

Tratamento de água residuária da bovinocultura com reator UASB operado à temperatura mesófila: novas abordagens para o setor de bioenergia

Treatment of cattle wastewater with UASB reactor operated at mesophile temperature: new approaches for the bioenergy sector

Henrique Vieira de Mendonça¹, Anderson Gomide Costa², Jacob Santana³ e Monica Silva dos Santos⁴

RESUMO: Métodos de engenharia devem ser constantemente atualizados para promover avanços econômicos e sustentáveis. Neste estudo, novos dados sobre valorização energética e tratamento de águas residuárias de bovinos por meio de um reator UASB operado a 40°C foram obtidos. Foi aplicado um regime de alimentação semi-contínuo, com tempos de retenção hidráulica de 6, 5, 3 e 2 dias, e taxas de carga orgânica de 4, 5, 7 e 11 kg COD m⁻³ d⁻¹. Foram registrados volumes de gás de até 1,5 m³ de biogás m⁻³ de reator d-1, com concentrações de metano variando entre 69% e 75%. Remoções eficientes de matéria orgânica de 60-80% (DQO total) e 50-75% (DQO solúvel) resultaram em rendimentos de metano de 0,16-0,18 m³ CH₄ kg⁻¹ de DQO total e 0,4-0,5 m³ CH₄ kg⁻¹ de DQO solúvel. Não ocorreu acúmulo de ácidos graxos voláteis em nenhuma etapa, e os valores de pH e alcalinidade permaneceram dentro da faixa ideal para o desenvolvimento do processo de digestão anaeróbica. O reator UASB demonstrou produção significativa de biogás e eficiência razoável na remoção de sólidos e matéria orgânica, indicando-o como uma nova opção para o tratamento de águas residuárias com alta concentração de poluentes com o benefício da produção de energia limpa.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia; Biogás; Metano; Controle de poluição.

ABSTRACT: Engineering methods should be constantly updated to promote constructive, economic, and sustainable improvements. In this work, new data on energy valorization and treatment of cattle wastewater through a UASB reactor operated at 40°C has been obtained. A semi-continuous feeding regime was applied, with hydraulic retention times of 6, 5, 3, and 2 days, and organic loading rates of 4, 5, 7, and 11 kg COD m⁻³ d⁻¹. Gas volumes of up to 1.5 m³ biogas m⁻³ reactor d-1, with methane concentrations ranging between 69% and 75%, were recorded. Organic matter removals of 60-80% (total COD) and 50-75% (soluble COD) resulted in methane yields of 0.16-0.18 m³ CH₄ kg⁻¹ total COD and 0.4-0.5 m³ CH₄ kg⁻¹ soluble COD. No accumulation of volatile fatty acids was observed at any stage, and the pH and alkalinity values remained within the ideal range for the development of the anaerobic digestion process. The UASB reactor demonstrated significant biogas production and reasonable removal efficiency of solids and organic matter, indicating it as a new option for high concentration of pollutants treatment with the benefit of clean energy production.

Keywords: Anaerobic digestion; Biogas; Methane; Pollution control; Bioenergy.

Autor correspondente: Henrique Vieira de Mendonça

E-mail: henriqueufv@gmail.com

Recebido em: 11/08/2023

Aceito em: 27/09/2023

¹ Doutor em Ecologia pela UFJF. Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

² Doutor em Engenharia Agrícola pela UFV. Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

³ Discente de Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

⁴ Discente de Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o crescimento da atividade pecuária no Brasil houve a necessidade de promover a criação intensiva de gado em áreas confinadas, contribuindo com a intensa geração de água residuária (Lomeu *et al.*, 2023). Dada a necessidade de manejo dos resíduos de forma a diminuir o seu impacto ambiental, a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de efluentes desta natureza surge como uma opção apropriada com as vantagens adicionais de se proceder à valorização energética e agrícola do substrato através da produção de biogás/biometano e do efluente digerido (Mendonça *et al.*, 2022, Souza *et al.*, 2023). Outros dos benefícios inerentes à digestão anaeróbia são o baixo consumo em nutrientes e a formação de um reduzido volume de lamas devido ao baixo metabolismo dos microrganismos metanogênicos (Calise *et al.*, 2021; Zeng *et al.*, 2023).

Diversos tipos de reatores têm sido utilizados na digestão anaeróbia de efluentes agroindustriais, entre estes: o reator tubular horizontal plug flow (RTH) e o anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) (Mendonça *et al.*, 2018). Nos últimos anos, novos modelos de reatores foram estudados e adaptados na perspectiva de melhorar o rendimento do processo de digestão, tornando possível a utilização de unidades com menores dimensões para tratar o mesmo volume de efluente (Mendonça *et al.*, 2021), tais como o filtro anaeróbio (FA), up-flow anaerobic sludge blanket (UASB), reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), e o oscillatory flow reactor (OFR). Os reatores FA, UASB e RALF acumulam uma elevada concentração de biomassa permitindo um tempo de retenção de sólidos prolongada mesmo quando operam a baixos tempos de retenção hidráulica (TRH) (Berhe *et al.*, 2023). O reator UASB não foi ainda explorado em termos de sua capacidade de produção de biogás e de tratamentos das águas residuárias de bovinos, o que foi o principal objetivo do presente trabalho. É ainda objeto deste trabalho caracterizar o funcionamento do reator ao longo da sua coluna vertical e identificar a função das diversas seções no tratamento global.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido num reator anaeróbio híbrido de escoamento ascensional (Figura 1), construído em polimetil-metacrilato e com um volume útil de 2 L. O reator possuía uma camisa de recirculação de água para manter a temperatura de operação no cilindro central em 40 ± 1 °C. A alimentação do reator foi realizada em semi contínuo tendo sido controlada por bomba peristáltica (8 rpm e vazão de 1,1 mL/min). A produção de biogás foi medida por meio de um contador mecânico úmido tendo o respectivo volume sido convertido para as condições normais de temperatura e pressão (273,15 K, 1 atm). O reator híbrido possui quatro pontos de amostragem ao longo de sua coluna vertical, de forma a possibilitar a coleta de amostras em diferentes zonas de reação.

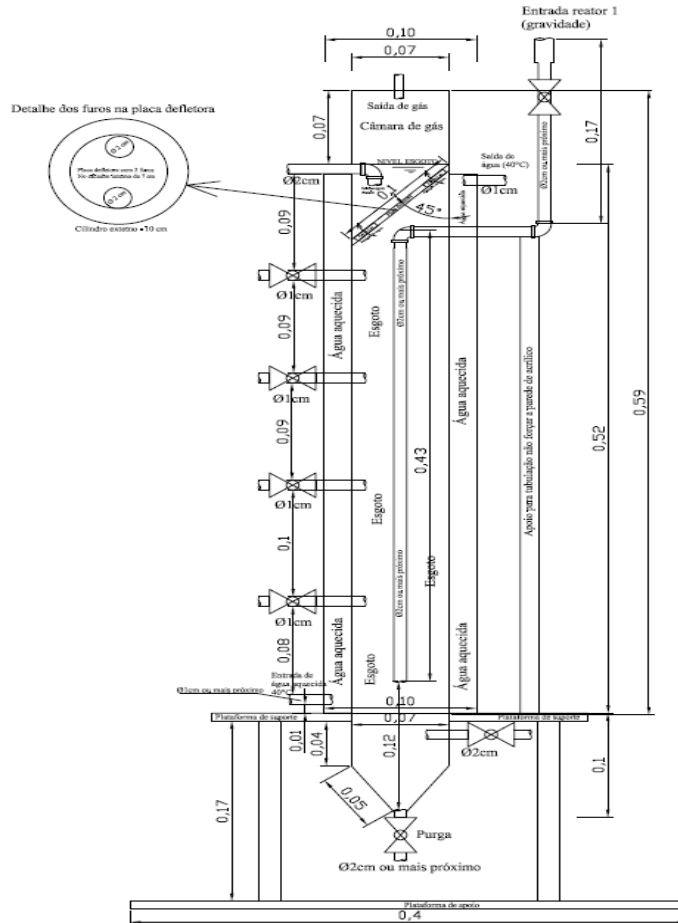


Figura 1. Dimensões do reator UASB testado.

2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS E CROMATOGRÁFICOS

A demanda química de oxigênio total e solúvel (DQOt e DQOs), os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF), nitrogênio amoniacal (NH_4^+), nitrogênio total de Kjeldahl (NTK), alcalinidade, pH, fosfato (PO_4^{3-}) e nitrato (NO_3^-) foram determinados em duplicata, de acordo com as metodologias do Standard Methods (APHA et al., 2017). Os ácidos graxos voláteis (AGVs) foram avaliados por High-performance liquid chromatography (HPLC), marca Agilent, modelo 1100. Os gases CH_4 e CO_2 no biogás foram medidos por cromatografia gasosa no equipamento Varian 430-GC, equipado com detector de condutividade térmica e uma coluna Varian Capillary Column Select™ Permanent Gases/ CO_2 HR - Malsieve 5 A Parabond Q Tandem #CP7430. As temperaturas na coluna, injetor e detector foram 50, 80 e 120 °C, respectivamente. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste (52 mL mn-1). A injeção utilizada no cromatógrafo foi de 0,25 mL de biogás, coletado na porção superior do reator.

2.3 SUBSTRATO/EFLUENTE

O substrato foi coletado em uma criação de gado em confinamento (*Free Stall*). O efluente foi previamente sujeito a uma separação grosseira dos sólidos por meio de um decantador com TRH de 3 horas. A caracterização da água residual da bovinocultura (ARB) está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização da água residual da bovinocultura

Parâmetro	Valor
pH	7,5 _(0,1)
Alcalinidade	4.234 _(0,08)
DQO _i (mg L ⁻¹)	21.000 _(4,1)
DQO _s (mg L ⁻¹)	9.698 _(2,7)
NTK (mg L ⁻¹)	1.200 _(0,05)
NH ₄ (mg L ⁻¹)	422 _(0,3)
N Org (mg L ⁻¹)	778 _(1,1)
PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)	41 ₍₄₎
ST (mg L ⁻¹)	15.267 _(18,4)
SF (mg L ⁻¹)	3.793 _(61,2)
SV (mg L ⁻¹)	11.475 _(31,2)
SST (mg L ⁻¹)	10.000 _(7,3)
SSF (mg L ⁻¹)	100 _(7,8)
SSV (mg L ⁻¹)	9.900 _(45,6)
AGV (mg L ⁻¹)	2.035 _(8,9)

DQOt - Demanda química de oxigênio total; DQOs - Demanda química de oxigênio solúvel; (%) DQOs - percentual da DQO solúvel; NTK - Nitrogenio total de Kjeldhal; N org - Nitrogênio orgânico; ST-Sólidos totais; SV-Sólidos voláteis; SF-Sólidos fixos; SST-Sólidos suspensos totais; SSV-Sólidos suspensos voláteis; SSF-Sólidos fixos voláteis, AGV - Ácidos graxos voláteis. Valores entre parentesis indicam desvio padrão.

2.4 MODO DE OPERAÇÃO

A operação do reator foi realizada em seis fases, estando as duas primeiras relacionadas com a partida do sistema e as outras quatro com a operação da unidade sob diferentes tempos de retenção hidráulica (TRHs).

Após 30 dias da inoculação foi realizada uma análise cromatográfica onde foi registrado concentração de metano de 60 % ($\pm 0,9$). Comprovada a produção de metano e o progressivo aumento da produção de biogás, foi iniciada a operação do reator. As principais características operacionais do reator de acordo com as diferentes fases encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Operação do reator anaeróbio híbrido

Fases-regime	TRH	COV	COV'	Tempo
	Dias	Kg DQO _i m ⁻³ d ⁻¹	KgSV m ⁻³ d ⁻¹	Dias
I - Start-up	---	---	---	0-30
II - Semi contínuo	6	4,0	4,3	31-61
III - Semi contínuo	5	5,0	5,2	62-85
IV - Semi contínuo	3	7,0	7,9	86-120
V - Semi contínuo	2	11,0	12	121-140

TRH - Tempo de retenção hidráulica; COV - Carga orgânica volumétrica em termos de DQO_i; COV' - Carga orgânica volumétrica em termos de SV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A produção de biogás variou entre 0,6 a 1,4 m³ de biogás m⁻³ de reator d⁻¹, com concentrações de metano entre 69-75%, ao longo dos 140 dias experimentais. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das produções em gás, das remoções em DQO e do rendimento na produção de metano (CH₄ yield) registadas para cada um dos períodos operacionais.

Tabela 3. Remoção de DQO e produção de biogás.

Fase	DQO _t		DQO _s		*Biogás	*CH ₄	¹ CH ₄ yield	² CH ₄ yield
	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	(%)	m ³ Kg ⁻¹ DQO _t	m ³ Kg ⁻¹ DQO _s
II	22.963 _(7,3)	81	9.445 _(4,1)	75	0,55 _(0,03)	69 _(5,5)	0,155	0,401
III	23.096 _(9,4)	76	9.865 _(6,3)	71	0,76 _(0,09)	75 _(0,19)	0,162	0,408
IV	20.986 _(4,2)	68	8.758 _(2,1)	58	1,20 _(0,12)	71 _(0,3)	0,183	0,513
V	21.512 _(3,2)	60	9.314 _(1,6)	51	1,40 _(0,06)	72 _(0,11)	0,166	0,423

Ent - Entrada; Rem - Remoção; *medias por fases. CH₄ yield = rendimento na produção de metano.

A produção de biogás evoluiu gradualmente com o aumento das COVs como evidenciado na Figura 2, tendo volumes diários superiores a 1 m³ de biogás m⁻³ de reator d⁻¹ sido obtidos nas últimas fases da experiência (V e VI).

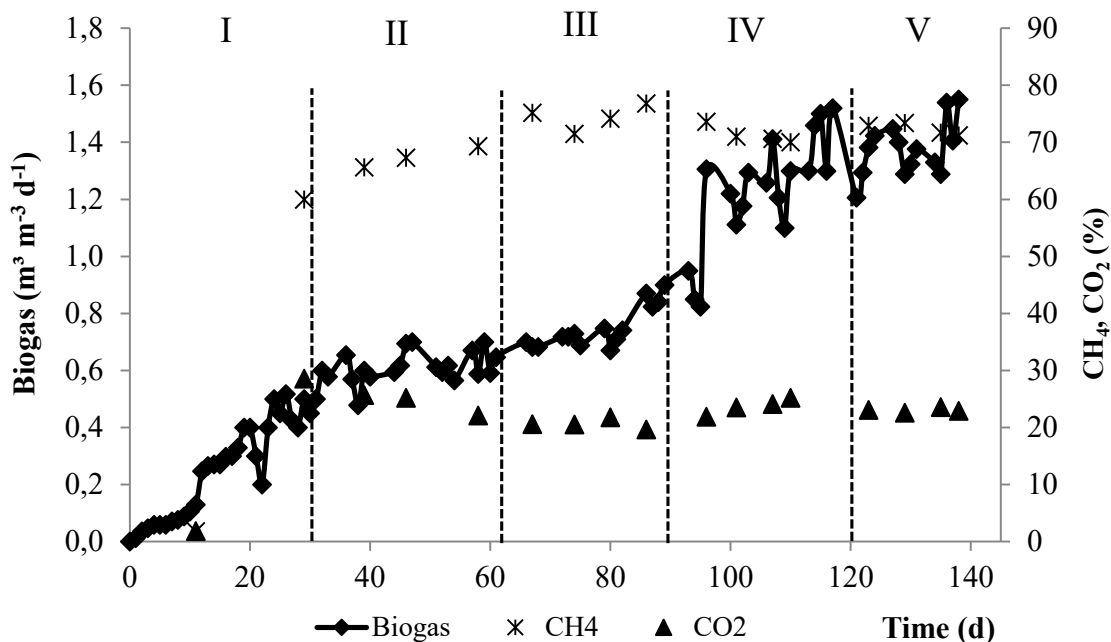


Figura 2. Produção de biogás e concentrações de CH₄ e CO₂.

Comparativamente com as publicações realizadas nos últimos 15 anos (Tabela 4), verifica-se que a produção máxima de biogás (1,50 m³ m⁻³ d⁻¹) obtida na Fase VI foi a mais relevante. Na Tabela 4 é apresentada a comparação do desempenho do reator híbrido com outros modelos de reatores utilizados para tratamento da ARB, evidenciando a vazão diária de biogás com respectivo percentual de metano detectado e a remoção de DQO_t.

Tabela 4. Digestão anaeróbia de dejetos de bovinos.

Reator, Temp. (°C)	Subs.	TRH (d)	COV (Kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	Biogás m ³ m ⁻³ d ⁻¹)	DQOt rem. (%)	CH ₄ (%)	Referências	
Bach CSTR, 35	DB + SL	56	NR	NR	74	51,4	Comino et al. (2009)	
CSTR, 35	DB 80% + ARAO20%	19	3,63	1,31	63,2	68,9	Dareioti et al. (2010)	
CSTR, 37	DBL	10	NR	1,34	36	67	Rico et al. (2011)	
		20		0,7	43	70,2		
CSTR,37	DB	14	NR	NR	NR	64	Dias et al. (2014)	
DTH, 14-35	DB	60	NR	0,27-0,31	NR	53,7-59,2	Resende et al. (2015)	
DTH, 20-25	DB	60	NR	0,07	NR	63	Ferrer et al. (2011)	
		90		0,47		67		
DTH, 53	DB	10	NR	NR	48,5	NR	Abubakar and Ismail (2012)	
UASB, 55	CM	7,3	5,06	NR	54,8	56-67,7	Castrillon et al. (2002)	
		8,9	4,16		61,2			
		10,6	3,15		68,1			
		16	2,84		74,9			
UASB, 37	DB	22,5	1,67	NR	79,7	NR	Maranon et al. (2006)	
		14	3,7		85			
		5,3	8,63		32,2			64,4
		7,3	5,22		50			65
UASB, 37	DB	8,9	4,91	NR	55,1	66,4	Maranon et al. (2001)	
		10,6	4,32		61	73		
		16	3,68		70	74		
		22,5	2,35		75,5	68,3		
RAH, 36	DBL	20	0,87	0,21	32	63,5	Demirer and Chen, (2005b)	
		10	6,89	0,83	64			
UASB, 40	ARB	6	3,8	0,56	80	69,3	Trabalho presente	
		5	4,6	0,80	76	75,4		
		3	7,0	1,20	68	71,3		
		2	10,8	1,50	60	72,3		

DB - Dejetos bovino; SL - Mistura de soro de leite; EBL - Dejetos de bovinos de leite; ARB- Água residual da bovinocultura leiteira; CSTR – Reator completamente misturado; DTH –Digestor tubular horizontal; UASB – Reator anarobio de fluxo ascendente; RAH - Reator anaeróbio híbrido; Temp. - Temperatura; Subs. - Substrato; HTR - Tempo de retenção hidráulica; COV-Carga orgânica volumétrica; NR-Não reportado; DQO rem.- Remoção de DQO.

Valores próximos aos obtidos neste trabalho foram encontrados por Rico *et al.*, (2011) e Dareioti *et al.*, (2010), ambos operando com o reator CSTR, à temperatura mesófila, que referem produtividades de cerca de $1,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, recorrendo a TRHs de 10 e 19 dias, respectivamente.

As vantagens do reator híbrido em relação aos reatores CSTR dizem principalmente respeito à não utilização de sistemas mecânicos de agitação e à necessidade de um menor volume útil do reator para o mesmo volume de substrato a ser tratado. Por sua vez, Demirer e Chen (2005b) ao tratarem dejetos de bovinos num reator anaeróbio híbrido utilizando com TRH de 10 e 20 dias, registaram valores menos interessantes do que os alcançados pelo reator híbrido desta pesquisa e que se traduziram em produções em biogás de $0,21$ e $0,83 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($63,5\% \text{ CH}_4$). Ferrer *et al.*, (2011), no Peru, e Resende *et al.*, (2015), no Brasil, operaram digestores tubulares horizontais (DTH) à temperatura ambiente (Tabela 4). O primeiro estudo reportou produtividades de $0,07$ e $0,47 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ a TRHs de 60 e 90 dias, enquanto o segundo apresentou produtividades de $0,27$ e $0,31 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para TRH de 60 dias. Os maiores valores de produção de biogás encontrados por estes autores ficaram abaixo do menor valor de produção proporcionado pelo híbrido ($0,55 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) a operar com TRHs de 6 dias, 10 a 15 vezes inferiores. Mesmo em países de clima tropical, as baixas temperaturas durante o inverno podem prejudicar o desempenho da digestão anaeróbia. Resende *et al.*, (2015) observaram oscilações térmicas entre 14 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, no inverno, e 24 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, no verão. Os autores reportaram um declínio de $14,5\%$ na produção de biogás quando a temperatura decresceu de $29,5$ para $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Cestano *et al.*, (2014) referem que para não existir inibição e acidificação nos reatores, a operação quando em temperatura ambiente deve ser superior a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Witorsa e Lansing (2015) reforçam esta premissa no seu estudo, ao verificarem uma queda de 70% na produção de metano perante um decréscimo da temperatura de 24 para $14 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como descrito por Gerardi (2003) e Witorsa e Lansing (2015), as temperaturas mais adequadas para a digestão anaeróbia da ARB encontram-se nas gamas mesófilas ($30\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$) e termófilas ($50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$). As vantagens do uso das temperaturas mesófilas, em relação às termófilas, principalmente no inverno, traduzem-se na maior facilidade em evitar choques térmicos no processo, ser mantida a produção do biogás mais estável e de os gastos energéticos no aquecimento do reator serem inferiores aos necessários para as temperaturas mais elevadas. Estas afirmações, associadas aos resultados da presente pesquisa, induzem a uma reflexão sobre as vantagens de iniciar a adoção de reatores a operar na faixa mesófila em países de clima tropical, como o Brasil, onde atualmente são adotadas plantas que operam em temperaturas ambiente/psicrófilas ($10\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A composição do biogás obtido não foi sujeita a grandes oscilações ao longo da experiência, como apresentado na Figura 2. O valor médio da concentração de metano de 69% evoluiu até 75% , respetivamente nas Fases III e IV, tendo posteriormente estabilizado em valores de $71\text{-}72\%$ (Fases V e VI: Tabela 3). Quanto ao dióxido de carbono, concentrações entre $20,6 \%$ ($\pm 1,04$) e $23,7 \%$ ($\pm 1,3$) foram registradas.

Segundo Noorollahi *et al.*, (2019), a concentração média do metano presente no biogás encontra-se na faixa de 55 a 65% . Comparativamente, o valor mais baixo obtido no presente estudo (69% CH_4) corresponde à percentagem mais elevada referida nas literaturas (Tabela 4), o que indica que o processo ocorrido no presente digestor híbrido permitiu obter um biogás com maior concentração de em metano do que o referido nos outros trabalhos, o que é uma vantagem em comparação aos outros modelos de reatores reportados na literatura.

3.2 CAPACIDADE DE REMOÇÃO: DQO TOTAL E SOLÚVEL

À medida que a carga orgânica aplicada aumentou e o TRH decresceu, verificou-se uma diminuição da capacidade de remoção da unidade (Tabela 3). As maiores remoções foram encontradas na operação

com os TRHs mais longos (5 e 6 dias: Tabela 3), onde eficiências médias de 76 e 81% DQO_i foram atingidas, respectivamente. Os reatores UASB, utilizados nos trabalhos de Maranon *et al.*, (2006) e Maranon *et al.*, (2001), alcançaram eficiências de remoção de DQO de 85% e 75,5% ao serem aplicados TRHs de 14 e 22,5 dias, respectivamente (Tabela 4). Embora estes valores sejam comparáveis aos registrados no reator híbrido, os TRHs utilizados pelos autores são 2,3 e 3,8 vezes superiores, indicando que o híbrido possui uma capacidade de remoção superior ao do UASB para este tipo de efluente. As remoções de 55 e 61% obtidas por Maranon *et al.* (2001) ao alterar o TRH de 8,9 para 10,6 dias e ao aplicar cargas próximas das testadas no híbrido, 4,91 e 4,32 *versus* 4,6 Kg DQO m³ d⁻¹ (Fase IV), continuam a indicar uma manifesta vantagem de comportamento por parte do presente reator.

Valores de remoção (79,7% de CQO) comparáveis aos registrados no reator híbrido foram obtidos num reator UASB mas que, além das condições termófilas de temperatura (55°C), operou com tempos de 22,5 dias (Castrillon *et al.*, 2002). Estas constatações são reforçadas quando a comparação é feita com outro tipo de unidade. Comino *et al.*, (2009) ao digerirem uma mistura de dejetos de bovino e soro de leite em um reator CSTR em descontínuo atingem remoções de 74% DQO após uma permanência de 56 dias (Tabela 4).

A diminuição do TRH para 3 e 2 dias (Fases V e VI) não favoreceu a capacidade de remoção do reator híbrido, quando comparado com os resultados obtidos nas duas fases anteriores, tendo-se registado um decréscimo para valores de 68 e 60%, respetivamente. Contudo, comparativamente, verifica-se que a utilização de TRH mais elevados, de cerca de 10 dias, não beneficiou o desempenho nem do reator híbrido (Demirer e Chen, 2005b) nem do UASB (Maranon *et al.*, 2001) que, ao operarem com cargas de cerca de 7 e de 4 kg DQO m³ d⁻¹, possibilitaram remoções de 64 e 61%, respectivamente. Ainda, o uso de temperaturas mais elevadas (53°C) e TRHs de 10 dias em reator tubular horizontal, (Abubakar e Ismail, 2012) e 17 dias em reator Biostat B, Germany, em bateladas (Omar *et al.*, 2008) resultou em remoções de 49 e 51% DQO, respectivamente, inferiores às registadas no reator deste trabalho, operado em condições mesófilas de temperatura. As remoções mais baixas (61 e 55% DQO) registadas no trabalho de Castrillon *et al.*, (2002) são comparáveis com os valores mais baixos obtidos no reator híbrido (Fase VI), mas com as desvantagens inerentes à aplicação de temperaturas de digestão mais elevadas e de TRHs mais prolongados que os usados neste trabalho: gama termófila, TRH de 8,9 e 7,3 dias *versus* gama mesófila, TRH de 2 dias.

Em conformidade com as informações aqui mencionadas, o reator híbrido testado neste trabalho apresenta a capacidade de remover a matéria orgânica em condições mais favoráveis por poder operar sob condições mesófilas de temperatura e com THR mais baixos do que os divulgados na literatura dos últimos 20 anos.

3.3 RENDIMENTOS EM BIOGÁS E METANO EM FUNÇÃO DA DQO REMOVIDA

Os valores de rendimentos na produção de gás metano (CH₄ yield), em função da DQO_i e DQO_s, aumentaram com o incremento das COVs e diminuição do TRHs durante as três primeiras fases de operação (Tabela 3). A exceção diz respeito ao último período experimental (Fase VI), onde o valor de rendimento em metano foi semelhante aos obtidos nas duas primeiras fases experimentais em contínuo (Fases III e IV). Os resultados obtidos indicam que o melhor rendimento em metano produzido foi verificado na Fase V, a um TRH de 3 dias com valores de 0,183 e 0,513 m³ de CH₄ por Kg de DQO total e solúvel removida, respectivamente.

Os valores em rendimento de CH₄ (CH₄ yield) com relação à DQO_i foram inferiores aos obtidos em função da DQO_s (Tabela 3). Isto indica que os TRHs adotados na pesquisa foram suficientes para a

degradação do material solúvel e que parte da matéria orgânica particulada de mais difícil biodegradação ficou retida no interior do reator.

Neste trabalho, ficaram retidos no reator resíduos vegetais oriundos das fezes dos animais que não foram removidos pelo tratamento preliminar efetuado. Tais resíduos celulósicos são recalcitrantes e não biodegradáveis num período viável para a operação do reator.

A retenção deste material no interior do reator, justifica os maiores valores de remoção da DQO_t em relação a DQO_s em todas as fases experimentais. Os valores de celulose e hemicelulose detectados no afluente e efluente do reator são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores percentuais de celulose e hemicelulose no afluente e efluente.

Fase	Celulose (%)		Hemicelulose (%)	
	Afl	Efl	Afl	Efl
II	18,2 _(0,12)	3,4 _(0,35)	19,0 _(0,08)	5,0 _(0,02)
III	18,5 _(0,33)	3,4 _(0,07)	21,1 _(1,2)	7,0 _(0,6)
IV	18,3 _(0,20)	4,2 _(0,04)	19,8 _(0,52)	6,0 _(0,22)
V	18,6 _(0,77)	3,9 _(0,24)	19,7 _(0,01)	5,9 _(0,9)

Pouca oscilação nos valores de celulose e hemicelulose detectados no efluente em todas as fases experimentais permite aferir que a velocidade ascensional adotada nesta pesquisa ($0,02 \text{ m h}^{-1}$) foi suficiente para evitar arraste excessivo destes resíduos vegetais. Entre a entrada e saída do reator, cerca de 15% de celulose e 14 % de hemicelulose ficaram retidos, sendo que $7,7 (\pm 0,21)$ e $8,6 (\pm 0,1)$, destes compostos, foram determinados analiticamente no ponto P3 (Figura 1) nas fases III e IV. Nas fases V e VI foram retidos cerca de 14% de celulose e hemicelulose, sendo 8 e 8,8 % verificados no ponto P3.

Na Figura 3 - (A) e (B), são apresentadas imagens de microscopia ótica de amostra do ponto P3 (Figura 1), evidenciando a presença de material vegetal na primeira seção do reator.

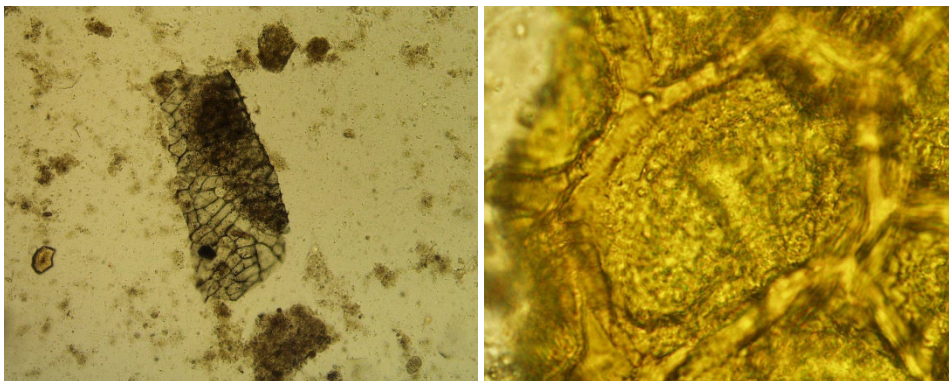


Figura 3. Microscopia ótica do manto de lodo (Ponto P3): (A) Aumento de 400 x, resíduos vegetais não degradados no manto lodo. (B) Aumento de 1000 x, em destaque célula vegetal.

3.4 CAPACIDADE DE REMOÇÃO: SÓLIDOS TOTAIS, VOLÁTEIS E FIXOS

As remoções de ST e SV foram decrescendo com a diminuição dos TRHs (Tabela 6). Tal fato é reportado ao aumento da biomassa microbiana no reator que proporcionou a saída de material biológico (lodo anaeróbico) junto ao efluente tratado, concomitante à acumulação de material e ao menor período disponível para degradação do substrato. O mesmo padrão foi verificado para os SST e SSV, como esperado.

Na Tabela 6 são apresentados os valores dos sólidos aplicados ao híbrido com as respectivas remoções e o rendimento em metano, em função dos SV removidos (SV_r).

Tabela 6. Remoção de sólidos pelo reator híbrido e rendimento em metano (CH₄ yield).

Fase	ST		SV		SF		¹ CH ₄ yield m ³ Kg ⁻¹ VS _r
	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	
II	17.192 _(65,4)	65,1	15.076 ₍₂₄₎	69	2.116 _(9,1)	37,2	0,27
III	17.651 ₍₄₁₎	64,8	15.401 ₍₅₉₎	65,9	2.250 ₍₇₉₎	31,4	0,28
IV	15.993 ₍₂₈₎	52,6	13.898 ₍₄₂₎	52,3	1.632 _(13,4)	21,3	0,36
V	18.413 _(10,4)	45,1	14.025 _(36,8)	34,4	986 _(5,1)	18,1	0,42
	SST		SSV		SSF		---
Fase	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	Efl (mg L ⁻¹)	Rem (%)	---
II	9.300 _(1,9)	58,5	9.238 _(20,3)	64,9	62 _(1,4)	45,1	---
III	9.451 ₍₂₁₎	58,3	9.379 _(5,6)	59,8	72 _(2,3)	43,9	---
IV	10.103 ₍₆₃₎	50,5	10.001 ₍₄₇₎	50,6	102 _(4,2)	33,3	---
V	9.583 _(1,8)	38,8	9.458 _(15,5)	38,6	98 _(2,2)	29,8	---

Ent - Entrada; Rem - Remoção; ¹CH₄ yield = rendimento na produção de metano em função dos SVr.

A remoção de SV atingiu um máximo de 69 % na fase III tendo vindo sucessivamente a decrescer até um mínimo de 34,4 % na fase VI, para o TRH inicial de 6 e final de 2 dias, respetivamente. Valores próximos aos destes foram alcançados por diversos autores: Demirer e Chen (2005a e 2005b), usando um CSAD-*conventional slurry anaerobic digestion*; Resende *et al.*, (2015), operando um reator DTH - digestor tubular horizontal, à temperatura predominantemente mesófila e Jensen *et al.*, (2016), utilizando o processo TPAD - *Temperature Fased Anaerobic Digestion* (Tabela 7).

Em termos comparativos, enquanto o rendimento na produção de metano sob o TRH de 2 dias (Fase VI) foi superior a todos os valores listados na Tabela 7, o rendimento em metano, obtido com o TRH de 3 dias, assemelha-se ao encontrado por Ferrer *et al.*, (2011), operando com um reator DTH, à temperatura ambiente e com TRHs de 60 a 90 dias. Demirer e Chen (2005b) testaram os dejetos de bovinos misturados com água na proporção 2:1 (v/v).

3.5 PH, ALCALINIDADE E AGV

Os valores de pH no afluente mantiveram-se próximos da neutralidade (entre 6,9 e 7,4), indicando haver condições pertinentes à degradação da matéria orgânica e crescimento microbiano (Metcalf e Eddy, 2003; Kothari *et al.*, 2014). O processo anaeróbio promoveu o aumento de pH nas primeiras duas fases experimentais (III e IV) e originou a sua manutenção ou um ligeiro decréscimo nas fases consequentes (Tabela 8), tendo-se registrado valores de pH de 7,1-7,5 no efluente digerido.

Os valores registados no efluente encontram-se na faixa de 2.500-5.000 mg L⁻¹, dentro da faixa recomendada por Grady and Lim (1980), indicando que o efeito tampão foi suficiente para manter o processo anaeróbio em boas condições de funcionamento.

O adequado funcionamento do reator híbrido é confirmado pelas remoções em termos de AGV que variaram entre 98 e 100 % (Tabela 8) em todas as fases experimentais. Os AGV não se acumularam no

sistema em nenhuma das etapas do tratamento, tendo sido consumidos e transformados principalmente em CH_4 e CO_2 , como descrito por Demirer e Chen, (2005a). Os valores dos AGV na saída do reator mantiveram-se entre valores de 50 a 500 mg L^{-1} , gama considerada por Girardi (2003) como segura quanto à estabilidade de um processo anaeróbio. Segundo Sung e Santha, (2003), a alcalinidade das lamas anaeróbias de um digestor em boas condições de funcionamento são capazes de neutralizar o excesso de AGV e manter o pH num intervalo ideal (6,5 - 7,5).

3.6 COMPOSTOS NITROGENADOS E FOSFATO

Na Tabela 7 são evidenciados os valores na entrada e saída do reator no que diz respeito aos nutrientes analisados.

Tabela 7. Entrada e saída de compostos nitrogenados e fosfato do reator híbrido.

Fase	NH_4^+ mg L^{-1}		NTK mg L^{-1}		N_{Org} mg L^{-1}		PO_4^{3-} mg L^{-1}	
	Ent	Sai	Ent	Sai	Ent	Sai	Ent	Sai
III	560 _(0,0)	840 _(0,3)	1.344 _(0,1)	896 _(2,5)	784 _(0,5)	56 _(0,6)	42 _(1,3)	15.5 _(0,2)
IV	492 _(0,2)	758 _(1,2)	1.402 _(3,2)	852 _(0,02)	910 _(0,04)	94 _(0,9)	38 _(0,05)	23.5 _(0,1)
V	706 _(1,2)	726 _(0,06)	1.064 _(0,6)	1.008 _(1,2)	358 _(0,5)	282 _(3,4)	45 _(0,3)	68 _(0,03)
VI	562 _(1,0)	560 _(0,2)	1.152 _(0,7)	1.059 _(0,1)	590 _(0,01)	499 _(0,9)	32 _(0,5)	51,2 _(0,4)

Ent – Entrada; Sai – Saída.

A concentração em nitrogênio total decresceu em todas as fases experimentais, como era esperado, embora de forma menos acentuada nas fases que operaram com cargas mais elevadas, tendo-se registado remoções de 33 e 39 % (Fases III e IV) e de 5 e 8 % (Fases V e VI). De acordo com o previsto, verificou-se igualmente um incremento da concentração em nitrogênio amoniacal após a digestão anaeróbia e uma redução do nitrogênio orgânico (Tabela 9). A variação no acréscimo da concentração de NH_4^+ foi mais acentuada nos dois TRHs mais elevados (50 e 54 %) do que nos mais baixos. Para a fase VI foi observado que o valor entre a entrada do substrato e a saída do digerido em azoto amoniacal permanecia praticamente inalterado, o que revela uma drástica redução da amonificação, relacionada com o baixo TRH utilizado neste período.

Um comportamento semelhante ao descrito foi observado por outros autores. Demirer e Chen (2005a) ao operarem com um reator anaeróbio convencional numa só fase (Reator 1) e outro em duas fases (Reator 2 – acidogênico e metanogênico). Os autores referem-se ao aumento do azoto amoniacal após a digestão anaeróbia nas duas situações operacionais. Para o reator de uma fase aumentos de 58 a 70% e de 20 a 37% (NH_4^+) foram mencionados para HRT de 20 e 10 dias, respetivamente. Para o reator de duas fases, aumentos de 22 a 53 % e de 2 a 42% foram obtidos com HRT de 10 dias. Quanto ao NTK, os mesmos autores detetaram remoções até 34% (R1) e 39% (R2). Demirer e Chen (2005b), usando um AHR com HRT de 10, 15 e 20 dias, no tratamento de efluentes de bovinocultura, detectaram aumento do nitrogênio amoniacal apenas para a operação com 20 dias de retenção. As eficiências na remoção de NTK ficaram entre 9 e 36 %. Ledda *et al.*, (2015), na Itália, tratando dejetos de bovino num biodigestor à escala real, com TRH de 32,3 dias, relataram o aumento na relação NH_4/NTK de 29,3 para 51,2 %, como resultado do aumento do nitrogênio amoniacal após a digestão anaeróbia. Em conformidade com o que foi observado no presente

trabalho, tal fato é reportado à amonificação, onde compostos nitrogenados orgânicos (material particulado, moléculas orgânicas, proteínas e aminoácidos) são bioconvertidos em amônia.

Em relação ao fosfato, Castrillon *et al.*, (2002) verificaram que concentrações da ordem dos 150 mg L⁻¹ no afluente eram suficientes para o adequado funcionamento de um reator UASB. Embora as concentrações registadas no presente ensaio (32-45 mg L⁻¹: Tabela 7) se apresentem comparativamente inferiores, elas não impediram o desenvolvimento e a estabilidade do processo no reator. Os resultados obtidos indicam que o processo pode ocorrer satisfatoriamente mesmo a digerir substratos contendo gamas de concentrações em fosforo mais baixas.

A análise do processo decorrido no reator híbrido indica que o fósforo disponível no afluente foi utilizado mais eficientemente nas fases iniciais do ensaio, em que remoções de 63 e 38 % foram respectivamente obtidas de acordo com os TRH de 6 e 5 dias (Fases III e IV). Em termos comparativos, estes valores são compatíveis com os registrados em outros trabalhos. Enquanto Demirer e Chen (2005a) referem a remoções em fósforo semelhantes (61%, R1-reator convencional, TRH=2; e 42%, R2-reator em duas fases, TRH=8); Demirer e Chen (2005b) mencionam eficiências mais baixas (remoções em fósforo total entre 8 e 35 %, HRT=10 e 20 dias) do que as registradas no híbrido.

Posteriormente, durante as Fases V e VI, verificou-se um aumento das concentrações à saída da unidade correspondentes a incrementos de 51 e 60 %, respetivamente. Mais uma vez a semelhança do que aconteceu com o nitrogênio, este aspecto não é irrelevante em termos de valorização agrícola do digerido na medida em que o fluxo pode ser utilizado como biofertilizante em áreas de cultivo, dado a influência positiva do fósforo na nutrição das plantas. Porém, caso o efluente tenha de ser descartado em corpos hídricos é recomendável proceder a um pós tratamento para remoção de fosfato e dos compostos nitrogenados.

4 CONCLUSÕES

O reator UASB com aquecimento pode ser utilizado para tratamento eficiente de efluentes bovinos com TRH variando de 2 a 6 dias. Com o objetivo de maximizar a produção de biogás para recuperação de energia, recomenda-se um HRT de 2 dias. Os HRTs mais curtos observados neste estudo resultaram em volumes de reator menores, o que contribuiu para uma eficiência significativa de remoção de DQO. O reator demonstrou boa capacidade de produção de metano, indicando microbiologia estável ao longo de todas as fases experimentais. O reator UASB com aquecimento apresenta potencial promissor para recuperação de bioenergia e tratamento de efluentes bovinos em uma aplicação real.

REFERÊNCIAS

ABUBAKAR, B.; ISMAIL N. **Anaerobic digestion of cow dung for biogas production**. J. Eng. Appl. Sci. 7: 169-172, 2012.

APHA - Standard methods for the examination of water and wastewaters. Water Environment Federation, Chair Eugene W. Rice, **American Public Health Association** Andrew D. Eaton, American Water Works Association, 2017.

BERHE, Shifare; LETA, Seyoum. **Anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes using anaerobic sequencing batch reactor for bio-energy recovery: Focus on process performance and stability of the methanogenic step**. Journal of Water Process Engineering, v. 54, p. 103993, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103993>

- CALISE, Francesco et al. **A review of the state of the art of biomethane production: recent advancements and integration of renewable energies.** *Energies*, v. 14, n. 16, p. 4895, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14164895>
- CASTANO, J.M. *et al.* **Performance of a Small-Scale, Variable Temperature Fixed Dome Digester in a Temperate Climate.** *Energies*. 7: 5701-5716. 2014. <https://doi.org/10.3390/en7095701>
- CASTRILLON, L. *et al.* **Anaerobic thermophilic treatment of cattle manure in UASB reactors.** *Waste Manage. Res.* 20: 350-356, 2002. DOI: 10.1177/0734247X0202000406
- COMINO, E.; *et al.* **Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix.** *Bioresour. Technol.* 100: 5072-5078, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.059
- DAREIOTI, M.A. *et al.* **Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production.** *Waste Manage.* 30: 1841-1848, 2010. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.02.035
- DEMIRER, G.; CHEN, S. **Two-Phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure.** *Proc. Biochem.* 40: 3542-3549. 2005 (a). DOI:10.1016/j.procbio.2005.03.062
- DEMIRER, G.N.; CHEN, S. **Anaerobic digestion of dairy manure in a hybrid reactor with biogas recirculation.** *World J. Microbiol. Biotechnol.* 21: 1509-1514, 2005 (b). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11274-005-7371-6>
- FERRER I, GARFÍ M, UGGETTI E, FERRER-MARTÍ L, CALDERON, A VELO, E. 2011. **Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes.** *Biomass Bioenergy*. 35: 1668-1674, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.036>
- GERARDI, M.H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/0471468967>
- GRADY, C.P.L.JR.; LIM, H.C. **Biological Waste Treatment.** New York: Marcel Dekker, 1980.
- KOTHARI, R. *et al.* **Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: an overview.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39: 174-195, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>
- LEDDA, C. *et al.* 2015. **Integration of microalgae production with anaerobic digestion of dairy cattle manure: an overall mass and energy balance of the process.** *J. Clean. Prod.* 12: 103-112, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.151>
- LOMEU, Alice Azevedo et al. **Applying Ozone in Cattle Wastewater to Maximize Lipid Production in Microalgae Biomass.** *BioEnergy Research*, p. 1-13, 2023. DOI:10.1007/s12155-023-10564-z
- MARAÑÓN, E. *et al.* 2006. **Anaerobic mesophilic treatment of cattle manure in an upflow anaerobic sludge blanket reactor with prior pasteurization.** *Journal of the Air & Waste Management Association.* 56: 137-143, 2006. DOI: 10.1080/10473289.2006.10464448
- MARAÑÓN, E. *et al.* **The influence of hydraulic residence time on treatment of cattle manure in UASB reactors.** *Waste Management & Research* 19: 436-441, 2001. DOI: 10.1177/0734242X0101900508
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.** 6. ed. New York: McGraw - Hill, 1878 p, 2016.

MENDONÇA, H. V et al. **Co-digestion of deep bedding and wastewater from pig farming: A new strategy for bioenergy increase and biofertilizer recovery.** Journal of Environmental Management, v. 304, p. 114310, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114310

MENDONÇA, H. V. et al. **Digestão anaeróbia para produção de energia renovável.** Revista em Agronegócio e Meio Ambiente, v. 14, n. 3, p. 1-16, 2021. DOI: <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n3e7667>

MENDONÇA, H. V. et al. **Bioenergy recovery from cattle wastewater in an UASB-AF hybrid reactor.** Water Science and Technology, v. 76, n. 9, p. 2268-2279, 2018. DOI: 10.2166/wst.2017.325

NOOROLLAHI, Y. *et al.* **Biogas production potential from livestock manure in Iran.** Renew Sustain Energy. 50: 748-754, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.190>

OMAR, R., *et al.* **Anaerobic treatment of cattle manure for biogas production.** Proceedings Philadelphia, Annual meeting of American Institute of Chemical Engineers, Philadelphia, USA, 2008.

RESENDE, A.J. *et al.* 2015. **Seasonal Variation on Microbial Community and Methane Production during Anaerobic Digestion of Cattle Manure in Brazil.** Microbial Ecology: 70, 01-12, 2015. DOI: 10.1007/s00248-015-0647-y

RICO, C. *et al.* **Effect of mixing on biogas production during mesophilic anaerobic digestion of screened dairy manure in pilot plant.** Eng. Life Sci. 11: 476-481, 2011. DOI: 10.1002/elsc.201100010

SOUZA, DENISE SALVADOR et al. **New methods to increase microalgae biomass in anaerobic cattle wastewater and the effects on lipids production.** Biomass and Bioenergy, v. 176, p. 106915, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106915>

SUNG, S.; SANTHA, H. **Performance of temperature-Fased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes.** Water Res. 37: 1628-1636, 2003. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00498-0

WITARSA, F.; LANSING, S. **Quantifying methane production from psychrophilic anaerobic digestion of separated and unseparated dairy manure.** Ecol. Eng. 78: 95-100, 2015. DOI:10.1016/j.ecoleng.2014.05.031

ZENG, Shuting et al. **Impacts of norfloxacin on sewage sludge anaerobic digestion: Bioenergy generation and potential environmental risks.** Results in Engineering, p. 101392, 2023. DOI:10.1016/j.rineng.2023.101392