitos solúveis no efluente do reator AnSBBR.

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>.

HLa = Ácido lático; HFo = Ácido fórmico; HAc = Ácido acético; HPr = Ácido propiônico; HBu = Ácido butírico.

O HAc foi o principal ácido encontrado nas condições II, III e IV, representando respectivamente, 50,29, 39,6 e 42,31% dos metabólitos totais, seguido do HBu, com 23,87, 11,73, 25,98, 36,55 e 31,18%, respectivamente.

Na medida em que se cessou o fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> (Condição V) o pH do reator diminuiu (6,52), favorecendo o aumento da concentração de HPr e HBu no efluente (26,75 e 56,67 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). Wang *et al.* (2009) avaliaram a influência dos ácidos orgânicos na produção de CH<sub>4</sub> e relataram que altas concentrações de HAc, HPr e HBu (4125, 2856 e 3456,5 mg L<sup>-1</sup>) resultaram em interrupção absoluta da produção de metano, valores bem superiores aos obtidos neste trabalho, mostrando que, possivelmente, o sistema ainda possa ser conduzido sem a introdução de NaHCO<sub>3</sub> sem apresentar prejuízos.

Na Tabela 4 pode-se observar ainda que, em todas as condições experimentais, houve redução na concentração dos metabólitos detectados, o que implica uma conversão dos ácidos orgânicos em CH<sub>4</sub>.

A razão HPr/HAc do efluente também é utilizada como indicador de estabilidade do reator. Isso se deve à taxa de degradação do ácido propiônico ser mais lenta, por envolver reações enzimáticas específicas, apresentando redução termodinamicamente desfavorável na digestão anaeróbia (WANG *et al.*, 1999; FUESS *et al.* 2017).

Hill *et al.* (1987) definiram a razão HPr/HAc de 1,4 como limite para indicar a estabilidade do sistema. Os resultados do efluente, apresentados na Tabela 4, demonstram que todas as condições experimentais obtiveram valores inferiores ao limite, confirmando a estabilidade do processo anaeróbio.

**Tabela 4** Concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente do reator AnSBBR

Cond	Metabólitos - Afluente (mg L <sup>-1</sup> )						Metabólitos - Efluente (mg L <sup>-1</sup> )						Razão HPr/HAc
	HLa	HFo	HAc	HPr	HBu	Metabólitos detectados	HLa	HFo	HAc	HPr	HBu	Metabólitos detectados	
I	623,97	n.d.	166,91	15,94	60,2	867,04	56,94	n.d.	43,66	22,71	38,67	162	0,52
II	211,79	34,5	83,34	37,53	132,51	499,67	n.d.	11,18	95,72	61,06	22,36	190,33	0,63
III	269,26	24,66	46,2	24,25	255,76	620,15	15,68	6,85	45	17,72	28,35	113,62	0,39
IV	623,51	n.d.	88,94	8,14	129,83	850,43	10,35	n.d.	55,25	17	47,73	130,33	0,31
V	779,8	n.d.	81,01	n.d.	55,45	916,25	43,03	n.d.	55,31	26,75	56,67	181,77	0,48

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>.

HLa = Ácido láctico; HFo = Ácido fórmico; HAc = Ácido acético; HPr = Ácido propiônico; HBu = Ácido butírico; n.d. = Não detectado.

Os resultados relacionados ao desempenho do reator com relação à eficiência de remoção da matéria orgânica estão sintetizados na Tabela 5. A redução do fornecimento de agente alcalinizante acarretou diminuição da eficiência de remoção de DQO, como se pode verificar na Tabela 5. Nas condições I e II ( $1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ , 100% de fornecimento) o reator removeu, aproximadamente, 93% da DQO total, o que resultou na concentração de DQO no efluente de  $0,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , enquanto que na condição V (Sem adição de agente alcalinizante) a eficiência de remoção da DQO total foi de 73%, o que acarretou concentração de DQO no efluente de  $2,98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (Maior valor dentre todas as condições experimentais).

**Tabela 5** Resumo dos indicadores de desempenho do reator AnSBBR quanto à remoção de matéria orgânica nas cinco condições de operação avaliadas (I a V)

Cond	COV ( $\text{gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )	TC (h)	DQO <sub>AFL</sub> ( $\text{g L}^{-1}$ )	DQO <sub>ST</sub> ( $\text{g L}^{-1}$ )	DQO <sub>SF</sub> ( $\text{g L}^{-1}$ )	$\epsilon_{ST}$ (%)	$\epsilon_{SF}$ (%)
I	17,1	8	10,90	0,78	0,71	92,84	93,47
II	22,8	6	10,78	0,80	0,70	92,57	93,43
III	22,8	6	10,39	0,96	0,84	90,76	91,92
IV	22,8	6	10,36	1,39	1,27	86,58	87,74
V	22,8	6	10,77	2,98	2,83	73,72	72,32

**Notas:** Condição I: TC 8 h,  $1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ ; Condição II: TC 6 h,  $1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ ; Condição III: TC 6 h,  $0,66 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ ; Condição IV: TC 6 h,  $0,33 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ ; Condição V: TC 6 h,  $0 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ .

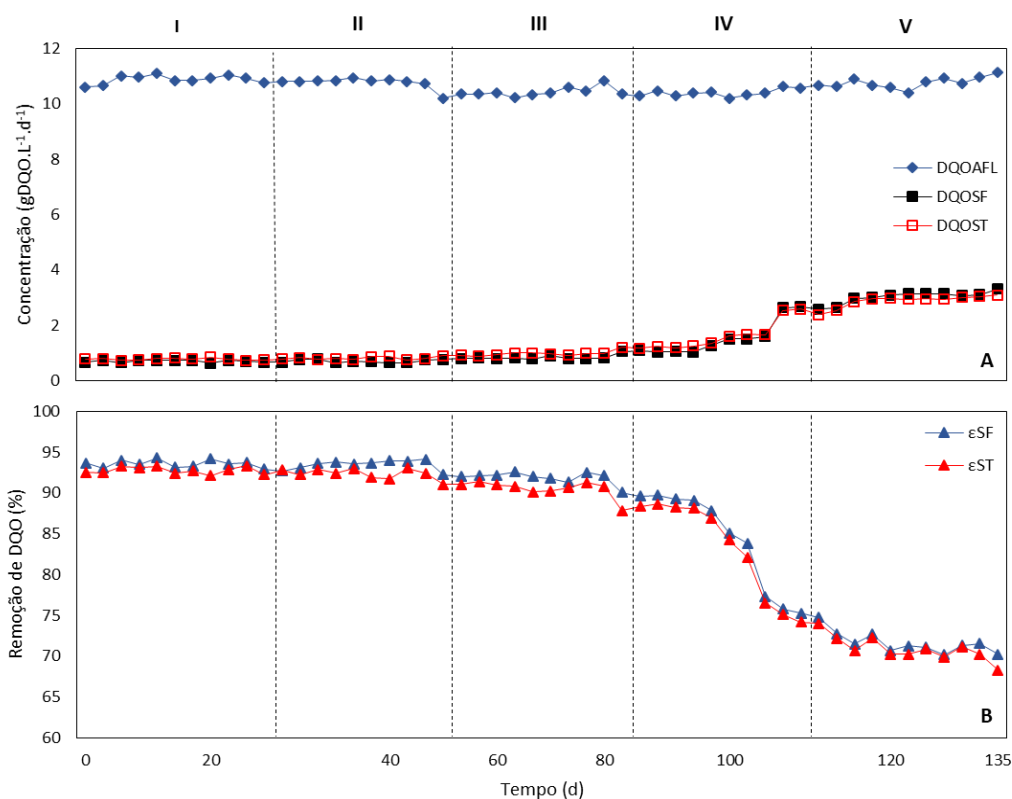
COV = Carga orgânica volumétrica; TC = Tempo de ciclo; DQO<sub>AFL</sub> = Concentração do afluente; DQO<sub>ST</sub> = Concentração do efluente (amostras não-filtradas); DQO<sub>SF</sub> = Concentração do efluente (amostras filtradas);  $\epsilon_{ST}$  = Remoção de DQO em amostras não-filtradas;  $\epsilon_{SF}$  = Remoção de DQO em amostras filtradas.

Concentrações altas de DQO afluente combinadas a baixos TC fazem com que o tempo disponível para as reações seja restringido, reduzindo a capacidade de remoção da DQO pelas arqueas metanogênicas e, por consequência, causando um acúmulo de ácidos no sistema (CHERNICHARO, 2016).

No entanto, a redução do TC de 8 h para 6 h (Condições I e II) não resultou em uma variação da eficiência de remoção de DQO (93,47 e 93,43%, respectivamente). Com a redução de suplementação de alcalinizante de  $1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$  para  $0,66 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$  (Condição II e III), houve uma leve queda na eficiência de remoção (Inferior a 2%), com os valores respectivos de remoção de 93,43 e 91,92%. Nas demais condições em que o TC foi de 6 horas (IV e V), no entanto, com valores menores de fornecimento do agente alcalinizante, de  $0,33 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$  para  $0 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQOafluente}^{-1}$ , observou-se maior redução da eficiência de remoção da DQO (87,74 e 72,32% respectivamente).

Mari *et al.* (2019) operaram um reator metanogênico AnSBBR, com COV de 10,7 e 9 gDQO L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> para tempo de ciclo de 6 e 8 horas, respectivamente, e alcançaram a remoção de 86 e 90% para DQO total e de 88 e 92% para DQO filtrada, valores inferiores aos obtidos neste trabalho.

Analisando as quatro faixas de fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> testadas, nota-se que a diminuição na eficiência de remoção de DQO foi menos intensa quando houve a redução de 100% (1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) para 66,66% (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) de NaHCO<sub>3</sub> (Condição II e III), quando comparado à redução de 66,66% (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) para 33,33% (0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) e de 33,33% (0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) para 0% (0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>). Esse fato pode estar associado à alta demanda de alcalinidade no meio, combinada ao baixo TC, afetando fortemente a fase metanogênica da digestão anaeróbia (VASQUEZ; VARALDO, 2009).



**Figura 4** Desempenho do reator AnSBBR na remoção de matéria orgânica nas cinco condições de operação avaliadas.

**Legendas:** (A) Concentração da DQO; (B) Desempenho do reator na remoção de DQO.

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>.

DQO AFL = Concentração do afluente; DQO ST = Concentração do efluente (amostras não-filtradas); DQO SF = Concentração do efluente (amostras filtradas); εST = Remoção de DQO em amostras não-filtradas; εSF = Remoção de DQO em amostras filtradas.

Os resultados médios que se referem ao desempenho do reator com relação à produção de CH<sub>4</sub> estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6** Resumo dos indicadores de desempenho de produção de metano para as condições operacionais I, II, III, IV e V

Parâmetro	Condições				
	I	II	III	IV	V
COV (gDQO.L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	17,1	22,8	22,8	22,8	22,8
COVR (gDQO.L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	16,03	21,41	21,15	20,3	17,13
COEA (gDQO.gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	1,75	2,73	2,83	3,12	3,25
COER (gDQO.gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	1,64	2,56	2,62	2,78	2,44
Qbg (mL.d <sup>-1</sup> )	10396 ±294	13193 ±713	12200 ±851	8835 ±644	7396 ±1103
%CH <sub>4</sub> (%)	79,36	83,06	78,86	76,32	74,13
QCH <sub>4</sub> (mLCH <sub>4</sub> .d <sup>-1</sup> )	8251 ±445	10960 ±650	9623 ±699	6740 ±464	5483 ±822
Qmm (mmolCH <sub>4</sub> .d <sup>-1</sup> )	255 ±13	183 ±14	236 ±35	115 ±16	58 ±10
PrV (mLCH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	2579 ±139	3425 ±203	3007 ±218	2106 ±145	1713 ±257
PrM (molCH <sub>4</sub> .m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	815 ±4	586 ±4	757 ±11	368 ±5	186 ±3
RVCA (mL.CH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )	154 ±7	154 ±9	139 ±10	98 ±7	77 ±12
RVCR (mLCH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )	165 ±8	164 ±9	151 ±11	109 ±9	100 ±15
RMCA (molCH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )	0,005	0,003	0,003	0,002	0,008
RMCR (molCH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )	0,005 ±0,0002	0,003 ±0,0002	0,004 ±0,0005	0,002 ±0,0003	0,001 ±0,0002
MSVT (gSVT)	31,2	26,72	25,76	23,34	22,43
CX (gSVT.L <sup>-1</sup> )	9,74	8,35	2,71	7,29	7,01

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafiuente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafiuente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafiuente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafiuente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafiuente<sup>-1</sup>.

COV = Carga orgânica volumétrica aplicada; COVR = Carga orgânica volumétrica removida; COEA = Carga orgânica específica aplicada; COER = Carga orgânica específica removida; Qbg = Vazão de biogás; %CH<sub>4</sub> = Concentração de metano; QCH<sub>4</sub> = Vazão volumétrica de metano; Qmm = Vazão molar de metano; PrV = Produtividade volumétrica de metano; PrM = Produtividade molar de metano; PrME = Produtividade molar específica de metano; RVCA = Rendimento volumétrico de metano em função da carga orgânica aplicada; RVCR = Rendimento volumétrico de metano em função carga orgânica removida; RMCA = Rendimento molar em função da carga orgânica aplicada; RMCR = Rendimento molar em função da carga orgânica removida; MSVT = Massa de sólidos voláteis totais no reator; CX = Massa de sólidos voláteis totais por litro de reator.

Pode-se observar que a mudança de TC de 8 para 6 h, de modo geral, não exerceu influência negativa no sistema. Assim como a redução do fornecimento de NaHCO<sub>3</sub> de 100%

(1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) para 66% (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), nas condições II e III, não apresentou muitas diferenças nos parâmetros verificadores do desempenho na produção de metano.

Mesmo com o aumento da COV de 17,1 para 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (Transição da condição I para condição II), não houve redução nos valores da carga orgânica volumétrica removida (COVR), com valores de 16,03 e 21,41 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente, com consumo equivalente a, aproximadamente, 94% da COV. As condições III e IV (COV 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) apresentaram, nessa ordem, 21,15 e 20,3 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> de COVR e 92,76 e 89% de remoção de DQO. A condição V, em que foi interrompido o fornecimento de NaHCO<sub>3</sub>, alcançou uma maior dificuldade de consumo do substrato pelos microrganismos (75%), correspondendo a COVR de 17,03 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>.

As cargas orgânicas específicas aplicadas (COEA) variaram entre 1,75 e 3,25 gDQO.gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Mari *et al.* (2019) e Lullio *et al.* (2014), operando reatores AnSBBR, obtiveram valores médios máximos de 1,03 e 0,43 gDQO.gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, porém, submetidos a valores de COV inferiores ao deste estudo.

Os resultados médios obtidos em relação à carga orgânica específica removida demonstraram consumo de matéria orgânica de 1,64; 2,56; 2,62; 2,78; e 2,44 gDQO.gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente, o que representa uma eficiência de remoção de, pelo menos, 75% da COEA.

A vazão de biogás variou de 7395,64 mL.d<sup>-1</sup>, na condição V, a 13193,49 mL.d<sup>-1</sup>, na condição II (Tabela 6). Nas condições I a III, as vazões de biogás foram próximas, no entanto, a partir da condição IV houve queda, como pode ser observado na Figura 5A. O mesmo foi observado na vazão de metano, que foi de 8251,933, 10960,84 e 9622,78 mLCH<sub>4</sub>.d<sup>-1</sup> para as condições I, II e III e, em seguida, apresentou queda para 6739,696 e 5482,974 mLCH<sub>4</sub>.d<sup>-1</sup> nas condições IV e V.

A condição I (COV de 17,1 gDQO.L<sup>-1</sup>, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) apresentou teores de metano de 79,36% para o TDH 8 h. As condições II (COV de 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), III (COV de 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), IV (COV de 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), e V (COV de 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), por sua vez, apresentaram biogás com teor de metano de 83,06; 78,86; 76,32 e 74,13%, para o tempo de ciclo de 6 horas, nessa ordem.

Mari *et al.* (2019), alimentando um reator AnSBBR com ARF previamente acidificada sob TC de 6 a 12 h e COV de 3,7 a 12 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> obtiveram teores de metano na faixa de 69 a 78%, inferiores a este estudo. Lullio *et al.* (2014), por sua vez, utilizando efluente sintético em sistema de duas fases, sob TC de 8 e 12 h e COV de 2,15 a 8,22 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, obtiveram teores de metano nas faixas de 50 e 87%, sendo este último valor de %CH<sub>4</sub> superior ao do presente estudo. Volpini *et al.* (2018), operando um reator AnSBBR

alimentado com vinhaça de cana de açúcar previamente acidificada em reator acidogênico, com TC de 8 h e COV de 1 a 4,5 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, obtiveram, aproximadamente, 90% de concentração de CH<sub>4</sub> no biogás. Deve-se ressaltar que, no presente estudo, o reator AnSBBR operou com COV de 17,1 gDQO.L<sup>-1</sup> e 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>, valores superiores aos utilizados pelos autores citados.

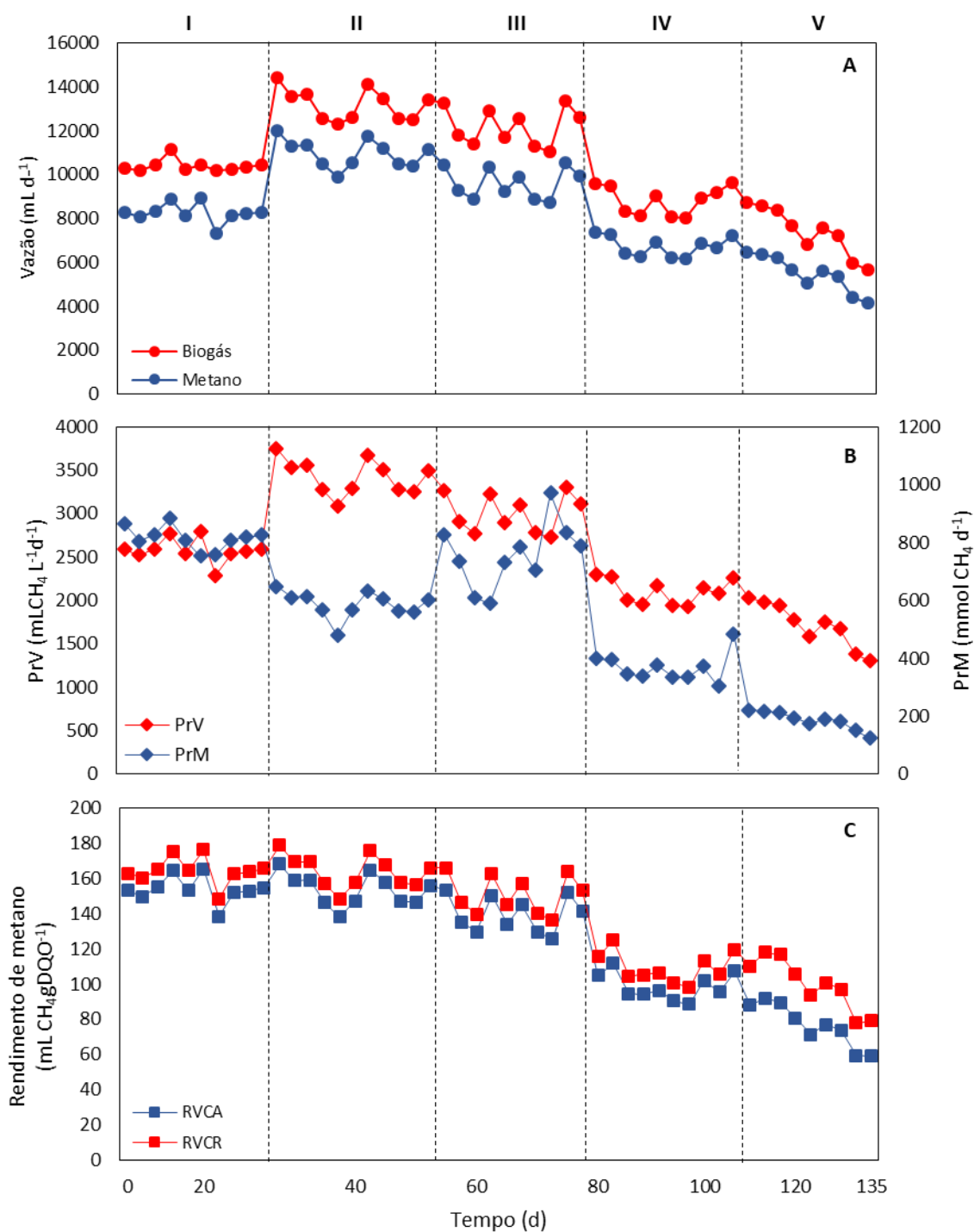
Na Figura 5A é apresentado o perfil da vazão de biogás e metano em função do tempo, em que a diferença entre os dois valores representa a vazão de dióxido de carbono. Nessa mesma figura, pode-se observar certa similaridade na distância entre Q<sub>biogás</sub> e Q<sub>CH<sub>4</sub></sub> durante todas as condições, o que se deve ao teor de metano e dióxido de carbono, que representam, aproximadamente, 74 a 83% e 17 a 25% da composição do biogás, respectivamente.

Observando a Figura 5 e Tabela 6, nota-se que, na condição V (sem fornecimento de NaHCO<sub>3</sub>, TC de 6 h e COV 22,8 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), ocorreu queda nos valores de Q<sub>biogás</sub> e Q<sub>CH<sub>4</sub></sub>. Esse comportamento coincide com os observados para os parâmetros de acidez volátil (1919,9 mg HAc.L<sup>-1</sup>) e razão Al/AP (0,67), indicando que o desempenho das arqueas metanogênicas foi prejudicado, quando não houve o fornecimento de alcalinidade.

Ao se considerar a produtividade volumétrica de metano (Figura 5B), pode-se observar que o aumento da COV, pela redução do tempo de ciclo, permitiu um aumento considerável nos valores de PrV, em concordância com o comportamento identificado para a Q<sub>biogás</sub> e Q<sub>CH<sub>4</sub></sub> na Figura 5A. As condições II (1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOaf<sup>-1</sup>, TC de 6 h e COV 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) e III (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>, TC de 6 h e COV 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) apresentaram maiores valores de produtividade volumétrica de metano (PrV), com os valores de 3425,2 e 3007,1 mLCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente.

Mari *et al.* (2019), estudando a produção de metano em reator AnSBBR em condição mesofílica (COV de 12 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC de 6 h), utilizando ARF previamente acidificada, alcançaram a produção volumétrica de 3677 mLCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. No presente estudo, o pico foi na condição II, com TC de 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOaf<sup>-1</sup> e COV de 22,8 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, no qual foi obtida a produtividade média de 3425,3 mLCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, produtividade cerca de 7% menor que a obtida por Mari *et al.* (2019), mas justificada pela maior carga orgânica volumétrica aplicada.





**Figura 5** Perfil temporal para os indicadores de desempenho de produção de metano.

**Legenda:** (A) Vazão do biogás e metano; (B) Produtividade volumétrica de metano e produtividade molar de metano (PrV e PrM); (C) Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica aplicada e removida (RVCA e RVCR).

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluent<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluent<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluent<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluent<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluent<sup>-1</sup>.

O rendimento médio de metano em função da carga orgânica aplicada variou de 76,7 a 154 mLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> (0,0016 a 0,0081 molCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) e a carga orgânica removida foi de 99,87 a 164,6 mLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> (0,001 a 0,005 molCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>). Na Figura 5C é possível observar RVCA e RVCR ao longo das condições. Os valores obtidos neste estudo são inferiores aos relatados por Mari *et al.* (2019), que corrigiu o pH do afluente para 7 com agente alcalinizante, alcançando valores médios máximos de 0,012 e 0,014 molCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> para RMCAS e RMCRS, e 262 e 325 mLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> para RVCAS e RVCRS. Essas diferenças podem ser atribuídas às cargas orgânicas volumétricas e estratégias de suplementação com NaHCO<sub>3</sub> distintas. A análise geral do experimento demonstrou que a produção de biogás diminuiu em função do corte do fornecimento de NaHCO<sub>3</sub>.

O melhor desempenho do reator, em termos de produção de CH<sub>4</sub>, foi verificado na condição II, com COV de 22,8 gDQO L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, fornecimento de alcalinidade na proporção 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup> e TC de 6 h. A condição III (0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), apesar de sofrer redução de 33,33% de NaHCO<sub>3</sub> em relação às condições I e II (1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>), apresentou resultados similares. Sendo assim, descarta-se a necessidade de operação do reator AnSBBR com TC de 8 h, uma vez que as condições II e III (com TC de 6 h) apresentaram melhor desempenho quanto à produção de CH<sub>4</sub> e maiores estimativas de produção de energia no reator.

Apesar da queda de produção de CH<sub>4</sub> e início de acidificação do sistema (verificados nas análises de estabilidade do reator), as condições IV (0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) e V (0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafluente<sup>-1</sup>) se mostraram passíveis de serem consideradas para a operação, devido ao desempenho satisfatório na remoção de matéria orgânica e à diminuição dos custos relacionados à suplementação de alcalinidade com NaHCO<sub>3</sub>, quando em comparação com as condições I e II.

Nas cinco condições avaliadas, as porcentagens de CH<sub>4</sub> foram superiores a 60%, revelando, segundo Deublein e Steinhauser (2008), potencial para o aproveitamento energético. Na Tabela 7 é apresentada a estimativa de produção de energia no reator submetido às condições I a V, evidenciando o potencial de energia (PE) em kJ.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

**Tabela 7** Estimativa da produção de energia no reator AnSBBR, submetido a diferentes condições de fornecimento de alcalinidade

Condição	COV	PrV	PE		
	(g.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	(LCH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	(kJ.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	(kWh)	(Wh)
I	17,1	2,57	92,83	0,000369	0,369
II	22,8	3,42	123,31	0,000652	0,652
III	22,8	3,01	108,25	0,000502	0,502
IV	22,8	2,11	75,82	0,000246	0,246
V	22,8	1,71	61,68	0,000163	0,163

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>.

COV = Carga orgânica volumétrica; PrV = Produção volumétrica de metano; PE = Potencial de energia.

A condição II (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, TC 6 h e 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) foi a que apresentou maior estimativa de produção de energia (123,31 kJ L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> ou 0,000652 kWh), seguida da condição III (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, TC 6 h e 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>), que apresentou PE de 108,25 kJ L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> ou 0,000502 kWh. A condição I (COV 17,1 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, TC 8 h e 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) apresentou PE de 92,83 kJ L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> ou 0,000369 kWh, valor inferior às condições II e III, com TC de 6 h.

Intanoo *et al.* (2014), operando um reator UASB termofílico de fluxo contínuo, com COV de 90 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, alimentado com ARF, obtiveram estimativa de produção de energia de 23,40 kJ.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, porém, apresentando uma produção volumétrica de metano (PrV) de 0,65 LCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, valor inferior ao obtido neste trabalho.

Mari *et al.* (2019), apresentando PrV de 2,71 LCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, obtiveram estimativa de produção de energia de 97,6 kJ.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, ao operarem um reator AnSBBR em condições mesofílicas, alimentado com ARF, sob TC de 6 h e COV de 12 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Esse valor de PE se encontra abaixo do obtido na condição III (PE de 108,25 kJ L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> ou 0,000502 kWh), com mesmo TC, porém maior COV (22,8 gL<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>).

Além do potencial de energia que determinados efluentes agroindustriais apresentam, há também a possibilidade de sua utilização como biofertilizante na agricultura, uma vez que dispõem de remanescentes de matéria orgânica (M. O.) que não foram convertidos em CH<sub>4</sub>, Essa M. O. remanescente pode melhorar o pH, a capacidade tampão, a capacidade de sorção de metais pesados e agrotóxicos, a infiltração de água, a aeração e a atividade microbiana do solo (CUNHA *et al.*, 2015).

Para verificar o potencial biofertilizante de determinado efluente, é necessária a execução de testes de fitotoxicidade. Geralmente, a fitotoxicidade se deve aos teores de

ácidos orgânicos voláteis que ainda se encontram no resíduo (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012; SOLÉ-BUNDÓ *et al.*, 2017).

Na Tabela 8 são apresentados os valores do índice de germinação de sementes de agrião seco (%) para os tratamentos com os efluentes das condições I a V, bem como a classificação da água residuária de fecularia, apontada por Bello (2011).

**Tabela 8** Resultados obtidos a partir do teste de fitotoxicidade dos biofertilizantes das condições I a V

Condição	Índice de Germinação (%)	Classificação (BELLO, 2011)
I	97	Não fitotóxico
II	96	Não fitotóxico
III	84	Não fitotóxico
IV	75	Levemente tóxico
V	60	Levemente tóxico

**Notas:** Condição I: TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição II: TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição III: TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição IV: TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>; Condição V: TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>.

As condições I (COV 17,1 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 8 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>), II (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6 h, 1 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) e III (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6 h, 0,66 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) apresentaram índice de germinação (IG) entre 80 e 100%, não indicando fitotoxicidade da ARF; as condições IV (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6 h, 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) e V (COV 22,8 gL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) apresentaram IG entre 60 e 80%, indicando que estes biofertilizantes são moderadamente fitotóxicos, ou seja, que não estão ainda completamente estabilizados (BELO, 2011). Zucconi (1981), por sua vez, sugere que o IG deva ser superior a 60%, em relação ao controle (teste realizado com água destilada), para que o composto seja considerado não tóxico.

Da condição IV (TC 0,33 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) para a condição V (TC 6 h, 0 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQOafuente<sup>-1</sup>) houve queda no valor do IG, decorrente da interrupção do fornecimento de NaHCO<sub>3</sub>, causando a queda de pH e aumento da relação Al/AP e AV/AT. As condições com taxas de suplementação de alcalinidade apresentaram valores maiores de pH, indicando menor acúmulo de ácidos orgânicos voláteis, o que refletiu em maiores índices de germinação.

## 6 CONCLUSÕES

Nas condições experimentais foram avaliadas as dosagens de agente alcalinizante no desempenho do reator AnSBBR, e com base nos resultados obtidos foi possível concluir que é possível atingir níveis de remoção de DQO e produção de  $\text{CH}_4$  em situações nas quais há restrição de fornecimento de  $\text{NaHCO}_3$ , com potencial de aproveitamento energético.

Apesar de aumento da acidez volátil no sistema, decorrente do decréscimo da suplementação com agente alcalinizante, os resultados obtidos indicam que a redução do fornecimento de alcalinidade ao sistema não resultou na interrupção da produção de  $\text{CH}_4$ , uma vez que a condição V (COV  $22,8 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$ , TC 6 h,  $0 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQOafluente}^{-1}$ ) apresentou remoção de DQO acima de 70%.

O efluente proveniente das condições I (COV  $17,1 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$ , TC 8 h,  $1 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQOL}^{-1}$ ) a III (COV  $22,8 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$ , TC 6 h,  $0,66 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQOL}^{-1}$ ) foram classificados como não fitotóxicos pelo teste de fitotoxicidade em sementes de agrião seco, enquanto o proveniente das condições IV (COV  $22,8 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$ , TC 6 h,  $0,33 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQOafluente}^{-1}$ ) e V (COV  $22,8 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$ , TC 6 h,  $0 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQOafluente}^{-1}$ ) foram classificados como moderadamente tóxicos, em função dos valores do índice de germinação (IG).

Por fim, conclui-se que a utilização da água residuária de fecularia em reator AnSBBR, para obtenção de energia e sua posterior utilização como biofertilizante nas condições estabelecidas nos ensaios, demonstrou potencial do ponto de vista ambiental (transformando o efluente em fonte renovável de energia e fertilizante natural) e também do ponto de vista econômico (atribuindo valor ao resíduo).

## **7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Na condição com total restrição de  $\text{NaHCO}_3$ , o reator AnSBBR apresentou instabilidade e decréscimo quanto à produção de metano. No entanto, alcançou índices de remoção de DQO de 70%, além de redução de custos com suplementação alcalinizante.

Recomenda-se a realização de novos ensaios aplicando a condição de total restrição de  $\text{NaHCO}_3$ , a fim de verificar se o sistema apresenta estabilidade quanto ao desempenho e viabilidade de implantação em escala real.

## REFERÊNCIAS

ACAR C.; DINCER, I. Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods. **International Journal of Energy Research**, v. 39, p. 1757-1768, 2015.

ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). **AJAC**, v. 5, p. 406-414, 2014.

AKYOL, Ç.; AYDIN, S.; INCE, O.; INCE, B. A comprehensive microbial insight into single-stage and two-stage anaerobic digestion of oxytetracycline-medicated cattle manure. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 675-684, 2016.

ALBANEZ, R.; LOVATO, G.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimative of an AnSBBR applied to biohydrogen production by co-digestion of vinasse and molasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 20473-20484, 2016.

ALBURQUERQUE, J. A.; FUENTE, C. L.; FERRER-COSTA, A.; CARRASCO, L.; CEGARRA, J.; ABAD, M.; BERNAL, M. P. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. **Biomass Bioenergy**, v. 40, p.181-189, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2005. 1600 p.

AMORIM, M. C. C.; SILVA, P. T. S.; BARBOSA, P. T.; MONTEFUSCO, N. E. Anaerobic biodegradation of cassava wastewater under different temperatures and inoculums. **Comunicata Scientiae**, v.10, n.1, p.65-76, 2019.

AMORIM, N. C.; AMORIM, E. L.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. The effect of methanogenesis inhibition, inoculum and substrate concentration on hydrogen and carboxylic acids production from cassava wastewater. **Biodegradation**, v. 29, n. 1, p. 41-58, 2018.

ANDREANI, C. L.; TONELLO, T.U.; MARI, A. G.; LEITE, L. C. L.; CAMPAÑA, D. D. L.; RODRIGUES, J. A. D.; GOMES, S. D. Impact of operational conditions on development of the hydrogen-producing microbial consortium in an AnSBBR from cassava wastewater rich in lactic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 1474-1482, 2019.

ANDREANI, C. L. **Avaliação de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR) visando à produção de hidrogênio a partir de água residuária de fecularia de mandioca**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2017.

ANDREANI, C. L.; TORRES, D. G. B.; SCHULTZ, L.; CARVALHO, K.Q.; GOMES, S. D. Hydrogen production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, 35, p. 578 – 587, 2015.

ANZOLA-ROJAS, M. D. P. **Estratégias para produção contínua de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 2014, 161 f. (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2014.

ANZOLA-ROJAS, M. D. P.; FONSECA S. G.; SILVA C. G.; OLIVEIRA, V. M., ZAIAT, M. The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors. **Biotechnology Reports**, v. 5, p. 46-54, 2015.

ASO, S N.; TEIXEIRA, A. A.; ACHINEWHU, S C. Cassava residues could provide sustainable bioenergy for cassava producing nations. **Cassava**, InTech, 2018.

BARANA, A. C.; CEREDA, M. P. Cassava wastewater (manipueira) treatment using a twophase anaerobic biodigestor. **Food Science and Technology**, v. 20, n. 2, 2000.

BELO, S. R. S. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra - PT, 2011.

BEZERRA JR., R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Whey treatment by AnSBBR with circulation: effects of organic loading, shock loads, and alkalinity supplementation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, n. 143, p. 257–275, 2007.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CANTO, C. S. A.; ZAIAT, M. Effect of organic load on the performance and methane production of an ansbbr treating effluent from biodiesel production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, n. 165, p. 347–368, 2011.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feed time, organic loading and shock loads in the anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.157, p.140-158, 2009.

BOE, K. **Online monitoring and control of the biogas process**. Ph.D. Thesis. Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, 2006.

CAPPELLETTI B. M., REGINATTO V., AMANTE E. R., ANTONIO R. V. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by clostridium acetobutylicum. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3367-3372, 2011.

CASSINI, S. T.; CHERNICHARO, C. A. L.; ANDREOLI, C. V.; FRANÇA, M.; BORGES, E. S. M.; GONÇALVES, R. F. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. *In*: CASSINI, S. T. **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

CHEBEL, F. X.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M; FORESTI. E. Analysis of performance of an anaerobic sequencing batch reactor submitted to increasing organic load with different influent concentrations and cycle lengths. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 133, p. 171-186, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. v. 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte, 2016.

CHINELLATO, G.; CAVINATO, C.; BOLZONELLA, D.; HEAVEN, S.; BANKS, C. J. Biohydrogen production from food waste in batch and semi-continuous conditions:



Evaluation of a two-phase approach with digestate recirculation for pH control. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p.4351-4360, 2013.

CORBARI, S. D. M. L.; ANDREANI, C. L.; TORRES, D. G. B.; ENG, F.; GOMES, S.; D; Strategies to improve the biohydrogen production from cassava wastewater in fixed-bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 17214-172123, 2019.

COSTABILE, A. L. O.; CANTO, C. S. A.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M., FORESTI, E. Temperature and feed strategy effects on sulfate and organic matter removal in an AnSBBR. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p.1714-1723, 2011.

CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of impeller type and stirring frequency on the behavior of an AnSBBR in the treatment of lowstrength wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, p.889-893, 2011.

CUNHA, T. J. F.; MENDES, A. M. S.; GIONGO, V. Matéria orgânica do solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Org.). **Recurso solo: propriedades e usos**. São Carlos: Cubo, 2015. p. 273-293.

DEUBLIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Estatísticas nacionais e internacionais: mandioca (estimativas 2016 a 2018)**. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_arquivos.htm](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_arquivos.htm)>. Acesso em: 17 agosto 2019.

EROGLU, E.; EROGLU, I.; GÜNDÜZ, U.; TÜRKER, L.; YÜCEL, M. Biological hydrogen production from olive millwastewater with two-stage processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1527–1535, 2006.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; KOYAMA, M. H.; ARAÚJO JR, M. M.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, v. 89, p. 245-252, 2016.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E.; ANDRADE, M. A. M.; FRARE, L. M. Optimization of anaerobic treatment of cassava processing wastewater. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 37, p. 574 – 590, 2017.

FUESS, L. T.; KIYUNA, L. S. M.; FERRAS JÚNIOR, A. D. N.; PERSINOTI, G. F.; SQUINA, F. M.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied energy**, v. 189, p. 480-491, 2017.

GODOI, L. A. G.; DAMIAMONIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Sulfidogenesis interference on methane production from carbohydrate-rich wastewater. **Water Sci. Technol.**, v. 72, p. 1644-1652, 2015.

GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; MAÑUNGA, T.; GOMES, P. C. F. L.; ZAIAT, M. Bacteriocins of lactic acid bacteria as a hindering factor for biohydrogen production from cassava flour Wastewater in a continuous multiple tube reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8.120-8.131, 2016.

GU, X. Y.; LIU, J. Z.; WONG, J. W. C. Control of lactic acid production during hydrolysis and acidogenesis of food waste. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 711–715, 2018.

GUIMARÃES, C. E.; TEIXEIRA, C. E.; CIRANI, C. B.; DOS SANTOS, M. R. Avaliação do desempenho ambiental do aproveitamento do biogás em fecularias de mandioca no estado do Paraná. **Desenvolvimento em Questão**, v. 15, n. 39, p. 171-202, 2017.

HILL, D. T.; COBB, S. A.; BOLTE, J. P. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. **Trans. ASAE**, v. 30, p. 496-501, 1987.

INOUE, R. K.; LIMA, D. M. F.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of organic loading rate and fill time on the biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating synthetic sucrose-based wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, p. 2326-2349, 2014.

INTANOO, P.; RANGSANVIGIT, P.; MALAKUL, P.; CHAVADEJ, S. Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, v. 173, 2014.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142–154, 2015.

JHA, P.; SCHMIDT, S. Reappraisal of chemical interference in anaerobic digestion processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 954–971, 2017.

JIANG, H.; QIN, Y.; GADOW, S. I.; OHNISHI, A.; FUJIMOTO, N.; LI, Y-Y. Bio-hythane production from cassava residue by two-stage fermentative process with recirculation. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 769-775, 2018.

JIANG, J.; ZHANG, Y.; LI, K.; WANG, Q.; CHANGXIU, G.; LI, M. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 525–530, 2013.

KHAN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; ZANG, X.; GUO, J.; CHANG, S. W.; NGUTYEN, D. D.; WANG, J. Biohydrogen production from anaerobic digestion and its potential as renewable energy. **Renewable Energy**, p. 1-5, 2017.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Effects of stirring on cassava effluent treatment in an anaerobic horizontal tubular pilot reactor with support medium – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 984-989, 2017.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PITÁGORAS, A. P.; TORRES, D. G. B.; VILAS BOAS, M. A.; TAVARES, M. H. F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 33, n. 4, p. 612-624, 2013.

LACERDA, T. H. M. **Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira**. 1991. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu -SP, 1991.

LEITE W. R. M.; GOTTARDO, M.; PAVAN P.; FILHO P. B.; BOLZONELLA D. Performance and energy aspects of single and two phase thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1324–31, 2016.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; BELLI FILHO, P.; *et al.* Bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos. In: CASSINI, S. T. **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

LI, L.; PENG, X.; WANG, X.; WU, D. Anaerobic digestion of food waste: A review focusing on process stability. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 20-28, 2018.

LIMA, D. M. F.; INOUE, R. K.; RODRIGUES, J. A.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Biohydrogen production using cheese whey in an AnSBBR: reaching the stability of the process. **Brazilian Journal of Chemistry Engineering**, v. 32, n. 2, p. 397-408, 2015.

LOVATO, G.; ALBANEZ, R. ; STRACIERI, L.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Design study of an AnSBBR for hydrogen production by co-digestion of whey with glycerin: Interaction effects of organic load, cycle time and feed strategy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 9567-9576, 2017.

LOVATO, G.; BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of feed strategy on methane production and performance of an ansbbr treating effluent from biodiesel production. **Applied Biochemical Biotechnology**, n. 166, p. 2007–2029, 2012.

LOVATO, G.; BRAVO, I. S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. The effect of organic load and feed strategy on biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 128-137, 2015.

LOVATO, G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Co-Digestion approach in anaerobic processes for biomethane production. **Current Biochemical Engineering**, v. 3, p. 200-209, 2016.

LULLIO, T. G.; SOUZA, L. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Biomethane production in an AnSBBR treating wastewater from biohydrogen process. **Applied Biochemical Biotechnology**, n. 174, p. 1873–1896, 2014.

MANSSOURI, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effects of organic loading, influent concentration, and feed time on biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating sucrose-based wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, p. 1832-1854, 2013.

MARI, A. G. **Produção de metano em reator AnSBBR a partir de efluente de Fecularia previamente acidificado: desempenho e viabilidade econômica**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2018.

MARI, A. G.; ANDREANI, C. L.; TONELLO, T. U.; LEITE, L. C. C.; FERNANDES, J. C.; LOPES, D. D.; RODRIGUES, J. A. D.; GOMES, S. D. Biohydrogen and biomethane production from cassava wastewater in a two-stage anaerobic sequencing batch biofilm reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, in press, 2019.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T. R.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; MORAES, D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of environmental management**, v. 90, p. 1357-64, 2009.

MOCKAITIS, G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. **Journal of Environmental Management**, v. 79, p. 198-206, 2006.

MOHAN, S. V.; BABU, V. L.; BHASKAR, Y. V.; SARMA, P. N. Influence of recirculation on the performance of anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) treating hyper saline composite chemical wastewater. **Bioresource Technology**, n. 98, p.1373–1379, 2007.

MOURA, A.; MEDEIROS, E. V.; OLIVEIRA, J. E. S.; FRANCA, R. F.; LIRA, D. A.; MARTINS FILHO, A. P. Does cassava wastewater with a short incubation time affect soil organic carbon, microbial community and enzymatic activities? **Catena**, v. 163, p. 354-360, 2018.

NOVAES, L. F.; BORGES, L. O.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of fill time on the performance of pilot-scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, p. 885- 899, 2010.

NUALSRI C, KONGJAN P, REUNGSANG A. Direct integration of CSTR-UASB reactors for two-stage hydrogen and methane production from sugarcane syrup. **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 41, p. 17884-17895, 2016.

OLIVEIRA, D. S.; PRINHOLATO, A. C.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. R.; ZAIT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3070– 3081, 2009.

PALMA, D.; FUESS, L. T.; LIMA-MODEL, A. N.; CONCEIÇÃO, K. Z.; CEREDA, M. P.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D. Using dolomitic limestone to replace conventional alkalization in the biodigestion of rapid acidification cassava processing wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, n. 20, p. 2942-2953, 2018.

PERERA, K. R. J.; KETHEESAN, B.; ARUDCHELVAM, Y.; NIRMALAKHANDAN, N. Fermentative biohydrogen production II: Net energy gain from organic wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 167-178, 2012.

PERNA, V.; CASTELLÓ, E.; WENZEL, J.; ZAMPOL, C.; FONTES LIMA, D. M.; BORZACCONI, L.; VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; ETCHEBEHERE, C. Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 54-62, 2013.

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

RAHMAN, S. N. A.; MASDAR, M. S.; ROSLI, M. I.; MAJLAN, E. H.; HUSAINI, T.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p.137-162, 2016.

RAJ, D.; ANTIL, R. S. Evaluation of maturity and stability parameters of composts prepared from agro-industrial wastes. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2868-2873, 2011.

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 127-132, 2000.

REN, N.; GUO, W.; LIU, B.; CAO, G.; DING, J. Biological hydrogen production by dark fermentation: challenges and prospects towards scale-up production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, p. 365-370, 2011.

RIPPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

SAMPAIO, B. M. L. **Viabilidade do processo de tratamento anaeróbio de resíduos da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases**. Maringá, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 1996.

SÁNCHEZ A. S.; SILVA Y. L.; KALID R. A.; COHIM E.; TORRES, E. A. Waste bio-refineries for the cassava starch industry: new trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1265-1275, 2017.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary up flow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 335-344, 2005.

SEARMSIRIMONGKOL, P.; RANGSUNVIGIT, P.; LEETHOCHAWALIT, M.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from alcohol distillery wastewater containing high potassium and sulfate using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12810-12821, 2011.

SECRETARIA DE COMERCIO EXTERIOR - SECEX. Importação e exportação geral (COMEXSTAT). Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

SILVA, R. C.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Anaerobic Treatment of Industrial Biodiesel Wastewater by an ASBR for Methane Production. **Applied Biochemical Biotechnology**, n.170, p.105–118, 2013.

SOLÉ-BUNDÓ, M.; CUCINA, M.; M. FOLCH, J. TÀPIAS, G. GIGLIOTTI, M. GARFÍ, I. FERRER. Assessing the agricultural reuse of the digestate from microalgae anaerobic digestion and co-digestion with sewage sludge, **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 1-9, 2017.

SREETHAWONG, T.; CHATSIRIWATANA, S.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADY, S. Hydrogen production from cassava wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD: N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4092-4102, 2010.

SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 280–288, 2012.

TONELLO, T. U. **Influência da carga orgânica na produção de biohidrogênio a partir de resíduos de feccularia em reator AnSBBR em batelada alimentada**. 2017. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2017.

TONELLO, T. U.; ANDREANI, C. L.; MARI, A. G.; LEITE, L. C.; SANTOS, J. R. F.; DIDONET, L. S.; GOMES, S. D. Produção de biohidrogênio a partir de água residuária de feccularia em reator anaeróbio de batelada sequencial e biomassa imobilizada. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palotina - PR, v. 7, n. 3, p. 328-338, 2018.

TORRES, D. G. B.; LUCAS, S. D. M.; ANDREANI, C. L.; CARVALHO, K. Q.; COELHO, S. R. M.; GOMES, S. D. Hydrogen production and performance of anaerobic fixed-bed reactors using three support arrangements from cassava starch wastewater. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal – SP, v. 37, n.1, p.160-172, 2017.

VARGAS, J. A.; CELIS, L. B.; BUITRÓN, G.; FLORES, E. R.; MONDRAGON, F. A. Hydrogen production from acid and enzymatic oat straw hydrolysates in an anaerobic sequencing batch reactor: Performance and microbial population analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.13884-13894, 2013.

VASQUEZ, I. V.; VARALDO, H. M. P. Hydrogen production by fermentative consortia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p.1000-1013, 2009.

VENKITESHWARAN, K.; BOCHER, B.; MAKI, J.; ZITOMER, D. Relating Anaerobic Digestion Microbial Community and Process Function. **Microbiology Insights**, v. 8, p. 37, 2016.

VILELA, R. S.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Removing organic matter from sulfate-rich wastewater via sulfidogenic and methanogenic pathways. **Water Sci. Technol.**, v 69, p. 1669-1675, 2014.

VOLPINI, V.; LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Biomethane generation in an AnSBBR treating effluent from thebiohydrogen production from vinasse: Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimation. **Renewable Energy**, v. 116, p. 288-298, 2018.

WANG, Q.; KUNINOBU, M.; OGAWA, H.I.; KATO, Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. **Biomass Bioenergy**, v.16, p.407-416, 1999.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; MENG, L. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. **Biomass and Bioenergy**, v.33, p.848-853, 2009.

WU, D.; L.; ZHAO, X.; PENG, Y.; YANG, P.; PENG, X. Anaerobic digestion: A review on process monitoring. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.103, p.1-12, 2019.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater: a developing technology. **Applied Microbial Biotechnology**, v.55, p.29-35, 2001.

ZAYEN, A.; SCHORIES, G.; SAYADI, S. Incorporation of an anaerobic digestion step in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Waste Management**, v. 53, p. 32-39, 2016.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014.

ZHANG, C.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 170–176, 2013.

ZHOU, M.; YAN, B.; WONG, J. W. C.; ZHANG, Y. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 68–78, 2018.

ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M.; BERTOLDI, M. de. Evaluating toxicity of immature compost. **Biocycle**, v. 2, n. 22, p.54-57, 1981.