



Universidade Estadual Paulista
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE RESÍDUOS ALIMENTARES NO PROCESSO DE BIOMETANIZAÇÃO

Jandir Pereira Blasius

Orientador: Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro
Coorientadora: Prof. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro - SP
2019

JANDIR PEREIRA BLASIUS

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE RESÍDUOS ALIMENTARES NO
PROCESSO DE BIOMETANIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro

Coorientadora: Prof. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer

Rio Claro – SP
2019

Blasius, Jandir Pereira

B644i

Influência de diferentes composições de resíduos alimentares no processo de biometanização / Jandir Pereira Blasius. -- Rio Claro, 2019

113 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

Coorientadora: Sandra Imaculada Maintinguer

1. Digestão anaeróbia. 2. Biorreatores. 3. Atividade Metanogênica Específica. 4. Potencial bioquímico de metano. 5. Tratamento de resíduos orgânicos. I. Título.

JANDIR PEREIRA BLASIUS

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE RESÍDUOS ALIMENTARES NO
PROCESSO DE BIOMETANIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro
Orientador (UNESP)

Prof. Dr. Ronan Cleber Contrera
Escola Politécnica da USP

Prof. Dr. Valdir Schalch
USP de São Carlos

Conceito: Aprovado.

Data: 22 de abril de 2019.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação não poderia chegar a bom porto sem o apoio precioso de várias pessoas, duas caninas especiais e um força divina.

Agradeço a Deus pela vida e por transformá-la de tal modo que nem nos melhores sonhos, achei que pudesse chegar aonde estou.

Agradeço aos meus pais: José e Salete, às minhas irmãs: Luzia, Jadna e Lidiane e ao meu sobrinho e afilhado: Otávio, pelo apoio incondicional.

Agradeço ao Rodolfo que me inseriu em sua família, a qual me acolheu em Araras: vovó Therezinha, tias Marô, Esmeralda e Vera, primos Fabrício, Fernanda, Carol e Vinicius, sobrinha Alice e irmã Juliana, vocês foram e são fundamentais em minha vida, quero levá-los sempre comigo.

Agradeço às caninas Safira e Nila por me escolherem para tomar conta de vocês, por me mostrarem que independente de como foi meu dia, vocês estarão felizes em me ver, pelos passeios na rua, por serem como são, duas sapecas.

Agradeço a Marly, Rodolfo, Mah, Gleicy, Michele, Bruna e Camila, por serem luzes em minha vida, serem os amigos que são, para todas as horas.

Agradeço ao Renan, Caroline, Daiana, Luan, Mateus, Dani e Vitor pela amizade, apoio, ajuda e incentivo no desenvolvimento da dissertação.

Agradeço ao orientador Prof. Marcus pela paciência, empenho, conselhos e por ter me corrigido quando necessário, sem nunca me desanimar.

Agradeço a co-orientação da Prof. Sandra pelo conhecimento transferido, pela paciência e orientação.

Agradeço a banca de qualificação: Prof. Reinaldo e Prof. Ronan pelas considerações que vieram a contribuir para desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço a Prof. Eleni e ao Prof. Michel que não tinham nenhuma ligação com o projeto, mas que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Por fim agradeço a UNESP pela oportunidade de fazer o mestrado, aos laboratórios CEA e IPBEN pelo espaço para desenvolvimento da pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

No Brasil são geradas quantidades significativas de resíduos orgânicos provenientes das perdas no segmento de produção e processamento da cadeia de fornecimento de alimentos, ou desperdiçadas no varejo e no consumo final. Ainda, no país há carência de aplicações do processo de digestão anaeróbia no tratamento dos resíduos orgânicos alimentares, tornando pertinente seu estudo. Este trabalho analisou a influência de diferentes proporções de resíduos alimentares no processo de biometanização. Os substratos consistiram de resíduos orgânicos coletados em restaurante universitário, sendo divididos em dois grupos: Resíduos de Pré-Preparo dos alimentos (RPP) e Resíduos de Sobras das refeições (RS). Testes em batelada foram realizados para avaliar o Potencial Bioquímico de Metano (BMP) das diferentes proporções de resíduos, sob condições mesofílica e termofílica, tendo como fontes de inóculos dois lodos anaeróbios granulares provenientes de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Para verificar a atividade dos lodos foram realizados testes de Atividade Metanogênica Específica (AME), tendo o acetato como fonte de carbono, com aplicação de diferentes relações Substrato/Inóculo (S_0/X_0) (0,5, 1,0 e 1,5). Os resultados dos testes de AME sob condições mesofílica e termofílica demonstraram bom desempenho dos inóculos com índices 0,1965 e 0,1559 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹, respectivamente, sendo que a relação $S_0/X_0=1,0$ foi a mais indicada para aplicação na biodigestão anaeróbia dos resíduos alimentares. Os testes de BMP sob diferentes proporções de resíduos alimentares demonstraram que a temperatura e o inóculo mesofílicos e a mistura de resíduos 75% RPP + 25% RS foram as condições mais promissoras para o tratamento anaeróbio dos resíduos e para biometanização. Por fim, foi realizado outro teste de BMP com aumento da carga orgânica nos reatores, sob as condições consideradas ideais. Foi determinada como carga orgânica máxima: 1,5 g STV.0,25L⁻¹. De modo geral, os resultados obtidos nos ensaios realizados viabilizam a aplicação da digestão anaeróbia no tratamento de resíduos alimentares e consequente geração de biogás.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia, atividade metanogênica específica, tratamento de resíduos orgânicos, potencial bioquímico de metano, biorreatores.

ABSTRACT

In Brazil, significant amounts of organic waste are generated from losses in the production and processing segment of the food supply chain, or wasted on retail and final consumption. Still, in the country there is a lack of applications of the anaerobic digestion process in the treatment of organic food residues, making its study pertinent. This work analyzed the influence of different proportions of food residues on the biomethanization process. The substrates consisted of organic residues collected in a university restaurant, being divided into two groups: Food Pre-Preparation Residues (RPP) and Residues of Leftovers from meals (RS). Batch tests were carried out to evaluate the Biochemical Potential of Methane (BMP) of the different proportions of residues, under mesophilic and thermophilic conditions, having as inoculum sources two granular anaerobic sludge from UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. In order to verify the activity of the sludges, tests of Specific Methanogenic Activity (AME) were carried out, with acetate as carbon source, applying different Substrate/Inoculum (S_o/X_o) ratios (0.5, 1.0 and 1.5). The results of the AME tests under mesophilic and thermophilic temperatures showed good performance of the inoculum with indexes 0.1965 and 0.1559 g DQO_{CH₄}.g STV⁻¹.d⁻¹, respectively, with the ratio $S_o/X_o=1.0$ was the most indicated for application in anaerobic biodigestion of food waste. BMP tests under different proportions of food residues demonstrated that the mesophilic temperature and inoculum and the 75% RPP + 25% RS residue mixture were the most promising conditions for the anaerobic treatment of residues and for biomethanization. Finally, a BMP test was performed with increased organic load in the reactors, under the conditions considered ideal. The maximum organic load was determined as follows: 1.5 g STV.0.25L⁻¹. In general, the results obtained in the tests carried out allowed the application of anaerobic digestion in the treatment of food residues and consequent generation of biogas.

Key-words: Anaerobic digestion, specific methanogenic activity, treatment of organic residues, biochemical potential of methane, bioreactors.

LISTA DE SIGLAS

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

AME – Atividade Metanogênica Específica

AT – Alcalinidade Total

BMP – *Biochemical Methane Potential*

C/N – Relação mássica Carbono/Nitrogênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

FAN – *Free Ammonia Nitrogen*

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

FORSU – Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos

GEE – Gases de Efeito Estufa

OPAS - Organização Pan-Americana de Saúde

pH – Potencial Hidrogeniônico

PNRS – Política Nacional dos Resíduos Sólidos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

RPP – Resíduos de Pré-Preparo

RS – Resíduos de Sobras

S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

SV – Sólidos Voláteis

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Rio Claro, SP

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos resíduos sólidos	6
Figura 2 - Visão geral da cadeia de fornecimento de alimentos.....	9
Figura 3 - Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe pelo segmento da cadeia de fornecimento de alimentos	10
Figura 4 - Tecnologias aplicadas no tratamento de resíduos orgânicos	12
Figura 5 - Comparação de rendimento dos processos de compostagem e de digestão anaeróbia aplicados ao tratamento da FORSU.....	12
Figura 6 - Etapas do processo de digestão anaeróbia	13
Figura 7 - Relação entre a temperatura e o crescimento relativo dos microrganismos psicrófilicos, mesofílicos e termofílicos.	15
Figura 8 – Diagrama da parte experimental da pesquisa	31
Figura 9 - Esquema de coleta e caracterização dos inóculos	32
Figura 10 - Preparo dos substratos utilizados na pesquisa	33
Figura 11 - Processamento dos resíduos alimentares utilizados	34
Figura 12 - Homogeneização e acondicionamento dos resíduos utilizados.....	35
Figura 13 - Esquema do aparato experimental utilizado para aferição do volume de metano produzido nos ensaios.....	42
Figura 14 – Composição gravimétrica, em base úmida, dos resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP.....	51
Figura 15 – Produção média acumulada de metano dos testes de AME sob condições mesofílica e termofílica e ajuste dos dados pelo modelo de Gompertz modificado.....	57
Figura 16 - Valores médios do consumo de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição mesofílica	63
Figura 17 - Valores médios do consumo de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição termofílica	63
Figura 18 – Valores médios da remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição mesofílica	65

Figura 19 - Valores médios de remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição termofílica	66
Figura 20 - Valores médios da remoção de DBO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condições mesofílica e termofílica	68
Figura 21 - Valores médios percentuais de remoção de STV das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condições mesofílica e termofílica.....	69
Figura 22 - Ajuste dos dados de produção média acumulada de metano do teste de BMP sob condição mesofílica, pela aplicação do modelo de Gompertz modificado	72
Figura 23 - Ajuste dos dados de produção média acumulada de metano do teste de BMP em temperatura mesofílica, pela aplicação do modelo Gompertz modificado	72
Figura 24 - Valores médios do consumo de carboidratos totais de acordo com as relações substrato/inóculo empregadas	78
Figura 25 - Valores médios de remoção de DQO de acordo com as relações S_0/X_0 empregadas	79
Figura 26 - Valores médios de remoção de DBO do teste de BMP de acordo com as relações S_0/X_0 empregadas	80
Figura 27 - Relação entre as relações S_0/X_0 empregadas e a eficiência na remoção de STV	81
Figura 28 - Variação do pH referente a cada relação S_0/X_0 empregada no experimento	83
Figura 29 - Produção média acumulada de metano do teste de BMP sob diferentes relações substrato/inóculo e modelagem dos dados pelo modelo Gompertz modificado	86
Figura 30 - Curva de calibração para determinação de carboidratos totais	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual estimado de perdas e desperdícios por grupos de alimentos na América Latina e no Caribe no ano de 2014	11
Tabela 2 - Composição química dos microrganismos metanogênicos.....	17
Tabela 3 - Codigestão de resíduos alimentares com outros substratos orgânicos	27
Tabela 4 - Parâmetros físicos, químicos e biológicos adotados para caracterização do substrato.....	35
Tabela 5 - Composição do meio de cultivo Del Nery.....	37
Tabela 6 - Composição das soluções A, B, C e D do meio Del Nery	37
Tabela 7 - Composição das vitaminas 1 e 2.....	38
Tabela 8 - Composição do meio reacional para o teste de AME em temperatura mesofílica	40
Tabela 9 - Composição do meio reacional para o teste de AME em temperatura termofílica.....	40
Tabela 10 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob condição mesofílica	46
Tabela 11 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob condição termofílica.....	46
Tabela 12 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob diferentes cargas orgânicas com a temperatura e a mistura de resíduos mais promissora pra biometanização	47
Tabela 13 - Parâmetros, métodos analíticos e frequência nas análises	48
Tabela 14 - Resultados das análises de sólidos dos lodos utilizados como fontes de inóculo nos testes.....	50
Tabela 15 - Caracterização físico-química e biológica das misturas de resíduos	52
Tabela 16 - Índice de biodegradabilidade das misturas de resíduos abordadas na pesquisa.....	54
Tabela 17 - Produção acumulada de CH ₄ obtida nos testes de AME sob condições mesofílica e termofílica, conforme as relações Substrato/Inóculo empregadas	55

Tabela 18 - Parâmetros estimados pela aplicação da equação de Gompertz modificada para ajuste dos dados obtidos nos ensaios de AME sob condições mesofílica e termofílica	59
Tabela 19 - Parâmetros utilizados para determinação do índice de AME dos lodos mesofílico e termofílico.....	60
Tabela 20 - Consumo percentual de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica	64
Tabela 21 - Remoção percentual de DQO das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica.....	66
Tabela 22 - Produção média acumulada de metano obtida nos testes de BMP das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica .	70
Tabela 23 - Determinação do Potencial Bioquímico de Metano das misturas de resíduos sob condições mesofílica e termofílica	73
Tabela 24 - Parâmetros estimados dos teste de BMP das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada.....	75
Tabela 25 - Produção média acumulada de metano obtida no teste de BMP com crescente carga orgânica sob diferentes relações Substrato/Inóculo	84
Tabela 26 - Determinação do valor de BMP do teste de carregamento orgânico sob diferentes relações substrato/inóculo	86
Tabela 27 - Parâmetros ajustados no ensaio de BMP com aumento de carga orgânica, sob diferentes relações substrato/inóculo, pela aplicação da equação de Gompertz modificada	89

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 Resíduos Sólidos	5
3.2 Panorama dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil.....	6
3.3 Resíduos orgânicos: perdas e desperdícios de alimentos	8
3.4 Digestão anaeróbia.....	13
3.5 Principais parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia.....	14
3.5.1 <i>Temperatura</i>	<i>14</i>
3.5.2 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	<i>16</i>
3.5.3 <i>Nutrientes</i>	<i>16</i>
3.5.4 <i>Conteúdo de sólidos totais.....</i>	<i>17</i>
3.5.5 <i>Inóculo</i>	<i>19</i>
3.5.6 <i>Relação Carbono/Nitrogênio (C/N)</i>	<i>20</i>
3.5.7 <i>Substâncias inibidoras e tóxicas.....</i>	<i>20</i>
3.5.8 <i>Tipos de matérias-primas</i>	<i>22</i>
3.6 Resíduos alimentares	23
3.6.1 <i>Composição química</i>	<i>23</i>
3.6.2 <i>Potencial energético</i>	<i>24</i>
3.6.3 <i>Codigestão de resíduos alimentares.....</i>	<i>25</i>
3.7 Atividade Metanogênica Específica (AME)	29
3.8 Teste de biodegradabilidade anaeróbia.....	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 Inóculo	32
4.2 Substrato	33
4.2.1 <i>Coleta do substrato.....</i>	<i>33</i>
4.2.2 <i>Processamento do substrato</i>	<i>34</i>
4.2.3 <i>Caracterização físico-química e biológica do substrato.....</i>	<i>35</i>

4.3 Ensaio de Atividade Metanogênica Específica.....	36
4.3.1 Meio de cultivo Del Nery	37
4.3.2 Cálculo da DQO teórica do substrato	38
4.3.3 Relações Substrato/Inóculo (S_0/X_0)	38
4.3.4 Procedimento experimental	40
4.3.6 Cálculo do índice de Atividade Metanogênica Específica	42
4.4 Testes de Potencial Bioquímico de Metano sob diferentes condições	44
4.5 Métodos analíticos e frequência das análises.....	48
4.6 Tratamento dos dados e análise gráfica.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Caracterização dos inóculos.....	50
5.2 Caracterização do substrato	51
5.3 Teste de Atividade Metanogênica Específica - AME.....	55
5.4 Testes de Potencial Bioquímico de Metano sob condições mesofílica e termofílica.....	62
5.4.1 Consumo de carboidratos totais	62
5.4.2 Remoção de DQO	65
5.4.3 Remoção de DBO.....	67
5.4.4 Remoção de STV.....	68
5.4.5 Produção de metano.....	70
5.5 Teste de Potencial Bioquímico de Metano com aumento de carga orgânica nos reatores sob diferentes relações Substrato/Inóculo (S_0/X_0)	77
5.6.1 Consumo de carboidratos totais	77
5.6.2 Remoção de DQO	79
5.6.3 Remoção de DBO.....	80
5.6.4 Remoção de STV.....	81
5.6.5 pH	82
5.6.6 Produção acumulada de metano	84
6 CONCLUSÕES	91
7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

APÊNDICE A	108
A - Descrição das metodologias de análises físico-químicas e biológica.....	108
<i>A.1 pH.....</i>	<i>108</i>
<i>A.2 Alcalinidade Total (AT) e Ácidos Graxos Voláteis (AGV)</i>	<i>108</i>
<i>A.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....</i>	<i>109</i>
<i>A.4 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)</i>	<i>110</i>
<i>A.5 Determinação de carboidratos totais</i>	<i>110</i>
<i>A.6 Análise Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) e umidade.....</i>	<i>112</i>
<i>A.7 Relação C/N.....</i>	<i>112</i>

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis é responsável pela emissão atmosférica da maior parte dos Gases de Efeito Estufa (GEE), por origem antrópica. Os impactos negativos associados a essa fonte de energia poderiam ser reduzidos através de uma melhor utilização de energias renováveis. Nesse sentido, a biomassa e os resíduos orgânicos desempenham papel fundamental na mitigação desses efeitos adversos e podem contribuir para produção de energia (DI MARIA et al., 2015).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) e a Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS) (2017), a cada ano, um terço da produção mundial de alimentos (cerca de 1,3 bilhão de toneladas) é perdida (nos segmentos de produção agrícola, pós-colheita e processamento) ou desperdiçada (no varejo e consumo final) através da cadeia de fornecimento de alimentos para consumo humano. Estas Organizações estimaram que no ano de 2016, na América Latina e no Caribe, foram perdidas ou desperdiçadas cerca de 127 milhões de toneladas de alimentos.

Especificamente no Brasil, é estimada uma perda de alimentos de 200 g per capita/dia nas esferas de produção agrícola, pós-colheita e processamento (PARITOSH et al., 2017), que gera um montante de cerca de 15,3 milhões de toneladas/ano. Por outro lado, o desperdício de alimentos de atividades do varejo e consumo final, geram uma fração de matéria orgânica que representa em torno de 51,4% da composição gravimétrica total dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no país (SNIS, 2016), que resulta num montante de cerca 40,2 milhões de toneladas/ano. Juntando as formas de perdas e desperdícios, no país são gerados, aproximadamente, 55,5 milhões de toneladas/ano de resíduos orgânicos.

O levantamento realizado pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2017) inferiu que no ano de 2016, da massa total coletada de resíduos orgânicos desperdiçados nos municípios brasileiros, 59% são dispostos em aterros sanitários, 9,6% em aterros controlados, 10,3% em lixões e 3,4% são encaminhados para unidades de compostagem, sendo que cerca de 17,7% dos municípios não forneceram informações. Assim sendo, um percentual elevado de

resíduos orgânicos deveriam ser encaminhados a uma sequência de gerenciamento, seguindo as diretrizes estabelecidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e pelo decreto nº 7404/2010 e não dispostos em aterros sanitários, que são projetados para receber somente os rejeitos.

Considerando os impactos ambientais negativos da disposição de resíduos orgânicos em aterros (prática proibida), da incineração e do baixo rendimento energético da compostagem de resíduos alimentares (MATA-ALVAREZ, 2002a; POSMANIK et al., 2017), a digestão anaeróbia foi proposta como uma alternativa para produção de energia limpa e para o tratamento de resíduos com alto teor de umidade (ROMERO-GÜIZA et al., 2016). Durante este processo, os microrganismos anaeróbios convertem os substratos orgânicos em biogás (composto por metano (60 – 70%), dióxido de carbono (30 – 40%) e traços de outros gases, como o sulfeto de hidrogênio) e composto (rico em nutrientes, que pode ser utilizado como biofertilizante) (SHEETS et al., 2015).

Em comparação com outros processos, a digestão anaeróbia possui vantagens de ser adaptada a diferentes escalas de trabalho, tratar uma gama maior de substratos, mesmo com alto teor de umidade e impurezas (APPELS et al., 2011). Recentemente, com a indústria do biogás sendo voltada para produção de energia (HAMAWAND, 2015), a aplicação de resíduos alimentares é um substrato promissor no processo de digestão anaeróbia, devido ao seu conteúdo energético elevado, grande quantidade e disponibilidade (PARITOSH et al., 2017).

Assim sendo, os resíduos orgânicos poderiam ser direcionados para processo de digestão anaeróbia, que é considerada uma das melhores alternativas para seu tratamento, pois resulta em baixos impactos ambientais (CAPSON-TOJO et al., 2016), produz material passível de ser utilizado como biofertilizante (KURUTI et al., 2017) e possui alto potencial de recuperação energética (BEGUM et al., 2016; KURUTI et al., 2017; ZAMANZADEH et al., 2016; ZHANG; SU; TAN, 2013a).

Embora a digestão anaeróbia seja um processo amplamente empregado no tratamento de águas residuais e lodo de esgoto, o tratamento de resíduos alimentares ainda enfrenta desafios técnicos e econômicos. Entre tais desafios tem-se a instabilidade do processo, acumulação de ácidos graxos voláteis (AGV), custo elevado de transporte e operação (XU et al., 2018), eficiência reduzida na produção de biogás e na remoção de

sólidos voláteis, o longo tempo requerido para estabilização da matéria orgânica (KHALID et al., 2011), taxa de carregamento orgânico elevada e porcentagem reduzida de sólidos aplicados em reatores (LIU et al., 2016a) e a dificuldade de controle da origem e sazonalidade dos substratos (JENDE et al., 2016).

Globalmente, é estimada uma produção de 2 bilhões de toneladas/ano de RSU, com conteúdo de até 53% de resíduos orgânicos biodegradáveis (definidos por Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos - FORSU), que são provenientes, principalmente, de restaurantes e residências, e possuem custo elevado de tratamento, estimado em torno de U\$ 900 bilhões (BRAGUGLIA et al., 2018). Portanto, a recuperação de energia e nutrientes dos resíduos alimentares não só constitui oportunidades econômicas substanciais, mas também, um requisito essencial para desenvolvimento da sociedade (XU et al., 2018).

Deste modo, a relevância dessa pesquisa se dá pela necessidade de avaliar a performance do processo de digestão anaeróbia dos resíduos alimentares, tendo em vista que são produzidas quantidades significativas de resíduos orgânicos e há carência de aplicações desse processo no Brasil. Nesse sentido, este trabalho analisou a influência de diferentes proporções de resíduos alimentares na biometanização. O substrato abordado consistiu nos resíduos orgânicos gerados no restaurante universitário da Universidade Estadual Paulista (UNESP) – *Campus* de Rio Claro. Foram realizados testes sob diferentes condições a fim de destacar as condições ideais para o tratamento dos resíduos e seu potencial de biometanização.

2 OBJETIVOS

Geral:

Avaliar o processo de digestão anaeróbia de diferentes misturas de resíduos alimentares, gerados em restaurante universitário.

Específicos:

- Avaliar a Atividade Metanogênica Específica (AME) de lodos granulares mesofílico e termofílico utilizados como fontes de inóculo;
- Analisar a produção de metano para diferentes proporções de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica;
- Avaliar o aumento da carga orgânica no desempenho dos reatores, sob aplicação de diferentes relações Substrato/Inóculo (S_0/X_0).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos são definidos como material, substância ou bem descartado, resultante das atividades antrópicas, cuja destinação final se deve proceder no estado sólido, semissólido, gasoso e líquido, com características que tornem inviável seu lançamento no sistema de esgoto e nos corpos hídricos, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

Devido à crescente preocupação com a destinação dos resíduos sólidos em relação à preservação dos recursos naturais e por questões de saúde pública, em 02 de agosto de 2010, foi sancionada a Lei Federal nº 12.305, que instituiu a PNRS. Esta representa um marco regulatório na área e dispõe sobre os princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes voltadas à gestão integrada e ao gerenciamento dos resíduos sólidos.

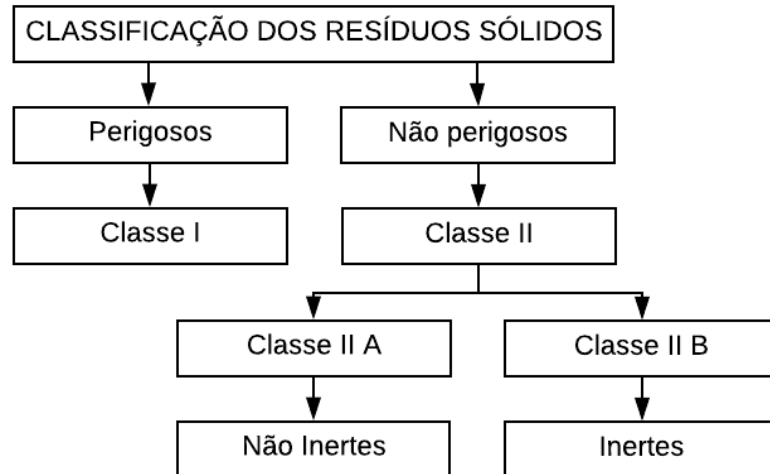
Buscando nortear os atores envolvidos com a gestão e o gerenciamento dos resíduos sólidos, o artigo 9º apresenta diretrizes de prioridade a serem adotadas. Estas seguem a ordem de: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos e disposição final adequada (BRASIL, 2010).

Antes de buscar alternativas para tratamento dos resíduos sólidos, é necessário realizar sua caracterização para posterior classificação e assim, adotar as medidas mais adequadas para seu gerenciamento. A classificação engloba a identificação do processo ou atividade que originou os resíduos, suas características e constituintes para comparação com listas de substâncias e resíduos, cujos impactos à saúde humana e ao meio ambiente são conhecidos.

Dessa forma, a ABNT NBR 10.004 classifica os resíduos sólidos quanto a periculosidade em dois grupos: perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II) (Figura 1). Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Enquanto, os resíduos não perigosos são divididos em Classe II A (não inertes): que podem ser biodegradáveis, combustíveis e solúveis em água; e Classe II B (inertes): que em contato

com água não tem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações acima dos padrões de potabilidade da água, com exceção de aspecto, cor, dureza e sabor (BRASIL, 2010).

Figura 1 - Classificação dos resíduos sólidos



Fonte: ABNT NBR 10.004

A PNRS classifica os resíduos quanto à sua periculosidade (em perigosos e não perigosos) e origem. Nesta última classificação, os resíduos são enquadrados em resíduos domiciliares, de limpeza urbana, sólidos urbanos, de estabelecimentos comerciais e de prestadores de serviços, dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviço de saúde, construção civil, agrossilvopastoris, de transportes e de mineração.

Sob os efeitos da Lei Federal nº 12.305 de 2010, os resíduos orgânicos abordados nesse estudo são classificados de acordo com sua periculosidade em resíduos não perigosos. E quanto a sua origem, como resíduos comerciais e de prestadores de serviços, por se tratar de resíduos de restaurante.

3.2 Panorama dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil

Entre 2015 e 2016, enquanto a densidade demográfica brasileira apresentou uma taxa de crescimento de 0,8 %, a geração per capita de RSU registrou queda de 3%. No mesmo período, a geração total de RSU apresentou uma queda de 2%, que corresponde

a uma produção média de 214.405 toneladas/dia (ABRELPE, 2017). No entanto, a cobertura de serviços de coleta de resíduos obteve um pequeno avanço, sendo a região sudeste, a que apresentou o maior índice de coleta do país (52,7% do total de resíduos coletados no Brasil).

O relatório “Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos”, que divulga anualmente a base de dados do SNIS, apontou elevada cobertura do serviço de coleta regular domiciliar, abrangendo 98,6% da população urbana, com déficit de 2,7 milhões de habitantes das cidades brasileiras, sendo 44,7% destes, moradores da região Nordeste, 21,8% da região Sudeste, 21,1% da região Norte e os 12% restantes, divididos entre a região Sul e Centro-Oeste (SNIS, 2017).

Referente à disposição final, em 2010, a PNRS estabeleceu o prazo de quatro anos para a extinção dos lixões. A partir de agosto de 2014 seria permitido, somente, a operação de aterro do tipo sanitário, tendo em vista que estes devem assegurar que as condições ambientais não sejam alteradas, por seguirem especificações técnicas e obras de engenharia. Porém, essa meta não foi cumprida e em 2015, foi aprovada pelo senado a prorrogação do prazo, que ficou estipulado entre 2018 e 2021, de acordo com a situação de cada município.

Comparando os dados de disposição adequada dos RSU entre os anos de 2015 e 2016, ocorreu um retrocesso, sendo que no ano de 2016 um maior percentual de resíduos foram encaminhados para os aterros controlados (24,2% - 17.269.975 t/ano) e para os lixões (17,4% - 12.391.020 t/ano). Cabe salientar que essas unidades inadequadas para disposição final dos resíduos estão presentes em todas as regiões do país, e receberam mais de 93,4 mil toneladas de resíduos por dia (SNIS, 2016).

Os aterros sanitários respondem pela disposição final de 58,4% (41.678.985 t/ano) dos resíduos coletados (ABRELPE, 2017). Sendo assim, essas informações sinalizam que 41,4% dos resíduos coletados são dispostos inadequadamente e que grande percentual poderia ser tratado pelo processo de digestão anaeróbia.

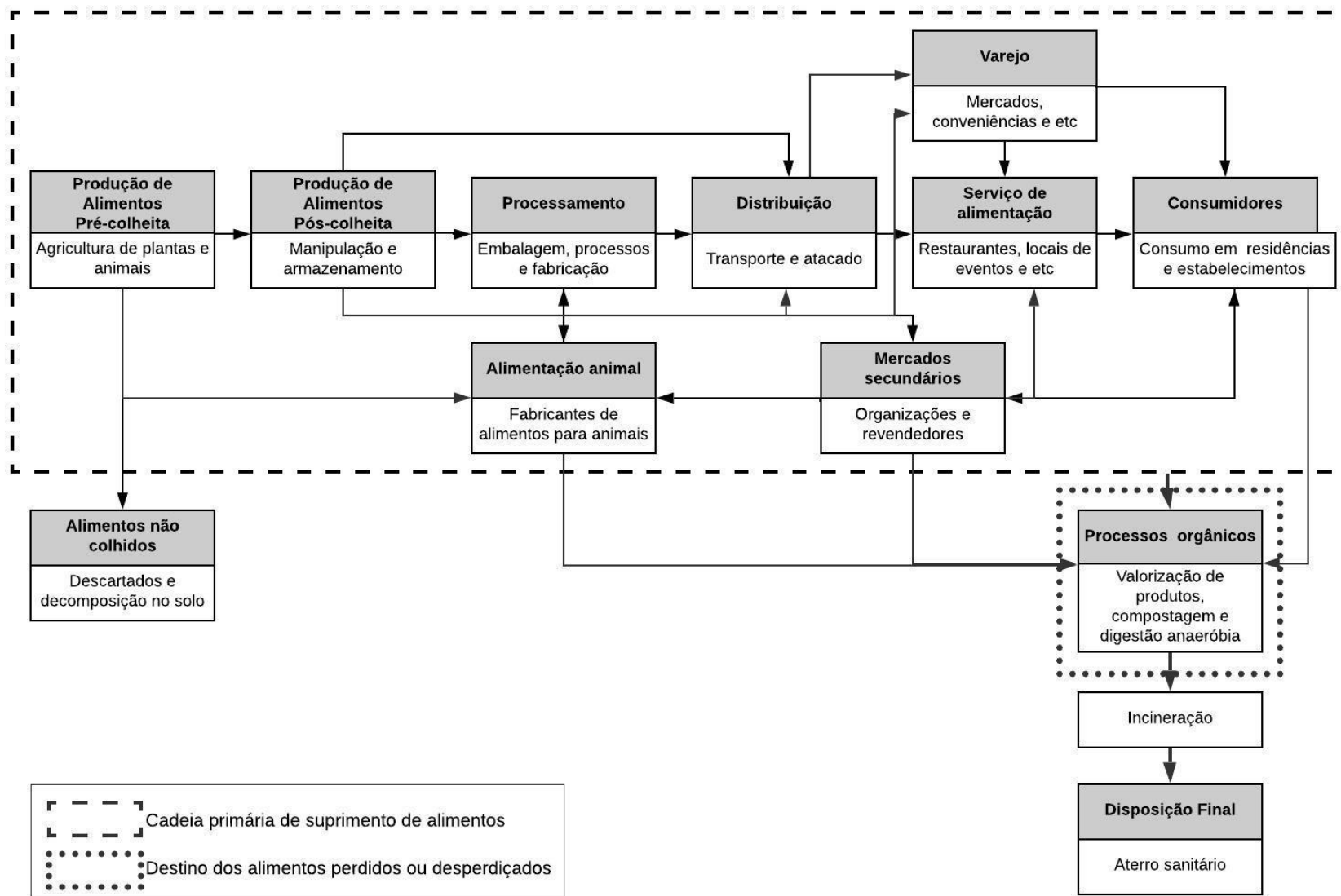
3.3 Resíduos orgânicos: perdas e desperdícios de alimentos

Os resíduos alimentares, ou “desperdício de alimentos”, referem-se aos alimentos destinados ao consumo humano, mas que são descartados (partes comestíveis e não comestíveis) devido a processos de preparo e manejo inadequado de estoques, ou por negligência, e inclui alimentos que estragaram ou que perderam a validade. Já a perda de alimentos consiste nos alimentos que perderam sua qualidade e não são consumidos devido às ineficiências na cadeia de abastecimento alimentar, seja pela gestão, tecnologia ou refrigeração inadequadas (PARFITT; BARTHEL; MACNAUGHTON, 2010).

Enquanto a perda de alimentos ocorre nas esferas iniciais da cadeia de suprimento de alimentos (isto é, na produção, colheita e no processamento), o desperdício concentra-se nos estágios finais dessa cadeia, ou seja, na distribuição, varejo, serviços e consumidores (FAO, 2011).

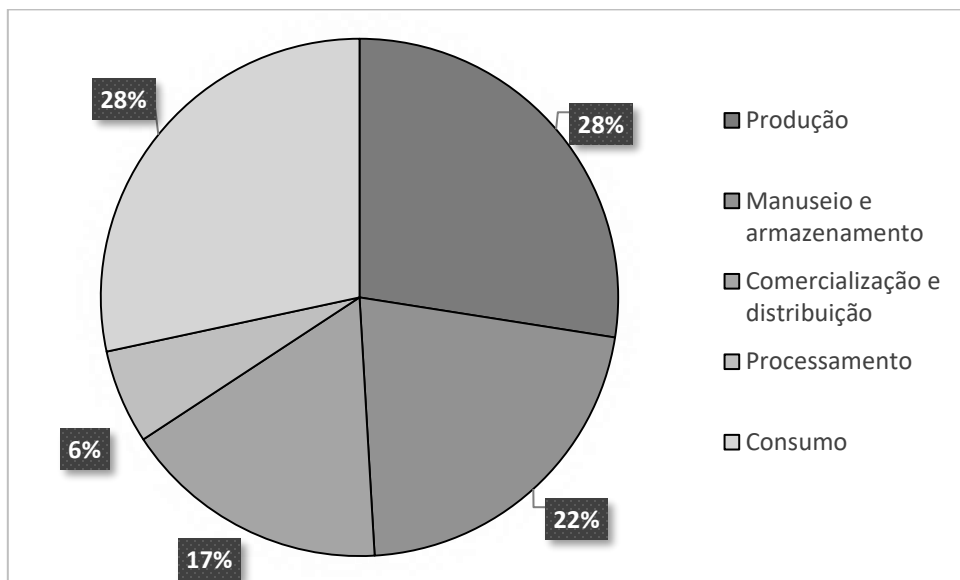
Na Figura 2 é apresentada uma visão geral da cadeia de fornecimento de alimentos e destaca (nos retângulos tracejados) os setores da cadeia primária e o destino final adequado para os resíduos de desperdício e perdas de alimentos.

Figura 2 - Visão geral da cadeia de fornecimento de alimentos



FAO (2014) estima que, globalmente, 6% da perda de alimentos ocorre na América Latina e no Caribe, sendo que esse valor representa um percentual de 15% dos alimentos disponíveis para consumo no mundo. Na Figura 3 é apresentada uma estimativa percentual de perdas e desperdícios por etapas da cadeia de fornecimento de alimentos nessas regiões.

Figura 3 - Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe pelo segmento da cadeia de fornecimento de alimentos



Fonte: FAO (2014) – baseado em dados do Banco Mundial (2014)

A produção refere-se às perdas e desperdícios de alimentos nas fases de colheita e pós colheita. O manuseio é atrelado às atividades de armazenamento, transporte, produção e distribuição. O processamento consiste nos processos industriais, como embalagem e fabricação. A comercialização e distribuição são associadas aos resíduos produzidos por comerciantes atacadistas e varejistas e aos supermercados. O consumo refere-se às perdas e desperdícios de alimentos pelo consumidores, nas residências e estabelecimentos comerciais.

De acordo com dados do Banco Mundial (2014), globalmente, de um quarto a um terço dos alimentos produzidos anualmente para consumo humano, são perdidos ou desperdiçados.

Na Tabela 1 é apresentada uma estimativa percentual de perdas e desperdícios por grupos de alimentos na América Latina e no Caribe, segundo estimativa de FAO (2014).

Tabela 1 - Percentual estimado de perdas e desperdícios por grupos de alimentos na América Latina e no Caribe no ano de 2014

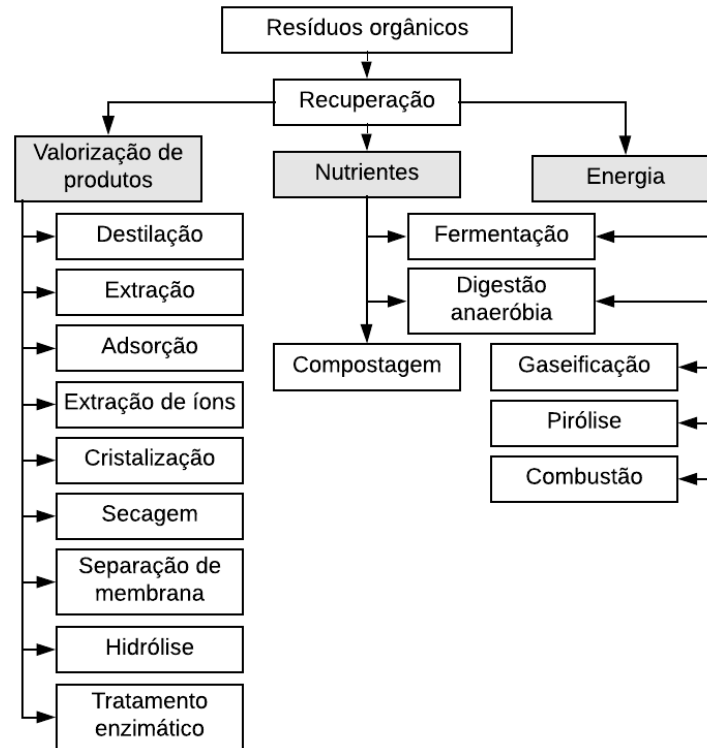
Grupo de alimento	Produção agrícola	Manuseio pós-colheita e armazenamento (%)	Processamento e acondicionamento (%)	Distribuição (%)	Consumo (%)
Cereais	6	4	2 e 7	4	10
Raízes e tubérculos	14	14	12	3	4
Oleaginosas/leguminosas	6	3	8	2	2
Frutas e hortaliças	20	10	20	12	10
Carne	5,3	1,1	5	5	6
Peixes e frutos do mar	5,7	8	9	10	4
Leite	3,5	6	2	8	4

Fonte: FAO (2014)

Na América Latina e no Caribe, os maiores percentuais de perdas são atribuídos à esfera de produção, enquanto o maior desperdício é referente ao consumo final (com total de 28% em relação às demais esferas). As frutas e hortaliças compõem o grupo de alimentos que possui o maior percentual de perdas e desperdícios em todas as etapas da cadeia de fornecimento de alimentos.

Considerando a proibição da disposição de resíduos orgânicos em aterros, as estratégias de gerenciamento devem engobar processos que recuperem componentes valiosos, nutrientes e/ou energia (PAP et al., 2014). Os processos comumente empregados são: a compostagem e a digestão anaeróbia, contudo há diversas tecnologias que podem ser aplicadas no tratamento destes resíduos, como mostradas na Figura 4.

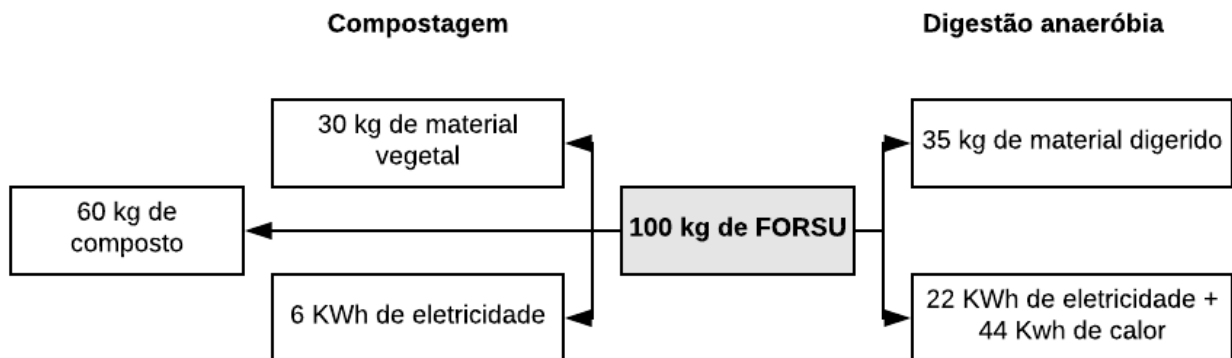
Figura 4 - Tecnologias aplicadas no tratamento de resíduos orgânicos



Fonte: Pap et al. (2014)

Na Figura 5 é apresentada uma comparação entre os rendimentos obtidos pelo processo de compostagem e de digestão anaeróbia para tratamento da FORSU, segundo dados da pesquisa de Mata-Avarez (2002). No entanto, cabe lembrar que os rendimentos exatos dependem do processo, da qualidade e das propriedades dos resíduos tratados.

Figura 5 - Comparação de rendimento dos processos de compostagem e de digestão anaeróbia aplicados ao tratamento da FORSU



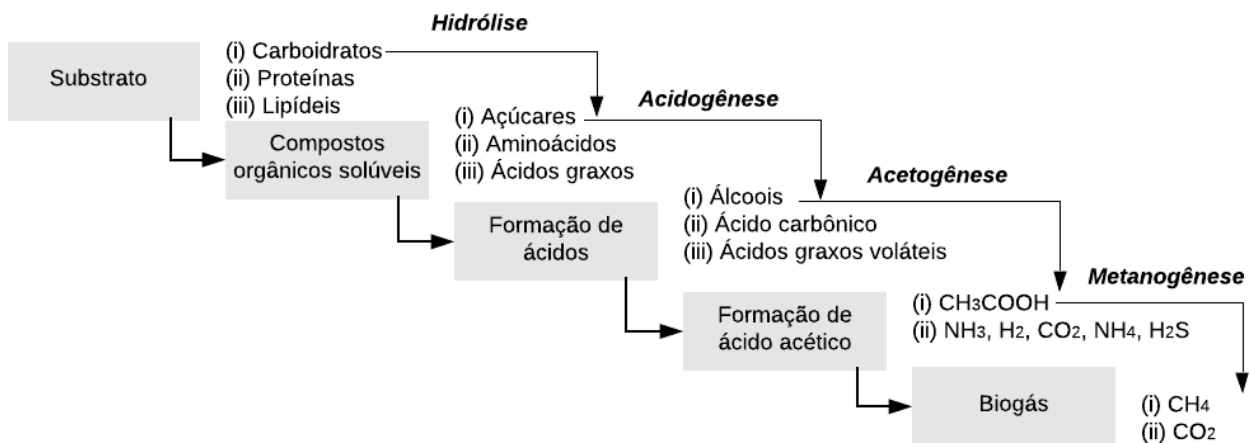
Fonte: Mata-Avarez (2002)

Vale ressaltar que desde o início da produção de alimentos até o pós-consumo, há custos de água e energia, que sinalizam um preço muito alto para a economia dos países. Portanto, é necessário que os resíduos alimentares sejam direcionados para o processo de digestão anaeróbia, que engloba o tratamento e a valorização energética, através do biogás produzido.

3.4 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste num processo biológico de transformação de um substrato orgânico em metano, gás carbônico e hidrogênio por microrganismos sob condições de anaerobiose (MINGORANCE, 2014). De acordo com Paritosh et al. (2017), este processo (Figura 6) ocorre em quatro etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Figura 6 - Etapas do processo de digestão anaeróbia



Fonte: Paritosh et al. (2017)

Na hidrólise, os compostos orgânicos complexos (lipídeos, carboidratos, glicídios, polissacarídeos, ácidos nucleicos e etc.) são convertidos em compostos orgânicos simples (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, álcoois, monossacarídeos, purinas e pirimidinas) (NESHAT et al., 2017). Alguns autores consideram que esta etapa é limitante para a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, pois fornece nutrientes para que as outras etapas ocorram (APPELS et al., 2008; COELHO; DROSTE; KENNEDY, 2011).

Poh et al. (2015) verificaram que a hidrólise ocorre mais rapidamente em temperatura mais elevada, maior tempo de retenção e em condições levemente ácidas.

Na acidogênese, as bactérias acidogênicas transformam os compostos formados na hidrólise em ácidos graxos e álcoois, tais como: ácido propiônico, ácido butírico, acetato, etanol e lactato. Estas bactérias são capazes de decompor os produtos da hidrólise em acetato, gás hidrogênio e dióxido de carbono. Esta fase também sofre interferência do pH, sendo que Yu & Fang (2003) observaram que valor deste parâmetro entre 6.0 e 7.0 favoreceu a formação de acetato e butirato.

Na acetogênese, os ácidos orgânicos e álcoois gerados na fase anterior são digeridos por bactérias acetogênicas, produzindo, principalmente, acetato, além de dióxido de carbono e gás hidrogênio. Trata-se de uma fase importante no processo, sendo que a via acetoclástica é responsável pela produção de 70% do metano (FANG; ZHANG, 2015). Esta fase pode ser inibida pela pressão parcial elevada de hidrogênio no digestor (BONOMI et al., 2012).

Na metanogênese, é formado o metano e o gás carbônico, por meio de duas vias: metanogênese acetoclástica, que utiliza o acetato como substrato; e outra via ocorre por ação de bactérias hidrogenotróficas, que reduzem o dióxido de carbono e oxidam o gás hidrogênio (APPELS et al., 2008). Os microrganismos responsáveis por esta etapa são estritamente anaeróbios e são denominados de arqueias (POH et al., 2015). Este domínio requer pH próximo da neutralidade a levemente alcalino para melhor desempenho do sistema anaeróbio.

De modo geral, a digestão anaeróbia é um processo complexo que envolve um consórcio de microrganismos, os quais atuam sinergicamente. Cabe destacar que diversos parâmetros podem interferir neste processo.

3.5 Principais parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia

3.5.1 Temperatura

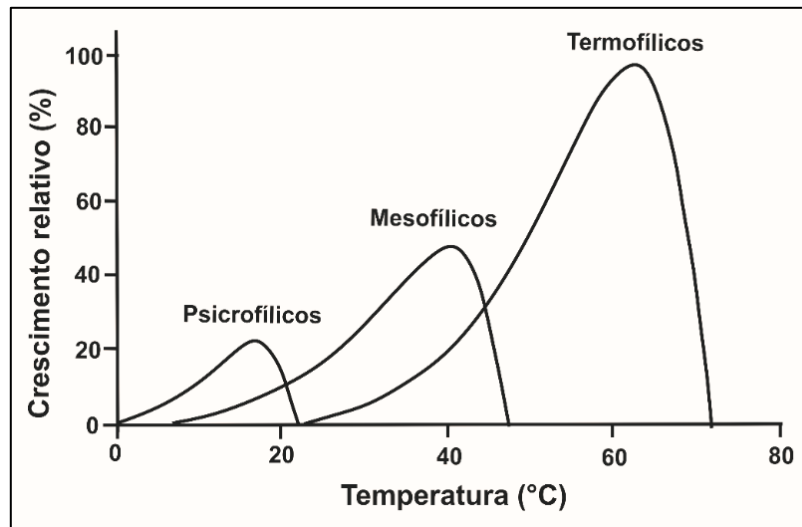
Os microrganismos podem realizar suas funções metabólicas em diferentes faixas de temperatura: mínima, ótima e máxima. Em temperatura ótima as bactérias se encontram na forma mais ativa, enquanto na mínima, o processo é mais lento e menor é

sua eficiência. Em temperaturas elevadas pode ocorrer a destruição do arranjo molecular e causar a morte das bactérias. As arqueias metanogênicas se desenvolvem naturalmente nas faixas de temperaturas: psicrófilicas (0 a 20 °C), mesófilicas (20 a 42 °C) e termófilicas (42 a 75 °C), porém são sensíveis à mudanças bruscas de temperatura (LETTINGA; REBAC; ZEEMAN, 2001).

A temperatura apresenta papel fundamental na digestão anaeróbia, pois atua sobre a atividade enzimática, além regular a produção de metano e a qualidade do material digerido (APPELS et al., 2011; EL-MASHAD; VAN LOON; ZEEMAN, 2003). Na digestão anaeróbia convencional são adotadas temperaturas entre 32 a 40 °C, ou seja, na faixa mesófilica (KHANAL et al., 2008; KIM et al., 2006).

Na Figura 7 é apresentada a relação existente entre as faixas de temperatura e o crescimento dos microrganismos anaeróbios. Nota-se que a taxa de crescimento mais elevada, segue a ordem decrescente: termófilicas > mesófilicas > psicrófilicas.

Figura 7 - Relação entre a temperatura e o crescimento relativo dos microrganismos psicrófilicos, mesófilicos e termófilicos.



Fonte: LETTINGA; REBAC; ZEEMAN (2001)

Em reatores anaeróbios operados na faixa de temperatura mesófilica, as arqueias metanogênicas predominantes são das classes *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter* e *Methanospirillum*, que utilizam como substrato o hidrogênio e dióxido de carbono, e *Methanosarcina* e *Methanosaeta*, que geram metano a partir de acetato (BUENO, 2010).

3.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH sofre influência da concentração e do tipo de ácidos graxos produzidos durante a acidogênese e acetogênese. Estas fases produzem metabólitos ácidos de cadeia curta, como o ácido acético, propiônico e butírico. Quando estes são gerados excessivamente, há diminuição no valor desse parâmetro. Em baixo pH há maior formação de ácido butírico, enquanto em pH alcalino (próximo de 8,0), há maiores concentrações de ácidos acético e propiônico (HORIUCHI et al., 2002).

O pH afeta o equilíbrio de dissociação das moléculas, alterando as propriedades dos sítios ativos das enzimas, devido à transformação de sua estrutura. Este parâmetro também influencia na taxa de sobrevivência dos microrganismos, sendo definidos dois principais grupos: as bactérias produtoras de ácidos (acidogênicas) e as bactérias produtoras de metano (metanogênicas) (SIMÕES, 2017).

As acidogênicas são mais adaptadas a valores de pH entre 5,5 e 6,5, enquanto as metanogênicas, entre 6,8 e 8,2. Considerando que a metanogênese é uma etapa limitante do processo, para ambas culturas coexistirem, a faixa de pH ideal é próximo da neutralidade (BITTON, 2011; KHANAL et al., 2008)

O pH varia de acordo com os estágios da digestão anaeróbia. Durante a fermentação, quando há produção de ácidos e liberação de CO₂, o pH fica próximo de 6,0. Após essa fase, o valor de pH aumenta à medida que os ácidos voláteis são digeridos, quando ocorre a geração de metano. Para manter uma produção constante de biogás é necessário manter este parâmetro com valores entre 6,5 e 7,5. Nessa faixa os microrganismos são muito ativos e tornam a digestão anaeróbia mais eficiente (SUTARYO; JAMES; BJARNE, 2012).

3.5.3 Nutrientes

As bactérias anaeróbias necessitam de nutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio fósforo e nitrogênio) e de elementos metálicos, incluindo os íons de metais leves (sódio, potássio, magnésio, cálcio e alumínio) e de metais pesados (cromo, cobalto, cobre, zinco, níquel e etc.). Os cátions desses elementos desempenham papel fundamental na síntese e manutenção da atividade enzimática (PEIKANG et al., 1998).

Elementos traço, como ferro, cobalto, níquel, selênio, magnésio e tungstênio são essenciais, considerados cofatores para determinadas etapas bioquímicas do metabolismo das bactérias fermentativas e metanogênicas (BITTON, 2011).

A necessidade de nutrientes é baseada na composição química das células dos microrganismos (Tabela 2). O nitrogênio é o elemento, quantitativamente mais requerido, sendo utilizado na forma orgânica ou amoniacal (CHERNICHARO, 2007)

Tabela 2 - Composição química dos microrganismos metanogênicos

Macronutrientes	[g/kgSST]	Micronutrientes	[mg/kgSST]
Nitrogênio	65	Ferro	1800
Fósforo	15	Níquel	100
Potássio	10	Cobalto	75
Enxofre	10	Molibdênio	60
Cálcio	4	Zinco	60
Magnésio	3	Manganês	20
-	-	Cobre	10

*SST (Sólidos Solúveis Totais)

Fonte: CHERNICHARO (2007)

Os nutrientes presentes no substrato são definidos por seus constituintes macromoleculares, tais como o teor de carboidratos, proteínas e lipídeos, que refletem em sua composição os principais elementos químicos (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre).

Geralmente, os resíduos orgânicos apresentam baixa disponibilidade de nitrogênio e fósforo. Para superar essa limitação é importante fazer o balanço de nutrientes através da codigestão (ALBURQUERQUE; DE LA FUENTE; BERNAL, 2012).

3.5.4 Conteúdo de sólidos totais

O conteúdo de Sólidos Totais (ST) afeta a digestão anaeróbia dos resíduos alimentares. Considerando este parâmetro, foram desenvolvidos três tipos de processos para tratamento dos resíduos, são eles: digestão convencional úmida (<10% de ST), semi-seca (10-20% de ST) e seca (20-40% de ST). O processo mais utilizado é a digestão

seca devido a redução do volume dos reatores e da produção de lodo residual (GIANICO et al., 2013).

Em termos de massa, a digestão anaeróbia seca é capaz de tratar mais resíduos que a líquida, sob as mesmas condições. Fernández, Pérez e Romero (2008) relataram que quando a concentração total de sólidos aumentou de 20 para 30%, a taxa de remoção de DQO do sistema de digestão seca teve um decréscimo de 80,7% para 69,1%. O mesmo foi observado quanto ao rendimento de metano, que foi cerca de 17% menor.

Liu et al. (2016b) avaliaram o efeito da aplicação de diferentes concentrações de sólidos totais no processo de codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e resíduos alimentares. Nos testes com baixo teor de sólidos (4,8% de ST), a produção de biogás aumentou linearmente à medida que a proporção de resíduos alimentares foi adicionada. Porém, acima da proporção de 50% da mistura dos substratos ocorreu o acúmulo de AGV e queda na produção de biogás. Por outro lado, os ensaios com alto teor de sólidos (14% de ST) tornaram o meio alcalino (pH entre 7,5 e 8,5) e um efeito sinérgico foi observado entre os substratos. Em vista dos resultados encontrados, os autores recomendam 50% como a proporção ótima de resíduos alimentares no substrato.

Liao e Li (2015) avaliaram o Potencial Bioquímico de Metano (BMP) de lodos com alto teor de sólidos e concluíram que se o processo é combinado com efetivo sistema de agitação, ele se torna eficaz para recuperação da bioenergia a partir do lodo com conteúdo orgânico de 40-50%.

Os mesmos autores testaram um sistema de digestão de lodo com conteúdo de 12% de ST, sem agitação e não observaram produção de biogás. Lodo com alto teor de sólidos se torna um fluido com elevada viscosidade, que resulta em uma mistura com transferência ineficiente de massa (JOLIS, 2008).

Diversos estudos abordaram a produção de biogás em digestores alimentados com lodos, com teor de ST superior a 10%, com agitação (DAI et al., 2013; DUAN et al., 2012) ou pré-tratados (GUENDOZ et al., 2008; JOLIS, 2008; PÉREZ-ELVIRA; FDZ-POLANCO; FDZ-POLANCO, 2011). Todos os trabalhos verificaram produção de biogás reduzida em comparação com digestores operados com teor de sólidos reduzido, onde o

tempo de retenção hidráulica teve que ser prolongado para se obter a mesma remoção de carga orgânica.

Liu et al. (2016a) avaliaram a Atividade Metanogênica Específica (AME) de lodos com teor de sólidos elevado, utilizando diferentes substratos (acetato, propionato, butirato, glicose, celulose microcristalina, hidrogênio e dióxido de carbono). Os autores verificaram que quando o conteúdo de ST foi elevado de 4,2% para 14,4%, a AME dos lodos diminuiu de 40-50% para a maioria dos substratos, com exceção do hidrogênio e dióxido de carbono. Os resultados foram atribuídos ao bloqueio da transferência de massa no digestor com teor de sólidos elevado.

Conforme visto, o teor de sólidos elevado afeta o desempenho da digestão anaeróbia, principalmente pela dificuldade de transferência de massa nos digestores. Por outro lado, a monodigestão de lodo com teor de sólidos reduzido torna pouco atrativo em termos de produção de biogás, além de ter viabilidade econômica comprometida, por requerer digestores com dimensões maiores.

3.5.5 *Inóculo*

Na digestão anaeróbia a qualidade e quantidade de inóculo é um parâmetro crítico para performance do processo. Este parâmetro determina o tempo necessário para estabilização da matéria orgânica e para produção de metano nos digestores (WILKIE, 2008).

Embora os microrganismos necessários para realizar a fermentação e a biometanização da matéria orgânica estejam presentes nos resíduos, a quantidade de biomassa é pouco significativa. Naturalmente, enquanto os microrganismos formadores de ácidos apresentam elevado crescimento, os metanogênicos são mais limitados. O ideal seria fornecer condições para que as arqueias metanogênicas se multipliquem, porém em elevadas concentrações, a produção de biogás tende a cair pela diminuição de alimento disponível (WANG et al., 2012).

Lodos granulares provenientes de reatores UASB devem ser boas fontes de inóculo devido à sua capacidade de armazenar uma grande variabilidade e densidade de microrganismos (WILKIE, 2008). No caso da codigestão de resíduos alimentares e lodo, este é empregado por, geralmente, conter uma grande quantidade de grupos de

microrganismos que irão atuar sinergicamente, de acordo com as condições experimentais impostas para desenvolvimento do processo.

3.5.6 *Relação Carbono/Nitrogênio (C/N)*

A relação C/N responde pelo sucesso da digestão anaeróbia, propiciando o balanço adequado dos nutrientes requeridos pelas bactérias. O carbono é utilizado como fonte de energia e o nitrogênio, para construção da estrutura celular dos microrganismos. Geralmente, para boa performance do processo, este parâmetro deve possuir proporção na faixa de 20 a 30/1 (MBULIGWE; KASSENGA, 2004; RAO; SINGH, 2004; WANG et al., 2012).

Uma relação C/N desbalanceada pode resultar em concentrações de nitrogênio amoniacal e/ou de ácidos graxos voláteis elevadas. Ambos são produtos intermediários, que se estiverem presentes em concentrações elevadas, serão capazes de inibir o processo e conduzir ao decaimento da atividade metanogênica e causar falha do processo de digestão anaeróbia (PARKIN; OWEN, 1986; ZHANG et al., 2014).

Dai et al. (2013) relataram que o rendimento ótimo de metano de 239 mL.g SV⁻¹ ocorreu a uma proporção de 11% de massa de lodo de esgoto/massa de resíduos alimentares, sendo que esta mistura resultou numa relação C/N de 15:1. Por outro lado, Siddiqui, Horan e Anaman (2011) observaram maior redução de SV (93%) com uma relação C/N de 20:1, seguida de 30:1 e 15:1.

3.5.7 *Substâncias inibidoras e tóxicas*

A inibição de uma etapa da digestão anaeróbia é caracterizada como uma redução reversível da atividade microbiana, enquanto a toxicidade é considerada irreversível (SILVEIRA, 2015). Por exemplo, pelo fato das arqueias metanogênicas serem estritamente anaeróbias, a presença de oxigênio apresenta caráter tóxico ao sistema. Por outro lado, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, tanto na forma de nitrato, amônia, íon amônio e amônia livre, se tornam inibidores.

A metanogênese é sensível a diversos grupos inibidores, incluindo a permutação de aceptores elétricos (oxigênio, nitrato e sulfato), sulfetos, metais pesados, hidrocarbonetos halogenados, AGV, amônia e cátions (WILKIE, 2008).

O enxofre, apesar de ser considerado um elemento essencial para o crescimento celular das arqueias, se tiver presente no substrato em elevada quantidade, favorece a proliferação das bactérias sulfatorredutoras, que competem com as metanogênicas (SILVA, 2016). Ainda, compostos sulfurados podem inibir a digestão anaeróbia devido à toxicidade do sulfito a determinados grupos de bactérias (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

A amônia é o produto da digestão anaeróbia de proteínas, uréia e ácidos nucleicos (GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ; GARCÍA-ENCINA, 2009). Geralmente, está presente na forma de amônio (NH_4) e amônia livre (NH_3). Em menor concentração, a amônia é utilizada para crescimento microbiano, porém em altas concentrações, ela pode inibir a atividade dos microrganismos (YENIGÜN; DEMIREL, 2013).

O nitrato é um inibidor, pois compete com a fermentação anaeróbia por substratos orgânicos para fazer a desnitrificação (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). A amônia livre, por permear facilmente até a membrana celular, também é um inibidor, por causar um desequilíbrio protônico e deficiência de potássio no interior da célula (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

A inibição do processo por alta concentração de amônia é provavelmente associada à natureza dos substratos e inóculo, condições ambientais (pH e temperatura) e períodos de aclimatação (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Nesse sentido, Fernandes et al. (2014) relataram que em processo anaeróbio operado com pH 7,0 e 35°C, o nitrogênio amoniacal livre (FAN – do inglês, *Free Ammonia Nitrogen*) representava menos de 1% da amônia total, porém com a mesma temperatura e mudança de pH para 8,0, a quantidade de FAN aumentou 10%.

A inibição do processo é, geralmente, indicada pelo decréscimo na produção de metano e no acúmulo de produtos intermediários como os AGV. Enquanto, a toxicidade é manifestada pela cessão total da atividade metanogênica (CALLI et al., 2005).

Angelidaki & Ahring (1993) verificaram que em concentrações de nitrogênio amoniacal de 1500-3000 mg.L⁻¹ ocorreu a inibição da digestão anaeróbia. Procházka et

al. (2012) observaram que em concentrações superiores a 3000 mg.L⁻¹, foram verificados efeitos de toxicidade.

Portanto, é perceptível que o processo de digestão anaeróbia é vulnerável a diversas substâncias, que em determinadas concentrações, afetam a atividade dos microrganismos. A inibição e/ou toxicidade possuem grande correlação com as condições ambientais em que o processo ocorre.

Para minimizar as possíveis interferências na digestão anaeróbia é necessário: aclimatar o consórcio microbiano antes da inoculação, controlar a temperatura e o pH, diluir os substratos pela codigestão de diferentes resíduos, ajustar a relação C/N dos substratos, imobilizar os microrganismos e utilizar elementos traços com capacidade de estabilizar a amônia (RAJAGOPAL; MASSÉ; SINGH, 2013).

3.5.8 Tipos de matérias-primas

No passado, a digestão anaeróbia era voltada, basicamente, para o tratamento de resíduos e lodos provenientes da criação de animais (suínos, bovinos e avícolas). Porém, devido ao conceito ambiental em busca de gerenciamento dos resíduos e por energias renováveis, o campo de aplicações foi ampliado com a introdução do tratamento de águas residuárias, resíduos industriais e resíduos sólidos orgânicos (JAIN et al., 2015).

Tais resíduos podem ser utilizados como material de alimentação dos digestores, contudo quando a matéria é lenhosa ou contém alto teor de lignina o processo de digestão se torna um desafio (BANIK et al., 2006).

Os resíduos utilizados na digestão anaeróbia apresentam variabilidade significativa em composição, dinâmica de fluido, homogeneidade e biodegradabilidade. Por exemplo, os resíduos da criação de bovinos e suínos são reportados por conter uma faixa de sólidos totais de 3 -12% (ASTALS; NOLLA-ARDÈVOL; MATA-ALVAREZ, 2012; ZHANG et al., 2014). No entanto, resíduos de aves contém cerca de 10 - 30% de ST (WANG et al., 2012). Ainda, resíduos agro-industriais podem conter menos que 1% de ST, enquanto outros podem conter mais que 20%.

Os resíduos alimentares contêm grande quantidade de substâncias solúveis que podem ser facilmente convertidas em AGV, especialmente o ácido propiônico (ZHOU et al., 2014). Os AGV são formados no estágio inicial da digestão e podem causar uma

queda drástica no pH do sistema e inibir a atividade metanogênica, conforme descrito anteriormente. Esta interferência pode ser reduzida através da codigestão com outros substratos para equilíbrio dos índices de C/N, que melhoram a atividade microbiana e evitam a acumulação de produtos intermediários.

3.6 Resíduos alimentares

3.6.1 Composição química

Os resíduos orgânicos podem ser fracionados em compostos facilmente biodegradáveis (carboidratos, lipídeos e proteínas) e de difícil degradabilidade (fibras, ácidos húmicos e fúlvicos) (CAVALEIRO; PEREIRA; ALVES, 2008). A matéria orgânica biodegradável pode ser dividida em diferentes categorias: carboidratos simples (glicose, sacarose ou lactose, aminoácidos ou AGV), que não necessitam passar pela hidrólise para sua quebra; e carboidratos complexos (celulose, proteínas e ácidos graxos de cadeia longa), que precisam ser hidrolisados em monômeros antes da fase metanogênica (LESTEUR et al., 2010).

A composição química dos resíduos alimentares varia em diferentes regiões do mundo. Sua produção e composição depende dos locais onde são recolhidos, do estilo de vida e cultural, tanto em termos de práticas de reciclagem como do tipo de resíduos alimentares produzidos (WARD et al., 2008), bem como do número de habitantes e sua condição social, principais atividades econômicas, estações do ano e sistema de coleta (VALORGAS, 2010).

O descarte de resíduos alimentares, geralmente, é constituído por arroz, feijão, macarrão, vegetais, carne, peixes e ovos (BRAGUGLIA et al., 2018). De modo geral, a composição química desses resíduos é composta por polímeros de carboidratos (amido, celulose e hemicelulose), lignina, proteínas, lipídeos, ácidos orgânicos e em baixa quantidade, compostos inorgânicos (KIRAN et al., 2014).

Apesar da heterogeneidade na composição dos resíduos alimentares, Fisgativa; Tremier e Dabert (2016) extrapolaram as características dos resíduos produzidos no mundo todo. Os autores estimam que a umidade varia entre 74 e 90%, com alta fração de sólidos voláteis (em torno de 85%) e com pH entre 4,3 e 5,8. Ainda, eles apontam uma

proporção entre carboidratos, proteínas e lipídeos de 41 - 62%, 15 - 25%, 13 - 30%, respectivamente.

Especificamente, os resíduos vegetais apresentam um percentual orgânico expresso em termos de STV em torno de 87%, sendo que deste valor a fração de açúcares representa 75% e o restante é composto por material celulósico (9%) e lignina (5%) (BOUALLAGUI et al., 2005).

3.6.2 Potencial energético

Diversos estudos investigaram a relação entre a produção de biogás e os parâmetros físicos dos resíduos orgânicos, como o tamanho de partícula e os tipos de componentes após a separação mecânica (BERNSTAD; JANSEN, 2011; IZUMI et al., 2010; ZHANG et al., 2013). Outros trabalhos analisaram a influência de características químicas como os tipos de moléculas, composição elementar e propriedades bromatológicas (BANKS et al., 2011; CAMPUZANO; GONZALEZ-MARTINEZ, 2016; SONG, 2016).

Os resíduos alimentares, em função do conteúdo elevado de carboidratos, são considerados atrativos para produção de energia (ZHANG et al., 2014). De modo geral, o potencial de geração de biogás depende da qualidade e biodegradabilidade do substrato, principalmente do conteúdo de macromoléculas (BUFFIERE et al., 2006).

Em média a quebra de carboidratos, lipídeos e proteínas gera cerca de 415, 1.014 e 496 L CH₄.kg SV⁻¹, respectivamente (LESTEUR et al., 2010). Nesse sentido, Alibardi e Cossu (2015) verificaram produção reduzida de metano na degradação anaeróbia de resíduos ricos em carboidratos do que com resíduos com teor elevado de gorduras e óleos.

Compostos ricos em hemicelulose e lignina não são facilmente degradáveis e apresentam baixo rendimento energético pelo processo anaeróbio (HUTTUNEN; LEHTINEN; RINTALA, 2008). Por exemplo, a cevada que é composta por cerca de 69% de carboidratos fibrosos, produz em média, apenas, 20 mL CH₄. g SV⁻¹ (NEVES et al., 2006). Os compostos lignocelulósicos e fibras cruas são indicadores negativos para

produção de metano, porque a lignina não é hidrolisada sob condições anaeróbias (XU; WANG; LI, 2014).

De maneira geral, o conhecimento das características e composição dos resíduos é um fator crucial para estimativa de geração de energia através de processos anaeróbios.

3.6.3 Codigestão de resíduos alimentares

O controle da digestão anaeróbia de resíduos alimentares requer uma análise muito complexa, tendo em vista que a composição dos resíduos afeta a cinética e causa instabilidade no processo (FISGATIVA; TREMIER; DABERT, 2016). Por exemplo, resíduos de cozinha que possuem alto teor de gordura, podem afetar negativamente a cinética das reações (SUWANNARAT; RITCHIE, 2015).

Tipicamente, os resíduos alimentares possuem baixa relação C/N, que varia entre 13,2 e 24,5, sendo que a faixa ideal para digestão anaeróbia eficiente é entre 25-35 (CAPSON-TOJO et al., 2016). Para substratos altamente biodegradáveis, a relação C/N ideal é entre 20-25. Enquanto, para materiais com baixa biodegradabilidade, a proporção pode ser superior a 40. Uma alta relação C/N estimula a formação de AGV, que inibem a metanogênese, enquanto em baixa relação, o nitrogênio é rapidamente convertido em amônio e pode ser assimilado pelas bactérias metanogênicas.

Como a acidogênese é a etapa mais rápida da digestão anaeróbia, se houver quantidade elevada de resíduos alimentares no digestor, ocorrerá o acúmulo de AGV de cadeia longa, que inibem a atividade metanogênica devido à concorrência entre organismos produtores e consumidores de ácidos (BOROWSKI, 2015; NAGAO et al., 2012; VENTURA; LEE; JAHNG, 2014). Por outro lado, a biodigestão de resíduos de frutas e verduras, como único substrato, se torna um problema pelo alto conteúdo de açúcares simples, que promovem a rápida acidificação do meio e impedem a metanogênese (SCANO et al., 2014).

Dessa forma, a codigestão anaeróbia (digestão de dois ou mais resíduos) surge com o objetivo de melhorar o desempenho do processo ao agregar no mesmo digestor substratos com diferentes propriedades. Além disso, a codigestão deve promover o equilíbrio do meio nutricional, na relação C/N, acréscimo na composição de micro e macro

elementos, além de promover efeitos sinérgicos entre os microrganismos (MATA-ALVAREZ et al., 2014a; NGHIEM et al., 2017). Dessa forma, o processo se torna mais estável e é possível obter um maior rendimento na produção de biogás (BELLE et al., 2015; HAGOS et al., 2017).

A escolha de proporções equilibradas de resíduos pode gerar interações positivas como o aumento de nutrientes, sinergia entre os substratos, diluição de compostos tóxicos/inibidores e o balanceamento do processo (FONOLL et al., 2015). Por outro lado, a escolha de proporções de misturas desbalanceadas, em termos de composição nutricional, leva ao fracasso do processo, devido à inibição da atividade metanogênica (ZHANG; BANKS; HEAVEN, 2012).

Sendo assim, a codigestão anaeróbia é capaz de tornar o processo mais estável e aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica, reduzir o tempo de retenção hidráulica, aumentar a taxa de carregamento orgânico (NESHAT et al., 2017) e otimizar a produção de biogás (HUANG et al., 2018; PAVI et al., 2017; SANTOS, 2010; ZHANG et al., 2014).

Na Tabela 3 é reunida uma série de trabalhos que abordaram o processo de codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com diferentes substratos orgânicos.

Geralmente, os resíduos da criação de animais são considerados excelentes co-substratos em função de sua alcalinidade elevada e grande diversidade em macro e micronutrientes (BRAGUGLIA et al., 2018). Por exemplo, Rajagopal, Bellavance e Rahaman (2017), mesmo trabalhando em temperatura psicrófila (20°C), obtiveram bom rendimento de metano e estabilidade no processo com a junção de resíduos alimentares e estrume bovino.

De modo geral, estrume de animais, resíduos agro-alimentares e resíduos vegetais são bons co-substratos com resíduos alimentares, além de possuírem baixo custo para sua coleta (CHEN et al., 2014).

Tabela 3 - Codigestão de resíduos alimentares com outros substratos orgânicos

Substrato	Processo (Volume do reator)	Relação S _v /X _o	Carregamento orgânico	Temperatura (°C)	TRH (dias)	pH	% de CH ₄ no biogás	Produção específica de CH ₄ (mL.g STV ⁻¹)	Remoção de STV (%)	Remoção de DQO (%)	Comentários	Referência
RFV + relva	Descontínuo (1 e 10L)	0,5 e 1,0	20 g STV.L ⁻¹	Mesofílica (30°C)	80 -100	5,3 – 7,3	25 – 75	15,7 - 257,4	20 – 50	-	Melhor proporção de resíduos foi 1:1 e 1:3	Santos, (2010)
RA + Dejeito Bovino	Semi - contínuo (4L)	0,25 e 1,5	2 – 4 g STV.L ⁻¹ .d ⁻¹	Mesofílica (36°C)	30 – 329	7,5 – 8,0	47 - 68	150 – 520	-	-	Digestão individual dos RA levou ao acúmulo de AGV.	Zhang; Banks e Heaven, (2012)
Dejeito Bovino + RA + Lodo de esgoto	Contínuo (5L)	-	1,2 – 1,5 g STV.L ⁻¹	Mesofílica (36°C) e termofílica (55°C)	20 - 40	7,9 – 8,2 (36°C) e 8,2 – 8,5 (55°C)	-	430 - 603 (36°C) e 329 – 424 (55°C)	57 – 58.9 (36°C) e 55,7 – 59,8 (55°C)	84 (36°C) e 69 – 83 (55°C)	Maior produção de CH ₄ a 36°C e com mistura de 70% de dejetos, 20% RA e 10% de lodo de esgoto.	Marañón et al. (2012)
RA + Lodo Ativado	Descontínuo – 2 estágios (0,15 - 0,3L)	0,1 – 5,6	1,10 – 1,26 g STV.L ⁻¹	Mesofílica (37°C)	30 - 55	7,0	55	353,5	30,7	14 – 41	Melhor relação de resíduos foi de 8,5:1,5	Liu et al. (2013)
RFV + RA	Contínuo – 2 estágios (8L)	-	0,5 – 3,5 g STV.L ⁻¹ .d ⁻¹	Mesofílica (35°C)	10 -30	6,7 – 7,4	43 - 63	455	-	-	Maior BMP com sistema de digestão em duas fases	Shen et al. (2013)
RA + Dejeito Bovino	Descontínuo (1L) e semi-contínuo (1L)	2,0	20 g STV.L ⁻¹ e 6 – 16 g STV.L ⁻¹ .d ⁻¹	Mesofílica (35°C)	15 - 30	7,4 – 7,7	33 – 63	388 (descontínuo) 317 (Semi-contínuo)	-	-	Melhor relação RA:Dejeito Bovino igual a 2, verificado no teste descontínuo	Zhang et al. (2013)
RA + Lodo Ativado	Semi-contínuo (2L)	2,0	1,0 g STV.L ⁻¹ .d ⁻¹	Mesofílica (35°C) e termofílica (45 e 55°C)	4,2 – 33,3	5,6 – 7,8	-	260 - 400 (55°C)	40 - 75	-	Obtenção de maior valor de BMP na faixa termofílica (55°C).	Gou et al., (2014)

Continuação da Tabela 3

Substrato	Processo (volume)	Relação S ₀ /X ₀	Carregamento orgânico	Temperatura (°C)	TRH (dias)	pH	% de CH ₄ no biogás	Produção específica de CH ₄ (mL.g STV ⁻¹)	Remoção de STV (%)	Remoção de DQO (%)	Comentários	Referência
RA + Palha	Descontínuo (0,6 - 1L)	-	5 g STV.L ⁻¹	Mesofílica (35°C)	8	7,0 – 7,1	51 - 67	300 - 580	-	-	Melhor relação de RA:palha foi 5:1.	Yong et al. (2015)
Microalgas + RA	Descontínuo (0,09L)	2,0	-	Mesofílica (35°C)	40	7,0	-	639,8	38 - 52	52 - 58	Melhor proporção de resíduos foi de 0,2:0,8.	Zhen et al. (2016)
RA + Lodo ativado	Descontínuo (0,12L)	0,3 – 0,7	-	Mesofílica (35°C)	20	7,0	-	480,8	36,2 – 43,4	39,1 – 52,5	Utilizou diferentes pré-tratamentos.	Naran, Toor e Kim, (2016)
RA + Lodo de ETA	Descontínuo (0,5L)	2,0	-	Mesofílica (38°C)	13	7,0	66 - 69	330 - 350	-	-	Melhor proporção de RA e lodo de ETA: 0,5:10, 2:10 e 3:10.	Koch et al. (2016)
FORSU + RFV	Descontínuo (2,0L)	1,0	-	Mesofílica (35°C)	15 - 18	7,1 – 7,9	77 – 81	164 – 396	16 – 55	-	Melhor proporção resíduos FORSU:RFV foi 1:3).	Pavil et al., (2017)
FORSU + Lodo de esgoto + LA	Descontínuo (0,3L)	2,0 – 3,2	-	Mesofílica (37°C)	50	7,0 – 8,0		110 – 785	32 - 61	-	Maior rendimento foi encontrado com digestão da FORSU, apenas	Guyen et al. (2017)

* RFV – Resíduos de Frutas e Verduras; RA – Resíduo Alimentar; AGV – Ácidos Graxos Voláteis; DA – Dejetos animais; RLC – Resíduos Lignocelulósicos; MA:Microalgas; FORSU – Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos; ETA - Estação de Tratamento de Água; LA – Lodo de Aterro; BMP - Potencial Bioquímico de Metano; Relação S₀/X₀ = Relação Substrato/Inóculo; TRH – Tempo de Retenção Hidráulica; STV: Sólidos Totais Voláteis; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

3.7 Atividade Metanogênica Específica (AME)

A AME representa a capacidade máxima de produção de metano por um grupo misto de culturas anaeróbias. Este teste é realizado sob condições controladas para promover a máxima atividade bioquímica de conversão de substratos específicos em metano por unidade de massa (SILVA; BISCARO; PASSOS, 2010).

A AME estabelece a capacidade máxima de remoção de DQO da fase líquida e assim, é possível estimar a taxa máxima de carregamento orgânico a ser aplicada sem que haja risco de desequilíbrio do processo anaeróbio. Este parâmetro funciona como base para avaliar a eficiência da atividade microbiana na digestão anaeróbia e como controle operacional dos reatores anaeróbios (FORESTI et al., 1999).

Devido à falta de padronização internacionalmente aceita, diferentes métodos para determinação da AME são descritos na literatura (MARTINS; AMORIN; SALOMON, 2017). Isso dificulta a comparação dos resultados absolutos obtidos a partir de cada protocolo, sendo que estes se diferem em relação a concentração e tipo de biomassa, a relação S_0/X_0 , ao tipo e concentração de nutrientes, ao tempo de teste e a quantidade de metano produzido.

O desempenho de qualquer processo biológico é baseado na atividade microbiológica e devido ao grau de complexidade das rotas metabólicas e a alta sensibilidade do consórcio microbiano, principalmente das arqueias metanogênicas (LIMA, 2015), a adoção do teste de AME serve para avaliar as condições do sistema. De modo geral, para realização desse teste é importante fornecer nutrientes e substrato em excesso para que o sucesso do processo dependa apenas da atividade e concentração de inóculo.

3.8 Teste de biodegradabilidade anaeróbia

Na literatura são encontrados diferentes métodos capazes de determinar a biodegradabilidade anaeróbia de resíduos e efluentes, com uso de testes aeróbios, anaeróbios e técnicas de espectroscopia (LESTEUR et al., 2010). O teste de Potencial Bioquímico de Metano (BMP, sigla do inglês – *Biochemical Methane Potential*) é um exemplo deste tipo de ensaio, que se baseia na medição acumulada de metano (OWEN;

STUCKEY, 1979; SILVA; MORAIS; ROCHA, 2016) ou no monitoramento do consumo de substrato (GUWY, 2004).

Este teste é extremamente útil para determinar a quantidade de biometano obtida a partir da investigação de resíduos orgânicos específicos, sob diferentes condições operacionais. Além disso, o ensaio funciona como uma ferramenta para otimização técnica e econômica de plantas de biometanização (HUSSAIN; DUBEY, 2014).

O teste é realizado sob temperatura controlada, geralmente em faixa mesofílica. Uma vez que apenas o metano coletado é considerado na avaliação do teste, é removido o dióxido de carbono através de um agente de depuração, como a lavagem em solução alcalina. O valor do BMP é apresentado como volume de metano por massa de material orgânico, definido por SV, DQO (Demanda Química de Oxigênio) ou DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) (STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014).

A determinação da melhor relação S_0/X_0 é um fator relevante para realização deste ensaio. O emprego de uma relação elevada (quantidade de inóculo reduzida) pode levar a uma acidificação do meio, devido ao acúmulo de ácidos orgânicos voláteis. Enquanto, a aplicação de uma quantidade elevada de inóculo deve superestimar a produção de metano pelo decaimento e lise (destruição ou dissolução da célula microbiana causada pela ruptura da membrana plasmática) dos microrganismos (SILVA; DUARTE; PRASAD, 2004).

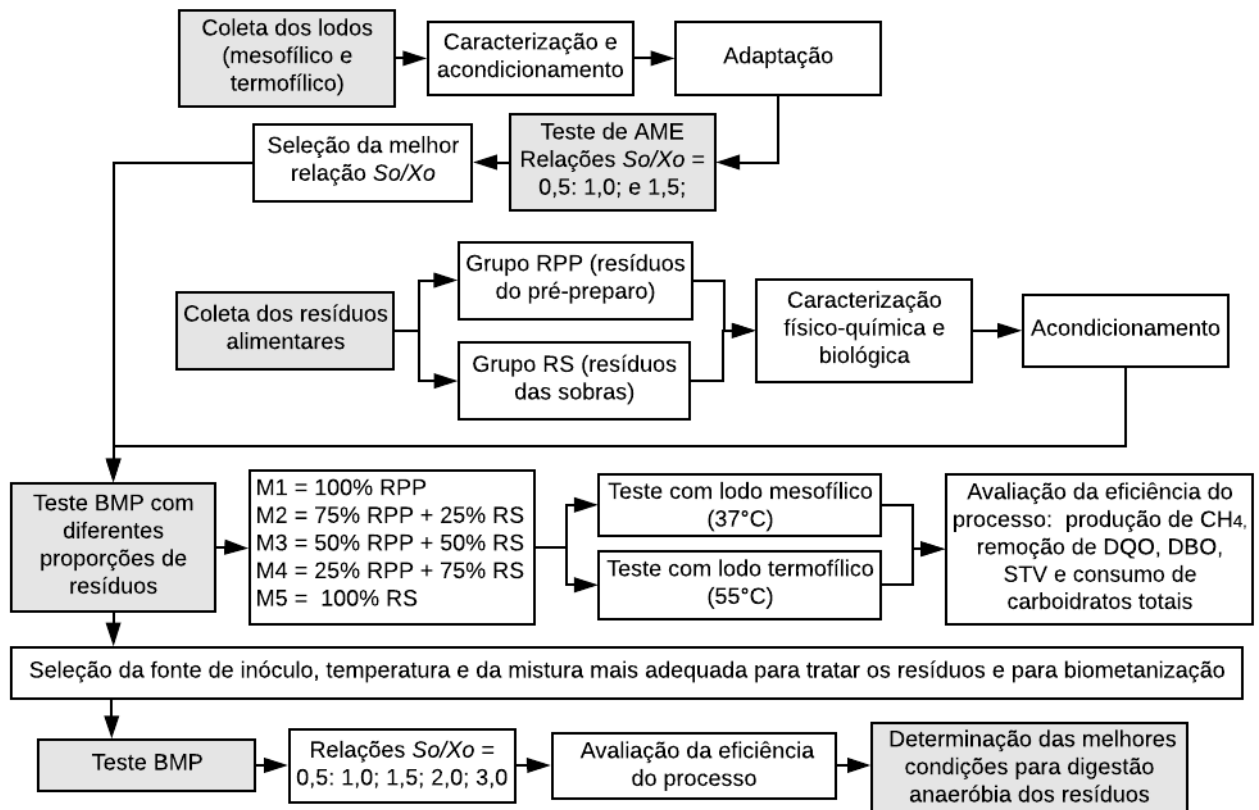
Para evitar a inibição da atividade metanogênica, devido ao acúmulo de produtos intermediários, é necessário ter uma razão ótima entre inóculo e substrato. Esta relação apresenta efeitos na fase *lag*, que se torna mais curta quanto maior é a relação S_0/X_0 (CHEN; HASHIMOTO, 1996).

Nesse sentido, o teste de BMP é empregado para determinar o potencial residual de metano da digestão de resíduos e avaliar a estabilidade do efluente. Enquanto, os testes de AME são utilizados para avaliar a função específica do consórcio microbiano no processo (HO; JENSEN; BATSTONE, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico são descritas as unidades experimentais e os procedimentos adotados neste estudo para atender aos objetivos propostos, conforme diagrama da Figura 8. Este trabalho foi desenvolvido nas dependências do Laboratório do IPBEN – Instituto de Pesquisa em Bionergia, sendo que algumas análises (determinação da DQO e DBO) foram realizadas no Laboratório do CEA - Centro de Estudos Ambientais, ambos laboratórios da UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita”, *campus* de Rio Claro.

Figura 8 – Diagrama da parte experimental da pesquisa

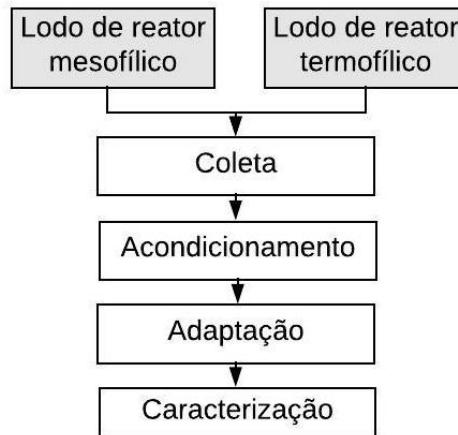


*AME: Atividade Metanogênica Específica; S_o/X_o – Relação Substrato/Inóculo; RPP: Resíduos do Pré-Preparo de alimentos; RS – Resíduos das Sobras de alimentos; BMP: Potencial Bioquímico de Metano; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Biológica de Oxigênio; STV: Sólidos Totais Voláteis.

4.1 Inóculo

Na Figura 9 são ilustrados os procedimentos adotados na coleta e caracterização dos lodos utilizados como fontes de inóculos para desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 9 - Esquema de coleta e caracterização dos inóculos



Como fontes de inóculos, foram utilizados dois lodos granulares provenientes de reatores UASB. O lodo utilizado para o ensaio em temperatura mesofílica foi proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de um abatedouro de aves no município de Tietê – SP. Já o lodo utilizado para o teste em temperatura termofílica foi obtido de reatores destinados ao tratamento de vinhaça de uma usina de cana-de-açúcar, localizada no município de Pradópolis – SP. Os lodos foram coletados e armazenados em recipientes de polietileno, previamente descontaminados. Após a coleta, os lodos foram conservados sob refrigeração em temperatura de 4°C.

Antes dos testes, os recipientes com os lodos foram retirados da geladeira e mantidos a temperatura ambiente durante 2 meses, para aclimação dos microrganismos, adaptação a temperatura mais próxima dos testes e para consumo da matéria orgânica presente no lodo. Durante esse tempo, foram adicionadas doses semanais de solução de acetato de sódio (2 g.L⁻¹) e foi monitorada a produção de metano, para se ter certeza que os microrganismos metanogênicos seriam reativados.

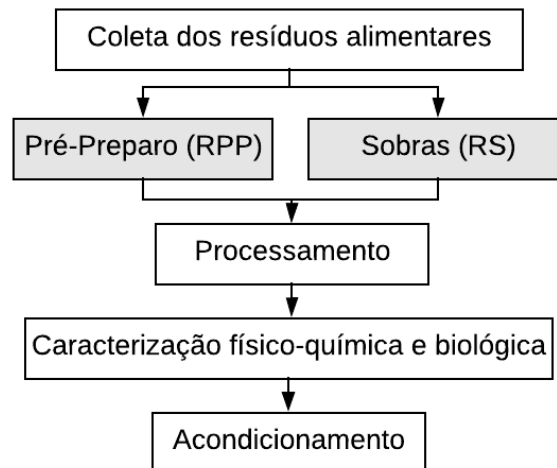
Antes da inoculação nos reatores, para o teste de AME e BMP, os lodos foram caracterizados em termos de sólidos: Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV)

e Sólidos Totais Fixos (STF), conforme metodologia de APHA (2005), que está descrita no Apêndice A.

4.2 Substrato

O substrato utilizado nos experimentos consistiu nos resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP, *campus* de Rio Claro - SP. Os procedimentos adotados para coleta e preparo dos resíduos até sua utilização nos ensaios experimentais são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Preparo dos substratos utilizados na pesquisa



4.2.1 Coleta do substrato

Os resíduos orgânicos foram provenientes do Pré-Preparo (RPP) das refeições (cascas de cenoura, beterraba, berinjela, chuchu, abobrinha, folhas de repolho, escarola e couve) e das Sobras (RS) limpas de alimentos (arroz e feijão). As sobras limpas se referiram ao alimento preparado, que foi oferecido no balcão de distribuição e que não pode ser reutilizado no dia seguinte.

A coleta foi realizada diariamente por 5 dias consecutivos, período que corresponde ao funcionamento de uma semana do estabelecimento. A massa de resíduos coletados variou de acordo com a quantidade de resíduos gerados. Durante este processo, os resíduos foram coletados individualmente (por exemplo, cascas de cenoura separadas de cascas de beterraba). Esse procedimento foi adotado para que se

conhecesse a composição gravimétrica dos resíduos gerados (% em base úmida) e para que, caso fosse necessário, pudessem ser reproduzidas as mesmas proporções aplicadas nos reatores.

Para pesagem dos resíduos foi utilizada uma balança eletrônica disponível no restaurante. As amostras coletadas foram acondicionadas em saco plástico para facilitar a pesagem e o transporte até o laboratório.

4.2.2 Processamento do substrato

O processamento dos resíduos, com separação de pré-preparo e sobras, foi realizado após o quinto dia de coleta. Nesta etapa, os resíduos (Figura 11 - a) foram triturados em liquidificador industrial (Figura 11 - b) com o objetivo de garantir a homogeneização e aumentar sua área superficial específica e assim facilitar a ação dos microrganismos. Pois, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a taxa de utilização do substrato pelos microrganismos anaeróbios (KIM; KIM; HYUN, 2000).

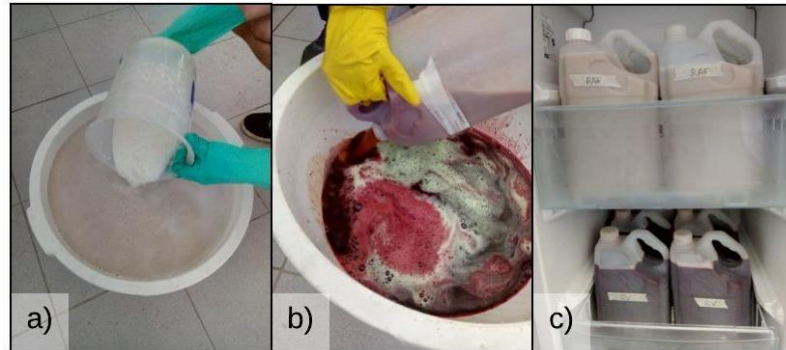
Figura 11 - Processamento dos resíduos alimentares utilizados



Em seguida, a massa de resíduos (Figura 11 - c) foi peneirada manualmente, em peneira com abertura na malha de 2 mm (Figura 11 - d) para separação do material fibroso. Ainda, foi realizada a diluição dos resíduos na proporção 1:1 (1kg de resíduos para 1L de água destilada). Esse procedimento foi adotado para facilitar a realização das análises de caracterização dos resíduos.

Após a homogeneização da massa de resíduos (Figura 12 - a; e b), esta foi acondicionada em garrafas de material plástico e mantida a -5 °C (Figura 12 - c) até a sua utilização nos testes.

Figura 12 - Homogeneização e acondicionamento dos resíduos utilizados



4.2.3 Caracterização físico-química e biológica do substrato

Os grupos de resíduos alimentares foram caracterizados por meio de parâmetros físicos, químicos e biológicos, sendo os parâmetros analisados e as metodologias empregadas expressas na Tabela 4 e descritas no Apêndice A.

Tabela 4 - Parâmetros físicos, químicos e biológicos adotados para caracterização do substrato

Parâmetros	Unidade	Metodologia	Referência
pH	-	Potenciometria	APHA (2005)
ST	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)
STF	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)
STV	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)
Umidade	%	Gravimetria	APHA (2005)
Carboidratos totais	g.L ⁻¹	Colorimetria	Dubois et al. (1956)
AT	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	TP	Dilallo e Albertson (1961)
AGV	mg HAc.L ⁻¹	TP	Dilallo e Albertson (1961)
DQO	g O ₂ .L ⁻¹	CRF	APHA (2005)
DBO	g O ₂ .L ⁻¹	-	APHA (2005)
Biodegradabilidade	-	-	Von Sperling (2005)
Relação C/N	(%)	Kjeldahl	Galvani e Gaertner (2006)

ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; AT: Alcalinidade Total; AGV: Ácidos Graxos Voláteis; TP: Titulação Potenciométrica; CRF: Colorimetria por Refluxo Fechado; Biodegradabilidade: DBO/DQO

4.3 Ensaio de Atividade Metanogênica Específica

Os ensaios de AME foram realizados para verificar, através da aplicação de diferentes relações S_0/X_0 qual a melhor relação a ser aplicada nos testes com resíduos orgânicos. Estes testes também serviram para constatar se os microrganismos metanogênicos foram reativados, em vista do tempo que os lodos ficaram acondicionados em refrigerador e da estratégia de aclimatação em temperatura ambiente.

Como não existe uma padronização para realização do ensaio de AME e por não haver disponibilidade financeira para aquisição de reagentes e soluções específicas (ácido propiônico, ácido butírico e soluções de nutrientes), esta pesquisa fez uma adaptação entre o meio de cultivo desenvolvido por Del Nery (1987) e a metodologia de Aquino et al. (2007).

Os testes de AME devem ser ministrados sob condições ideais de nutrientes e fonte de carbono. Nesse caso, os nutrientes foram disponibilizados pelo meio de cultivo Del Nery, que é específico para crescimento e multiplicação das bactérias metanogênicas e como fonte de carbono foi utilizado o acetato de sódio.

O uso do acetato como único substrato para os testes de AME, ao invés de uma mistura de ácidos graxos (acético + propiônico + butírico) se deu pelas seguintes razões, defendidas no trabalho de Monteggia (1997):

- O ácido acético (acetato) é o precursor de 70 a 75% do metano gerado em condições anaeróbias;
- O uso de uma mistura de ácidos graxos é adequado quando se tem interesse em avaliar a atividade de todo consórcio bacteriano, não apenas das bactérias metanogênicas;
- Concentrações de ácido acético $\geq 200\text{mg.L}^{-1}$ podem retardar a degradação do ácido propiônico e este em elevada concentração inibe a atividade metanogênica.

Para o uso de acetato, Monteggia (1997) recomenda concentrações na faixa de 2 a 4g.L⁻¹. Baseado em sua metodologia e na pesquisa de Simões (2017), foi adotada uma concentração fixa de acetato de 2,81g.L⁻¹, como é mostrado no item 4.3.2.

4.3.1 Meio de cultivo Del Nery

Na Tabela 5 é apresentada a composição do meio Del Nery, sendo que a composição das soluções A, B, C, D e das vitaminas 1 e 2 utilizadas para sua elaboração, são apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 - Composição do meio de cultivo Del Nery

REAGENTES	CONCENTRAÇÃO
Solução A	2 g.L ⁻¹
Solução B	2 g.L ⁻¹
Solução C	2 g.L ⁻¹
Solução D	2 g.L ⁻¹
Vitamina 1	2 g.L ⁻¹
Vitamina 2	2 g.L ⁻¹
Uréia	40 mg.L ⁻¹
Peptona	1 g.L ⁻¹

Fonte: Adaptado de DEL NERY (1987)

Tabela 6 - Composição das soluções A, B, C e D do meio Del Nery

MEIO DE CULTIVO DEL NERY	
Reagente	Concentração (g.L ⁻¹)
Solução A	
Sulfato de Níquel (NiSO ₄ .6H ₂ O)	0,50
Sulfato Ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	2,50
Cloreto Férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	0,25
Cloreto de Cobalto (CoCl ₂)	0,04
Solução B	
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	2,06
Solução C	
Óxido de Selênio (SeO ₂)	0,14
Solução D	
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄)	1,30
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O)	2,76

Fonte: Adaptado de Del Nery (1987)

Tabela 7 - Composição das vitaminas 1 e 2

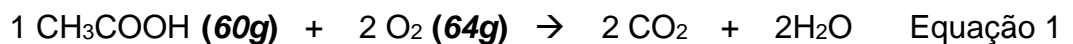
REAGENTE	CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)
Vitamina 1	
Vitamina B12	40
Vitamina 2	
Ácido p-aminobenzóico	40
Biotina	10

Fonte: Widdel e Pfenning (1984)

4.3.2 Cálculo da DQO teórica do substrato

Para padronização dos testes foi fixado uma concentração de substrato de 3g DQO.L⁻¹. Este valor seguiu a metodologia de Simões (2017) que estudou estratégias de aclimatação de lodos anaeróbios para partida de biometanizadores alimentados com fração orgânica de resíduos sólidos. O referido autor utilizou o teste de AME para avaliar o desempenho de dois lodos (lodo de aterro e lodo de ETE), que foram utilizados como inóculos.

O cálculo da DQO teórica por grama de acetato (representado pelo ácido acético) foi determinado através da relação estequiométrica de oxidação completa do ácido acético, da seguinte forma (Equação 1):



Conforme apresentado são necessárias 64g de gás oxigênio (O₂) para oxidar 60g de ácido acético. A oxidação de 1g desse ácido corresponde ao consumo de 1,067g de O₂. Como o O₂ expressa a DQO teórica, tem-se que 1g de ácido acético corresponde a 1,067g de DQO.

Portanto, para atingir a concentração de DQO fixada anteriormente, foi preparada uma solução com concentração de 2,81 g de acetato.L⁻¹.

4.3.3 Relações Substrato/Inóculo (S₀/X₀)

Na literatura foram encontrados diversos trabalhos que utilizaram diferentes relações S₀/X₀ para o teste de AME (AQUINO et al., 2007; MONTEGGIA, 1997; ROCHA, 2003; SIMÕES, 2017; SOUTO, 2006; SOUTO et al., 2010). Porém, como cada lodo deve

apresentar características peculiares que influenciam no seu desempenho como inóculo, neste trabalho foram adotadas as seguintes relações: 0,5; 1,0; e 1,5.

Para o cálculo das relações S_0/X_0 foi utilizada a Equação 2:

$$\frac{S_0}{X_0} = \frac{\text{massa do substrato}}{\text{massa do inóculo}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo que:

S_0/X_0 = relação Substrato/Inóculo escolhida previamente;

Massa do substrato = 2,81 g de acetato.L⁻¹ (DQO fixa = 3g.L⁻¹)

Massa do inóculo = valor de acordo com a relação S_0/X_0 em g STV

A partir de cada relação estabelecida, foi determinado o volume de inóculo a ser adicionado em cada reator, de acordo com a Equação 3:

$$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2 \quad \text{Equação 3}$$

Na qual:

V_1 = Volume do inóculo (L)

M_1 = Concentração do inóculo (31,94 g STV.L⁻¹)

V_2 = Volume do meio reacional (0,25L)

M_2 = Concentração estabelecida previamente (3g de DQO.L⁻¹)

Por exemplo, para relação $S_0/X_0 = 0,5$ foram realizados os seguintes cálculos (Equação 4):

$$\frac{S_0}{X_0} = 0,5 \rightarrow \frac{3,0 \text{ g de DQO } L^{-1}}{x} = 0,5 \rightarrow x = 6,0g \text{ STV. } L^{-1} \quad \text{(Equação 4)}$$

Como a análise de sólidos do lodo mesofílico revelou uma concentração de 31,94 g STV.L⁻¹, tem-se que para esta relação, foi adicionado um volume de inóculo, segundo a Equação 5:

$$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2 \rightarrow V_1 \times 31,94 \text{ g STV.L}^{-1} = 0,25L \times 6,0 \text{ g STV.L}^{-1} \rightarrow V_1 = 0,047L \quad \text{(Eq. 5)}$$

Esse artifício foi adotado para determinação do volume de inóculo utilizado nas demais relações escolhidas, sendo que os valores referentes a todas as relações são apresentados nas Tabelas 8 e 9 (Item 4.3.4).

4.3.4 Procedimento experimental

Os ensaios de AME foram realizados com os lodos (mesofílico e termofílico) adaptados à temperatura ambiente e aclimatado, semanalmente, com fonte de carbono: solução de acetato de sódio (2 g. L^{-1}). A composição dos meios reacionais (lodo + substrato + água) de acordo com cada relação S_0/X_0 adotada, são apresentadas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Composição do meio reacional para o teste de AME em temperatura mesofílica

Reatores	Meio de cultivo (mL)	Inóculo TM (mL)	Água (mL)	Volume reacional (mL)	Volume do headspace (mL)
$S_0/X_0 = 0,5$	200	47	3	250	315
BR $S_0/X_0 = 0,5$	0	47	203	250	315
$S_0/X_0 = 1,0$	200	24	26	250	315
BR $S_0/X_0 = 1,0$	0	24	226	250	315
$S_0/X_0 = 1,5$	200	16	34	250	315
BR $S_0/X_0 = 1,5$	0	16	234	250	315

*BR: Reatores "Branco"

Tabela 9 - Composição do meio reacional para o teste de AME em temperatura termofílica

Reatores	Meio de cultivo (mL)	Inóculo TT (mL)	Água (mL)	Volume reacional (mL)	Volume do headspace (mL)
$S_0/X_0 = 0,5$	200	50	0	250	315
BR $S_0/X_0 = 0,5$	0	50	200	250	315
$S_0/X_0 = 1,0$	200	25	25	250	315
BR $S_0/X_0 = 1,0$	0	25	225	250	315
$S_0/X_0 = 1,5$	200	17	33	250	315
BR $S_0/X_0 = 1,5$	0	17	233	250	315

*BR: Reatores "Branco"

Antes da partida, o pH foi corrigido para o valor de $7,0 \pm 0,1$, com uso de solução de hidróxido de sódio (0,2 N) e ácido sulfúrico (0,2 N). Os reatores com capacidade

volumétrica de 500 mL, foram purgados por 20 minutos com gás inerte (N_2), para garantir as condições de anaerobiose. A seguir, os reatores foram vedados com tampa de borracha, tampa de rosca com abertura central e com uma camada de silicone.

A temperatura padrão do teste de AME é 35°C (AQUINO et al., 2007), porém como o lodo termofílico é proveniente de reator operado em temperatura termofílica, foi adotada a mesma temperatura no ensaio para evitar choque térmico e conseqüentemente, a morte dos microrganismos. Portanto, os reatores foram mantidos à temperatura constante, $35^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ para o teste mesofílico e $55^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ para o teste termofílico.

Foi adotada agitação manual diária por período de um minuto antes da aferição do metano produzido. O sistema foi monitorado a cada 24h até que a produção de biogás entrou na fase estacionária. Este processo se enquadra nas recomendações de Aquino et al. (2007), que sugerem duração do teste de 7 a 20 dias ou até que a produção de metano seja desprezível.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, com intuito de aumentar a confiabilidade dos resultados.

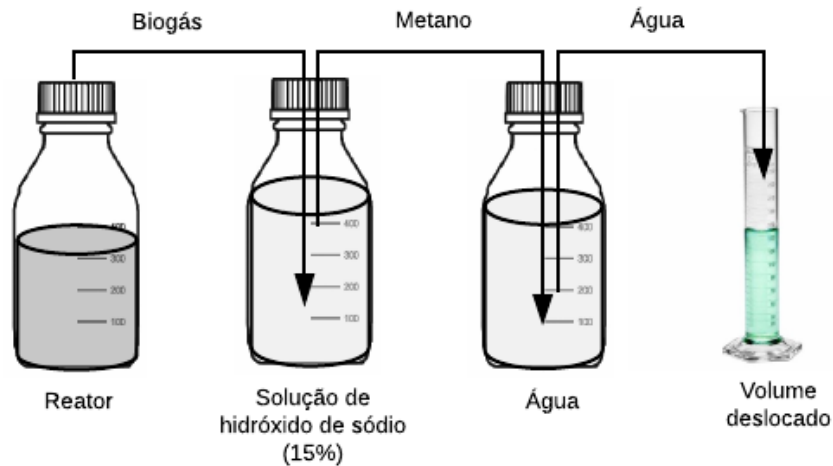
4.3.5 Aparato experimental para medição do metano produzido

Para quantificação do volume de metano produzido nos ensaios de AME e de BMP foi utilizado o método de deslocamento de volume líquido, com uso de um aparato experimental adaptado de Aquino et al. (2007), conforme apresentado na Figura 13.

Outros pesquisadores também utilizam este sistema (ALVES et al., 2005; ROCHA et al., 2001; SCHNEIDERS et al., 2013; ZHANG et al., 2014) em função de sua simplicidade no monitoramento de metano. Para a pesquisa atual, este é um fator preponderante, tendo em vista a não disponibilidade de equipamento específico para tal função.

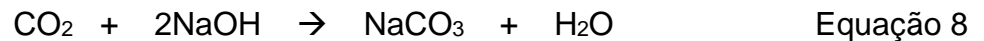
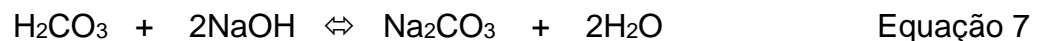
O método de deslocamento de volume assume que o biogás é composto, apenas, por metano e de dióxido de carbono. Essa consideração é aceitável tendo em vista que em pH neutro a maior parte da amônia (NH_3) e parte do sulfeto de hidrogênio (H_2S) estarão ionizados ou dissolvidos na fase líquida como NH_4^+ e HS^- .

Figura 13 - Esquema do aparato experimental utilizado para aferição do volume de metano produzido nos ensaios



Fonte: Adaptado de Aquino et al. (2007)

Para medição do metano presente no biogás produzido, foi realizada a lavagem do dióxido de carbono com solução de hidróxido de sódio com concentração de 15% (com adição do indicador de pH, fenolftaleína, para controlar a saturação da solução), que faz sua absorção, de acordo com as reações das Equações 6, 7 e 8 (AQUINO et al., 2007):



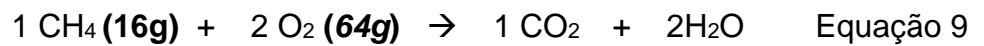
A determinação quantitativa de metano foi realizada através do deslocamento de volume, após passagem do biogás pela solução de hidróxido para lavagem. Assim, esse volume correspondeu ao metano produzido no ensaio.

4.3.6 Cálculo do Índice de Atividade Metanogênica Específica

Após conhecimento do volume de metano produzido diariamente, foi determinada a produção acumulada em termos de $\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{d}^{-1}$ e o valor da AME em $\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g STV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, segundo adaptação da metodologia de Aquino et al. (2007).

No cálculo da AME deve ser conhecida a concentração de inóculo (g STV.L⁻¹) presente no lodo e seu volume (L) adicionado aos reatores para determinar a massa de lodo inoculada (g STV). A massa é encontrada pela multiplicação da concentração de STV pelo volume de lodo adicionado nos reatores.

Ainda é necessário converter a produção volumétrica de metano (mL CH₄.d⁻¹) em equivalente de DQO (g DQO.d⁻¹). Esta conversão é realizada através da relação estequiométrica de oxidação completa do gás metano, conforme segue (Equação 9):



Para oxidação de 1 mol de metano são necessários 2 mols de O₂, ou seja, 64 g de DQO. Portanto, 1 g de DQO teórica corresponde a 0,015625 mol de metano.

Como 1 mol de qualquer gás nas Condições Normais de Temperatura e Pressão - CNTP (1 atm e 0°C - 273K) ocupa um volume de 22,4 L. Então, pode-se dizer que nessas condições, a remoção de 1 g de DQO equivale a 354 mL de metano formado. Porém, como as condições dos testes de AME não seguem às CNTP, é necessário ajustar a relação teórica, conforme Equação 10:

$$\left(\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \right)_{CNTP} = \left(\frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \right)_{Laboratório} \quad \text{Equação 10}$$

Como os testes de AME foram realizados sob temperaturas mesofílica (35°C - 308K) e termofílica (e 55°C - 328K), em laboratório sob pressão atmosférica em torno de 0,9307 atm (dado fornecido pela Estação Meteorológica CEAPLA/IGCE/UNESP e Prefeitura Municipal de Rio Claro) tem-se (Equações 11 e 12, respectivamente, para o teste mesofílico e termofílico):

$$\left(\frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{273 \text{ K}} \right)_{CNTP} = \left(\frac{0,9307 \text{ atm} \cdot V_2}{308 \text{ K}} \right)_{Lab.} \quad V_2 = 27,15 \text{ L} \quad \text{Equação 11}$$

$$\left(\frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{273 \text{ K}} \right)_{CNTP} = \left(\frac{0,9307 \text{ atm} \cdot V_2}{328 \text{ K}} \right)_{Lab.} \quad V_2 = 28,91 \text{ L} \quad \text{Equação 12}$$

Isso equivale dizer que em condição mesofílica, 1 mol de CH₄ ocupa um volume de 27,15 L. Logo, 0,015625 mol de CH₄ equivale a 1 g de DQO removida, que corresponde a um volume de 424 mL de CH₄. De modo análogo, em condição termofílica, 1 g de DQO removida corresponde a um volume de 451 mL de CH₄.

O índice de AME é obtido através da tangente no período de máxima inclinação da curva da produção de metano em função do tempo, conforme demonstrado na Equação 13 (ROCHA, 2003):

$$AME = \frac{\partial CH_4}{\partial t} \frac{1}{V \cdot STV \cdot F_{CH_4}} \quad \text{Equação 13}$$

Na qual:

AME: Atividade Metanogênica Específica (em g DQO_{CH₄}.g STV⁻¹.d⁻¹)

$\frac{\partial CH_4}{\partial t}$: variação do volume de metano produzido durante um intervalo de tempo (mL);

STV: Massa de inóculo adicionada ao reator (g STV.L⁻¹);

V: Volume do reator (0,5L);

F_{CH₄}: Fator de conversão do volume de metano (mL) em equivalente em g de DQO, pressão de 0,9307 atm e nas temperaturas de 35°C e 55°C (424 e 451 mL CH₄.g⁻¹ DQO, respectivamente).

4.4 Testes de Potencial Bioquímico de Metano sob diferentes condições

Os testes de BMP foram realizados sob diferentes condições: lodo e temperatura mesofílicos (37 ± 1°C; e lodo e temperatura termofílicos (55° ± 1°C), com intuito de avaliar a condição mais adequada para o tratamento dos resíduos em termos de produção de metano e eficiência do processo.

Para minimizar possibilidade de erros e superestimação na produção de metano dos testes, os volumes médios de metano produzido pelos reatores “branco”, devido a

endogenia, foram descontados, conforme explicitado na Equação 14 (STRÖMBERG; NISTOR; LIU, 2014):

$$BMP = \frac{\text{Volume acumulado de CH}_4 \text{ (mL)} - \text{Volume dos "brancos" (mL)}}{\text{g de STV adicionada}} \quad \text{Equação 14}$$

Os testes foram realizados em batelada, em reatores (frascos de boro-silicato) com capacidade volumétrica de 500 mL e vedados com tampa de borracha, rosca plástica com abertura central e com uma camada de silicone sobre a superfície das tampas.

Nos testes de biodegradabilidade anaeróbia foram analisadas 5 misturas de substratos com diferentes composições percentuais de resíduos alimentares (pré-preparo e sobras). Essa abordagem teve intuito de avaliar a influência da composição percentual das misturas de resíduos na produção de metano.

No caso de inóculo granular muito ativo é aconselhável uma concentração de 1,5 a 3 g.L⁻¹, enquanto para inóculo menos ativo, pode ser empregue uma concentração de 5 a 10 g.L⁻¹. (MATA-ALVAREZ, 2002b). Conforme o teste de AME revelou que os lodos estudados foram considerados ativos e que a relação S₀/X₀ de 1:1 apresentou os maiores índices de AME, para ambos os lodos, foi adotada essa relação S₀/X₀ e foi aplicada uma relação mássica de 1,5 g de STV de substrato por 1,5 g de STV do inóculo.

A quantidade de substrato adotada foi referente ao processo de digestão úmida convencional com concentração de sólidos totais inferior a 5%, pois de acordo com Liu et al. (2016), em testes com baixo teor de sólidos totais, a produção de biogás ocorre de forma linear e são observados os melhores resultados em eficiência de processo. Outra razão é que com baixo teor orgânico é possível evitar o acúmulo de AGV nos reatores, sendo que esse fenômeno é recorrente em processos sob taxas elevadas de carregamento orgânico (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995).

As concentrações das misturas introduzidas nos reatores foram pré-calculadas para seguir a mesma quantidade de resíduos e a mesma relação S₀/X₀ para as duas condições abordadas (Tabelas 10 e 11):

Tabela 10 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob condição mesofílica

Componente	MISTURAS DE RESÍDUOS ALIMENTARES				
	M1 (100% RPP)	M2 (75% RPP + 25% RS)	M3 (50% RPP + 50% RS)	M4 (25% RPP + 75% RS)	M5 (100% RS)
RPP (mL)	97,0	72,7	48,5	24,3	-
RS (mL)	-	3,1	6,1	9,2	12,3
Inóculo (mL)	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0
Água (mL)	106,0	127,2	148,4	169,5	190,7

*RPP – Resíduos do Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras;

Tabela 11 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob condição termofílica

Componente	MISTURAS DE RESÍDUOS ALIMENTARES				
	M1 (100% RPP)	M2 (75% RPP + 25% RS)	M3 (50% RPP + 50% RS)	M4 (25% RPP + 75% RS)	M5 (100% RS)
RPP (mL)	97,0	72,7	48,5	24,3	-
RS (mL)	-	3,1	6,1	9,2	12,3
Inóculo (mL)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Água (mL)	103	124,2	145,4	166,5	186,7

*RPP – Resíduos do Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras;

A execução do experimento seguiu os seguintes passos:

- Determinação da concentração de STV dos inóculos e dos substratos;
- Introdução do volume pré-estabelecido de cada material nos reatores conforme Tabelas 10 e 11;
- Correção do pH para 7.0, com solução de hidróxido de sódio (0,2 N) e ácido sulfúrico (0,2 N);
- Submissão do *headspace* dos reatores a atmosfera de gás Nitrogênio (100%) durante 20 minutos – para garantir as condições de anaerobiose;
- Manutenção dos reatores a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (teste mesofílico) e a $55 \pm 1^\circ\text{C}$ (teste termofílico);
- Monitoramento da produção de metano (em mL) a cada 24 h – até que a produção de metano se tornasse desprezível;
- Tratamentos dos dados e análise gráfica;

Para cada mistura de substratos foram montados reatores em triplicata, contendo substrato, inóculo e água, e reatores em branco (inóculo + água).

Em processos de digestão anaeróbia que utilizam como substrato resíduos alimentares se faz necessário o uso de solução tampão (ZHANG et al., 2014), com o intuito de manter o pH próximo da faixa ideal para metanização (em torno de 7,0). Por este motivo, todos os testes foram realizados após a correção do pH e com adição de agentes tamponantes: fosfato de potássio monobásico e fosfato de potássio dibásico em concentrações de 300 mg.L⁻¹ e 400.mg L⁻¹, respectivamente, de acordo com Aquino et al. (2007).

Após a finalização dos testes sob diferentes condições, tratamento dos dados e avaliação dos resultados, foram realizados testes com a fonte de inóculo, temperatura e a mistura que apresentaram a maior eficiência no tratamento dos resíduos e na produção de metano. Desta vez, foram aplicadas diferentes relações S_o/X_o (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0) a fim de verificar o efeito do aumento da carga orgânica e as possíveis interferências desse fator no processo.

O procedimento de montagem do teste com aplicação de diferentes relações S_o/X_o seguiu os mesmos passos dos testes de BMP citados anteriormente, sendo que a composição do meio reacional dos reatores é expressa na Tabela 12. Cabe salientar que neste teste para se obter as diferentes relações S_o/X_o , foi mantido constante a quantidade de inóculo e variada a carga orgânica de substrato.

Tabela 12 - Composição do meio reacional utilizado no teste de BMP sob diferentes cargas orgânicas com a temperatura e a mistura de resíduos mais promissora pra biometanização

Componentes	Relações S_o/X_o				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
RPP (mL)	36,4	72,7	109,1	145,4	218,1
RS (mL)	1,6	3,1	4,7	6,2	9,3
Inóculo (mL)	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0
Água (mL)	165,0	127,2	89,2	51,8	0,0

*RPP – Resíduos do Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras;

Nota: Para relação $S_o/X_o=3,0$, o volume final de meio reacional foi 274,4 mL, enquanto para as demais relações foi de 250 mL. Isso ocorreu em função da quantidade de Sólidos Totais Voláteis dos resíduos, sendo que foi necessário um maior volume para atingir a relação S_o/X_o estabelecida.

A performance do processo de digestão anaeróbia da mistura de resíduos selecionada sob diferentes relações S_0/X_0 foi avaliada através do monitoramento da produção de metano, remoção de DQO, de DBO e de STV e variação de pH.

4.5 Métodos analíticos e frequência das análises

Os parâmetros monitorados, métodos analíticos e a frequência das análises para validação dos testes de BMP são apresentados na Tabela 13 e descritos no Apêndice A.

Tabela 13 - Parâmetros, métodos analíticos e frequência nas análises

Parâmetros	Unidade	Metodologia	Referência	Frequência
pH	-	Potenciometria	APHA (2005)	Início e fim
ST	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)	Início e fim
STF	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)	Início e fim
STV	mg.L ⁻¹	Gravimetria	APHA (2005)	Início e fim
DBO	mg O ₂ .L ⁻¹	-	APHA (2005)	Início e fim
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	CRF	APHA (2005)	Temporal
AT	mg CaCO ₃ . L ⁻¹	TP	Dilallo e Albertson (1961)	Início
AGV	mg HAC.L ⁻¹	TP	Dilallo e Albertson (1911)	Início
Carboidratos totais	Mg.L ⁻¹	Colorimétrico	Dubois et al. (1956)	Temporal
Produção de metano	mL	Deslocamento de volume	Aquino et al. (2007)	Diária

*ST – Sólidos Totais; STF – Sólidos Totais Fixos; STV – Sólidos Totais Voláteis; DBO – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO ; Demanda Química de Oxigênio; AT - Alcalinidade Total; AGV - Ácidos Graxos Voláteis; TP - Titulação Potenciométrica; CRF - Colorimetria por Refluxo Fechado; mg HAC.L⁻¹ – g.L⁻¹ de ácido acético equivalente.

O monitoramento dos experimentos foi realizado por meio de análises das concentrações de substrato, bem como pela aferição da produção de metano. A metodologia dos parâmetros físico-químicos e biológicos adotados neste trabalho são descritas no Apêndice A.

4.6 Tratamento dos dados e análise gráfica

Os resultados dos parâmetros analisados foram tratados por métodos estatísticos no software EXCEL 2013. Enquanto, os dados temporais foram plotados graficamente com uso do *software* OriginPro 2017.

Para cálculos de correlação foi utilizado o *software* Statistica® (versão 10.0). Este programa foi utilizado para fazer a modelagem da geração de metano para cada reator utilizando a Equação 15, que representa o modelo Gompertz modificado (LAY, LI e NOIKE, 1998):

$$R_{CH_4} = P. \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{max} \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Equação 15}$$

Na qual:

R_{CH_4} : rendimento acumulado de metano no tempo t (mL);

P : produção máxima de metano (mL);

R_{max} : taxa máxima de produção de metano (mL.d⁻¹);

λ : duração da fase *lag* (dia);

t : tempo (dia);

e : $\exp(1) = 2,71828$;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos inóculos

Na Tabela 14 são apresentados os dados obtidos na caracterização dos lodos, em termos de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.

Tabela 14 - Resultados das análises de sólidos dos lodos utilizados como fontes de inóculo nos testes

Parâmetros	Mesofílico	Termofílico
ST (g.L ⁻¹)	39,13 (± 1,49)	56,00 (± 1,25)
STF (g.L ⁻¹)	7,19 (± 0,45)	26,37 (± 0,12)
STV (g.L ⁻¹)	31,94 (± 1,03)	29,62 (± 1,12)
STV/ST (%)	81,65 (± 0,45)	52,88 (± 0,83)
STF/ST (%)	18,35 (± 0,45)	47,12 (± 0,83)

*ST - Sólidos Totais; STF - Sólidos Totais Fixos; STV - Sólidos Totais Voláteis.

A caracterização do lodo mesofílico abordado nesta pesquisa demonstrou que os sólidos voláteis representam em torno de 81,65% do conteúdo de sólidos totais, enquanto que para o lodo termofílico, representa 52,88%.

O percentual elevado de sólidos voláteis encontrados no inóculo mesofílico indica uma quantidade elevada de material orgânico presente no lodo, com baixa taxa de mineralização, a qual pode sinalizar a abundância de microrganismos, que por sua vez revela um lodo com potencial elevado para degradação do substrato. Enquanto o lodo termofílico apresenta um percentual considerável de material orgânico, sendo que deve apresentar uma maior taxa de mineralização em comparação com o lodo mesofílico.

A faixa de material orgânico em lodos (expresso em STV/ST) varia de 60 a 80% e as taxas de degradação orgânica correspondentes são geralmente de 56% a 65%, quando o tempo de retenção hidráulica é de 15 - 30 dias (APPELS et al., 2008). Lodos com baixo conteúdo orgânico geralmente apresentam baixo desempenho na digestão anaeróbia.

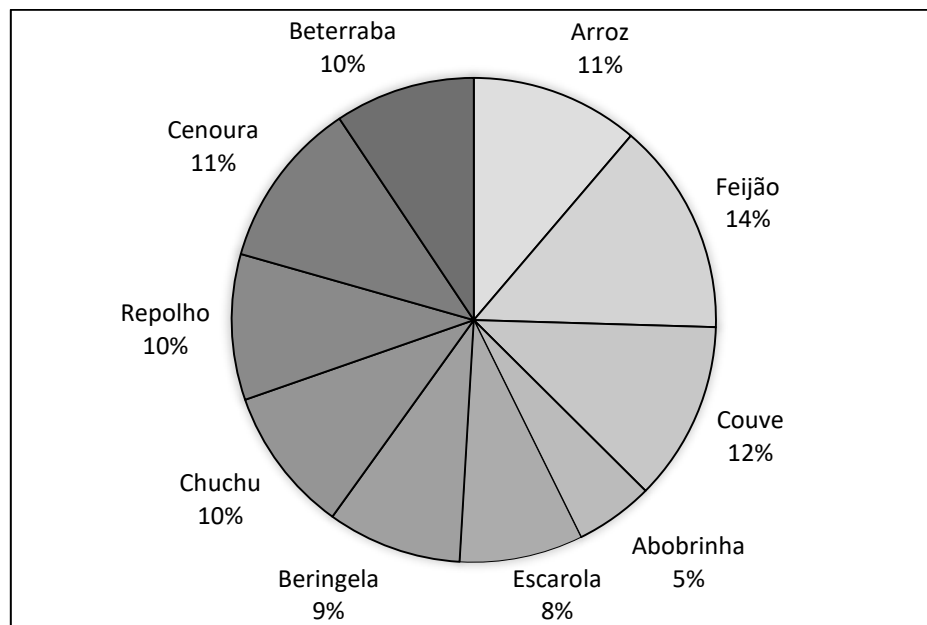
Liao e Li (2015) complementam que a taxa de degradação orgânica diminui para 25 - 35% quando a relação STV/ST for inferior a 50%. E isso torna inviável economicamente a recuperação energética a partir da digestão anaeróbia.

Portanto, os dois lodos apresentaram boas condições para serem utilizados nos testes de biodegradabilidade anaeróbia dos resíduos alimentares, sendo que é esperado um melhor desempenho do lodo mesofílico nos testes, sendo que este apresenta menor taxa de mineralização e maior conteúdo orgânico, que deve indicar maior riqueza de microrganismos para transformar os compostos orgânicos em biogás.

5.2 Caracterização do substrato

As misturas de resíduos alimentares, em base úmida, foram compostas por: arroz (11%), feijão (14%), couve (12%), abobrinha (5%), escarola (5%), berinjela (9%), chuchu (10%), repolho (10%), cenoura (11%) e beterraba (10%). Este percentual correspondeu à composição gravimétrica dos resíduos gerados no período de 5 dias de funcionamento do restaurante universitário da UNESP (Figura 14).

Figura 14 – Composição gravimétrica, em base úmida, dos resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP



Os resíduos foram agrupados em duas categorias: Resíduos de Sobras (RS – somente arroz e feijão) e Resíduos de Pré-Preparo (RPP – demais resíduos). É notável que a geração de resíduos do grupo RS (25%) é bem inferior ao grupo RPP (75%).

A maior geração de resíduos do grupo RPP deve-se ao preparo desses alimentos, que envolvem o descarte de parcela estragada, remoção de cascas e talos, que são contabilizadas na produção total. Já no preparo de arroz e feijão, não ocorre descarte, sendo decorrente, apenas, das sobras disponibilizadas para consumo.

A caracterização físico-química de ambos os grupos de resíduos é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização físico-química e biológica das misturas de resíduos

Parâmetros	RPP	RS
pH	4,53	4,73
ST (g.L ⁻¹)	19,59 (± 1,02)	128,38 (± 0,70)
STF (g.L ⁻¹)	4,13 (± 0,20)	6,14 (±0,04)
STV (g.L ⁻¹)	15,46 (± 0,86)	122,23 (± 0,68)
STV/ST (%)	78,89 (± 0,57)	95,21 (± 0,02)
STF/ST (%)	21,10 (± 0,57)	4,78 (± 0,02)
Umidade (%)	84,15 (± 0,01)	74,6 (± 0,01)
Carboidratos totais (g.L ⁻¹)	17,28 (± 1,02)	9,67 (± 0,84)
AT (g CaCO ₃ .L ⁻¹)	0,6 (± 0,15)	0,9(± 0,02)
AGV (g HAc.L ⁻¹)	1,98 (± 0,03)	2,21 (± 0,02)
DQO (g.L ⁻¹)	31,9 (± 1,26)	53,2 (± 2,40)
DBO (g.L ⁻¹)	28,8 (± 1,62)	43,6 (± 1,43)
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,90 (± 0,12)	0,81 (± 0,08)
Relação C/N (%)	23,5 (± 0,45)	29,1 (± 0,88)

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS - Resíduos de Sobras; ST – Sólidos Totais; STF – Sólidos Totais Fixos; STV – Sólidos Totais Voláteis; AT - Alcalinidade Total; AGV - Ácidos Graxos Voláteis; DBO – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO ; Demanda Química de Oxigênio; g HAc.L⁻¹ – g.L⁻¹ de ácido acético equivalente.

Nota: Os valores nos parênteses referem-se ao desvio padrão.

Os dois substratos apresentaram pH ácido, com valores de 4,53 e 4,73 para os resíduos do grupo RPP e RS, respectivamente. Valor semelhante de pH (4.66) foi verificado no trabalho de Pavi et al. (2017), que avaliaram a produção de biogás a partir da FORSU e de resíduos alimentares. Ainda, esses valores de pH se enquadram nos valores estimados para resíduos alimentares por Fisgativa, Tremier e Dabert (2016) (faixa de 4,3 – 5,8). Na caracterização dos resíduos alimentares da cidade Saitama - Japão, Nagao et al. (2012) observaram valor de pH inferior ao obtido nesse trabalho (3,77), provavelmente associado aos diferentes resíduos orgânicos adotados, que incluiu frutas, peixes e ovos.

A determinação da série de sólidos revelou uma concentração de 19,59 ($\pm 1,02$) g.L⁻¹ de ST, sendo 4,13 ($\pm 0,20$) g.L⁻¹ de STF e 15,46 ($\pm 0,86$) g.L⁻¹ de STV para os resíduos do grupo RPP. Enquanto, os resíduos do grupo RS apresentaram 128,38 ($\pm 0,70$) g.L⁻¹ de ST, sendo composto por 6,14 ($\pm 0,04$) g.L⁻¹ de STF e 122,23 ($\pm 0,68$) g.L⁻¹ de STV. Essa análise ressalta um conteúdo em torno de 6,7 vezes maior quantidade de sólidos nos resíduos do grupo RS que do grupo RPP.

Em termos de porcentagem de STV, ambos os grupos apresentaram elevados teores, sendo 78,89 % ($\pm 0,57$) para os RPP e 95,21% ($\pm 0,02$) para os RS. Os valores encontrados nos dois grupos de resíduos estão, relativamente, alinhados com os trabalhos de Bouallagui et al. (2005), Liu et al. (2016c) e Nagao et al. (2012), que estimaram um conteúdo orgânico (STV) de cerca de 87,1% para os resíduos vegetais, 95,2% e 92,3% para resíduos alimentares, respectivamente.

A menor porcentagem de STV no grupo dos RPP pode ser atribuída ao maior conteúdo de material fibroso em sua estrutura, tendo em vista que grande parte desse material ficou retido na peneira e foi removido da amostra no processamento do substrato.

A determinação do índice de umidade revelou um teor de 84,15% ($\pm 0,01$) para o resíduos do grupo RPP e 74,6% ($\pm 0,01$) para o grupo RS. Os teores encontrados estão relativamente alinhados a pesquisa de Fisgativa; Tremier e Dabert (2016), que estimaram valores de umidade entre 74 - 90%.

Os resíduos do grupo RPP apresentaram um conteúdo de carboidratos totais em torno de 17,28 ($\pm 1,02$) g.L⁻¹. Enquanto, os resíduos do grupo RS apresentaram índices de 9,67 ($\pm 0,84$) g.L⁻¹. A maior quantidade de carboidratos totais no grupo de resíduos RPP pode ser atribuída ao teor elevado de açúcares presentes na mistura de resíduos vegetais.

A alcalinidade total de ambos os resíduos ficou em torno de 0,6 ($\pm 0,15$) e 0,9 ($\pm 0,02$) g CaCO₃.L⁻¹. O pH ácido e a baixa alcalinidade total indicam uma baixa capacidade de tamponamento do sistema durante o processo de digestão anaeróbia. Estas condições requerem um ajuste de pH e uso de solução tampão para evitar o acúmulo de AGV, que comumente ocorre durante a digestão da FORSU e de resíduos alimentares (DENNEHY et al., 2016; ZHANG et al., 2014). Por este motivo os testes foram realizados

após correção de pH e adição de agentes tamponantes (fosfato de potássio monobásico e fosfato de potássio dibásico) em concentrações recomendadas por Aquino et al. (2007).

A mistura de resíduos dos grupos RPP e RS apresentaram carga de DQO de 31,9 g.L⁻¹ (\pm 1,26) e 53,2 g.L⁻¹ (\pm 2,40), respectivamente. Somente esta análise não permite determinar se os materiais presentes nos resíduos são compostos orgânicos biodegradáveis, não biodegradáveis ou inorgânicos oxidáveis (MORENO-CASILLAS; et al., 2007).

A DBO avalia a tratabilidade biológica do material aplicado nos reatores, sendo que quanto maior seu índice, maior é a labilidade biológica dos compostos orgânicos. A determinação da DBO dos resíduos revelou concentrações de 28,8 g.L⁻¹ (\pm 1,62) para o grupo RPP e 43,6 g.L⁻¹ (\pm 1,43) para o grupo RS.

De acordo com Fresenius et al. (1990) se o índice de biodegradabilidade fosse inferior a 0,5, o material a ser digerido apresentaria substâncias químicas com baixa biodegradabilidade. Porém, as misturas apresentaram índice de biodegradabilidade de 0,9 (\pm 0,12) e 0,81 (\pm 0,08), simultaneamente, para os grupos RPP e RS. Portanto, os resíduos de ambos os grupos são classificados como resíduos de alta biodegradabilidade.

Para uma análise mais aprofundada de caracterização dos substratos foi determinado o índice de biodegradabilidade de todas as misturas estudadas, conforme reunidos na Tabela 16.

Tabela 16 - Índice de biodegradabilidade das misturas de resíduos abordadas na pesquisa

Misturas de resíduos	DBO (g.L ⁻¹)	DQO (g.L ⁻¹)	DBO/DQO
M1 (100% RPP)	10,53	11,2	0,94
M2 (75% RPP + 25% RS)	9,76	10,5	0,93
M3 (50% RPP + 50% RS)	9,52	10,05	0,94
M4 (25% RPP + 75% RS)	8,34	9,15	0,91
M5 (100% RS)	8,15	9,05	0,90

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras; DBO – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; Relação DBO/DQO – Índice de Biodegradabilidade.

É possível verificar que todas as misturas apresentaram índices de biodegradabilidade elevada, porém as misturas com maior percentual de resíduos do grupo

RPP, destacaram os valores mais elevados ($M1=M3>M2>M4>M5$), que são traduzidos em um maior potencial de degradação desses resíduos por via biológica anaeróbia.

A mistura de resíduos do grupo RPP apresentou uma relação C/N de 23,5 ($\pm 0,45$), enquanto o grupo RS apresentou valor de 29,1 ($\pm 0,88$). Nitrogênio em excesso e carbono insuficiente causam desequilíbrio na dieta dos microrganismos, e possivelmente resultam na acumulação de amônia e conseqüentemente, inibição da atividade microbiana (ZHANG; LI; LIU, 2015).

Um intervalo ótimo deste parâmetro para uma digestão eficiente é entre 25 - 35 (CAPSON-TOJO et al., 2016). Sendo que para substratos facilmente biodegradáveis, uma relação C/N ótima está na faixa de 20 a 25 (BRAGUGLIA et al., 2018). De fato, uma relação C/N muito alta causa o aumento na produção de ácidos, inibindo a geração de metano, enquanto que em baixa relação C/N, o nitrogênio é convertido em amônio em uma taxa mais rápida do que pode ser assimilado pelos microrganismos metanogênicos.

Os resultados obtidos na determinação da relação C/N dos grupos de resíduos revelou que ambas as misturas apresentaram valores próximos a índices tomados como referência de sucesso pelo processo de digestão anaeróbia.

5.3 Teste de Atividade Metanogênica Específica - AME

Na Tabela 17 são agrupados os dados de produção média acumulada de metano obtidos nos ensaios de AME sob condições mesofílica e termofílica, de acordo com cada relação S_0/X_0 empregada.

Tabela 17 – Produção acumulada de CH_4 obtida nos testes de AME sob condições mesofílica e termofílica, conforme as relações Substrato/Inóculo empregadas

Reatores	Produção acumulada de CH_4 (mL)	
	Lodo mesofílico	Lodo termofílico
$S_0/X_0 = 0,5$	363	244
BR $S_0/X_0 = 0,5$	74	35
$S_0/X_0 = 1,0$	346	276
BR $S_0/X_0 = 1,0$	65	21
$S_0/X_0 = 1,5$	246	188
BR $S_0/X_0 = 1,5$	16	14

* S_0/X_0 - Relação Substrato/Inóculo; BR S_0/X_0 - Produção média de metano dos reatores "Branco" de acordo com a relação Substrato/Inóculo empregada.

No teste sob condição mesofílica, os reatores sob as relações $S_0/X_0=0,5$, $1,0$ e $1,5$ produziram em média 363, 346 e 246 mL de metano, respectivamente. Sendo que os reatores “Branco” (inóculo + água) produziram uma média de 74 ($S_0/X_0=0,5$), 65 ($S_0/X_0=1,0$) e 16 mL ($S_0/X_0=1,5$) de metano. Já no teste sob condição termofílica, nas relações $S_0/X_0=0,5$, $1,0$ e $1,5$ os reatores produziram em média 244, 276 e 188 mL de metano, simultaneamente. Sendo que os reatores “Branco” produziram uma média de 35 ($S_0/X_0=0,5$), 21 ($S_0/X_0=1,0$) e 14 mL ($S_0/X_0=1,5$) de metano.

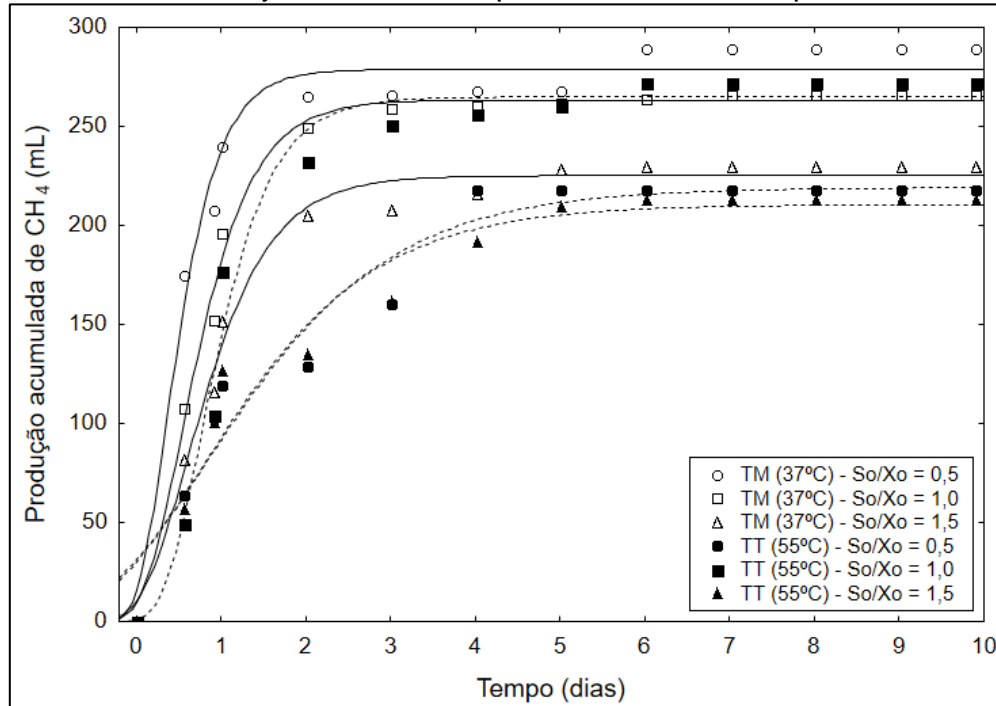
Sob as mesmas condições, o inóculo mesofílico apresentou melhor desempenho, considerando a produção acumulada de metano mais elevada, em comparação com o inóculo termofílico. A diferença na produção acumulada de metano entre os dois testes foi de 122 ($S_0/X_0=0,5$), 70 ($S_0/X_0=1,0$) e 58 mL ($S_0/X_0=1,5$).

Em ambos os testes, foi observada uma relação entre o volume de metano acumulado produzido pelos reatores “Branco” e a quantidade de biomassa adicionada aos reatores, sendo que os reatores designados com maior quantidade de inóculo, produziram um volume de metano mais elevado, provavelmente, devido à atividade endógena dos lodos.

Essa análise ressalta a importância de realizar testes com reatores “Branco”, tendo em vista que o volume final produzido pela atividade endógena representou cerca de 20,1% ($S_0/X_0=0,5$), 19,9% ($S_0/X_0=1,0$), e 6,5% ($S_0/X_0=1,5$) do volume acumulado de CH_4 gerado no teste com inóculo mesofílico. Enquanto no teste termofílico, nos reatores “controle” foi observada uma produção de 14,3% ($S_0/X_0=0,5$), 7,6% ($S_0/X_0=1,0$), e 7,4% ($S_0/X_0=1,5$) do volume total médio de metano gerado. Ainda essa abordagem ressalta a presença de quantidade considerável de matéria orgânica biodegradável presente nos lodos.

Na Figura 15, os símbolos plotados se referem a média das triplicatas da produção acumulada de CH_4 observada nos reatores (descontados os valores dos reatores “brancos”), enquanto as linhas representam as curvas obtidas pelo ajuste de dados pela aplicação do modelo de Gompertz modificado.

Figura 15 – Produção média acumulada de metano dos testes de AME sob condições mesofílica e termofílica e ajuste dos dados pelo modelo de Gompertz modificado



*TM (37°C) - Teste realizado sob temperatura e fonte de inóculo mesofílicos; TT (55°C) - Teste realizado sob temperatura e fonte de inóculo termofílicos; S_o/X_o - Relação Substrato/Inóculo.

No teste de AME com inóculo mesofílico, descontado o volume médio acumulado de metano produzido pelos reatores “controle”, os reatores sob relação $S_o/X_o=0,5$ apresentaram a produção de metano mais elevada (288 mL), seguida pelas relações $S_o/X_o=1,0$ (265 mL) e 1,5 (239 mL). Já no teste com inóculo termofílico, a relação $S_o/X_o=1,0$ (255 mL) foi a que produziu o maior volume de metano acumulado nos reatores, seguida pelas relações $S_o/X_o=0,5$ (209 mL) e 1,5 (174 mL).

Essa abordagem teve o intuito de verificar uma possível inibição do processo para elevadas concentrações de substrato, porém nas concentrações aplicadas, nenhum efeito negativo foi observado.

Para as condições aplicadas nos teste de AME, não foi verificado a existência de fase *lag*, que corresponde ao tempo de adaptação dos microrganismos ao substrato (acetado de sódio). Isso é comprovado pelo comportamento das curvas mostradas na Figura 16, sendo que estas não iniciam-se exatamente no valor zero. Provavelmente, esse comportamento é associado ao fato que logo após a montagem dos reatores (cerca de 1 hora de inoculação) já era verificado a produção de metano. Outra hipótese pode

ser atribuída a uma boa adaptação dos microrganismos ao substrato, sendo que previamente aos testes, eram aplicadas doses semanais de acetato de sódio para adaptação.

No teste de AME sob condição mesofílica foi observado que a produção de metano na fase exponencial variou de acordo com a relação S_0/X_0 empregada. Sendo que na relação $S_0/X_0=0,5$ essa fase durou cerca de 36 horas. Entretanto, as demais relações $S_0/X_0=1,0$ e $1,5$ variaram de 48 e 62 horas, simultaneamente. Já no teste com inóculo e temperatura termofílica, a fase exponencial teve duração de 84 ($S_0/X_0= 0,5$), 48 ($S_0/X_0= 1,0$) e 84 horas ($S_0/X_0= 1,0$), ou seja, sem qualquer relação com a proporção S_0/X_0 empregada.

No teste de AME com lodo e temperatura mesofílica foi verificado que a duração da fase exponencial apresentou relação ajustada com a quantidade de inóculo aplicada nos reatores, sendo que os reatores designados com maior conteúdo de inóculo, foram os que apresentaram o menor tempo de duração da fase exponencial. Isso pode ser associado à rápida adaptação dos microrganismos ao substrato. O mesmo comportamento não é observado no teste de AME sob condição termofílica, onde não foi observada qualquer relação entre a quantidade de inóculo e a duração da fase exponencial.

Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros estimados pelo ajuste de dados dos testes de AME, através da aplicação do modelo de Gompertz modificado.

Comparando os dados coletados nos testes de AME e os dados estimados pelo modelo de Gompertz modificado, verificou-se que houve pouca variação em termos de produção acumulada de metano (variável P) e de estimativa de duração da fase Lag (variável L) para ambas as condições (temperatura, fonte de inóculo e relações S_0/X_0) empregadas nos ensaios. A maior variação da produção acumulada de metano foi observada no teste mesofílico, sob relação $S_0/X_0=0,5$, com cerca de 20 mL de diferença. Já a duração da fase Lag para todas as condições, não foi verificada ou foi estimado um valor muito baixo (0,1 d, ou seja, 2,4 horas), que é coerente ao comportamento visto nos testes.

Tabela 18 - Parâmetros estimados pela aplicação da equação de Gompertz modificada para ajuste dos dados obtidos nos ensaios de AME sob condições mesofílica e termofílica

Relação S_0/X_0	Parâmetros	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	R ²
TESTE MESOFÍLICO					
0,5	P (mL)	269,8	268,0	289,4	0,9868
	Rm (mL.d ⁻¹)	244,6	200,1	297,7	
	L (d)	0,1	-	0,2	
1,0	P (mL)	261,6	248,5	274,6	0,9961
	Rm (mL.d ⁻¹)	212,2	167,0	257,4	
	L (d)	0,1	-	0,2	
1,5	P (mL)	233,9	219,5	248,3	0,9934
	Rm (mL.d ⁻¹)	153,9	111,3	194,2	
	L (d)	0,1	-	0,3	
TESTE TERMOFÍLICO					
0,5	P (mL)	219,6	201,1	237,1	0,9746
	Rm (mL.d ⁻¹)	64,6	36,8	92,4	
	L (d)	-	-	0,2	
1,0	P (mL)	264,8	235,2	276,3	0,9897
	Rm (mL.d ⁻¹)	216,2	123,3	309,1	
	L (d)	0,1	-	0,3	
1,5	P (mL)	210,5	193,9	227,2	0,9744
	Rm (mL.d ⁻¹)	67,1	37,6	96,8	
	L (d)	-	-	0,2	

* S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo; R² - Coeficiente de determinação; P - Potencial de produção de metano; Rm - Taxa máxima de produção de metano; L - Tempo de duração da fase Lag.

Um parâmetro importante na análise do ajuste de dados é a variável *Rm*, que representa a estimativa da taxa máxima de produção de metano. No teste sob condição mesofílica, o maior valor de *Rm* foi alusivo a relação $S_0/X_0=0,5$ (244 mL.d⁻¹), seguida pelas relações $S_0/X_0=1,0$ (212 mL.d⁻¹) e 1,5 (153 mL.d⁻¹). Considerando, apenas a taxa máxima de produção de metano, pode-se inferir que as relações $S_0/X_0=0,5$ e 1,0 apresentaram melhor desempenho no teste, quando comparadas com a relação $S_0/X_0=1,5$.

Para o teste termofílico, a taxa de produção de metano foi estimada em 64,6, 216,2 e 67,1 mL.d⁻¹, simultaneamente, para as relações $S_0/X_0=0,5$, 1,0 e 1,5. Portanto, é possível afirmar que os reatores sob relação $S_0/X_0=1,0$ apresentaram um melhor desempenho em comparação com as demais relações S_0/X_0 empregadas.

O coeficiente de determinação (R^2) varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue correlacionar os valores estimados com os observados nos testes. No teste mesofílico, para as relações $S_0/X_0=0,5$; 1,0 e 1,5 foram encontrados valores de coeficientes de determinação de 0,9868, 0,9961 e 0,9934, respectivamente. Enquanto, no teste termofílico, as relações $S_0/X_0=0,5$; 1,0 e 1,5 apresentaram valores de R^2 de 0,9746, 0,9897 e 0,9744, simultaneamente. Portanto, o tratamento dos dados demonstrou um bom ajuste entre os dados observados nos testes e os dados estimados pelo modelo empregado.

Na Tabela 19 são reunidos os parâmetros utilizados como base para determinação do índice de AME dos lodos mesofílico e termofílico.

Tabela 19 - Parâmetros utilizados para determinação do índice de AME dos lodos mesofílico e termofílico

S_0/X_0	Concentração de lodo (g STV.L ⁻¹)	Tempo (dia) de máxima tangente (fase exponencial)	Produção de CH ₄ na fase exponencial (mL)	AME g DQO _{CH4} .g STV ⁻¹ .d ⁻¹
TESTE MESOFÍLICO				
0,5	6,0	1,5	240	0,1257
1,0	3,0	2,0	250	0,1965
1,5	2,0	2,6	213	0,1947
TESTE TERMOFÍLICO				
0,5	6,0	3,5	183	0,0386
1,0	3,0	2,0	211	0,1559
1,5	2,0	3,5	163	0,1032

* S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo; AME – Atividade Metanogênica Específica.

No teste sob condição mesofílica, os reatores sob as relações $S_0/X_0=0,5$, 1,0 e 1,5 apresentaram índice de AME de 0,1257, 0,1965 e 0,1947 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹, respectivamente. As relações $S_0/X_0=1,0$ e 1,5 apresentaram índices muito próximos. No entanto, ao considerar outros parâmetros, como a produção de metano observado ao fim da fase exponencial e a taxa de produção máxima de metano, a relação $S_0/X_0=1,0$ apresentou melhor desempenho, que talvez seja associado a proporção ótima de substrato e inóculo adicionados nos reatores.

No teste sob condição termofílica os reatores sob as relações $S_0/X_0=0,5$, 1,0 e 1,5 apresentaram índice de AME de 0,0386, 0,1559 e 0,1032 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹,

simultaneamente. Ainda, considerando a produção de metano verificada ao fim da fase exponencial e a taxa de produção máxima de metano, também é confirmado que a relação $S_0/X_0=1,0$ apresentou o melhor desempenho no processo.

De acordo com Angelidaki et al. (2009), para serem considerados ativos, os lodos granulares devem apresentar valores de AME na faixa de 0,1 a 0,3 g DQO_{CH_4} . g SSV^{-1} . d^{-1} . Portanto, os lodos utilizados nesse trabalho foram considerados ativos e apresentaram condições relevantes para serem empregados em biorreatores com resíduos orgânicos, sendo que para ambos os lodos foi empregada a relação $S_0/X_0=1,0$.

De modo geral, no teste termofílico os índices obtidos das diferentes relações S_0/X_0 apresentaram valores, relativamente, inferiores em relação ao teste mesofílico, que pode estar associado à menor atividade metabólica dos microrganismos presentes no lodo termofílico.

Rocha (2003) avaliou a AME de quatro lodos granulares de indústria de refrigerante, cervejaria, refinaria de milho e usina de açúcar e encontrou máxima AME com o lodo de cervejaria (1,74 g DQO_{CH_4} .g STV^{-1} . d^{-1}) para a relação $S_0/X_0=0,06$. Enquanto, para testes com relação $S_0/X_0=2,25$, o máximo valor de AME encontrado foi de 0,11 g DQO_{CH_4} .g STV^{-1} . d^{-1} . O autor observou uma relação decrescente entre o índice de AME com o aumento da massa de inóculo utilizada no teste. No presente estudo, o mesmo comportamento não foi destacado nos testes.

Simões (2017) estudou a AME de lodo de aterro e lodo de estação de tratamento de esgoto com objetivo de avaliar estratégias de aclimatação de lodos anaeróbios para aplicação em biometanizadores alimentados com FORSU. O autor realizou testes de AME com o lodo de esgoto sob relações $S_0/X_0=0,5$, 0,8, 1,0 e 1,2 e verificou que com o aumento da relação S_0/X_0 maior foi a atividade encontrada (respectivamente, 0,1460, 0,1577, 0,2088 e 0,0701 g DQO_{CH_4} .g STV^{-1} . d^{-1}). Nos testes com lodo de aterro sob relações $S_0/X_0=0,5$, 0,7, 1,0, 1,2, 1,5, 1,7 e 2,0, o autor não verificou qualquer relação entre as proporções S_0/X_0 empregadas e os índices de atividades obtidos (simultaneamente, 0,0870, 0,0973, 0,0701, 0,1803, 0,1044, 0,1846 e 0,1865 g DQO_{CH_4} .g STV^{-1} . d^{-1}). Um comportamento arbitrário foi observado nos índices de AME dos lodos abordados no presente trabalho quando comparado ao lodo de esgoto do referido autor,

porém, foi observado um comportamento similar ao teste do referido autor com lodo de aterro.

De modo geral, diversos trabalhos encontrados na literatura adotaram diferentes meios para aplicação do teste de AME, pois cada autor utilizou diferentes tipos e concentrações de substrato e de inóculo e distintas relações S_0/X_0 . Portanto, a falta de padronização do teste de AME dificulta a comparação dos resultados com outros trabalhos.

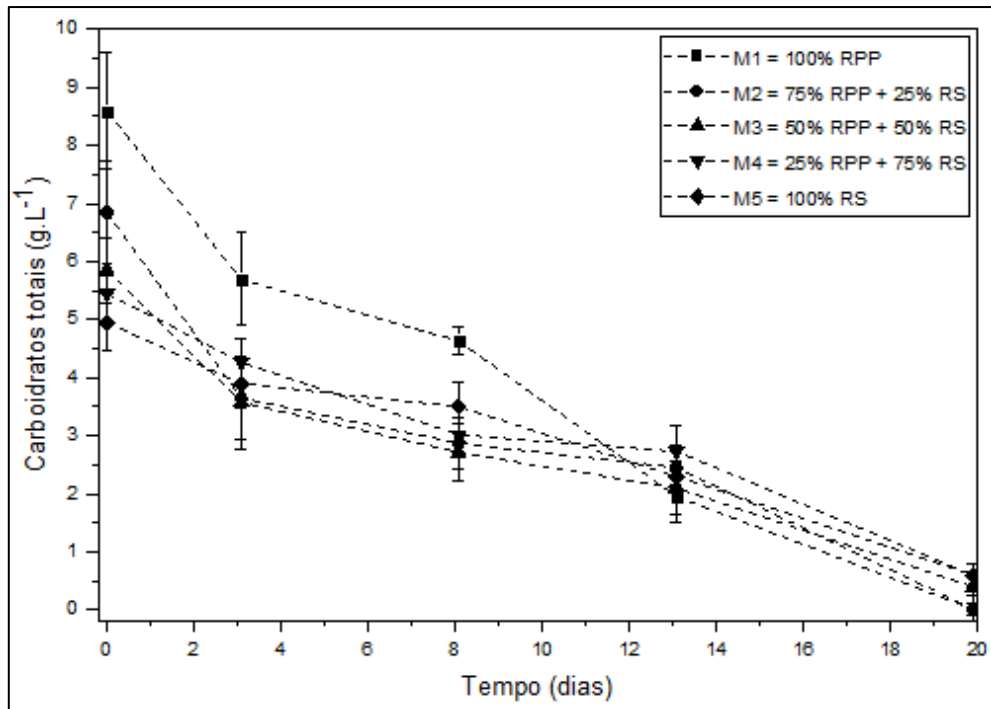
5.4 Testes de Potencial Bioquímico de Metano sob condições mesofílica e termofílica

Os resultados dos testes de BMP foram organizados em tópicos para melhor comparação de desempenho entre os lodos de origem mesofílica e termofílica e suas respectivas temperaturas, de acordo com cada parâmetro adotado para avaliação dos ensaios, sendo eles: consumo de carboidratos totais, remoção de DQO, DBO e de STV, e produção de metano.

5.4.1 Consumo de carboidratos totais

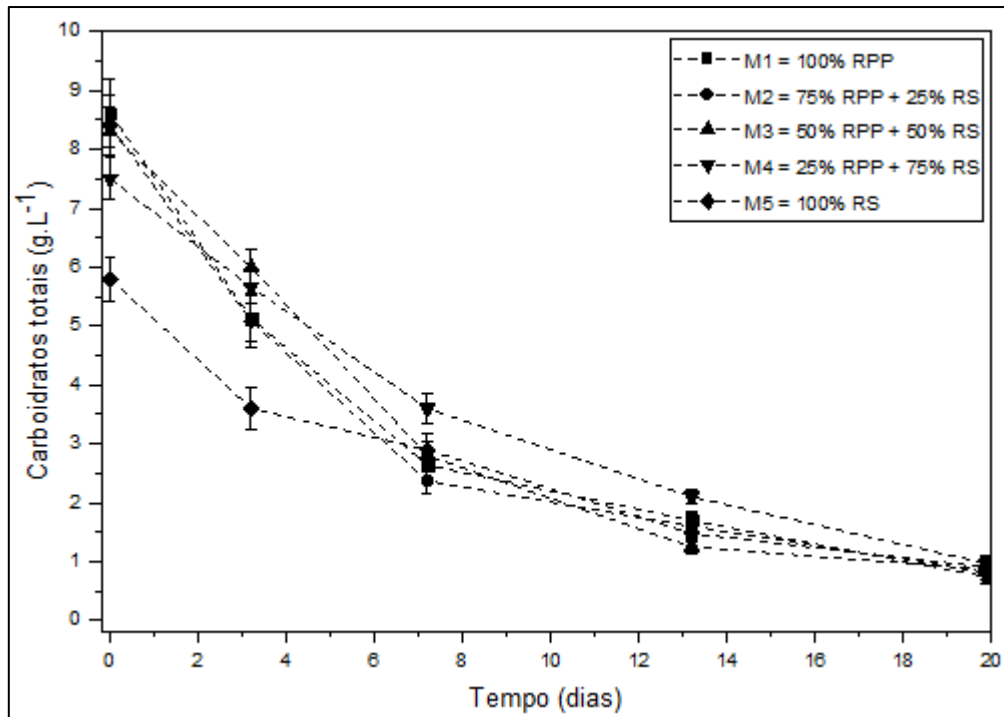
O consumo de carboidratos totais refere-se à capacidade dos microrganismos anaeróbios em converter substratos orgânicos (fontes de carbono) em biogás. Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os dados do monitoramento temporal do consumo de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares submetidos aos ensaios de BMP sob condições mesofílica e termofílica, respectivamente.

Figura 16 - Valores médios do consumo de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição mesofílica



*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Figura 17 - Valores médios do consumo de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição termofílica



*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Sob ambas as condições dos testes, a quantidade de carboidratos totais (em g.L⁻¹) presente nas misturas seguiu a ordem decrescente: M1>M2>M3>M4>M5. Porém, no final do ensaio os valores se alinham próximo de zero para o teste mesofílico, seguindo o mesmo padrão independente do percentual de cada resíduo nas misturas. Enquanto, no teste termofílico é observado que o conteúdo de carboidratos totais no final do ensaio se alinha próximo da concentração entre 0,8 e 1,0 g.L⁻¹.

O percentual do consumo de carboidratos totais das misturas sob diferentes condições é apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Consumo percentual de carboidratos totais das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica

MISTURAS DE RESÍDUOS	Consumo de carboidratos totais (%)	
	Mesofílica	Termofílica
M1 (100% RPP)	99,8	91,4
M2 (75% RPP + 25% RS)	99,8	90,3
M3 (50% RPP + 50% RS)	98,3	89,5
M4 (25% RPP+ 75% RS)	95,4	87,1
M5 (100% RS)	93,5	84,5

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

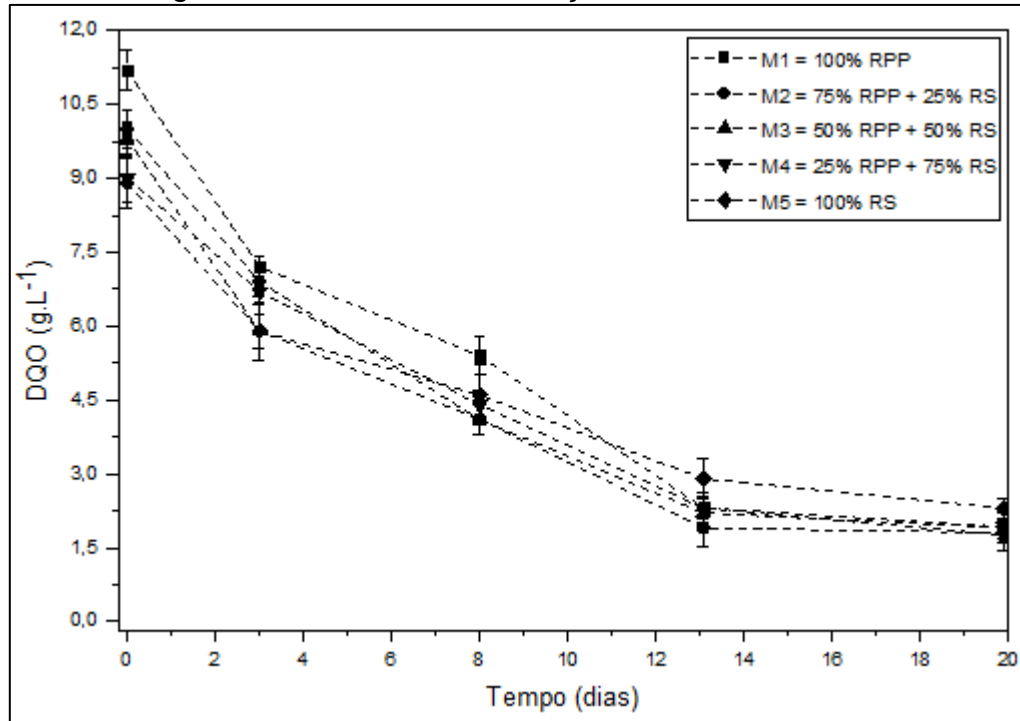
A análise percentual do conteúdo de carboidratos no início e no fim do teste mesofílico revelou um consumo de 99,8% (M1 e M2), 98,3% (M3), 95,4% (M4) e 93,5% (M5). Enquanto, para o teste termofílico foi observado um consumo de carboidratos totais de 91,4% (M1), 90,3% (M2), 89,5% (M3), 87,1% (M4) e 84,5% (M5). O elevado percentual no consumo de carboidratos totais dos substratos abordados pode ser atribuído ao fato dos resíduos alimentares serem altamente biodegradáveis e possuírem um elevado teor de carboidratos facilmente assimiláveis pelos microrganismos anaeróbios.

Sob condições mesofílica e termofílica, os testes demonstraram comportamentos análogos. Entretanto, um maior consumo de carboidratos totais foi verificado no teste mesofílico, que deve ser associada a maior atividade deste lodo em comparação com o lodo termofílico, como comprovado nos testes de AME.

5.4.2 Remoção de DQO

Os valores médios da remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares sob diferentes condições são apresentados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 – Valores médios da remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição mesofílica

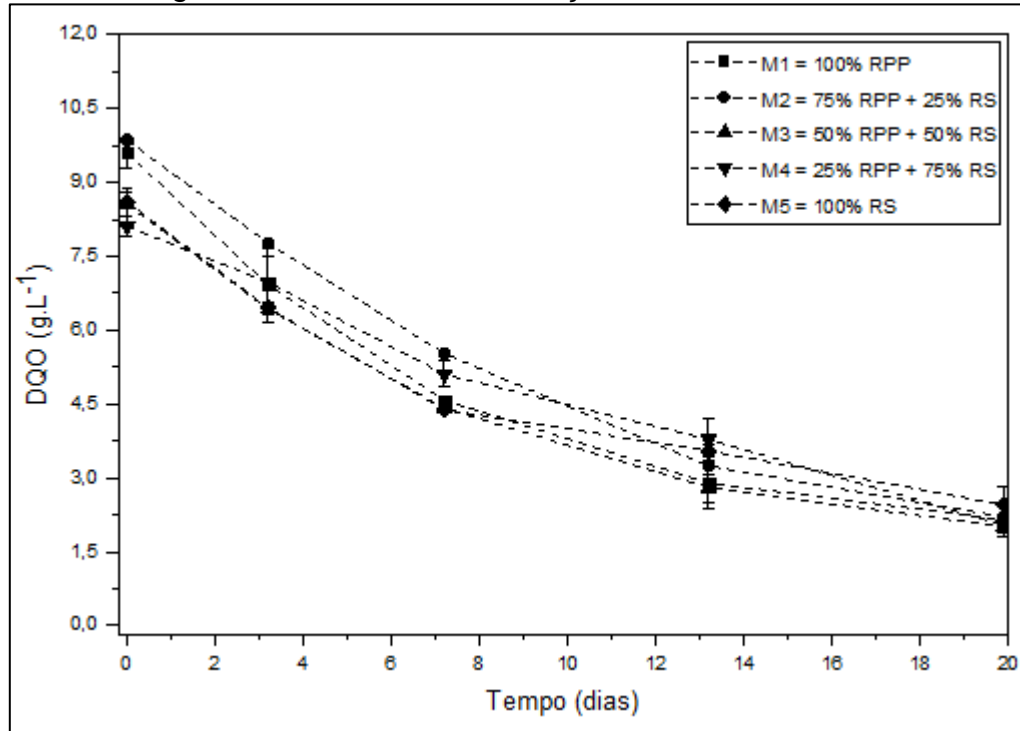


*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Conforme observado na Figura 18, a remoção de DQO do teste sob condição mesofílica seguiu a ordem decrescente: $M1 > M2 > M3 > M4 > M5$, sendo que no final do ensaio todas as misturas apresentaram valores de DQO entre 1,75 e 2,3 g.L^{-1} .

No ensaio sob condição termofílica, os valores iniciais de DQO nas misturas de resíduos seguiram a mesma ordem observada no ensaio mesofílico, sendo que no fim do teste as misturas apresentaram valores de DQO entre 2,1 e 2,5 g.L^{-1} .

Figura 19 - Valores médios de remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condição termofílica



*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Na Tabela 21 é apresentada a redução percentual de DQO das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica.

Tabela 21 – Remoção percentual de DQO das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica

MISTURAS DE RESÍDUOS	Remoção de DQO (%)	
	Mesofílica	Termofílica
M1 (100% RPP)	84,4	77,7
M2 (75% RPP + 25% RS)	82,0	77,6
M3 (50% RPP + 50% RS)	80,6	76,6
M4 (25% RPP + 75% RS)	78,7	74,8
M5 (100% RS)	74,1	71,5

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Sob condição mesofílica, foi observada uma redução percentual de DQO de 84,4% (M1), 82,0% (M2), 80,6% (M3), 78,7% (M4) e 74,1% (M5). Enquanto, sob condição

termofílica a redução de DQO foi de 77,7% (M1), 77,6% (M2), 76,6% (M3), 74,8% (M4), 71,5% (M5).

Comparando a remoção percentual de DQO das misturas de resíduos alimentares sob aplicação de diferentes fontes de inóculos e de temperaturas, em condição mesofílica os resultados foram ligeiramente superiores. Como ressaltado anteriormente, isso pode ser explicado pela maior atividade do lodo mesofílico, que reflete na maior capacidade de conversão de substratos orgânicos em biogás.

Comparando o teor de remoção de DQO das misturas de resíduos alimentares, é observado um padrão decrescente, independente das condições dos testes, que seguiu a ordem: $M1 > M2 > M3 > M4 > M5$. Esse diferencial na eficiência do processo na ordem dessas misturas pode estar relacionado a distinta biodegradabilidade dos resíduos alimentares, levantada na caracterização das misturas.

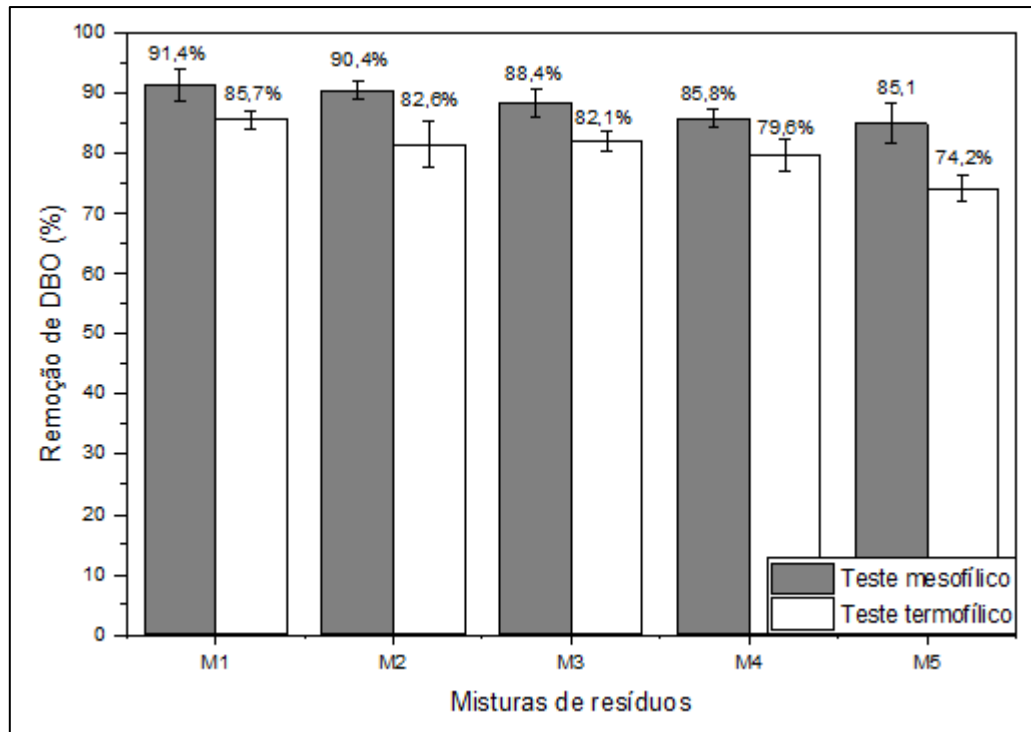
Não foi visualizada diferença significativa entre a monodigestão e a codigestão das misturas abordadas na pesquisa, sendo que a monodigestão de resíduos alimentares apresentaram o maior (100% RPP) e o menor (100% RS) teor de remoção de DQO, simultaneamente, para os dois testes.

5.4.3 Remoção de DBO

Na Figura 20 são apresentados os valores médios percentuais de remoção de DBO das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica.

A remoção média percentual de DBO das misturas de resíduos alimentares sob condição mesofílica foi de 91,4% (M1), 90,4% (M2), 88,4% (M3), 85,8% (M4) e 85,1% (M5). Enquanto, em temperatura termofílica foram verificados índices de 85,7% (M1), 82,6% (M2), 82,1% (M3), 79,6% (M4) e 74,2% (M5). Essa análise ressalta que a monodigestão dos resíduos alimentares apresentaram o melhor ($M1 = 100\%$ RPP) e o pior ($M5 = 100\%$ RS) desempenho, independente da fonte de inóculo e da temperatura aplicada no processo.

Figura 20 - Valores médios da remoção de DBO das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condições mesofílica e termofílica



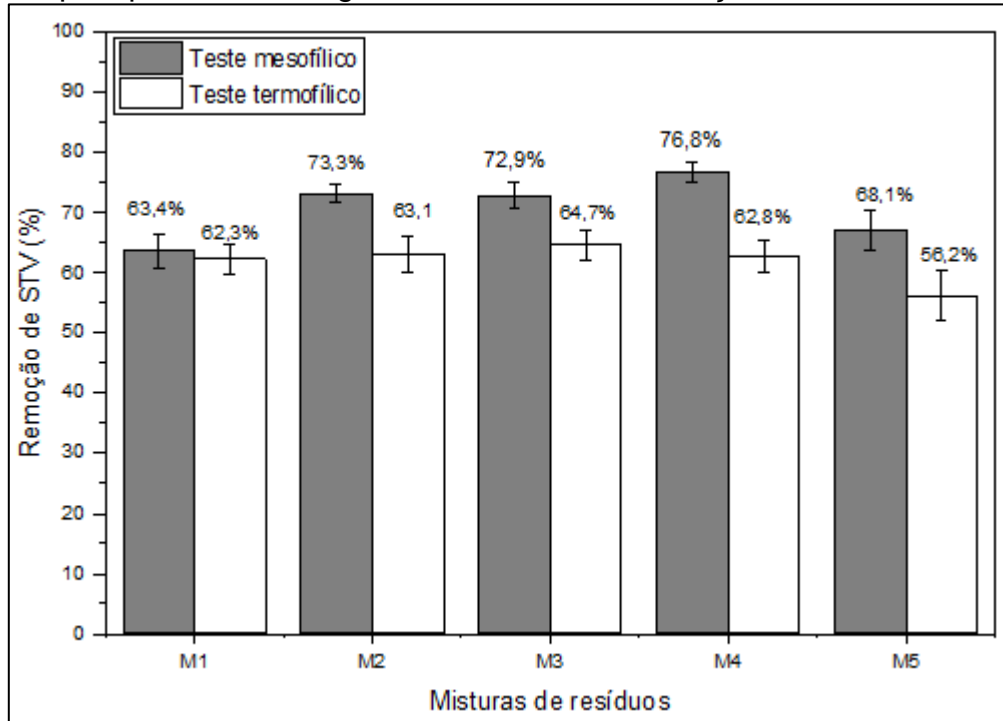
*M1 - 100% RPP (Resíduos de Pré-Preparo); M2 - 75% RPP + 25% RS (Resíduos de Sobras); M3 - 50% RPP + 50% RS; M4 - 25% RPP + 75% RS; M5 - 100% RS.

Os valores médios percentuais de remoção de DBO das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica apresentaram o mesmo comportamento observado no consumo de carboidratos totais e de remoção de DQO (ordem decrescente: M1>M2>M3>M4>M5). Porém, comparando a eficiência do processo, em temperatura mesofílica é observada a maior remoção de DBO, que em temperatura termofílica, provavelmente associada à menor atividade metanogênica específica do lodo termofílico, que refletiu no desempenho do inóculo no teste.

5.4.4 Remoção de STV

Os valores médios percentuais de remoção de STV das misturas de resíduos alimentares abordadas nos testes de BMP sob condições mesofílica e termofílica são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Valores médios percentuais de remoção de STV das misturas de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia sob condições mesofílica e termofílica



*M1 - 100% RPP (Resíduos de Pré-Preparo); M2 - 75% RPP + 25% RS (Resíduos de Sobras); M3 - 50% RPP + 50% RS; M4 - 25% RPP + 75% RS; M5 (100% RS).

Sob condição mesofílica, a maior porcentagem de STV removidos foi observada na mistura M4 (76,8%), seguindo a ordem: M2 (73,3%), M3 (72,9%), M1 (63,4%) e M5 (68,1%). Enquanto sob condição termofílica, a maior remoção de STV foi verificada na mistura M3 (64,7%), seguindo pelas misturas M2 (63,1%), M4 (62,8%), M1 (62,3%) e M5 (56,2%). É observado que os percentuais mais elevados foram referentes à codigestão das misturas de resíduos alimentares, quando comparado com a monodigestão de cada grupo de resíduo para ambas as condições dos testes.

Não foi verificado um padrão sequencial no teor de STV removidos, mas é possível inferir que a mistura M1 pode ter sua eficiência comprometida no processo devido ao seu maior conteúdo de material fibroso, que apresenta difícil degradação (BANIK et al., 2006). Já a mistura M5, que também apresentou baixos índices de remoção de STV, provavelmente teve esse comportamento decorrente da presença de óleo nos resíduos de sobras, que podem afetar negativamente a cinética das reações (SUWANNARAT; RITCHIE, 2015) e a atividade metabólica dos microrganismos. Portanto, é possível que

esses fatores tenham influenciado no tratamento destas misturas de resíduos pelo processo anaeróbio.

A gama de percentuais de remoção de STV encontrados nos testes mesofílico e termofílico estão de acordo ao obtido na pesquisa de Bouallagui et al. (2003), onde por processo de digestão anaeróbia de apenas frutas e vegetais, o autor encontrou uma redução na concentração de STV de 58% a 75%. Porém, no presente estudo a mistura M4 do teste sob condição mesofílica apresentou índice ligeiramente superior (76,8%).

Um considerável rendimento de metano ($364 - 489 \text{ mL.g SV}^{-1}$) e elevada redução de SV (83-91%) já foram observados em processos de digestão anaeróbia úmida (<5% de sólidos totais) (HEO; PARK; KANG, 2004; ZHANG et al., 2007). Neste trabalho, os valores de remoção de STV foram inferiores aos encontrados nos referidos trabalhos.

De forma geral, é possível inferir que ambos os testes apresentaram bons índices de remoção de STV, sendo que o teste sob condição mesofílica apresentou índices relativamente superiores.

5.4.5 Produção de metano

Na Tabela 22 são agrupados os dados da produção média acumulada de metano obtida nos ensaios de BMP sob condições mesofílica e termofílica para as 5 misturas de resíduos alimentares.

Tabela 22 - Produção média acumulada de metano obtida nos testes de BMP das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica

Misturas de resíduos	Produção acumulada de CH ₄ (mL)	
	Teste mesofílico	Teste termofílico
M1 (100% RPP)	1321	1186
M2 (75% RPP + 25% RS)	1274	1087
M3 (50% RPP + 50% RS)	1128	935
M4 (25% RPP + 75% RS)	1002	834
M5 (100% RS)	541	590
Reatores Branco	18	83

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras;

Sob condição mesofílica, a produção média acumulada de metano para as misturas de M1 a M5 foram 1321, 1274, 1128, 1002, 541 e 18 mL, respectivamente.

Enquanto, sob condição termofílica, as misturas de M1 a M5 apresentaram produção de 1186, 1087, 935, 834 e 590 mL, simultaneamente. Portanto, é notável que quanto maior o percentual de RPP na mistura, maior foi a quantidade de metano gerado, o que deve estar relacionada com a maior concentração de carboidratos totais encontrada na caracterização dos resíduos do grupo RPP.

É notável o melhor desempenho do inóculo mesofílico em comparação com o termofílico, sendo que os parâmetros discutidos anteriormente (consumo de carboidratos totais, remoção de DQO, DBO e STV) já vinham demonstrando sinais desse comportamento, que provavelmente é associado à menor atividade metabólica dos microrganismos termofílicos, que foi destacado no teste de AME.

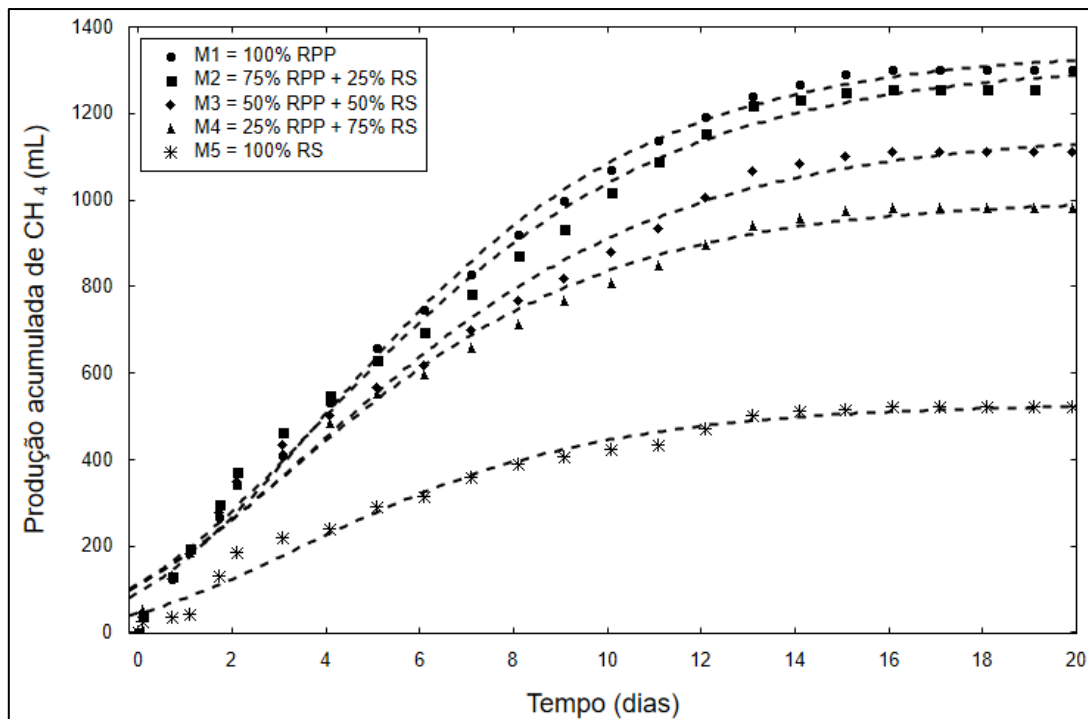
Os reatores “controle” geraram uma média de 18 mL de metano no teste mesofílico e 83 mL, no teste termofílico, sendo que a baixa produção de metano nos reatores “controle” representaram atividade de endogenia reduzida dos lodos.

Na Figuras 22 e 23, os símbolos plotados nos gráficos referem-se a produção média acumulada de metano resultante do processo de digestão anaeróbia das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica (descontados os valores dos reatores “controle”), e as linhas tracejadas representam o ajuste de dados pelo modelo de Gompertz.

Os ensaios tiveram duração de 20 dias. Porém, após o 15º dia de ensaio, a produção de metano para todas as misturas de resíduos, começou a se estabilizar. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Pavi et al. (2017). Esse comportamento pode ser atribuído às propriedades dos resíduos abordados, sendo que a hidrólise e a fermentação de resíduos de frutas e verduras ocorrem rapidamente, logo após a alimentação dos reatores, o que resulta em curto período necessário para estabilização da produção de metano.

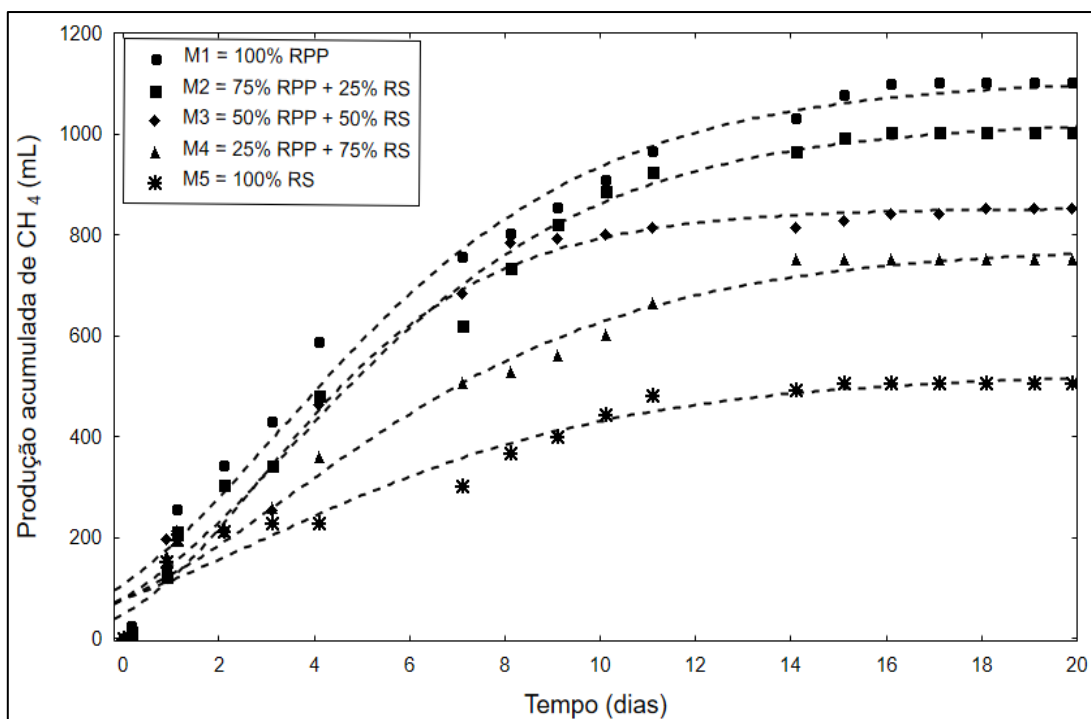
Tanto no teste mesofílico quanto no termofílico não foi observada a ocorrência de fase *lag*. Isso pode ser atribuído a alta biodegradabilidade dos resíduos, que apresentam taxa de fermentação e hidrólise acelerada, como descrito anteriormente. Também pode ser atribuído ao processamento do substrato (trituração + peneiramento) que pode ter facilitado a ação dos microrganismos no processo.

Figura 22 - Ajuste dos dados de produção média acumulada de metano do teste de BMP sob condição mesofílica, pela aplicação do modelo de Gompertz modificado



*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Figura 23 - Ajuste dos dados de produção média acumulada de metano do teste de BMP em temperatura mesofílica, pela aplicação do modelo Gompertz modificado



*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Na Tabela 23 são apresentados os valores de BMP de acordo com cada mistura de resíduos e respectiva condição de operação do processo. Cabe lembrar que o termo BMP, comumente é tratado na literatura como rendimento específico de metano por unidade de massa de STV adicionados nos reatores (mL de CH₄.g STV⁻¹).

Tabela 23 - Determinação do Potencial Bioquímico de Metano das misturas de resíduos sob condições mesofílica e termofílica

Misturas de resíduos	Teste mesofílico		Teste termofílico	
	Produção de CH ₄ (mL)*	BMP (mL de CH ₄ .g STV ⁻¹)	Produção de CH ₄ (mL)*	BMP (mL de CH ₄ .g STV ⁻¹)
M1 (100% RPP)	1303	869	1103	735
M2 (75% RPP + 25% RS)	1256	837	1004	670
M3 (50% RPP + 50% RS)	1110	740	852	568
M4 (25% RPP + 75% RS)	982	654	750	500
M5 (100% RS)	523	348	506	338

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras.

Nota: Os valores de produção de CH₄ são referentes à produção média acumulada de metano, descontado o valor médio de metano produzido pelos reatores “branco”

Nos testes sob diferentes condições, os valores de BMP seguiram a ordem decrescente: M1>M2>M3>M4>M5. Isso era esperado, uma vez que apesar da quantidade de STV adicionados aos reatores ter sido a mesma para todas as misturas de resíduos, a produção acumulada de metano seguiu de acordo com a quantidade de carboidratos totais presentes nas misturas.

Também era esperado que o inóculo mesofílico apresentasse resultados superiores, uma vez que o teste de AME ressaltou maior atividade desse lodo, em comparação com o lodo termofílico.

Um comportamento arbitrário em termos de BMP em função da temperatura de operação foi observado no trabalho de Gou et al. (2014), que investigaram o efeito de diferentes temperaturas (35, 45 e 55°C) na digestão de resíduos alimentares e lodo ativado e observaram maior valor de BMP (400 mL de CH₄.g de STV⁻¹) em temperatura termofílica.

Em ambas as condições trabalhadas, enquanto a monodigestão de resíduos do grupo RPP apresentou os melhores resultados em termos de produção de metano, a monodigestão de resíduos do grupo RS apresentou o pior desempenho em comparação com as demais misturas. Uma hipótese para explicar esse comportamento é que os

resíduos de sobras consistem em alimentos cozidos que receberam óleo no preparo, enquanto os resíduos do grupo RPP foram cozidos apenas com água ou preparados crus, sem adição de óleo. Os resíduos alimentares que possuem alto teor de gordura, podem afetar negativamente a cinética das reações (SUWANNARAT; RITCHIE, 2015).

Independente das condições aplicadas nos testes, os resultados encontrados em termos de BMP em todas as misturas de resíduos alimentares, foram superiores aos encontrados por Santos (2010). Esse autor estudou a codigestão de resíduos de frutas e verduras + resíduos de poda e capina e obteve um rendimento específico máximo de 257,4 mL de CH₄.g STV⁻¹. Essa diferença pode ser associada a maior biodegradabilidade da monodigestão de resíduos alimentares do que a codigestão desses resíduos com substratos de biodegradabilidade lenta, como os resíduos de poda e capina.

O menor valor de BMP encontrado neste trabalho foi referente à mistura de resíduos M5 (teste mesofílico: 348 mL de CH₄.g STV⁻¹ e termofílico: 338 mL de CH₄.g STV⁻¹), sendo que provavelmente esse comportamento é associado ao óleo adicionado no cozimento dos alimentos, que deve ter interferido no metabolismo dos microrganismos metanogênicos. Mesmo assim, os valores de BMP destes testes são praticamente equivalentes aos resultados obtidos por Liu et al. (2013) - 353 mL de CH₄.g STV⁻¹ – que abordou a codigestão anaeróbia de mistura de resíduos alimentares e lodo ativado.

Os valores de BMP verificados no teste termofílico para todas as misturas estudadas foram inferiores aos valores encontrados por Guven et al. (2017), que estudou a monodigestão da FORSU e obteve rendimento específico de metano de 785 mL de CH₄.g STV⁻¹. Esse resultado também foi superior aos valores de BMP encontrados nas misturas M3, M4 e M5 do teste sob condição mesofílica. Porém, nesse mesmo teste, as misturas M1 e M2 apresentaram índices mais elevados (869 e 837 mL de CH₄.g STV⁻¹, respectivamente).

Comparando os maiores valores de BMP obtidos no presente trabalho, estes foram superiores aos resultados das pesquisas de Marañón et al. (2012), Pavi et al. (2017), Yong et al. (2015) e Zhang et al. (2013), que encontraram rendimento em torno de 353, 603, 494, 580 e 388 mL de CH₄.g STV⁻¹, respectivamente. Cabe lembrar que este parâmetro varia de acordo com as propriedades de cada substrato e a fonte de inóculo utilizada.

Na Tabela 24 são agrupados os parâmetros estimados dos testes de BMP sob diferentes condições, pelo ajuste de dados do modelo de Gompertz modificado.

Tabela 24 - Parâmetros estimados dos teste de BMP das misturas de resíduos alimentares sob condições mesofílica e termofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada

Ensaio	Parâmetros	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	R ²
TESTE MESOFÍLICO					
M1 (100% RPP)	P (mL)	1347,05	1309,60	1384,50	0,9976
	Rm (mL.d ⁻¹)	124,40	115,29	133,51	
	L (d)	-	-	0,28	
M2 (75% RPP + 25% RS)	P (mL)	1319,45	1255,06	1383,19	0,9947
	Rm (mL.d ⁻¹)	113,09	100,76	125,42	
	L (d)	-	-	0,12	
M3 (50% RPP + 50% RS)	P (mL)	1157,21	1101,34	1213,09	0,9873
	Rm (mL.d ⁻¹)	97,21	85,81	108,60	
	L (d)	-	-	-	
M4 (25% RPP + 75% RS)	P (mL)	1003,04	959,95	1046,13	0,9865
	Rm (mL.d ⁻¹)	92,05	80,80	103,30	
	L (d)	-	-	-	
M5 (100% RS)	P (mL)	528,62	503,19	554,05	0,9828
	Rm (mL.d ⁻¹)	51,80	44,44	59,15	
	L (d)	-	-	0,29	
TESTE TERMOFÍLICO					
M1 (100% RPP)	P (mL)	1109,65	1055,45	1163,58	0,9847
	Rm (mL.d ⁻¹)	106,60	91,84	122,28	
	L (d)	-	-	0,08	
M2 (75% RPP + 25% RS)	P (mL)	1021,23	978,82	1073,65	0,9879
	Rm (mL.d ⁻¹)	101,07	86,57	115,56	
	L (d)	-	-	0,30	
M3 (50% RPP+ 50% RS)	P (mL)	852,92	815,73	890,11	0,9829
	Rm (mL.d ⁻¹)	114,94	92,53	137,36	
	L (d)	0,12	-	0,74	
M4 (25% RPP + 75% RS)	P (mL)	778,26	729,11	827,40	0,9813
	Rm (mL.d ⁻¹)	67,65	55,98	79,31	
	L (d)	-	-	0,14	
M5 (100% RS)	P (mL)	526,99	471,96	582,02	0,9624
	Rm (mL.d ⁻¹)	43,44	30,53	56,34	
	L (d)	-	-	-	

*RPP – Resíduos de Pré-Preparo; RS – Resíduos de Sobras; R² - Coeficiente de determinação; P = Potencial de produção de metano; Rm = Taxa máxima de produção de metano; L = Tempo de duração da fase Lag.

Conforme verificado nas Figuras 22 e 23 (nas quais, as curvas de produção acumulada de metano não iniciam no valor 0 – cujo comportamento similar é visto no trabalho de Liu et al. (2016c)) e na Tabela 24 (que não apresenta estimativa de duração da variável L), não foi observada a ocorrência de fase *Lag*. Tal fato é verídico, uma vez que pouco tempo (cerca de 1 hora) após a inoculação, já era observada a produção de metano nos reatores. Isso ressalta uma aclimatação adequada dos microrganismos aos substratos e também pelo fato dos resíduos vegetais possuírem alta biodegradabilidade, que resulta em rápida hidrólise e consequente assimilação pelos microrganismos e fermentação alcólica (DI MARIA et al., 2014).

A diferença da produção acumulada de metano observada no teste mesofílico e a calculada pelo modelo de Gompertz modificado revelou uma diferença de 38, 63, 47, 21 e 5 mL, respectivamente para as misturas de resíduos de M1 a M5. De modo análogo, no teste termofílico a diferença foi de 6, 17, 0, 28 e 20 mL para as misturas de M1 a M5, simultaneamente. Isso infere que a maior discrepância entre os dados reais e os dados ajustados foi referente à mistura M2 do teste mesofílico, com uma diferença percentual de 4,8%. Portanto, os dados se diferem muito pouco, o que comprova a eficiência do modelo de Gompertz modificado no ajuste de dados.

No teste mesofílico foi verificado o decréscimo da taxa de produção máxima de metano (variável R_m) na ordem: M1>M2>M3>M4>M5. Enquanto no teste termofílico foi observada a ordem: M3>M1>M2>M4>M5. O cálculo deste parâmetro é dependente do tempo de duração da fase exponencial do processo (produção máxima acumulada na fase exponencial dividida pelo tempo de duração desta fase), sendo que cada mistura pode apresentar um comportamento característico, mas que não interfere na produção total acumulada de metano, pois considera apenas uma parte do processo.

O ajuste de dados do teste mesofílico apresentou valores de coeficiente de determinação (Tabela 24) de 0,9976, 0,9947, 0,9873, 0,9865 e 0,9828 para as misturas de M1 a M5, respectivamente. Sendo que no teste termofílico, seguindo a mesma sequência das misturas e os valores foram de 0,9847, 0,9879, 0,9829, 0,9813 e 0,9624. Portanto, é possível concluir que o modelo de Gompertz foi apropriado para o ajuste de dados dos testes de BMP, conferindo confiança no ajuste e na modelagem dos dados.

5.5 Teste de Potencial Bioquímico de Metano com aumento de carga orgânica nos reatores sob diferentes relações Substrato/Inóculo (S_0/X_0)

Entre as condições estudadas (fonte de inóculo e temperatura), a mesofílica foi a que apresentou os melhores resultados em termos de produção de metano, eficiência no consumo de carboidratos totais e na remoção de STV, de DQO e de DBO. Além disso, o teste de AME revelou maior atividade do inóculo mesofílico. Por estes motivos, o teste de carregamento orgânico sob diferentes relações S_0/X_0 foi realizado sob condição mesofílica.

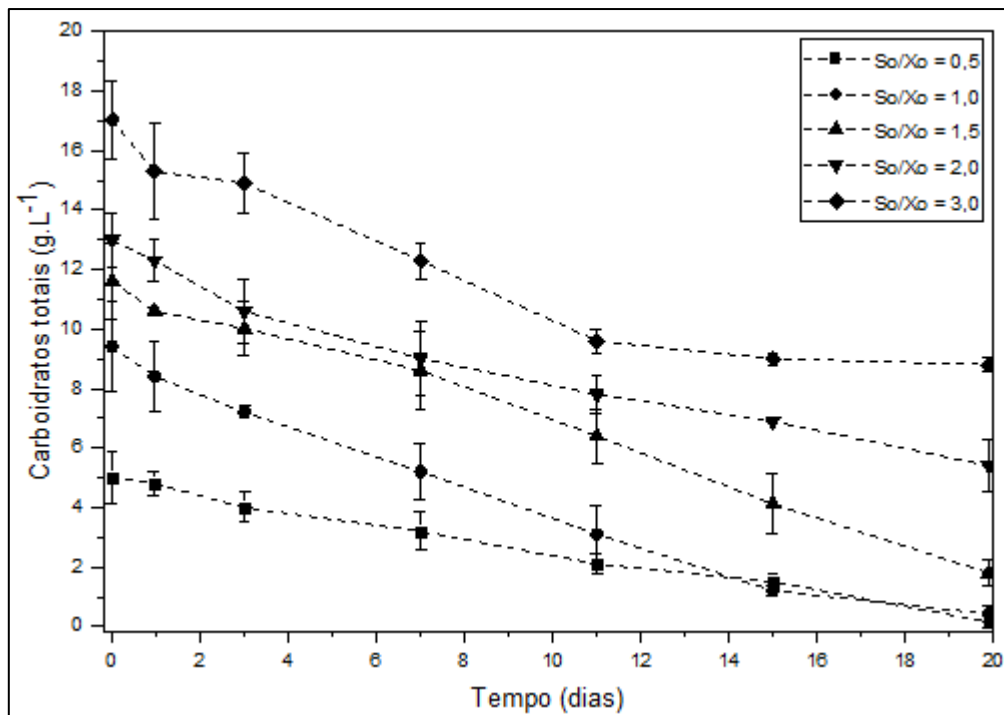
Apesar da mistura M1 (100% RPP) ter apresentado a maior produção acumulada de metano (nas duas temperaturas estudadas) em comparação com as demais misturas, para este teste foi selecionada a mistura M2 (75% RPP + 25% RS). Esta escolha seguiu a necessidade de avaliação e tratamento dos dois grupos de resíduos gerados no restaurante e não somente os resíduos do grupo RPP. Ainda, esta mistura coincide com a composição gravimétrica, em base úmida, dos resíduos gerados no estabelecimento (75% RPP + 25% RS - como descrito na caracterização dos resíduos coletados), e que apresentou resultados, relativamente, similares à mistura M1, que foi a mais promissora.

Os parâmetros exibidos seguem a mesma estrutura de apresentação dos testes de BMP anteriores, onde foram abordados os resultados do consumo de carboidratos totais, remoção de DQO, de DBO e de STV, sendo que nesse teste, adicionalmente, foi analisado a variação de pH inicial e final.

5.6.1 Consumo de carboidratos totais

Na Figura 24 são apresentados os dados do consumo de carboidratos totais obtidos no teste de BMP com aumento de carga orgânica, sob aplicação de diferentes relações S_0/X_0 . Os símbolos plotados no gráfico se referem às médias das triplicatas.

Figura 24 - Valores médios do consumo de carboidratos totais de acordo com as relações substrato/inóculo empregadas



* S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo.

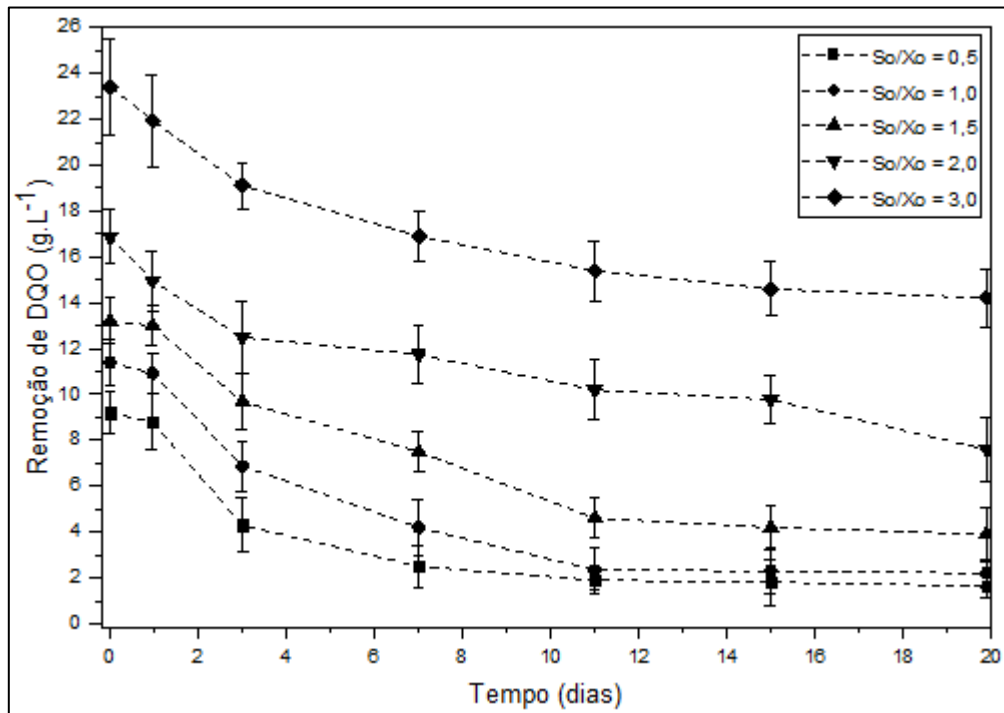
É possível observar que ao fim do processo as relações $S_0/X_0=0,5$ e $1,0$ consumiram quase em totalidade os carboidratos totais disponíveis da mistura de resíduos. Acima destas relações S_0/X_0 , é visto que o conteúdo de carboidratos totais não foi eficientemente utilizado, sendo que boa parte ainda fica disponível nos reatores.

A análise percentual revelou um consumo de carboidratos totais na ordem de 99,5% ($S_0/X_0=0,5$), 98,7% ($S_0/X_0=1,0$), 84,5% ($S_0/X_0=1,5$), 59,6% ($S_0/X_0=2,0$) e 51,1% ($S_0/X_0=3,0$). Estes resultados confirmaram um elevado consumo de carboidratos nas relações S_0/X_0 iguais a 0,5 e 1,0. Por outro lado, as demais relações ainda apresentaram um conteúdo elevado de carboidratos totais que poderiam ser convertidos em metano, se não houvesse a sobrecarga de material orgânico nos reatores, o que possivelmente interferiu na atividade metabólica dos microrganismos.

5.6.2 Remoção de DQO

Na Figura 25 são agrupados os valores médios encontrados na remoção de DQO, no teste BMP com aumento de carga orgânica, sob aplicação de diferentes relações S_o/X_o .

Figura 25 - Valores médios de remoção de DQO de acordo com as relações S_o/X_o empregadas



* S_o/X_o – Relação Substrato/Inóculo.

Os resultados observados revelam um comportamento similar ao ressaltado no consumo de carboidratos totais, sendo que no fim do teste, as relações S_o/X_o iguais a 0,5, 1,0 apresentam menores índices de carga orgânica (DQO) nos reatores. Ao mesmo tempo é notado que o aumento da carga orgânica no teste levou a menor eficiência na remoção de DQO. Esta suposição é comprovada na análise percentual de remoção de DQO do teste, com aproximadamente, 82%, 80%, 70%, 54% e 39% para as relações S_o/X_o iguais a 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente.

Os teores de remoção de DQO das relações S_o/X_o iguais a 0,5 e 1,0 foram considerados excelentes em termos de eficiência e adequados com a carga de substrato aplicada nos ensaios. Porém, para as demais relações S_o/X_o , a eficiência na remoção de

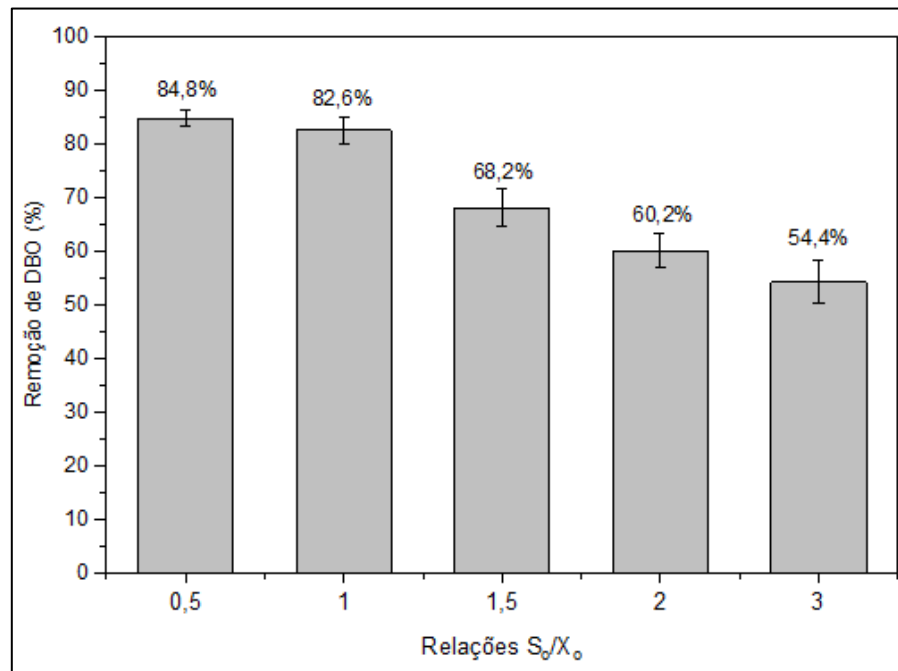
DQO foi muito baixa, o que sugere instabilidade do processo devido a sobrecarga orgânica no teste.

De modo análogo, a pesquisa de Fernández, Pérez e Romero (2008) apontou que quando a concentração total de sólidos aumentou de 20 para 30%, a eficiência de remoção de DQO do sistema teve um decréscimo de mais de 10%. Nesse trabalho o mesmo comportamento foi observado ao comparar os teores entre as relações S_0/X_0 de 0,5 e 1,0 com a relação 1,5. Porém, ao comparar as relações S_0/X_0 de 0,5 e 1,0 com a relação 3,0, é visto uma redução na eficiência de remoção de DQO de mais de 60%, que sugere que com o aumento da carga orgânica nos reatores, ocorreu o comprometimento do desempenho do processo de digestão anaeróbia.

5.6.3 Remoção de DBO

Na Figura 26 são expressos os valores médios de remoção de DBO de acordo com as relações S_0/X_0 empregadas.

Figura 26 - Valores médios de remoção de DBO do teste de BMP de acordo com as relações S_0/X_0 empregadas



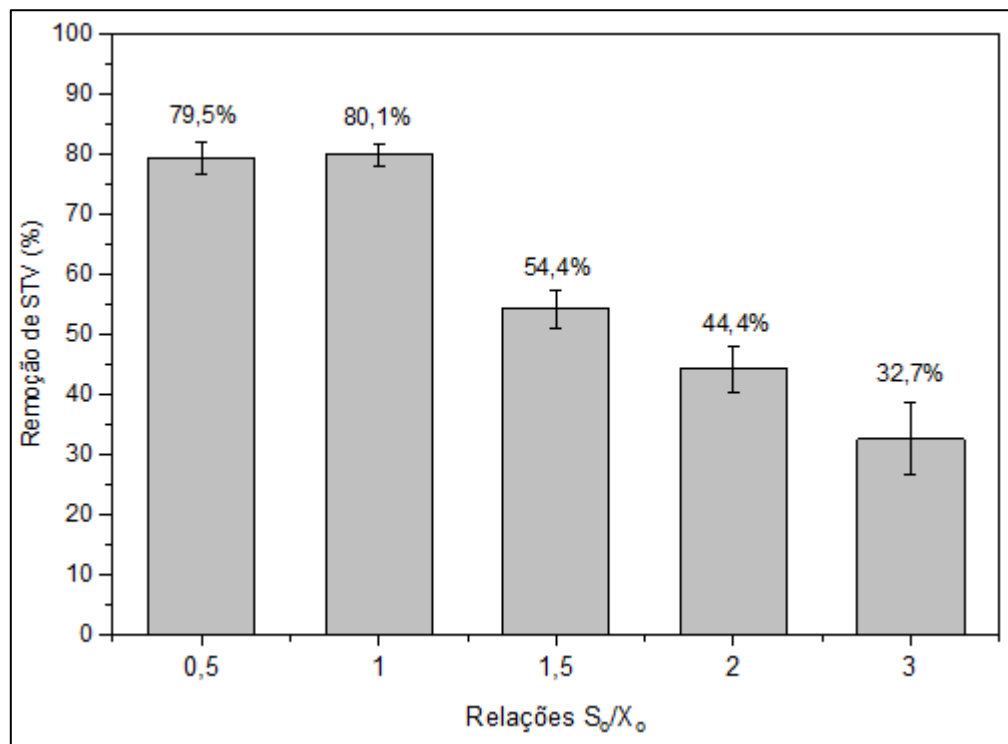
* S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo

Foi observada uma redução de DBO de 84,8% ($S_o/X_o=0,5$), 82,6% ($S_o/X_o=1,0$), 68,2% ($S_o/X_o=1,5$), 60,2% ($S_o/X_o=2,0$) e 54,4% ($S_o/X_o=3,0$). A porcentagem de remoção de DBO segue o mesmo padrão observado nos parâmetros anteriores, onde nas relações S_o/X_o iguais a 0,5 e 1,0 obteve-se um bom desempenho e as demais relações demonstram ter sofrido influência do aumento de carga orgânica nos reatores.

5.6.4 Remoção de STV

Na Figura 27 é exibida a relação entre as relações S_o/X_o empregadas em função da porcentagem de remoção de STV.

Figura 27 - Relação entre as relações S_o/X_o empregadas e a eficiência na remoção de STV



* S_o/X_o – Relação Substrato/Inóculo

Nas relações $S_o/X_o=0,5$ e 1,0 foi observada uma remoção de 79,5 e 80,1%, respectivamente. Enquanto, as relações S_o/X_o iguais a 1,5, 2,0 e 3,0 apresentaram índices de 54,4, 44,4 e 32,7%, respectivamente.

Esses dados sinalizam que nas relações S_o/X_o acima de 1,0, a quantidade de matéria orgânica sobrecarregou o sistema e o desempenho do processo foi comprometido.

Alta remoção de STV (83-91%) já foram encontradas em processos de digestão anaeróbia úmida, com taxa de carregamento inferior a 5% de sólidos totais, com alto conteúdo de STV e com aplicação de resíduos que possuem alta biodegradabilidade (ZHANG et al., 2007). Portanto, os resultados obtidos na remoção de STV das relações $S_o/X_o=0,5$ e 1,0 foram considerados adequados.

O percentual de STV removidos da digestão anaeróbia dos resíduos alimentares sob relação $S_o/X_o=1,5$ (54,4%) está alinhado ao estudo de Pavi et al. (2017) (54,6%), que abordaram a codigestão anaeróbia de FORSU + resíduos vegetais sob proporção de 1/3, respectivamente.

Uma razão para obtenção de melhores índices de redução de STV para as relações $S_o/X_o=0,5$ e 1,0 se deve ao fato de que em reatores operados com maior carga orgânica de resíduos facilmente biodegradáveis ocorre o acúmulo de ácidos graxos voláteis, e conseqüentemente, a queda de pH. Este produto é responsável por inibir a atividade metabólica das bactérias metanogênicas quando a taxa de carregamento orgânica é demasiadamente alta (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995).

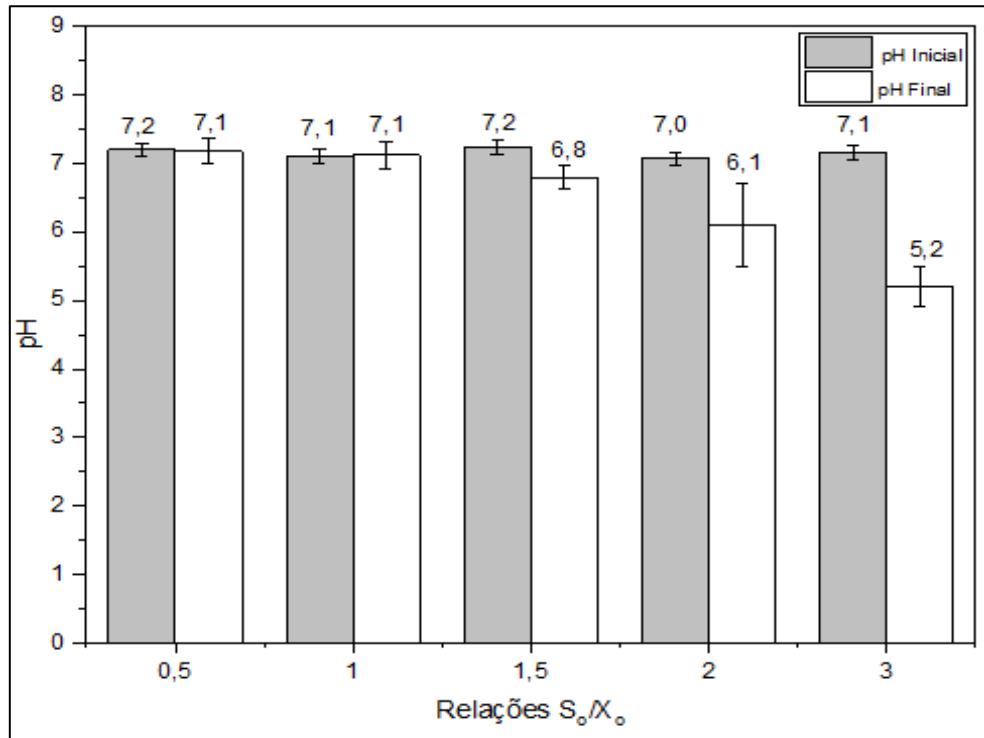
5.6.5 pH

Na Figura 28 são apresentados os valores médios de pH aferidos no início e fim do teste BMP sob diferentes cargas orgânicas.

Foi observado que nos reatores sob as relações $S_o/X_o=0,5$ e 1,0 o pH manteve-se, praticamente, constante, no início e no fim do experimento. Porém, para as demais relações S_o/X_o é observada a queda do pH. Neste caso, é inferido que a quantidade de agentes tamponantes adicionados ao teste não foi suficiente para manter o pH dos reatores próximo da neutralidade e, possivelmente, evitar o acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Todos os reatores tiveram partida com pH próximo de 7,0. Ao final do ensaio as relações $S_o/X_o=1,5$, 2,0 e 3,0 apresentaram queda do pH para 6,8, 6,1 e 5,2, respectivamente.

Figura 28 - Variação do pH referente a cada relação S_o/X_o empregada no experimento



* S_o/X_o – Relação Substrato/Inóculo

A queda de pH leva ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, que inibem a metanogênese, o que foi reportado em diversos trabalhos (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995; CLIMENHAGA; BANKS, 2008, ZHOU et al., 2014). No presente estudo, a queda de pH foi observada nos reatores sob relação $S_o/X_o=1,5, 2,0$ e $3,0$.

Diferentemente de Pavi et al. (2017), que estudaram a codigestão anaeróbia de FORSU + resíduos vegetais e verificaram o aumento do valor de pH no fim do processo, no presente trabalho foi verificado que o pH se manteve constante nos reatores sob as relações S_o/X_o iguais a $0,5$ e $1,0$, sendo que as demais relações apresentaram queda de pH. Esse fato pode ter ocorrido devido ao provável acúmulo de AGV nos reatores sob elevada carga orgânica de resíduos alimentares, que possuem alto teor de carboidratos e material gorduroso (ZHANG et al., 2014; ZHOU et al., 2014).

A relação S_o/X_o é um importante fator a ser considerado, pois afeta o processo de digestão anaeróbia (BRAGUGLIA et al., 2018). Embora, teoricamente, a relação S_o/X_o tenha efeito somente na cinética, sua influência na biometanização foi investigada, sendo

que com quantidade adequada de inóculo, foi possível evitar o acúmulo de AGV e a acidificação do sistema (KAWAI et al., 2014).

A eficiência reduzida observada nos reatores com relações S_0/X_0 iguais a 2,0 e 3,0 se deve, principalmente, ao fato do pH ter influenciado na taxa de sobrevivência dos microrganismos. Em faixa de pH entre 5.5 e 6.5 é favorável à adaptação das bactérias acidogênicas, sendo que as metanogênicas necessitam de pH mais próximo da neutralidade a levemente alcalino (BITTON, 2011; KHANAL et al., 2008).

5.6.6 Produção acumulada de metano

Na Tabela 25 são agrupados os dados da produção média acumulada de metano da mistura de resíduos selecionada (75% RPP + 25% RS) para o teste de BMP sob condição mesofílica e com aumento de carga orgânica, sob aplicação de diferentes relações S_0/X_0 .

Tabela 25 - Produção média acumulada de metano obtida no teste de BMP com crescente carga orgânica sob diferentes relações Substrato/Inóculo

Relação Substrato/Inóculo (S_0/X_0)	Produção média acumulada de CH_4 (mL)
0,5	671
1,0	1320
1,5	1366
2,0	1443
3,0	1778
Controle	18

Foi observada uma produção média acumulada de 671, 1320, 1366, 1443 e 1778 mL de metano para as relações S_0/X_0 iguais a 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. A produção média acumulada dos reatores sob relações $S_0/X_0=0,5$ e 1,0 apresentam relação linear, sendo que com o dobro de carga orgânica, foi observado, praticamente, o dobro (1,97 vezes) de metano produzido. Porém, nas relações $S_0/X_0=1,5$, 2,0 e 3,0 que receberam 3, 4 e 6 vezes maior carga orgânica que a relação $S_0/X_0=0,5$, foi observado um rendimento na produção de metano de apenas: 2,03; 2,15; e 2,65 vezes, respectivamente. Ou seja, com o aumento da carga orgânica aplicada no teste de BMP não foi observada uma produção de metano na mesma proporção. Essa análise sinaliza

que nas relações S_0/X_0 acima de 1,0, ocorreu o comprometimento da eficiência do processo pela sobrecarga de material orgânico nos reatores.

Fernández, Pérez e Romero (2008) relataram que quando a concentração de sólidos totais aumentou de 20 para 30%, o rendimento de metano apresentou uma queda de cerca de 17%. O mesmo comportamento foi observado nesse teste, onde o aumento da carga orgânica (em STV) das relações $S_0/X_0=1,5$, 2,0 e 3,0 resultou em um rendimento não proporcional à quantidade de matéria orgânica aplicada nos reatores.

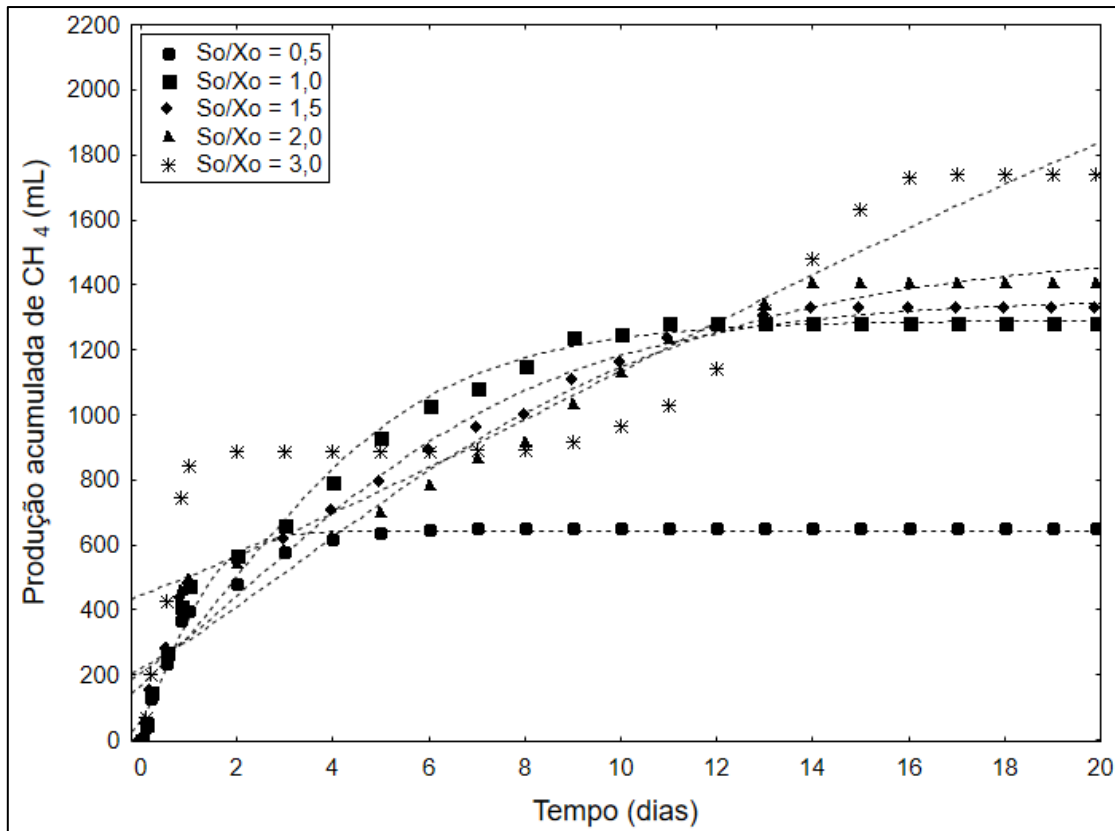
Os reatores “controle” produziram uma média de 18 mL de metano. Isso indica uma baixa produção de metano decorrente da atividade endógena. Cabe salientar que o lodo já havia sido utilizado no teste anterior e foi reinoculado em segunda batelada para aproveitar que o inóculo estava adaptado ao substrato. Dessa forma, possivelmente, se teria uma produção de metano superior à primeira batelada. Essa hipótese foi comprovada, mas a produção entre as duas bateladas foi considerada equivalente (diferença de apenas 2,1% - 1274 mL de metano na primeira batelada e 1302, na segunda).

Na Figura 29 são apresentados os dados da produção média acumulada de metano (símbolos), descontada a produção média dos reatores “controle”, do teste com aumento de carga orgânica, sendo que as linhas tracejadas retratam a modelagem de dados pela aplicação da equação de Gompertz modificada.

É possível verificar que a produção de metano inicia-se logo após a partida dos reatores (cerca de 1 hora), o que era esperado, uma vez que a hidrólise e consequente fermentação alcólica de frutas e vegetais acontece de forma acelerada, devido a alta biodegradabilidade desses resíduos (DI MARIA et al., 2014).

Comparando o comportamento das curvas de produção acumulada de metano da mistura M2 (75% RPP + 25% RS) do teste mesofílico (Figura 22) com a relação $S_0/X_0=1,0$ empregada nesse teste, que é a mesma mistura, sob as mesmas condições, é notado que a fase exponencial foi mais curta. Essa observação é relevante para análise do processo, pois indica que quanto menor é o tempo de duração da fase exponencial, maior é a taxa de crescimento da biomassa microbiana num determinado tempo, que deve ter ocorrido devido à melhor adaptação dos microrganismos reinoculados em segunda batelada.

Figura 29 - Produção média acumulada de metano do teste de BMP sob diferentes relações substrato/inóculo e modelagem dos dados pelo modelo Gompertz modificado



* S_0/X_0 – Relação Substrato/Inóculo

Na Tabela 26 são apresentados os parâmetros utilizados para cálculo do valor de BMP do teste com aumento de carga orgânica.

Tabela 26 - Determinação do valor de BMP do teste de carregamento orgânico sob diferentes relações substrato/inóculo

Relação S_0/X_0	Produção acumulada de CH_4 (mL)	Quantidade de STV adicionados ($g.0,25 L^{-1}$)	Valor de BMP ($mL de CH_4.g STV^{-1}$)
0,5	653	0,75	870
1,0	1302	1,50	868
1,5	1348	2,25	599
2,0	1425	3,00	475
3,0	1760	4,50	391

* Relação S_0/X_0 - Relação Substrato/Inóculo; BMP – Potencial Bioquímico de Metano.

Nota: Os valores de produção de CH_4 são referentes à produção média acumulada de metano, descontado o valor médio de metano produzido pelos reatores “branco”

As relações $S_0/X_0=0,5$, $1,0$, $1,5$, $2,0$ e $3,0$ apresentaram valores de BMP de 870, 868, 599, 475 e 391 mL de $CH_4.g\ STV^{-1}$. É visto que o valor de BMP decaiu com o aumento da carga orgânica aplicada nos reatores. Porém, as relações $S_0/X_0=0,5$ e $1,0$ apresentaram índices muito próximos, que ressaltam a linearidade entre essas condições e indicam que a concentração de até $1,5\ g.0,25\ L^{-1}$ foi a carga ótima para o máximo desempenho da digestão anaeróbia dos resíduos alimentares abordados nesse estudo.

Haider et al. (2015) avaliaram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares e cascas de arroz, com carga orgânica de 2, 4, 8, 12 e 16 g SV de substrato e encontraram um rendimento específico de biogás de 557, 458, 267, 97 e 71 mL.g SV^{-1} , respectivamente. O presente estudo apresentou comportamento similar ao encontrado pelos referidos autores, sendo que o valor de BMP diminuiu com o aumento da carga orgânica nos reatores.

Liu et al. (2009) avaliaram a performance do teste de BMP de resíduos alimentares, sob relações S_0/X_0 variando entre 1,6 a 5,0 e reportaram que a biodegradabilidade anaeróbia dos resíduos diminuiu com o aumento da relação S_0/X_0 aplicada nos biorreatores. No presente trabalho, o aumento de carga orgânica nos reatores resultou em um comportamento equivalente.

Testes de digestão anaeróbia de resíduos alimentares, em batelada e em temperatura mesofílica, sob relações S_0/X_0 inferiores a 0,5 foram realizados e foi observado um rendimento de metano entre 417 – 529 mL de $CH_4.g\ STV^{-1}$, que evidenciou estabilidade do processo (BROWNE; MURPHY, 2013; FACCHIN et al., 2013; KAWAI et al., 2014). Ainda, Kawai et al. (2014) sugere que para evitar acidificação do sistema, seja empregada a relação S_0/X_0 abaixo de 1,0. De forma análoga, neste trabalho também foi verificado estabilidade do processo com aplicação de relações S_0/X_0 até 1,0.

Wang et al. (2014) avaliaram a digestão anaeróbia de resíduos de cozinha e resíduos de frutas e vegetais em escala de batelada e observaram produtividade específica de 693 - 725 mL de $CH_4.g\ SV^{-1}$. A faixa de rendimento específico de metano encontrado no referido estudo é superior ao observado neste trabalho sob relações $S_0/X_0=1,5$, $2,0$ e $3,0$, porém é inferior aos resultados verificados nas relações $S_0/X_0=0,5$, $1,0$.

Yong et al. (2015) estudaram o processo de digestão anaeróbia de diferentes proporções de resíduos alimentares e palha e observaram que o rendimento específico de metano (valor de BMP) variou de 300 a 580 mL de CH₄.g STV⁻¹. No presente trabalho o valores de BMP foram equivalentes, apenas, para as relações S_o/X_o=2,0 e 3,0, que obtiveram o pior desempenho. Enquanto, as demais relações apresentaram resultados superiores.

Zhen et al. (2016) avaliaram a codigestão anaeróbia de diferentes proporções de resíduos alimentares e microalgas. Os autores encontraram máxima produção específica de metano de 640 mL de CH₄.g STV⁻¹. Este resultado se encontra acima da faixa de BMP encontrado no presente estudo (391 – 599 mL de CH₄.g STV⁻¹) para as relações S_o/X_o=1,5, 2,0 e 3,0. Porém, os valores de BMP das relações S_o/X_o=0,5 e 1,0, foram superiores aos relatados pelos referidos autores.

Prabhu e Mutnuri (2016) verificaram que a codigestão de resíduos alimentares e lodo de esgoto sob proporção 1:2, respectivamente, resultou em valor máximo de BMP de 823 mL.SV⁻¹. Esse valor é compatível com observado no presente trabalho para as relações S_o/X_o=0,5 e 1,0 que apresentaram o maior valor de BMP nos testes (aproximadamente, 870 mL de CH₄.g STV⁻¹).

Gunaseelan (2004) avaliou o BMP de 27 amostras de resíduos de frutas e vegetais coletados no sul da Índia e encontrou diferenças substanciais entre as variedades de frutas e verduras, sendo que o rendimento de metano variou de 180 - 732 mL de CH₄.g SV⁻¹. Resultados variáveis também foram encontrados no presente estudo, onde a degradação anaeróbia resultou em valores de BMP na faixa entre 391 – 870 mL de CH₄.g STV⁻¹.

Os valores de BMP encontrados das relações S_o/X_o=0,5 e 1,0 enquadram-se na faixa de valores (700 – 1100 mL de CH₄.g STV⁻¹) encontrados na codigestão de lodo de esgoto e resíduos com gordura, óleos e graxas (MATA-ALVAREZ et al., 2014b) e da digestão anaeróbia de diferentes partes da planta: *Jatropha curcus* (80 – 986 mL de CH₄.g STV⁻¹) (GUNASEELAN, 2009) .

De modo geral, as relações S_o/X_o=0,5 e 1,0 apresentaram resultados de BMP acima dos obtidos pelas seguintes pesquisas: Zhang et al. (2013) (resíduos alimentares + dejetos bovinos – 317 - 388 mL de CH₄.g STV⁻¹); Liu et al. (2013) (resíduos alimentares

+ Lodo ativado – 353,5 mL de CH₄.g STV⁻¹); Naran, Toor e Kim (2016) (resíduos alimentares + lodo ativado - 481 mL de CH₄.g STV⁻¹); Kock et al. (2016) (resíduos alimentares + Lodo de ETA – 330 - 350 mL de CH₄.g STV⁻¹); Pavi et al. (2017) (resíduos de frutas e verduras + resíduos alimentares – 164 - 396 mL de CH₄.g STV⁻¹).

Portanto, cabe lembrar que o valor de BMP é dependente das condições do processo (por exemplo, processo contínuo ou descontínuo, digestão úmida ou seca, temperatura mesofílica ou termofílica, atividade do inóculo) e dos tipos e das propriedades dos resíduos (CAMPUZANO; GONZALEZ-MARTINEZ, 2016), que dificultam a comparação entre os trabalhos.

Na Tabela 27 são apresentados os parâmetros obtidos pelo ajuste de dados do teste de carregamento orgânico pelo modelo de Gompertz modificado.

Tabela 27 - Parâmetros ajustados no ensaio de BMP com aumento de carga orgânica, sob diferentes relações substrato/inóculo, pela aplicação da equação de Gompertz modificada

Relação S ₀ /X ₀	Parâmetros	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	R ²
0,5	P (mL)	644,38	629,34	659,42	0,9897
	Rm (mL.d ⁻¹)	354,69	279,55	429,84	
	L (d)	-	-	0,07	
1,0	P (mL)	1286,83	1237,38	1336,28	0,9813
	Rm (mL.d ⁻¹)	191,12	158,91	223,33	
	L (d)	-	-	-	
1,5	P (mL)	1357,31	1357,31	1436,35	0,9698
	Rm (mL.d ⁻¹)	130,67	130,67	154,32	
	L (d)	-	-	-	
2,0	P (mL)	1511,93	1369,47	1654,39	0,9626
	Rm (mL.d ⁻¹)	107,98	87,32	128,65	
	L (d)	-	-	-	
3,0	P (mL)	3075,36	-435,57	6586,29	0,8471
	Rm (mL.d ⁻¹)	74,96	59,19	90,73	
	L (d)	-	-	-	

P = Potencial de produção de metano; Rm = Taxa máxima de produção de metano; L = Tempo de duração da fase Lag.

O teste de carregamento sob diferentes relações S₀/X₀ destacou que a taxa máxima de produção de metano (variável *Rm*) seguiu a ordem decrescente: 0,5>1,0>1,5>2,0>3,0 (respectivamente, 354, 191, 130, 107 e 74 mL.d⁻¹). Essa análise

demonstrou que quanto maior era a carga orgânica (STV) aplicada no reator, menor foi a taxa máxima de produção de metano estimada pelo modelo de Gompertz modificado.

Este modelo estimou uma produção média acumulada de metano de aproximadamente 644, 1286, 1357, 1511 e 3075 para as relações $S_o/X_o=0,5$, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. Os dados estimados para as relações $S_o/X_o = 0,5$, 1,0 e 1,5 se encontram próximos dos dados observados nos testes, com diferença de 0,9, 1,2, e 0,6%, simultaneamente. Porém, para as relações $S_o/X_o=2,0$ e 3,0, há uma diferença de 6,0% e 74,4%, respectivamente, sendo que estes dados denotam que houve uma superestimação de valores pelo modelo.

O ajuste de dados pelo modelo de Gompertz modificado (Figura 29) revelou que para as relações $S_o/X_o=0,5$ e 1,0 foram geradas linhas sigmóides monofásicas com comportamento similar. Isso pode ser atribuído a uma carga orgânica adequada à quantidade de microrganismos disponibilizados para o testes. Porém, as relações $S_o/X_o=1,5$, 2,0 e 3,0 apresentam a formação de curvas sigmóides bifásicas, que sinalizam uma sobrecarga de matéria orgânica no sistema.

Tal análise é comprovada pelos valores do coeficiente de determinação (R^2), que seguem os valores: 0,9897 ($S_o/X_o=0,5$), 0,9813 ($S_o/X_o=1,0$), 0,9698 ($S_o/X_o=1,5$), 0,9626 ($S_o/X_o=2,0$) e 0,8471 ($S_o/X_o=3,0$). É perceptível que com o aumento da carga orgânica, o modelo empregado para estimativa dos parâmetros apresentou menor correlação entre os dados coletados e os dados ajustados.

6 CONCLUSÕES

Os testes de Atividade Metanogênica Específica (AME) sob diferentes condições (mesofílica e termofílica) evidenciaram que os dois lodos granulares abordados foram considerados ativos, sendo que o inóculo mesofílico apresentou maior atividade metabólica. Em condição mesofílica, os reatores sob relação Substrato/Inóculo (S_o/X_o) igual a 1,0 apresentaram o maior índice de AME (0,1965 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹), seguida pelas relações $S_o/X_o=1,5$ (0,1947 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹) e 0,5 (0,1257 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹). De modo análogo, no teste sob condição termofílica a relação $S_o/X_o=1,0$ também exibiu o maior índice de AME (0,1559 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹), seguida pelas relações $S_o/X_o=1,5$ (0,1032 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹) e 0,5 (0,0386 g DQO_{CH4}.g STV⁻¹.d⁻¹).

Os testes de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) realizados sob diferentes condições (mesofílica e termofílica) revelaram que a condição mesofílica foi a mais adequada para tratamento dos resíduos e para biometanização. Nesta condição foram encontrados teores de consumo de carboidratos totais de 93,5 – 99,8%, remoção de DQO de 74,1 - 84,4%, remoção de DBO de 85,1 - 91,4%, remoção de STV de 63,4 - 76,8%, produção de metano de 523 - 1303 mL e índice de BMP de 348 - 869 (mL de CH₄.g STV⁻¹). Enquanto, no teste sob condição termofílica foram observados teores de consumo de carboidratos totais de 84,5 - 91,4%, remoção de DQO de 71,5 - 77,7%, remoção de DBO de 74,2 - 85,7 %, remoção de STV de 56,2 - 64,7%, produção de metano de 506 - 1103 mL e índice de BMP de 338 - 735 mL de CH₄.g STV⁻¹.

Independente das condições experimentais (fonte de inóculo e temperatura), a composição de resíduos alimentares de cada mistura (principalmente, o teor de carboidratos totais) influenciou no processo de digestão anaeróbia. Em condição mesofílica, a produção média acumulada de metano seguiu a ordem das misturas: M1 (100% Resíduos do Pré-Preparo (RPP) – 1303 mL), M2 (75% RPP + 25% Resíduos de Sobras (RS) – 1256 mL); M3 (50% RPP + 50% RS – 1110 mL); M4 (25% RPP + 75% RS – 982 mL); e M5 (100% RS – 523 mL).

O teste de BMP com aumento de carga orgânica nos reatores demonstrou que as relações S_o/X_o iguais a 0,5 (0,75 g.0,25 L⁻¹ - 870 mL de CH₄.g STV⁻¹) e 1,0 (1,50 g.0,25 L⁻¹ - 868 mL de CH₄.g STV⁻¹) apresentaram os melhores índices de BMP, seguindo a

ordem: 1,5 (2,25 g. 0,25 L⁻¹ - 599 mL de CH₄.g STV⁻¹), 2,0 (3,00 g.0,25 L⁻¹ - 475 mL de CH₄.g STV⁻¹) e 3,0 (4,50 g.0,25 L⁻¹ - 391 mL de CH₄.g STV⁻¹), ou seja, quanto menor foi a relação S_o/X_o aplicada, maior foi o índice de BMP encontrado. Esse teste também evidenciou que as relações S_o/X_o iguais a 0,5 e 1,0 apresentaram o melhor desempenho em termos de consumo de carboidratos totais, remoção de DQO, DBO e STV, em comparação com as demais relações S_o/X_o empregadas.

Cabe destacar que com os materiais disponíveis e sob as condições em que foram realizados os testes, as melhores condições para tratamento e biometanização dos resíduos alimentares foram: temperatura e fonte de inóculo mesofílicos; relação S_o/X_o igual a 1,0; mistura de resíduos: 75% Resíduos de Pré-Preparo + 25% Resíduos de Sobras; carga orgânica máxima de 1,5 g STV.0,25L⁻¹.

De modo geral, os resultados obtidos nos testes demonstraram que é possível tratar com sucesso, os resíduos alimentares abordados pelo processo de digestão anaeróbia e que seu potencial de biometanização deve ser explorado.

7 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

São pertinentes algumas recomendações e sugestões, especialmente, em termos de desenvolvimento de experimentos, essas visando a continuidade de trabalhos futuros que abordem o tratamento de resíduos alimentares pelo processo de digestão anaeróbia:

- Testar diferentes fontes de inóculo, sob diferentes condições de aclimação para se obter o rendimento máximo dos processos;
- No processamento dos resíduos, evitar a separação do material fibroso, tornando o processo mais próximo das condições reais;
- Caracterizar os resíduos de acordo com seu conteúdo de proteínas, carboidratos, lipídeos, celulose, hemicelulose e etc, bem como verificar a remoção de cada uma das frações;
- Testar diferentes concentrações de agentes tamponantes para manutenção do pH, que é uma condição relevante para operação dos reatores;
- Aproveitar a elevada biodegradabilidade dos resíduos alimentares para tratar por codigestão anaeróbia resíduos orgânicos que apresentam difícil degradação ou para diluir resíduos que possuem alguma toxicidade;
- Verificar novas configurações de reatores em batelada, com dois estágios de operação (fase hidrolítica separada da metanogênica);
- Realizar testes em escala piloto para testar condições de operação contínua;
- Realizar a identificação dos microrganismos presentes no lodo utilizado como fonte de inóculo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. 2015.

AHRING, B. K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 43, n. 3, p. 559–565, 1995.

ALBURQUERQUE, J. A.; DE LA FUENTE, C.; BERNAL, M. P. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 160, p. 15–22, 2012.

ALIBARDI, L.; COSSU, R. Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials. **Waste Management**, v. 36, p. 147–155, 2015.

ALVES, R. G. C. M. et al. Digestores anaeróbios para tratamento de dejetos suínos: avaliação de partida para diferentes configurações de reatores. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 23. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária - ABES, p. 1–7, 2005.

ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.

ANGELIDAKI, I. .; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 4, p. 560–564, 1993.

APHA - American Public Health Association. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. **21st Edition**, p. 1368, 2005.

APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.

APPELS, L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295–4301, 2011.

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, p. 192–201, 2007.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 63–70, 2012.

BANIK, S. et al. Effect of microwave irradiated *Methanosarcina barkeri* DSM-804 on biomethanation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 6, p. 819–823, 2006.

BANKS, C. J. et al. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 612–620, 2011.

BEGUM, S. et al. Cooked and uncooked food waste: A viable feedstock for generation of value added products through biorefinery approach. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 43–51, 2016.

BELLE, A. J. et al. Anaerobic co-digestion of forage radish and dairy manure in complete mix digesters. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 230–237, 2015.

BERNSTAD, A.; JANSEN, J. L. A. C. Need for Improvements in Pre-Treatment of Source-Separated Household Food Waste. **Waste Management**, v. 33, n. October, p. 746–754, 2011.

BITTON, G. Wastewater Microbiology. **4th. Edition**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Department of Environmental Sciences University of Florida, Gainesville, FL. 2011.

BONOMI, A. et al. The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB): 2011 Report. Campinas, São Paulo: Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Technological Assessment Program (PAT). **Internal Report**, 2012.

BOUALLAGUI, H. et al. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, v. 86, p. 85–89, 2003.

BOUALLAGUI, H. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 989–995, 2005.

BRAGUGLIA, C. M. et al. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 37–56, 2018.

BRASIL - Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 2010.

BROWNE, J. D.; MURPHY, J. D. Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. **Applied Energy**, v. 104, p. 170–177, 2013.

BUENO, R. B. Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino. **Holos Environment**, v. 8634, p. 111–125, 2010.

BUFFIERE, P. et al. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. **Water Science & Technology**, v. 53, n. 8, p. 233–241, 2006.

CALLI, B. et al. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 1285–1292, 2005.

CAMPUZANO, R.; GONZALEZ-MARTINEZ, S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 3–12, 2016.

CAPSON-TOJO, G. et al. Food waste valorization via anaerobic processes: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 15, n. 3, p. 499–547, 2016.

CAVALEIRO, A. J.; PEREIRA, M. A.; ALVES, M. Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4086–4095, 2008.

CHEN, T.-H.; HASHIMOTO, A. G. Effects of pH and substrate: inoculum ratio on batch methane fermentation. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 179–186, 1996.

CHEN, X. et al. Comparison of high-solids to liquid anaerobic co-digestion of food waste and green waste. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 215–221, 2014.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process : A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C. D. Reatores Anaeróbios-Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, **2ª Edição**, vol. 5. Belo Horizonte, Brasil: Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CLIMENHAGA, M. A.; BANKS, C. J. Uncoupling of liquid and solid retention times in anaerobic digestion of catering wastes. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 8, p. 1581–1588, 2008.

COELHO, N. M. G.; DROSTE, R. L.; KENNEDY, K. J. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2822–2834, 2011.

DAI, X. et al. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. **Waste Management**, v. 33, n. 2, p. 308–316, 2013.

DEL NERY, V. Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 187, 1987.

DENNEHY, C. et al. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. **Waste Management**, v. 56, p. 173–180, 2016.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources: an introduction. **John Wiley & Sons**, p. 550, 2011.

DI MARIA, F. et al. Cotreatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity. **Waste Management**, v. 34, p. 1603–1608, 2014.

DI MARIA, F. et al. Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. **Applied Energy**, v. 150, p. 9–14, 2015.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. Volatile acids by diect titration. **Water Pollut Control Fed**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.

DUAN, N. et al. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 150–156, 2012.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350–356, 1956.

EL-MASHAD, H. M.; VAN LOON, W. K. P.; ZEEMAN, G. A model of solar energy utilisation in the anaerobic digestion of cattle manure. **Biosystems Engineering**, v. 84, n. 2, p. 231–238, 2003.

FACCHIN, V. et al. Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 70, p. 71–77, 2013.

FANG, H. H.; ZHANG, T. Anaerobic Biotechnology: Environmental Protection and Resource Recovery. **World Scientific**, 2015.

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Global food losses and food waste - Extent, causes and prevention. p. 37, 2011.

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Food losses and waste in Latin American and the Caribbean. p. 9, 2014.

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação; OPAS Organização Pan Americana da Saúde. Panorama de segurança alimentar e nutricional, p. 48, 2017.

FERNANDES, T. V. et al. Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 316–323, 2014.

FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6075–6080, 2008.

- FISGATIVA, H.; TREMIER, A.; DABERT, P. Characterizing the variability of food waste quality: A need for efficient valorisation through anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 50, p. 264–274, 2016.
- FLOTATS, X.; CAMPOS, E. Procesos biológicos. La digestión anaerobia y el compostaje. En: editado por Elías, X. (eds) Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Díaz de Santos, Madrid. p. 618–686, 2005.
- FONOLL, X. et al. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1268–1274, 2015.
- FORESTI, E. et al. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. Cap. 2. Campos, J. R. (coordenador). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. **PROSAB**, RJ., 1999.
- FRESENIUS, W. Technologie des eaux residuaires — Production, collecte traitement et analyse des eaux residuaires. **Springer-Verlag**, Berlin, p. 1137, 1990.
- GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. **EMBRAPA**, v. Circular T, n. ISSN 1517-1965, p. 9, 2006.
- GIANICO, A. et al. Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 623–626, 2013.
- GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; GARCÍA-ENCINA, P. Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 8, p. 1065–1069, 2009.
- GOU, C. et al. Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. **Chemosphere**, v. 105, p. 146–151, 2014.
- GUENDOZ, J. et al. High-solids anaerobic digestion: Comparison of three pilot scales. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 9, p. 1757–1763, 2008.
- GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 389–399, 2004.
- GUNASEELAN, V. N. Predicting ultimate methane yields of *Jatropha curcus* and *Morus indica* from their chemical composition. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 13, p. 3426–3429, 2009.
- GUVEN, H. et al. Co-digestion performance of organic fraction of municipal solid waste with leachate : Preliminary studies. **Waste Management**, v. 71, p. 775–784, 2017.

- GUWY, A. J. Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. **Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology**, v. 3, n. 2, p. 131–139, 2004.
- HAGOS, K. et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March 2016, p. 1485–1496, 2017.
- HAIDER, M. R. et al. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 451–457, 2015.
- HAMAWAND, I. Anaerobic digestion process and bio-energy in meat industry : A review and a potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 37–51, 2015.
- HEO, N. H.; PARK, S. C.; KANG, H. Effects of mixture ratio and hydraulic retention time on single-stage anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. **Environmental Science**, v. A 39, p. 1739–1756, 2004.
- HERBERT, D.; PHILIPPS, O. S.; STRANG, R. E. Carbohydrate analysis. *Methods Enzymol* SB. p. 265–277, 1971.
- HO, D. P.; JENSEN, P. D.; BATSTONE, D. J. Methanosarcinaceae and Acetate-Oxidizing Pathways Dominate in High-Rate Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 20, p. 6491–6500, 2013.
- HORIUCHI, J. I. et al. Selective production of organic acids in anaerobic reactor by pH control. **Bioresource Technology**, v. 82, p. 209–213, 2002.
- HUANG, L. et al. Modeling of acetate-type fermentation of sugar-containing wastewater under acidic pH conditions. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 148–155, 2018.
- HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K. Specific methanogenic activity test for anaerobic treatment of phenolic wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 37–39, p. 7015–7025, 2014.
- HUTTUNEN, S.; LEHTINEN, T. M.; RINTALA, J. A. Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. **Bioresource technology**, n. 8, v. 99, p. 3267–3278, 2008.
- IZUMI, K. et al. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 601–608, 2010.
- JAIN, S. S. et al. 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.

JENDE, O. et al. Barreiras e Propostas de Soluções para o Mercado de Biogás no Brasil. Ministério das Cidades, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ), 74 p., 2016.

JIMÉNEZ, E. I.; GARCÍA, V. P. Relationships between Organic Carbon and Total Organic Matter in Municipal Solid Wastes and City Refuse Composts. **Bioresource Technology**, v. 41, n. 3, p. 265–272, 1992.

JOLIS, D. High-solids anaerobic digestion of municipal sludge pretreated by thermal hydrolysis. **Water Environment Research**, v. 80, n. 7, p. 654–662, 2008.

KAWAI, M. et al. The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 174–180, 2014.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

KHANAL, S. K. et al. Bioenergy and Biofuel Production from Wastes/Residues of Emerging Biofuel Industries. **Water Environment Research**, v. 80, n. 10, p. 1625–1647, 2008.

KIM, I. S.; KIM, D. H.; HYUN, S.-H. Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion. **Water Science & Technology**, p. 63–71, 2000.

KIM, J. K. et al. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 102, n. 4, p. 328–332, 2006.

KIRAN, U. E. et al. Bioconversion of food waste to energy: A review. **Fuel**, v. 134, p. 389–399, 2014.

KOCH, K. et al. Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: Comparison of batch tests and full-scale experiences. **Waste Management**, v. 47, p. 28–33, 2016.

KURUTI, K. et al. Exploitation of rapid acidification phenomena of food waste in reducing the hydraulic retention time (HRT) of high rate anaerobic digester without conceding on biogas yield. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 65–72, 2017.

LAY, J.J., LI, Y.Y., NOIKE, T. A mathematical model for methane production from landfill bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 8, p. 730–736., 1998.

LESTEUR, M. et al. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 431–440, 2010.

- LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 45, n. 9, p. 363–370, 2001.
- LIAO, X.; LI, H. Biogas production from low-organic-content sludge using a high-solids anaerobic digester with improved agitation. **Applied Energy**, v. 148, p. 252–259, 2015.
- LIMA, N. C. Análise de tipos e concentrações de inóculos para potencializar a geração de biogás na digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares (FORSD) do Bairro Pici, Fortaleza–CE. **Tese de doutorado**, 2015.
- LIU, C. et al. Characterization of methanogenic activity during high-solids anaerobic digestion of sewage sludge. **Biochemical Engineering Journal**, v. 109, p. 96–100, 2016a.
- LIU, C. et al. Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 252–260, 2016b.
- LIU, G. et al. Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5103–5108, 2009.
- LIU, X. et al. Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: Substrate conversion and energy yield. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 317–323, 2013.
- MARAÑÓN, E. et al. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1821–1825, 2012.
- MARTINS, K. A.; AMORIN, E. L. C.; SALOMON, K. R. Atividade metanogênica da fração orgânica de resíduos sólidos gerados em um restaurante universitário. **Dissertação de mestrado**. Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas, 2017.
- MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: a perspective. in Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. **IWA Publishing**, p. 90–109, 2002a.
- MATA-ALVAREZ, J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. **IWA Publishing**, p. 314, 2002b.
- MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412–427, 2014a.
- MBULIGWE, S. E.; KASSENGA, G. R. Feasibility and strategies for anaerobic digestion of solid waste for energy production in Dar es Salaam city, Tanzania. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 42, n. 2, p. 183–203, 2004.

MINGORANCE, A. M. Modelización de la dinámica de los microorganismos anaerobios sintróficos oxidantes del ácido acético (SAO). **BS thesis**. Universitat Politècnica de Catalunya, 2014.

MONTEGGIA, L. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro 'Atividade Metanogênica Específica'. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária**, Foz do Iguaçu, 1997.

MORENO-CASILLAS, H. A.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A.; MORKOVSKY, P.; MOUNTEER, A. H. Avaliação ecotoxicológica de águas residuárias e seus respectivos corpos receptores. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária**. Belo Horizonte, Minas Gerais, p. 77–82, 2007.

NAGAO, N. et al. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 210–218, 2012.

NARAN, E.; TOOR, U. A.; KIM, D. J. Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 113, p. 17–21, 2016.

NESHAT, S. A. et al. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 308–322, 2017.

NEVES, L. et al. Enhancement of methane production from barley waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 599–603, 2006.

NGHIEM, L. D. et al. Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. . **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. January, p. 354–362, 2017.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. **Water Research**, n. 13, p. 485–492, 1979.

PAP, N. et al. Waste minimization and utilization in the food industry: Valorization of food industry wastes and by-products. CRC Press, **Taylor & Francis Group**, v. Chapter 19, p. 595–630, 2014.

PARFITT, J.; BARTHEL, M.; MACNAUGHTON, S. Food waste within food supply chains: quantification and potential for change to 2050. *Philosophical transactions of the royal society*. **Biological Sciences**, v. 365, n. 1554, p. 3065–3081, 2010.

PARITOSH, K. et al. Food Waste to Energy : An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling. **BioMed Research International**, v. 2017, 2017.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 5, p. 867–920, 1986.

PAVI, S. et al. Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 362–367, 2017.

PEIKANG, J. et al. Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 977–988, 1998.

PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, M.; FDZ-POLANCO, F. Enhancement of the conventional anaerobic digestion of sludge: comparison of four different strategies. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 275–383, 2011.

POH, P. E. et al. Current Advances of Biogas Production via Anaerobic Digestion of Industrial Wastewater. **Advances in Bioprocess Technology**, v. 64, p. 149–163, 2015.

POSMANIK, R. et al. Coupling hydrothermal liquefaction and anaerobic digestion for energy valorization from model biomass feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 134-143, 2017.

PRABHU, M. S.; MUTNURI, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 4, p. 307-315, 2016.

PROCHÁZKA, J. et al. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 1, p. 439–447, 2012.

RAJAGOPAL, R.; BELLAVANCE, D.; RAHAMAN, M. S. Psychrophilic anaerobic digestion of semi-dry mixed municipal food waste: For North American context. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 101–108, 2017.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 632–641, 2013.

RAO, M. S.; SINGH, S. P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: Kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 2, p. 173–185, 2004.

ROCHA, M. A. G. et al. Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de esgotos doméstico e industrial. Anais 21o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Associação Brasileira de Engenharia Ambiental e Sanitária**, J. Pessoa, 2001.

ROCHA, M. A. G. Estudos da atividade metanogênica de lodos e da biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de indústrias de bebidas. **Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos**, p. 137, 2003.

ROMERO-GÜIZA, M. S. et al. The role of additives on anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1486–1499, 2016.

SANTOS, M. T. L. Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. **Tese de doutorado**. Lisboa, 2010.

SCANO, E. A. et al. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 22–30, 2014.

SCHNEIDERS, D. et al. Atividade metanogênica específica (AME) de lodos industriais provenientes do tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. **Journal of Applied Science**, v. 8, n. 2, 2013.

SHEETS, J. P. et al. Beyond land application : Emerging technologies for the treatment and reuse of anaerobically digested agricultural and food waste. **Waste Management**, v. 44, p. 94-115, 2015.

SHEN, F. et al. Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW) and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 80–85, 2013.

SIDDIQUI, Z. .; HORAN, N. J. .; ANAMAN, K. Optimisation of C: N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 9, n. 1, 2011.

SILVA, C. C. Proposta de biodigestor anaeróbio para a co-digestão dos lodos gerados na ETE Brasília Norte e resíduos sólidos urbanos. p. 73, 2016.

SILVA, G. A.; MORAIS JR, J. A.; ROCHA, E. R. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 11–16, 2016.

SILVA, H. O. F.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica-AME. **Revista Brasileira de Biometria**, p. 141–150, 2010.

SILVA, W.; DUARTE, V.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 3, p. 261-266, 2004.

SILVEIRA, B. ET AL. Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto. Brasília, DF: **Ministério das Cidades**, p. 183, 2015.

SIMÕES, A. L. G. Estudo da aclimação de lodos aneróbios como estratégia de inoculação para partida de biometanizadores alimentados com fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. **Dissertação De Mestrado**, p. 316, 2017.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2015. **MCIDADES - Ministério das Cidades. SNSA - Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental**. Brasília, p. 173, 2017.

SNIS - Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento. Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos. p. 188, 2016.

SONG, H. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste. **Doctoral thesis**. University of Southampton., p. 192, 2016.

SOUTO, T. Comparação de técnicas para a determinação da atividade metanogênica específica em lodos anaeróbios. **Dissertação de mestrado** em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG., 2006.

SOUTO, T. F. et al. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. **Biodegradation**, v. 21, n. 3, p. 411–424, 2010.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 1939–1948, 2014.

SUTARYO, S.; JAMES, A.; BJARNE, H. Bioresource Technology Thermophilic anaerobic co-digestion of separated solids from acidified dairy cow manure. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 195–200, 2012.

SUWANNARAT, J.; RITCHIE, R. J. Anaerobic digestion of food waste using yeast. **Waste Management**, v. 42, p. 61-66, 2015.

VALORGAS. Compositional analysis of food waste from study sites in geographically distinct regions of Europe. **MTT Agrifood Research Finland** (Maa Ja Elintarviketalouden Tutkimuskeskus), 2010.

VENTURA, J. R. S.; LEE, J.; JAHNG, D. A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste. **Journal of Environmental Sciences** (China), v. 26, n. 6, p. 1274–1283, 2014.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Universidade Federal de Minas Gerais, v. 3. ed. Bel, 2005.

WANG, L. et al. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit / vegetable waste : Lab-scale and pilot-scale studies. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2627-2633, 2014.

WANG, X. et al. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 78–83, 2012.

WARD, A. J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7928–7940, 2008.

WIDDEL, F.; PFENNING, N. D. Dissimilatory sulfate- or sulfur-reducing bacteria. In: Krieg NR, Holt IG (eds) *Bergey's manual of systematic bacteriology*. **Williams & Wilkins**, Baltimore - London, v. 1, p. 663–679, 1984.

WILKIE, A. C. Biomethane from biomass, biowaste, and biofuels. Bioenergy. **American Society of Microbiology**, p. 195–205, 2008.

XU, F. et al. Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 1047–1058, 2018.

XU, F.; WANG, Z.; LI, Y. Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 168–176, 2014.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5–6, p. 901–911, 2013.

YONG, Z. et al. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. **Renewable Energy**, v. 78, p. 527–530, 2015.

YU, H. Q.; FANG, H. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. **Water Research**, v. 37, p. 55–66, 2003.

ZAMANZADEH, M. et al. Anaerobic digestion of food waste - Effect of recirculation and temperature on performance and microbiology. **Water Research**, v. 96, p. 246–254, 2016.

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

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

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 10–16, 2013a.

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T. Bioresource Technology Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid – liquid system. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 10–16, 2013b.

ZHANG, R. et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 929–935, 2007.

ZHANG, Y.; BANKS, C. J.; HEAVEN, S. Co-digestion of source segregated domestic food waste to improve process stability. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 168–178, 2012.

ZHANG, Y.; LI, H.; LIU, C. Influencing mechanism of high solid concentration on anaerobic mono-digestion of sewage sludge without agitation. **Environmental Science**, v. 9, p. 1108–1116, 2015.

ZHEN, G. et al. Anaerobic co-digestion on improving methane production from mixed microalgae (*Scenedesmus* sp., *Chlorella* sp.) and food waste: kinetic modelling and synergistic impact evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 332–341, 2016.

ZHOU, Q. et al. Minimizing asynchronism to improve the performances of anaerobic co-digestion of food waste and corn stover. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 31–36, 2014.

APÊNDICE A

A - Descrição das metodologias das análises físico-químicas e biológica

A seguir são apresentadas as descrições e adaptações dos métodos empregados no presente trabalho.

A.1 pH

A aferição dos valores de pH das amostras foi realizada por potenciometria, sendo empregado um pHmetro da marca JENWAY, modelo 3510 Ph Meter.

A.2 Alcalinidade Total (AT) e Ácidos Graxos Voláteis (AGV)

Para a determinação da AT e de AGV foi adotado o método potenciométrico proposto por Dilallo & Albertson (1961). A metodologia consistiu na titulação da amostra analisada com uma solução de ácido clorídrico 0,6 N, até atingir pH=4,0. Este valor de pH corresponde ao ponto de inflexão ou de equivalência da curva de titulação, cuja adição de um volume mínimo de ácido leva a queda de pH. O ponto de inflexão corresponde à AT, que é representada pela alcalinidade do sistema carbonato, a AGV e ao sistema fosfato.

A AT é determinada a partir da Equação 16:

$$AT \text{ (mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}\text{)} = \frac{Nt.A}{Va} . 50000 \quad \text{Equação 16}$$

Na qual:

Nt: Normalidade do titulante (0,6);

A: Volume gasto de titulante (mL);

Va: Volume da amostra (mL);

50000: Equivalente (mg CaCO₃).

Dando sequência a análise, é determinado a concentração de AGV. A titulação até pH=3,3 garante a conversão completa dos íons bicarbonatos para dióxido de carbono, que são removidas das amostras por aquecimento à temperatura de ebulição durante 3 minutos. Em seguida a amostra é resfriada e uma segunda titulação é iniciada, a partir do pH=4,0 até pH=7, com solução hidróxido de sódio (0,4 N), que resulta nos AGV.

A determinação de AGV é obtida a partir da Equação 17.

$$AGV (mg.Hac.L^{-1}) = \frac{Nt.A}{Va} . 60000 \quad \text{Equação 17}$$

Na qual:

Nt: Normalidade do titulante;

A: Volume gasto de titulante (mL);

Va: Volume da amostra (mL);

60000: Equivalente (mg de ácido acético).

A.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi adotada para caracterização dos resíduos e para avaliação da eficiência do processo.

As amostras eram diluídas na proporção 1:100 ou 1:150 (de acordo com a necessidade, para que os valores se enquadrassem dentro da faixa de leitura do método empregado) e centrifugadas por tempo de 10 minutos a 9000 rpm, em centrífuga da marca Hettich Zentrifugen, modelo Universal 320 R.

As medidas de DQO foram determinadas por método colorimétrico, através da digestão das amostras (1,25 mL) em solução de dicromato de potássio e sulfato de mercúrio (0,75 mL) e solução de ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata concentrado.

Após a adição da amostra e dos reagentes, o tubo era fechado hermeticamente e agitado por inversão. Em seguida, as amostras eram levadas para digestor da marca HACH, modelo COD REACTOR, onde permaneciam por período de duas horas a temperatura de 150°C.

Por fim, as amostras eram lidas em espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR 2800, com comprimento de onda de 620 nm e os resíduos eram acondicionadas em recipiente específico para coleta e posterior descarte adequado. O resultado das amostras eram fornecidos automaticamente na tela do aparelho, que possui curva de calibração específica para o método.

A.4 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)

A determinação da DBO dos resíduos alimentares foi realizada por equipamento da marca HACH e modelo DBOTrack. O teste de DBO foi realizado em temperatura de 20°C, com as amostras diluídas na proporção de 1:50 para que se enquadrasse dentro da faixa de leitura de 0 – 700 mg.L⁻¹.

Cada amostra (volume de 95 mL) era colocada em garrafa âmbar, sob um sistema de agitação magnética. Para melhor crescimento das bactérias foi adicionado o Nutriente de DBO, que também é chamado de Nutriente Tampão.

Na parte superior da boca garrafa era colocado um copo de borracha e adicionado 3 g de hidróxido de lítio. Por fim, as garrafas eram vedadas com pasta vedante e conectadas pelas tampas do equipamento. O aparelho faz a leitura de DBO por tempo de 5 dias, que se refere a DBO₅. Durante todo tempo de teste as amostras foram mantidas sob agitação constante.

As bactérias presentes no meio utilizam o oxigênio para oxidar a matéria orgânica presente na amostra, portanto o oxigênio presente é consumido. O ar presente no *headspace* do recipiente repõe o oxigênio consumido na amostra e ocorre uma queda de pressão dentro da garrafa, que é indicada pelo display do aparelho, como a leitura na escala de DBO (em mg.L⁻¹).

A.5 Determinação de carboidratos totais

Para determinação da quantidade de carboidratos totais das amostras e para acompanhamento temporal de sua redução ao longo dos testes de BMP, foi adotada a metodologia proposta, originalmente, por Dubois et al. (1956) e adaptada por Herbert; Philipps e Strang (1971).

Na caracterização dos resíduos processados, as amostras foram centrifugadas e diluídas em concentrações de 1:150. Enquanto, as amostras para acompanhamento do consumo de açúcares foram diluídas na proporção 1:75.

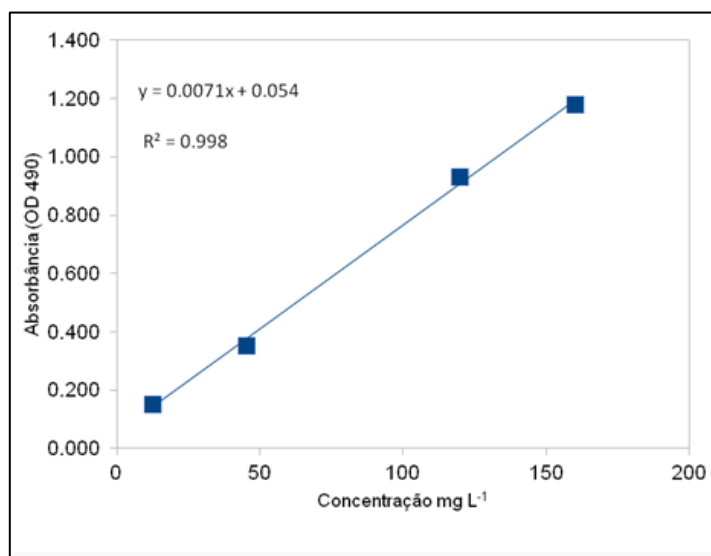
O procedimento experimental consistiu em adicionar: 0,5 mL de amostra a ser analisada em tubo de ensaio com rosca; 0,5 mL de solução de fenol (5%); e 2,5 mL de ácido sulfúrico (P.A.). No “branco”, o volume de amostra foi substituído por água destilada e foi adicionado o mesmo volume dos reagentes. Após os tubos serem fechados era feita a mistura para homogeneização e esperado o tempo de 10 minutos para que a reação ocorresse.

Em seguida as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente e então era realizada a leitura (a 490 nm) em espectrofotômetro da marca BIOSPECTRO, modelo SP-22. O material residual foi armazenado para posterior descarte adequado.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e o procedimento foi realizado em capela.

Os resultados foram interpretados de acordo com a equação da reta definida pela curva de calibração (Figura 30).

Figura 30 - Curva de calibração para determinação de carboidratos totais



A.6 Análise Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) e umidade

As análises de sólidos foram realizadas pelo método da mufla (APHA, 2005). Resumidamente, os ST foram obtidos pela evaporação da amostra acondicionada em cadinhos, colocados em estufa por período de 24 horas, a 105°C. A umidade (em porcentagem) foi determinada pela subtração do peso da amostra seca em estufa e o peso do cadinho com amostra úmida. Após a evaporação da amostra os cadinhos foram levados para o mufla sob temperatura de 550°C, onde permaneceram por duas horas. A calcinação da amostra na mufla fornece resultado dos STF e os STV são determinados pela diferença entre os ST e STF.

A.7 Relação C/N

O teor de carbono total dos resíduos foi determinado pelo método da mufla, conforme APHA (2005), sendo utilizado o fator de 1,8 para conversão de matéria orgânica em carbono total (JIMÉNEZ; GARCÍA, 1992).

O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl adaptado por Galvani e Gaertner (2006). Resumidamente, o nitrogênio da amostra é deslocado e transformado em sal de amônio pelo processo de mineralização ou digestão. A seguir, em meio alcalino (adição de NaOH 40%) e aquecimento, desloca-se o NH₃, recebendo-o em ácido bórico com solução indicadora, vermelho de metila + verde de bromocresol, sob processo de destilação por arraste a vapor. Por titulação com ácido clorídrico (0,1N), determina-se a quantidade de amônio que reagiu com ácido bórico.

Material e Reagentes: Balão mineralizador de Kjeldahl, erlenmeyer de 250 mL, bureta de 10 mL, bico de bunsen ou chapa aquecedora, aparelho destilador de Kjeldahl, mistura catalítica Merck, ácido sulfúrico concentrado, hidróxido de sódio a 40%, solução de ácido bórico a 4%, solução de ácido clorídrico a 0,1N, e soluções indicadoras (fenolftaleína e vermelho de metila + verde de bromocresol).

Procedimento: Pesar cerca de 0,5g da amostra em papel vegetal (isento de nitrogênio), transferir para o balão digestor de Kjeldahl, em seguida acrescentar mistura catalítica e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Mineralizar até que se obtenha um

líquido claro. Esfriar, adicionar ao balão digestor cerca de 5 mL de água destilada, transferir o líquido mineralizado, quantitativamente, para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume. Proceder a destilação utilizando o volume total digerido ou alíquota (10 mL) do volume de 100 mL (balão volumétrico). O sal formado, borato de amônio, após processo de destilação, titula-se com solução padrão de HCl 0,1N, com fator conhecido, até ponto de viragem do indicador.

O nitrogênio total (NT) foi determinado pela Equação 18:

$$NT = (V_a - V_b) \times F \times 0,1 \times 0,014 \times 100 P \quad \text{Equação 18}$$

Na qual:

NT – teor de nitrogênio total na amostra, em porcentagem;

V_a – volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, em mililitros;

V_b – volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, em mililitros;

F – fator de correção para o ácido clorídrico 0,01 mol/L;

P – massa da amostra (em gramas).