

## AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS: PH, ACIDEZ E ALCALINIDADE DURANTE A FASE ACIDOGÊNICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS

Letícia Rech Debiasi\*, Carina Malinowsky, José Julio Barrios Restrepo, Isabela da Cruz Bonatto, Armando Borges de Castilhos Junior

\* Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - leticiardebiasi@gmail.com

### RESUMO

A grande quantidade de resíduos sólidos orgânicos (RSO) gerada diariamente (que corresponde a 50% dos RSU) demanda ações imediatas em relação ao seu gerenciamento e destinação final. A digestão anaeróbia controlada por meio da utilização de reatores apresenta-se como uma alternativa ambientalmente correta para o tratamento e recuperação energética dos RSO, devido à possibilidade de valorização dos produtos finais (biocomposto e biogás). No entanto, a complexa microbiologia envolvida no processo, a qual requer diferentes condições ambientais, pode ocasionar falhas nos sistemas operados em um único reator. A alternativa de realizar a digestão anaeróbia em dois estágios, utilizando reatores separados fisicamente, permite a seleção e o enriquecimento dos diferentes microrganismos por meio do controle detalhado das condições ótimas requeridas para cada grupo em reatores distintos. O primeiro estágio é operado de forma a priorizar o crescimento das bactérias acidogênicas, aumentando a eficiência da conversão da matéria orgânica em ácidos; o segundo estágio favorece o crescimento das arqueas metanogênicas, incrementando a produção de metano. Com o objetivo de simular a fase acidogênica da digestão de resíduos sólidos orgânicos coletados no Restaurante Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina, foram avaliados os parâmetros pH, acidez e alcalinidade de reatores anaeróbios de bancada operados sob diferentes cargas orgânicas volumétricas: 1, 2 e 4 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Verificou-se que a carga orgânica de 1 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> proporcionou resultados mais estáveis para os parâmetros avaliados, apresentando condições favoráveis para o início da fase acidogênica da digestão anaeróbia de RSO, sem o controle de pH por meio de adição de produtos químicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Digestão anaeróbia, fase acidogênica, resíduo sólido orgânico.

### ABSTRACT

The large amount of organic solid waste (OSW) generated daily (which corresponds to 50% of USW) requires immediate actions related to its management and final disposal. Controlled anaerobic digestion by the use of reactors presents as an correct environmental alternative for the OSW treatment and energy recovery, due to the possibility of the final products valorization (bio-compost and biogas). However, the complex microbiology involved in the process, which requires different environmental conditions, can cause failures in the systems operated in a single reactor. The alternative of performing anaerobic digestion in two stages, using physically separated reactors, allows the selection and enrichment of the different microorganisms by the detailed control of the optimal conditions required for each group in different reactors. The first stage is operated in order to prioritize the growth of acidogenic bacteria, increasing the efficiency of the conversion of organic material to acids; the second stage favors the growth of methanogenic archaea, increasing methane production. In order to simulate the acidogenic phase of the OSW digestion collected at the University Restaurant of the Federal University of Santa Catarina, pH, acidity and alkalinity parameters of anaerobic bench reactors operated under different organic volumetric loads: 1, 2 and 4 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> were evaluated. It was verified that the organic load of 1 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> provided more stable results for the evaluated parameters, presenting favorable conditions for the beginning of the acidogenic phase of anaerobic digestion of OSW, without the control of pH by means of addition of chemicals.

**KEY WORDS:** Anaerobic digestion, acidogenic step, organic solid waste.

### INTRODUÇÃO

No Brasil, somente no ano de 2016, foram geradas 78 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU), contabilizando resíduos domiciliares e resíduos de limpeza urbana (ABRELPE, 2016). Os resíduos sólidos orgânicos (RSO), os quais representam em média 50% do total de RSU gerado no país, constituem a parte putrescível e passível de

fermentação dos RSU, dos resíduos sólidos agrícolas, de alguns tipos de resíduos industriais e dos resíduos provenientes de estações de tratamento de água (ETA) e de estações de tratamento de esgoto (ETE) (SILVA, 2008).

Apesar da grande quantidade de RSU gerada diariamente, é recente a preocupação com o tratamento e a disposição final dos resíduos sólidos no Brasil, sendo que grande parte desses resíduos ainda não possuem tratamento nem disposição final adequados (CASTILHOS JUNIOR, 2003). Ainda, o aumento da produção de resíduos vem comprometendo a disposição final em aterros sanitários, pois essa técnica, apesar de ser considerada ambientalmente adequada no Brasil, demanda grandes áreas para o confinamento dos resíduos e altos custos financeiros de gerenciamento e tratamento.

Sendo assim, faz-se necessária uma urgente mudança na gestão dos resíduos que são encaminhados aos aterros sanitários, seguindo a ordem prioritária apresentada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305/2010: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

A recuperação energética dos RSO é possível tanto por tratamentos físico-químicos, como combustão direta, pirólise, gaseificação; quanto por tratamentos biológicos, como os sistemas metanização por meio da digestão anaeróbia controlada. Sistemas de metanização realizam o processo de digestão anaeróbia em um reator, controlando os parâmetros operacionais e ambientais adequados para favorecer as reações bioquímicas envolvidas no processo. Os reatores anaeróbios criam as condições ideais que permitem uma taxa alta e contínua de carga orgânica em um curto tempo de detenção hidráulica e produção máxima de biogás com altas concentrações de metano (CH<sub>4</sub>). Devido às diversas formas de utilização energética do biogás, a digestão anaeróbia pode ser considerada não somente como uma opção de tratamento biológico dos RSO, mas também como um processo sustentável pela capacidade de geração da energia térmica e elétrica (DE BAERE, 2006; JINGURA; MATENGAIFA, 2009).

A digestão anaeróbia ocorre em etapas sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A microbiologia desse processo envolve um complexo ecossistema que envolve vários grupos de microrganismos. No entanto, o processo ocorre basicamente em dois estágios: no primeiro, compostos orgânicos complexos são degradadas a produtos intermediários e substratos diretos da metanogênese por meio da solubilização hidrolítica e acetogênica e, no segundo estágio, os produtos intermediários também são convertidos a substratos diretos da metanogênese, por meio da acetogênese, e, por fim, ocorre a metanogênese (PARK et al., 2008; ASLANZADEH et al., 2014).

Devido às diferentes características entre os grupos de microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia, torna-se dificultosa a obtenção de condições operacionais que alcancem a maximização da formação de ácidos e metano em um único reator. O processo anaeróbio realizado em dois estágios separados fisicamente, sugerido por Pohland e Ghosh (1971), permite a seleção e o enriquecimento dos diferentes microrganismos por meio do controle mais específico das condições exigidas para cada grupo em reatores distintos. O primeiro estágio é operado de forma a priorizar o crescimento das bactérias acidogênicas, aumentando a eficiência da conversão da matéria orgânica em ácidos; o segundo estágio favorece o crescimento das arqueas metanogênicas, incrementando a produção de metano (INCE et al., 1995).

Dentre os principais parâmetros que controlam o primeiro estágio da digestão anaeróbia (fase acidogênica), pode-se citar: pH, acidez e alcalinidade. O pH é um fator crítico que controla o tipo de ácido produzido durante as fases de hidrólise e acidogênese (ZHOU, 2017), particularmente os ácidos acético, propiônico e butírico (GAMEIRO et al., 2016). A produção de ácidos e a composição de sua mistura têm grande influência tanto no desempenho global do processo quanto na subsequente aplicação desses produtos intermediários. A maioria dos microrganismos acidogênicos não sobrevivem em ambientes extremamente ácidos ou alcalinos. Vários autores sugerem que o pH ideal para uma melhor atividade de bactérias hidrolíticas e acidogênicas varia entre 5 e 6 (CHERNICHARO, 1997; DEMIRER; CHEN, 2004; BOUALLAGUI et al., 2005). A alcalinidade de um sistema representa a capacidade de neutralizar ácidos. Alcalinidade elevada não é sinônimo de pH elevado, mas sim de que o sistema apresenta elevada concentração de radicais alcalinos e, em função disso, possui elevado poder tamponante.

## OBJETIVOS

Simular, em reatores de bancada operados com diferentes cargas orgânicas, a etapa inicial da digestão anaeróbia (fase acidogênica) de resíduos sólidos orgânicos, coletados no Restaurante Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina, e avaliar os parâmetros: pH, acidez e alcalinidade.

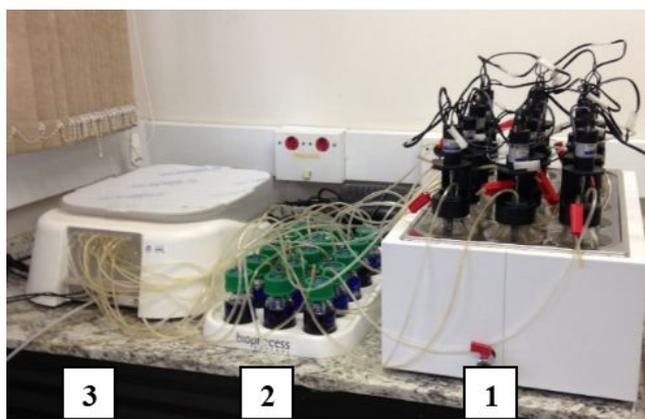
## METODOLOGIA

Para realizar a avaliação da fase acidogênica, foi utilizado o sistema AMPTS II (*Automatic Methane Potential Test System II*) ou Teste Automático de Potencial da Metano (Figura 1). O equipamento configura-se como um dispositivo analítico desenvolvido para medições on-line de fluxos de metano produzidos a partir da digestão anaeróbia de qualquer substrato biodegradável em escala laboratorial.

O sistema AMPTS II é composto por 3 unidades: 1) Unidade de incubação, onde até 15 frascos de vidro de 500 mL hermeticamente fechados são mantidos conforme a temperatura desejada por meio de um sistema de aquecimento em banho-maria. Cada frasco possui um sistema de agitação cuja frequência de acionamento é determinada a critério do usuário; 2) Unidade de fixação do CO<sub>2</sub>, onde o biogás produzido em cada reator é coletado e conduzido até a unidade de fixação do CO<sub>2</sub> (solução alcalina que reage com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S); 3) Unidade de monitoramento de metano, onde é realizada a contagem do metano produzido nos frascos por meio da passagem do gás até um contador de bolhas.

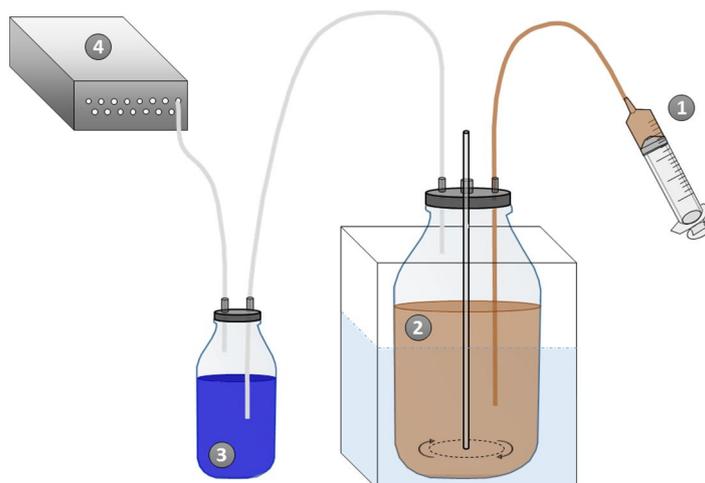
No entanto, nesse ensaio, o objetivo principal não foi a medição do biogás produzido, mas sim a reprodução em escala de bancada da etapa inicial da digestão anaeróbia (fase acidogênica).

Foram adotadas seguintes configurações no sistema AMPTS II: sistema de aquecimento em banho-maria (incubação) a temperatura mesofílica de 35°C (JIANG et al., 2013; CAVINATO et al., 2017); acionamento do sistema de agitação durante 15 segundos por minuto.



**Figura 1: Equipamento AMPTS II: 1) Unidade de incubação; 2) Unidade de fixação do CO<sub>2</sub>; 3) Unidade de monitoramento e contabilização de metano.**

Para manter os sistemas em anaerobiose, a coleta de amostras e a alimentação dos reatores de bancada foram realizadas por meio da introdução de uma seringa, a qual foi conectada à uma abertura (na parte superior do frasco de vidro) que possui sua extremidade interna “afogada” na amostra. Após a alimentação e retirada de amostras, a abertura era vedada. De forma a possibilitar a alimentação do reator via seringa, os resíduos orgânicos utilizados nesse ensaio foram triturados em um liquidificador industrial com rotação de 3500 rpm (Figura 2).



**Figura 2: Adaptação do equipamento AMPTS II para realização do ensaio da fase acidogênica. 1) Seringa conectada ao frasco para realização de coleta de amostras e alimentação; 2) Frasco de vidro fechado com sistema de agitação e aquecimento; 3) Unidade de fixação do CO<sub>2</sub>; 4) Medidor de CH<sub>4</sub>.**

Malinowsky (2016) avaliou a digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos de Restaurante Universitário em co-digestão com resíduos de jardinagem em um reator anaeróbio de único estágio (temperatura mesofílica de 35°C) e obteve máxima produção específica de metano e remoção de DQO superior a 60% na carga orgânica volumétrica (COV) de 2 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Tendo em vista esse resultado que foi obtido com resíduos semelhantes àqueles utilizados no presente estudo, foram testados 3 valores distintos de COV: 1, 2 e 4 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>.

Para cada COV foram incubados 5 frascos no sistema AMPTS II contendo 300 mL de inóculo (dejetos bovinos diluído em água na proporção 1:1), totalizando 15 frascos incubados. O tempo de detenção hidráulica (TDH) adotado para todos os frascos e a duração do ensaio foi de 5 dias. A cada dia retirou-se da incubação 1 frasco de cada COV. Ou seja, após completar 24h do início do ensaio, foram retirados os frascos correspondentes a 1 dia; após 48h os frascos correspondentes a 2 dias; e assim sucessivamente.

Para realizar os ensaios de alcalinidade e acidez da amostra sólida (RSO), seguiu-se o método proposto por Carneiro (2005), em que é feita uma mistura com proporção de 1:10 de resíduo sólido triturado e água deionizada, mantendo a amostra em agitação constante por 2 horas. Após este tempo a amostra é deixada em repouso, por 30 minutos. As análises de acidez total e alcalinidade total foram realizadas a partir do sobrenadante obtido.

O pH da mistura foi avaliado imediatamente após o tempo de agitação aplicando-se o método Eletrométrico (Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21Th – APHA-AWWA-WEF - método 4500 H<sup>+</sup> - B).

A alcalinidade do RSO e das amostras foram medidas por meio da análise de 50 ml de amostra e adição de solução padronizada de ácido sulfúrico (0,05 M). Após aferir o pH, a titulação foi realizada até alcançar o pH de 5,75. Após atingir pH 5,75, a titulação foi continuada até o pH 4,30. O cálculo da alcalinidade total e parcial, é expressa em carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) por ser o padrão utilizado para determinar a concentração de soluções ácidas.

A acidez foi realizada com a mesma amostra utilizada para determinação da alcalinidade. Essa solução foi mantida em chapa aquecida durante 3 minutos após a fervura, e então procedeu-se a titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio (0,05 M) do pH 4 ao 7.

- Determinação da Alcalinidade parcial e total (mg/L CaCO<sub>3</sub>):

$$\text{Alcalinidade parcial} = \frac{V1 \times M \times 100.000}{Va}$$

Sendo:

V1: volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação até pH 5,75 (mL)

M: molaridade do ácido empregado

Va: volume da amostra (mL)

$$\text{Alcalinidade total} = \frac{V2 \times M \times 100.000}{Va}$$

Sendo:

V2: volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação até pH 4,30 (mL)

M: molaridade do ácido empregado

Va: volume da amostra (mL)

- Determinação da Acidez Volátil (mg/L HA):

$$\text{Acidez volátil} = \frac{V \times M \times 60.000}{Va}$$

Sendo:

V: volume de NaOH gasto na titulação de pH 4,0 a 7,0 (mL)

M: molaridade da base empregada

Va: volume da amostra (mL)

## RESULTADOS

As características do inóculo e substrato utilizados no ensaio são apresentadas na tabela a seguir.

**Tabela 1: Características do inóculo e substrato utilizados na avaliação da fase acidogênica.**

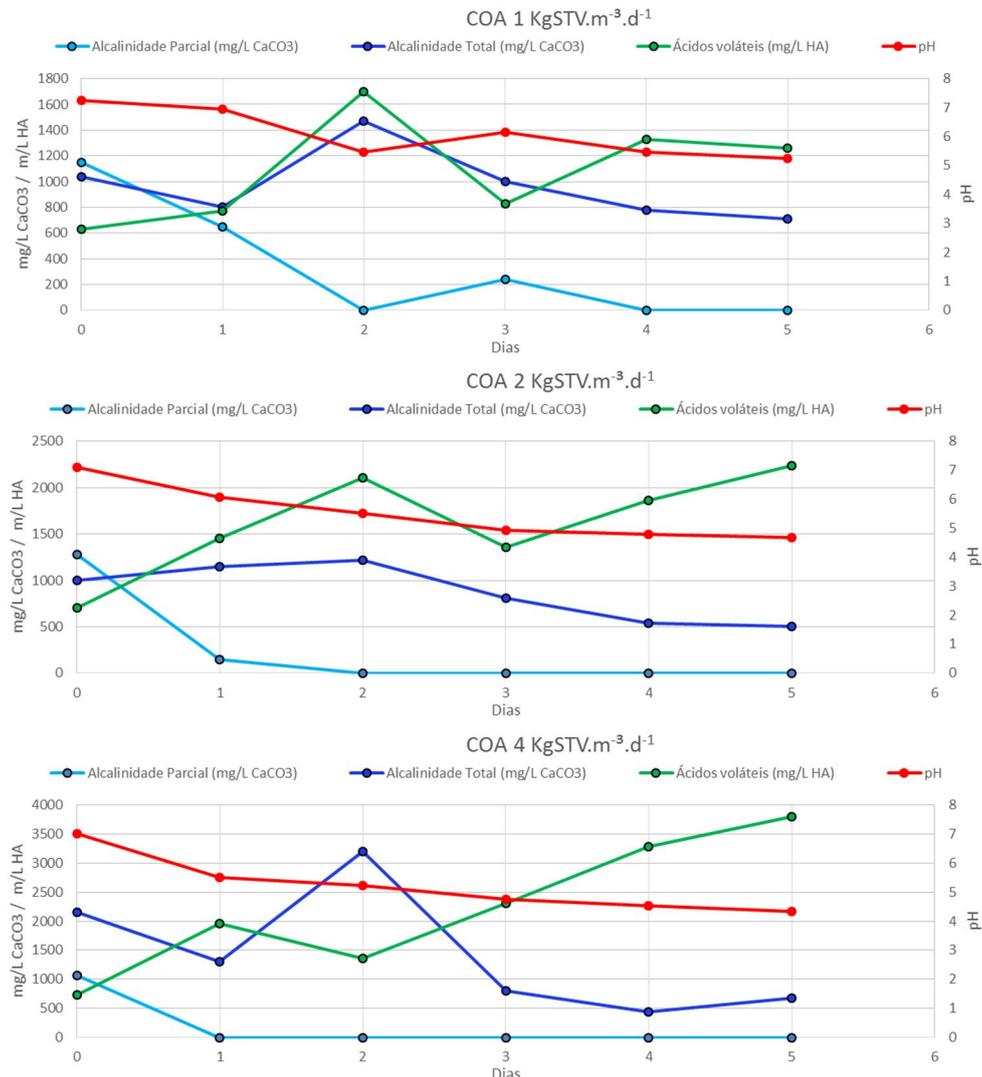
Parâmetro	Inóculo	Substrato
pH	7,26	4,74
Sólidos Totais (g/Kg)	1,10	310,23
Sólidos Totais Voláteis (g/Kg)	0,88	295,39

O pH é um fator crítico que controla os tipos de ácidos voláteis produzidos durante a fase acidogênica (ZHOU, 2017), etapa inicial do processo de digestão anaeróbia. Os ácidos voláteis metabolizados pelas bactérias acidogênicas serão, posteriormente, metabolizados a outros subprodutos do processo (como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) ou consumidos pelas bactérias metanogênicas, responsáveis pela produção de metano.

A maioria dos microrganismos acidogênicos não sobrevivem em ambientes extremamente ácidos ou alcalinos. Vários autores sugerem que o pH ideal para uma melhor atividade de bactérias hidrolíticas e acidogênicas varia entre 5,0 e 6,0 (CHERNICHARO, 1997; DEMIRER; CHEN, 2004; BOUALLAGUI et al., 2005).

Conforme apresentado na Figura 3, nos sistemas em que foram aplicadas as cargas orgânicas de 2 e 4 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, após o 2º dia de monitoramento, os valores de pH apresentaram-se abaixo de 5,0 e continuaram a diminuir até o final do experimento. O mesmo ocorreu para o parâmetro alcalinidade, que também apresentou valores decrescentes após o 2º dia. Já a produção de ácidos voláteis cresceu a partir do 3º dia, apresentando concentrações máximas no 5º dia correspondentes a 2.241 e 3.798 mg/L de HA para as COV de 2 e 4 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente.

O sistema em que foi aplicada carga orgânica de 1 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, durante todo o ensaio, apresentou pH mais estável e dentro dos valores ótimos para a fase acidogênica. No 2º dia, a alcalinidade estava em 1.470 mg/L CaCO<sub>3</sub>, e ocorreu a produção máxima de ácidos voláteis (1.701 mg/L de HA) em pH 5,46.



**Figura 3: Resultados pH, alcalinidade parcial e total e ácidos voláteis ao longo dos 5 dias de realização do ensaio de avaliação da fase acidogênica.**

## CONCLUSÕES

O ensaio em que foi aplicada carga orgânica de 1 KgSTV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> apresentou resultados mais estáveis para os parâmetros avaliados. Para essa carga orgânica, no 2º dia de monitoramento, os valores de pH (5,46), acidez (1.701 mg/L de HA) e alcalinidade (1.470 mg/L CaCO<sub>3</sub>) apresentaram as condições mais favoráveis à fase acidogênica da digestão anaeróbia de RSO, segundo a bibliografia consultada.

Recomenda-se realizar novamente o ensaio em frascos com e sem o controle do pH por meio da adição de produtos químicos para ajuste à faixa de valores ótimos da fase acidogênica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016. São Paulo, 2016.
2. APHA; AWWA; WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington. American Public Health Association, American Water Woks Association, Water Environment Federation. Washington-DC, USA.

3. ASLANZADEH, S.; RAJENDRAN, K.; TAHERZADEH, M.J. A comparative study between single-and two-stage anaerobic digestion processes: Effects of organic loading rate and hydraulic retention time, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 181– 188. [13] R. 2014.
4. BARANA, A. C. Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Área de Concentração em Energia na Agricultura. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, SP. 2000.
5. BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., CHEIKH, R. B.; HAMDY, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.
6. BRASIL. Lei Federal nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
7. CARNEIRO, P.H. Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo Mestre em Engenharia Civil, São Paulo, SP, 2005.
8. CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: Castilhos Júnior, A. B. (ed.) *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 294p. 2003.
9. CAVINATO, C.; DA ROS, C.; PAVAN, P.; BOLZONELLA, D. Influence of temperature and hydraulic retention on the production of volatile fatty acids during anaerobic fermentation of cow manure and maize silage. *Bioresource technology*, v. 223, p. 59-64, 2017.
10. CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; *Reatores Anaeróbios*. 2. ed. [s.l.] Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
11. DE BAERE, L. Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future?. *Water Science and Technology*, v. 53, n. 8, p. 187-194, 2006.
12. DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 12, p. 1381-1387, 2004.
13. GAMEIRO, T.; LOPES, M.; MARINHO, R.; VERGINE, P.; NADAIS, H.; CAPELA, I. Hydrolytic-acidogenic fermentation of organic solid waste for volatile fatty acids production at different solids concentrations and alkalinity addition. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 10, p. 391, 2016.
14. INCE, O.; ANDERSON, G.K.; KASAPGIL, B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. *Water Res.*, 1995, Vol. 29 (1), p. 349-355.
15. JIANG, J.; ZHANG, Y.; LI, K.; WANG, Q.; GONG, C.; 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.
16. JINGURA, R. M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 5, p. 1116-1120, 2009.
17. MALINOWSKY, C. Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbio. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2016.
18. PARK, Y., HONG, F., CHEON, J., HIDAKA, T.; TSUNO, H. Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between single-phase and two-phase systems for kitchen garbage treatment. *Journal of bioscience and bioengineering*, 2008, 105(1), 48-54.
19. POHLAND, F. G.; GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept. *Environmental Letters*, v. 1, n. 4, p. 255–266, 1971.
20. SILVA, W. R. Estudo Cinético do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Vegetais. 2009. 175f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2009.
21. ZHOU, M. et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresource Technology*, 2017.