

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**BIOMETANIZAÇÃO DE DIFERENTES FRAÇÕES DE RESÍDUOS ALIMENTARES
EM TEMPERATURAS MESOFÍLICA E TERMOFÍLICA**

Vitor Rodrigues

Prof. Dr. Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

Rio Claro (SP)

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

VITOR RODRIGUES

BIOMETANIZAÇÃO DE DIFERENTES FRAÇÕES DE
RESÍDUOS ALIMENTARES EM TEMPERATURAS
MESOFÍLICA E TERMOFÍLICA

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Rio Claro - SP

2018

R696b Rodrigues, Vitor
 Biometanização de diferentes frações de resíduos alimentares
 em temperaturas mesofílica e termofílica / Vitor Rodrigues. --
 Rio Claro, 2018
 78 p. : il., tabs., fotos

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia
 Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto
 de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
 Orientador: Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro

 1. Digestão anaeróbia. 2. Energias renováveis. 3. Resíduos
 orgânicos. 4. Metano. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

VITOR RODRIGUES

BIOMETANIZAÇÃO DE DIFERENTES FRAÇÕES DE
RESÍDUOS ALIMENTARES EM TEMPERATURAS
MESOFÍLICA E TERMOFÍLICA

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro (orientador)

Profª Drª Sandra Imaculada Maintinguer

Prof. Dr. Michel Brienzo

Rio Claro, 13 de novembro de 2018.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer minha mãe (Silvana) e meu pai (Marcos) por todo o apoio e compreensão durante toda realização desse trabalho e dos cinco anos de faculdade.

Agradeço também à minha namorada (Renata), por todo o carinho, conversas, desabafos, noites até tarde corrigindo meus trabalhos e, o mais importante de tudo, por ser a pessoa mais importante desse mundo para mim.

Agradeço aos meus amigos e companheiros Aqua, Glória, Bêça e Apolo, da República Sununga, por todos os cinco anos que passamos juntos e, por serem além de amigos, irmãos.

Agradeço também aos meus parceiros de trabalho, Jandir, por toda ajuda, paciência, orientação, acredito que sem sua ajuda esse trabalho levaria o dobro do tempo para ser realizado, e João, pela ajuda com a montagem dos experimentos e pelas medições aos fins de semana e feriados.

Agradeço a Prof^a Sandra do IPBEN (Instituto de Pesquisa de Bioenergia), por gentilmente ceder todo o material necessário para realização desse trabalho, a Eleni do CEA (Centro de Estudos Ambientais), por ceder espaço e o material para fazer as análises necessárias, e por toda paciência a me ensinar todos os procedimentos necessários.

Por fim, gostaria de agradecer meu orientador, Prof^o Marcus, pela paciência, pela orientação e pelo conhecimento compartilhado.

RESUMO

No Brasil, cerca de 50% do total de resíduos sólidos urbanos é representado por resíduos orgânicos, sendo que menos de 3% desse percentual possui algum tipo de reaproveitamento. A digestão anaeróbia se apresenta como uma alternativa eficiente, uma vez que reaproveita os resíduos orgânicos para a geração de biofertilizantes e biogás e diminui o volume de resíduos direcionados a aterros sanitários. Dessa forma, esse trabalho avaliou o processo de biometanização de diferentes frações de resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP – Campus de Rio Claro (SP), em temperaturas mesofílica e termofílica. Os resíduos alimentares foram divididos em duas categorias: pré-preparo (cascas de legumes e vegetais) e sobras (arroz e feijão). Foram realizados testes de potencial bioquímico de geração de metano (BMP), tendo como fonte de inóculo dois tipos de lodo provenientes de reatores UASB: tratamento de vinhaça e tratamento de efluente de um abatedouro de aves. A eficiência do processo foi avaliada através da produção acumulada de metano e de análises de DQO, DBO, Carboidratos Totais, pH e STV. Nos testes com diferentes temperaturas foi empregada a relação substrato/inóculo de 1:1. Os resultados obtidos no teste termofílico indicaram maiores valores de BMP ($0,671; 0,640 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$) para a maioria das frações de resíduos. A partir da fração de resíduos que apresentou uma das maiores produções acumulada de metano (75% de resíduos de pré-preparo e 25% resíduos de sobras) e que era compatível com a geração de resíduos alimentares do restaurante, foram testadas diferentes relações substrato/inóculo (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0) para avaliar a taxa máxima de carregamento orgânico. Os resultados indicaram que as melhores relações substrato/inóculo foram 0,5 e 1,0, com valores de BMP de $0,671$ e $0,641 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$, respectivamente. Além disso, os melhores valores encontrados nos testes de consumo de carboidratos, remoção de DQO e remoção de DBO foram de 99,7%, 82,66% e 86,89%, respectivamente. Dessa forma, através dos resultados obtidos conclui-se que é possível tratar os resíduos por digestão anaeróbia, e que o potencial energético desses resíduos deve ser explorado.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Energias renováveis. Resíduos orgânicos. Metano.

ABSTRACT

In Brazil, about 50% of the total solid urban waste is organic waste, less than 3% of this percentage has some type of reuse. Anaerobic digestion presents itself as an efficient alternative, since it reuses the organic waste for the generation of biofertilizers and biogas and reduces the volume of waste destined to sanitary landfills. In this way, this work evaluated the biomethanization process of different fractions of food waste generated in the university restaurant of UNESP - Rio Claro Campus (SP), in mesophilic and thermophilic temperatures. Two categories were created for the food waste: pre-preparation (vegetables) and leftovers (rice and beans). Biochemical potential of methane generation (BMP) tests were carried out, using as inoculum source two types of sludge from UASB reactors: vinasse treatment and treatment of effluent from a poultry slaughterhouse. Accumulated methane production and analysis of COD, BOD, Total Carbohydrate, pH and STV, were used to evaluate the efficiency of the process. In the tests with different temperatures, the substrate / inoculum ratio used was 1:1. The results obtained in the thermophilic test indicated higher values of BMP ($0.671, 0.640 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic}}^{-1}$) for most fractions of waste. From the fraction of food waste that presented one of the highest accumulated methane yields (75% pre-preparation residues and 25% leftover residues) and which was compatible with the generation of food waste from the restaurant, different substrate / inoculum ratios (0.5, 1.0, 1, 5, 2.0 and 3.0) were used to evaluate the maximum rate of organic loading. The results indicated that the best substrate / inoculum ratios were 0.5 and 1.0, with BMP values of 0.671 and $0.641 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic}}^{-1}$, respectively. In addition, the best values found in the carbohydrate consumption, COD removal and BOD removal tests were 99.7%, 82.66% and 86.89%, respectively. Thus, through the results obtained it is concluded that it is possible to treat the food waste by anaerobic digestion, and that the energy potential of these waste should be explored.

Key words: Anaerobic digestion. Renewable energy. Organic waste. Methane.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

AME – Atividade Metanogênica Específica

AT – Alcalinidade Total

BMP – Biochemical Methane Potential

C/N – Carbono/Nitrogênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FORSU – Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos

pH – Potencial Hidrogeniônico

PNRS – Política Nacional dos Resíduos Sólidos

RPP – Resíduos de pré-preparo

RS – Resíduos de Sobras

RU – Restaurante Universitário

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma para classificação dos resíduos.....	17
Figura 2 - Etapas da digestão anaeróbia.....	20
Figura 3 - Relação entre temperatura e crescimento relativo dos microrganismos.....	22
Figura 4 - Procedimentos realizados no trabalho.....	27
Figura 5 - Procedimentos adotados para o preparo do substrato.....	28
Figura 6 - Processamento dos substratos: pré-preparo (cascas de legumes e vegetais) e sobras de alimentos (arroz e feijão).....	29
Figura 7 - Homogeneização e acondicionamento dos resíduos utilizados na pesquisa.....	30
Figura 8 - Aparato experimental utilizado para aferição do volume de metano produzido nos ensaios.....	35
Figura 9 - Composição gravimétrica, em base úmida, dos resíduos alimentares.....	39
Figura 10 - Produção média acumulada de metano do teste mesofílico.....	42
Figura 11 - Produção média acumulada de metano do teste mesofílico descontado o volume produzido pelos reatores “branco”.....	42
Figura 12 - Modelo de Gompertz para o teste mesofílico.....	44
Figura 13 - Consumo de carboidratos totais do teste mesofílico.....	46
Figura 14 - Remoção de DQO do teste mesofílico.....	47
Figura 15 - Remoção de Sólidos Totais Voláteis (STV) para o teste mesofílico.....	48
Figura 16 – Remoção de DBO do teste mesofílico.....	49
Figura 17 - Produção média acumulada de metano do teste termofílico.....	50
Figura 18 - Produção média acumulada de metano do teste termofílico descontado o volume produzido pelos reatores “branco”.....	50
Figura 19 – Modelagem dos dados pela aplicação da equação de Gompertz para o teste termofílico.....	53
Figura 20 - Consumo de carboidratos totais no teste termofílico.....	54
Figura 21 - Remoção de DQO do teste termofílico.....	55
Figura 22- Resultados da remoção de STV para o teste termofílico.....	56
Figura 23 - Remoção de DBO do teste termofílico.....	57
Figura 24 - Produção média acumulada de metano do teste de diferentes relações de S_0/X_0	61
Figura 25 - Produção média acumulada de metano do teste de diferentes relações de S_0/X_0 descontados os reatores “branco”.....	62
Figura 26 - Modelo de Gompertz para o teste de diferentes relações S_0/X_0	64

Figura 27 - Análise do pH para o teste de diferentes relações S_0/X_0	65
Figura 28 - Consumo de carboidratos do teste de diferentes relações S_0/X_0	66
Figura 29 - Remoção de DQO do teste de diferentes relações S_0/X_0	67
Figura 30 - Remoção de STV para o teste de diferentes relações S_0/X_0	68
Figura 31 - Remoção de DBO para o teste de diferentes relações S_0/X_0	69
Figura 32 - Curva de calibração para determinação de carboidratos totais.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.	19
Tabela 2 - Resultados de pesquisas que utilizaram substratos orgânicos na digestão anaeróbia.	25
Tabela 3- Parâmetros adotados para caracterização dos substratos.	31
Tabela 4 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste mesofílico.	34
Tabela 5 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste termofílico.	34
Tabela 6 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste de diferentes concentrações de S_0/X_0 para os testes de aumento de carga orgânica.	34
Tabela 7 - Parâmetros, métodos analíticos e frequência das análises.	36
Tabela 8 - Resultados da análise de sólidos totais dos inóculos.....	38
Tabela 9 – Média dos resultados das análise físico-químicas realizados no trabalho.....	39
Tabela 10 - Resultados da produção de metano do teste BMP mesofílico.....	43
Tabela 11 - Parâmetros estimados da digestão anaeróbia das misturas de resíduos sob temperatura mesofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada.	45
Tabela 12 - Resultados da produção de metano do teste BMP termofílico.....	51
Tabela 13 - Parâmetros estimados da digestão anaeróbia das misturas de resíduos sob temperatura termofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada.	53
Tabela 14 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a produção acumulada de metano e valores de BMP.....	58
Tabela 15 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação ao consumo de carboidratos.	59
Tabela 16 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de DQO.	59
Tabela 17 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de DBO.	60
Tabela 18 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de STV (Sólidos Totais Voláteis).	60
Tabela 19 - Resultados da produção acumulada de metano do teste BMP de diferentes relações S_0/X_0	62

Tabela 20 - Parâmetros estimados do teste de diferentes relações S_0/X_0 pela aplicação da equação de Gompertz modificada.	64
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Resíduos Sólidos: definição e classificação	16
3.2 Panorama dos Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil	18
3.3 Digestão anaeróbia	20
3.4 Principais parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia	21
3.5 Ensaio de BMP (Biochemical Methane Potential)	24
3.6 Pesquisas aplicadas à digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos	24
3.7 Caracterização do estabelecimento gerador de resíduos orgânicos: Restaurante Universitário (RU)	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Caracterização do inóculo	27
4.2 Substrato	28
<i>4.2.1 Coleta do substrato</i>	<i>29</i>
<i>4.2.2 Processamento do substrato</i>	<i>29</i>
<i>4.2.3 Caracterização físico-química do substrato</i>	<i>30</i>
4.3 Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano (BMP) em temperatura mesofílica e termofílica	31
<i>4.3.1 Cálculo da quantidade de inóculo e substrato em cada reator</i>	<i>32</i>
4.4 Métodos e frequência de análises	36
4.5 Tratamento dos dados e análise gráfica	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 Caracterização dos inóculos	38
5.2 Caracterização do substrato	38

5.3	Teste de BMP em temperatura mesofílica.....	41
5.4	Teste de BMP em temperatura termofílica	49
5.5	Análise comparativa entre o teste mesofílico e termofílico	57
5.6	Teste de BMP para diferentes relações S_0/X_0 (substrato/inóculo) em temperatura termofílica.....	61
6.	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÊNDICE A	76
	A – Descrição das metodologias das análises físico-químicas realizadas no trabalho..	76
	A1 – pH.....	76
	A2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	76
	A3 – Demanda Biológica de Oxigênio (DBO).....	77
	A4 – Análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV).....	77
	A5 – Determinação de carboidratos totais (açúcares)	78

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a fração de matéria orgânica representa, aproximadamente, 50% da composição gravimétrica total dos resíduos sólidos urbanos (SNIS, 2017). Entretanto dados de 2015 mostram que apenas 3,4% de toda massa de resíduos orgânicos coletados no país são direcionados para alguma forma de aproveitamento (SNIS, 2016) e, provavelmente, esse panorama não apresentou mudanças significativas até a atualidade. Desta forma, uma elevada quantidade de resíduos orgânicos não é aproveitada, sendo direcionada para os aterros sanitários, diminuindo o tempo de vida útil destes empreendimentos e onerando os custos para tratamento de gases e do lixiviado.

Nesse sentido, uma alternativa a ser aplicada no tratamento dos resíduos orgânicos é a digestão anaeróbia, processo capaz de remover a carga orgânica e gerar como subprodutos: biofertilizante e biogás. Este último é um gás composto por metano (gás combustível), dióxido de carbono e pequenas concentrações de outros gases (LA FARGE, 1979), que pode ser utilizado como fonte para geração de energia. Segundo Coldbella *et al.* (2006), o potencial energético do metano presente no biogás pode chegar a 11,9 kWh/m³, sendo que sua queima, quando comparada aos combustíveis fósseis, gera menos poluentes atmosféricos por unidade de energia produzida, caracterizando-o como uma fonte de energia limpa (BEUX, 2005).

É válido ressaltar também que um dos objetivos da Lei Federal 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), envolve o “incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para a melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético;” (Art. 7º, inciso XIV) (BRASIL, 2010).

Nos últimos anos, o processo anaeróbio vem ocupando destaque nos processos de tratamento de efluentes, o qual tem gerado sólidos conhecimentos a respeito dos parâmetros e das condições ideais para a sua condução e operação. Porém, o processo anaeróbio aplicado em biodigestores operadores com resíduos sólidos orgânicos enfrenta alguns desafios e limitações que necessitam de estudos mais aprofundados para que se alcance maior eficiência. (CASTRO, 2013).

Os desafios englobam a baixa taxa de aplicação de sólidos totais nos reatores, que implicam em grandes instalações, a vulnerabilidade da atividade metanogênica frente a elevadas cargas orgânicas, normalmente associadas aos resíduos sólidos, a variação de substratos, necessidade de maior introdução de inóculo ou maior tempo de detenção hidráulica, as características do material digerido, a aplicação do material digerido, além da baixa

eficiência de geração de metano e sua conversão em energia (LI *et al.*, 2011; KHALID *et al.*, 2011; JEND *et al.*, 2015; SILVEIRA *et al.*, 2015).

Dentre os parâmetros que influenciam no processo anaeróbio, a temperatura representa um fator importante no desempenho da geração de metano. Na faixa mesofílica (20° - 40°C) a temperatura ideal é em torno de 37°C, enquanto na faixa termofílica (50° - 70°C) fica em torno de 55°C. Estudos comparativos com reatores operados com efluentes orgânicos em temperaturas termofílica e mesofílica demonstraram a redução do tempo requerido para estabilização da matéria orgânica (VERMA, 2002), e maior taxa de crescimento de microrganismos em faixas de operação termofílica (LETTINGA; REBAC; ZEEMAN, 2001). Além disso, pesquisas utilizando reatores com resíduos alimentares sob diferentes faixas de temperatura, indicaram uma maior produção de metano em temperatura termofílica (GOU *et al.*, 2014).

Portanto, processos operados em faixa termofílica sinalizam uma maior eficiência da digestão anaeróbia de efluentes e, também indicam os mesmos benefícios na digestão de resíduos sólidos orgânicos, auxiliando nas limitações e na aplicação do processo anaeróbio no aproveitamento desses resíduos.

Sendo assim, o desafio e relevância dessa pesquisa está na necessidade de desenvolver estudos no sentido de romper as limitações do tratamento anaeróbio de resíduos, bem como avaliar comparativamente os processos termofílicos e mesofílicos. Nesse sentido, a presente pesquisa tem por finalidade estudar a degradação dos resíduos sólidos orgânicos gerados pelo restaurante universitário (RU) da UNESP - Campus de Rio Claro (SP), em reatores tipo batelada operado em temperaturas mesofílica e termofílica.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de digestão anaeróbia de diferentes frações de resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP – Campus de Rio Claro (SP), nas faixas de temperatura mesofílica (37°C) e termofílica (55°C), a fim de determinar as melhores condições para biometanização.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a produção de metano e a eficiência no processo de digestão anaeróbia de diferentes frações de resíduos alimentares sob condição mesofílica;
- Avaliar a produção de metano e a eficiência no processo de digestão anaeróbia de diferentes frações de resíduos alimentares sob condição termofílica;
- A partir da seleção da temperatura e fração de resíduos alimentares que apresentem os melhores resultados em termos de produção acumulada de metano, avaliar a taxa limite de carregamento orgânico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

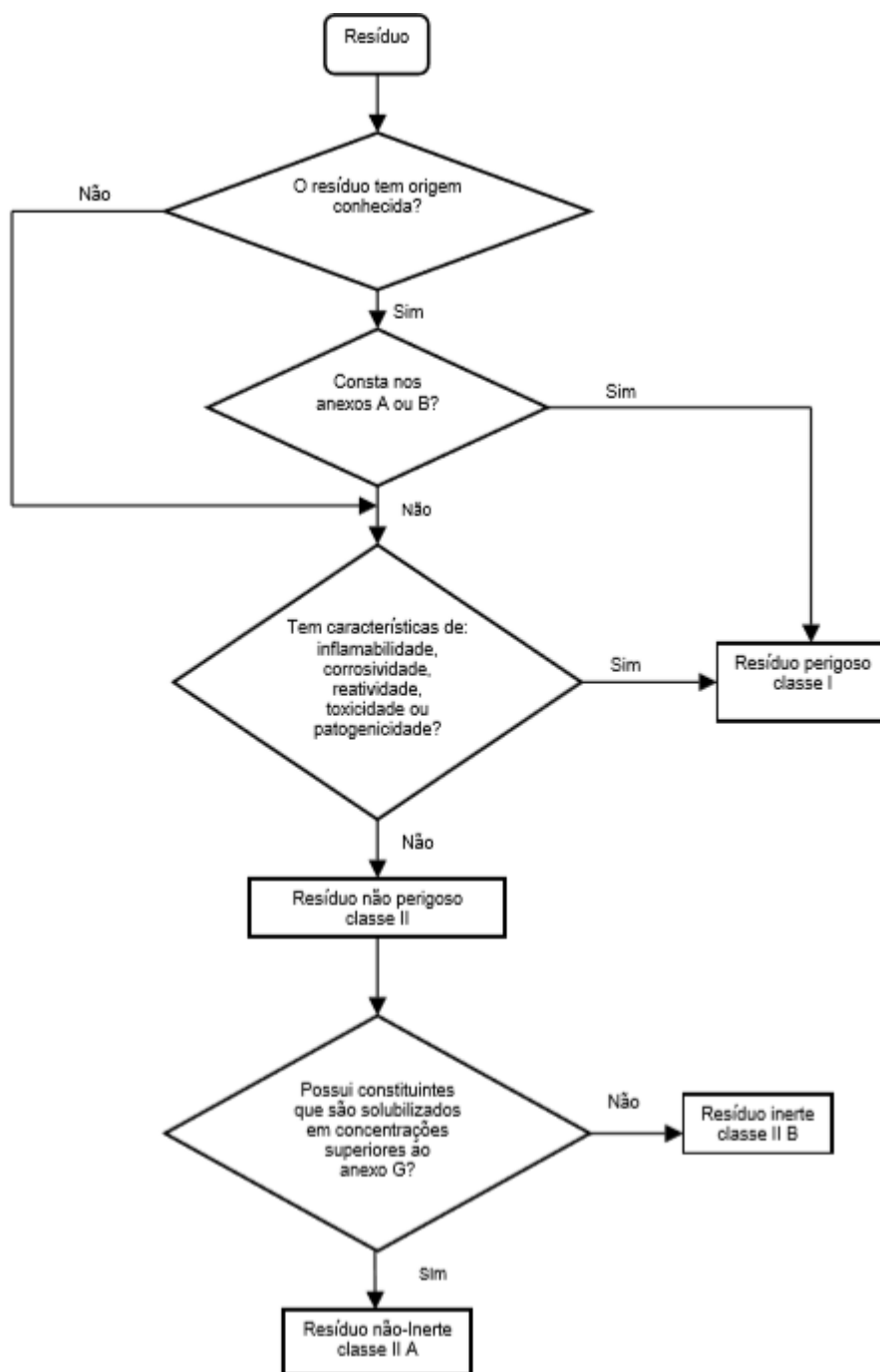
3.1 Resíduos Sólidos: definição e classificação

A definição legal de resíduos sólidos é dada pela Lei nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). O inciso XVI do Artigo 3º estabelece que resíduos sólidos são:

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.”

De acordo com a NBR 10.004: “A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido” (ABNT, 2004). Essa norma divide os resíduos em duas classes: classe I (resíduos perigosos) e classe II (resíduos não-perigosos), sendo esta última subdividida em classe II A (não inertes) e classe II B (inertes). O processo de classificação dos resíduos está exposto no fluxograma da figura 1, a seguir.

Figura 1 - Fluxograma para classificação dos resíduos.



Fonte: Adaptado de ABNT (2004).

Os resíduos alimentares, que são foco desse trabalho, se inserem dentro da categoria de RSU (Resíduos Sólidos Urbanos), e são definidos como sendo resultantes de atividades domésticas ou comerciais (ABNT, 2004).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) classifica os resíduos sólidos de duas formas: quanto à origem geradora (11 categorias) e quanto à periculosidade (perigosos e não perigosos).

Dessa forma, para os efeitos da norma NBR ABNT 10.004 e da PNRS, os resíduos que são objetos de estudo desse trabalho são classificados como classe II A, uma vez que não apresentam características de periculosidade e não se enquadram como resíduos classe II B. Em relação à sua origem (PNRS), são considerados como resíduos comerciais e de prestadores de serviços, por serem resíduos oriundos de restaurantes.

3.2 Panorama dos Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil

A ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, publica anualmente desde 2003 o “Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil”, um documento que disponibiliza as informações relacionadas aos resíduos sólidos e seus segmentos. De acordo com o último panorama, divulgado em 2017, a geração per capita de RSU registrou uma queda de 3%, entre 2015 e 2016, sendo que a densidade demográfica brasileira no mesmo período apresentou uma taxa de crescimento de 0,8%. Entretanto, o volume total gerado manteve-se acima de 200.000 toneladas por dia, o que representa uma média de 1kg de resíduos descartados por pessoa diariamente (ABRELPE, 2017).

Além disso, a cobertura de serviços de coleta regular de RSU passou de 90,8% para 91,2% da quantidade gerada. Entretanto, a coleta seletiva não seguiu no mesmo ritmo de crescimento e atualmente iniciativas para esse tipo de coleta ocorrem apenas em 69,6% das cidades.

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos (2011) apresentou uma estimativa da composição gravimétrica dos resíduos urbanos coletados no Brasil em 2008, apresentado na tabela 1, a seguir:

Tabela 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.

Resíduos	Participação (%)	Quantidade (t/dia)
Material reciclável	31,9	58.527,40
Metais	2,9	5.293,50
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e tetrapak	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria orgânica	51,4	94.335,10
Outros	16,7	30.618,90
Total	100,0	183.481,50

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos (2011) elaborado por IGBE (2010).

Através dos valores apresentados na tabela 1, verifica-se que existe um alto percentual de resíduos orgânicos (51,4%) que são encaminhados para destinação final, juntamente com os resíduos sólidos domiciliares. Essa destinação final gera, para os municípios, onerações que poderiam ser evitadas se a matéria orgânica fosse segregada na fonte e encaminhada para algum tipo de tratamento, como a compostagem ou digestão anaeróbia.

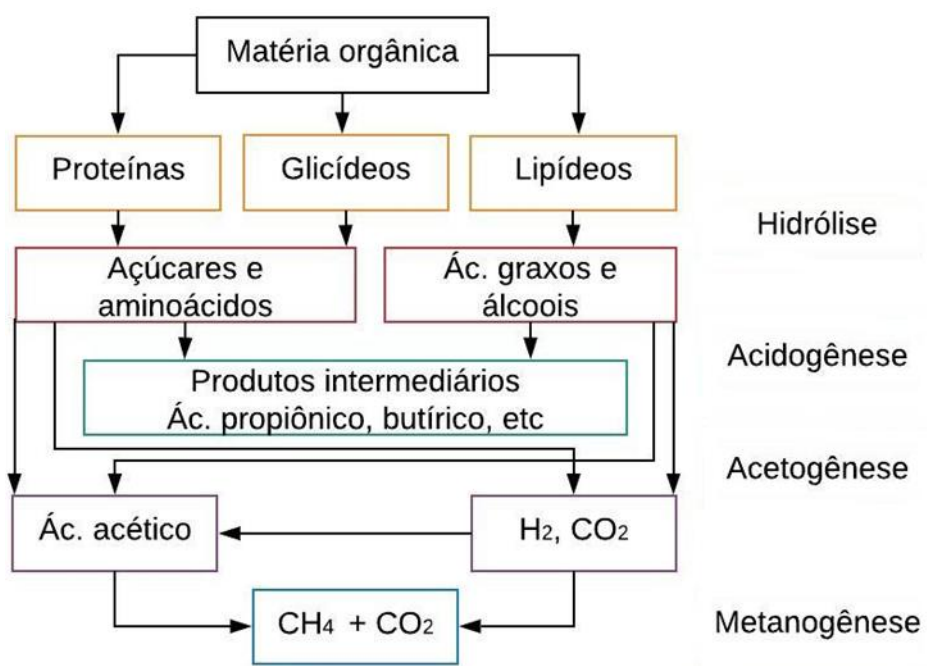
Segundo dados do SNIS (2016), apenas 3,4% de toda massa de resíduos orgânicos coletados no país são direcionados para alguma forma de aproveitamento, como a compostagem. Esse valor é ainda menor de acordo com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (2011), que estimou que, do total de resíduos orgânicos coletados no Brasil, somente 1,6% é encaminhado via tratamento por compostagem. Devido a essa ausência de iniciativas consolidadas para tratamento e aproveitamento da fração orgânica, ocorre uma sobrecarga em sistemas de destinação final, que recebem cerca de 71 milhões de toneladas por ano, sendo que 12,4 milhões de toneladas desse material são direcionadas para os “lixões” (ABRELPE, 2017).

Esses dados indicam que existe uma grande quantidade de resíduos sólidos orgânicos (48,4%) que são subvalorizados. A importância de iniciativas de tratamento por digestão anaeróbia para esses resíduos está no fato de que possibilitaria a valorização e o aproveitamento energético, e ainda diminuiria o volume de resíduos que são direcionados diariamente para aterros sanitários ou “lixões”.

3.3 Digestão anaeróbia

De acordo com Mingnorange (2014), a digestão anaeróbia consiste em um processo biológico que transforma um substrato orgânico em metano, gás carbônico, hidrogênio e outros gases por microrganismos sob condições anaeróbicas (ausência de oxigênio). Este processo é dividido em quatro etapas diferentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (FLOTATS & CAMPOS, 2005), conforme apresentado na figura 2, a seguir:

Figura 2 - Etapas da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Flotats & Campos (2005).

Na primeira fase (hidrólise), ocorre uma conversão dos compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e gorduras) em compostos orgânicos simples (açúcares, aminoácidos, álcoois, monossacarídeos, ácidos graxos, purinas e pirimidinas) (NESHAT *et al.*, 2017), sendo que a hidrólise ocorre com maior velocidade em temperaturas mais elevadas, em condições com pH levemente ácido e com maior tempo de retenção hidráulica (POH *et al.*, 2015).

Na segunda fase (acidogênese), bactérias acidogênicas transformam os compostos gerados na hidrólise em álcoois e ácidos graxos, como: ácido propiônico, ácido butírico, acetato, etanol e lactato. Yu & Fang (2003) observaram que o valor do pH causa interferência nessa fase, sendo que para valores de pH entre 6,0 e 7,0 é favorecida a formação de acetato e butirato.

Na terceira fase (acetogênese), os produtos gerados da fase anterior (ácidos orgânicos e álcoois) são digeridos por bactérias acetogênicas, gerando em sua maior parte acetato, além de hidrogênio e dióxido de carbono. É uma etapa muito importante na digestão anaeróbia, uma vez que é responsável pela produção de 70% do metano (FANG; ZHANG, 2015).

A última fase é a metanogênese, onde são formados o metano e o gás carbônico, por meio de dois processos: metanogênese acetoclástica, utilizando o acetato como substrato, ou por ação de arqueias hidrogenotróficas, que oxidam o gás hidrogênio e reduzem o dióxido de carbono (APPELS *et al.*, 2008).

É válido destacar que o processo de digestão anaeróbia é influenciado diretamente por diversos parâmetros-chave, como temperatura, pH, concentração de ácidos graxos voláteis (AGV), de amônia, de nutrientes, entre outros (GUERI *et al.*, 2018).

3.4 Principais parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia

Conforme descrito anteriormente, o processo de digestão anaeróbia é complexo e apresenta características específicas para cada fase. Desta forma, para que o processo ocorra de forma adequada, é necessário que os fatores que influenciam na atividade biológica sejam controlados e operados em sua faixa ideal. Neste sentido, a seguir serão apresentados os principais parâmetros que interferem no processo de digestão anaeróbia.

- **Temperatura**

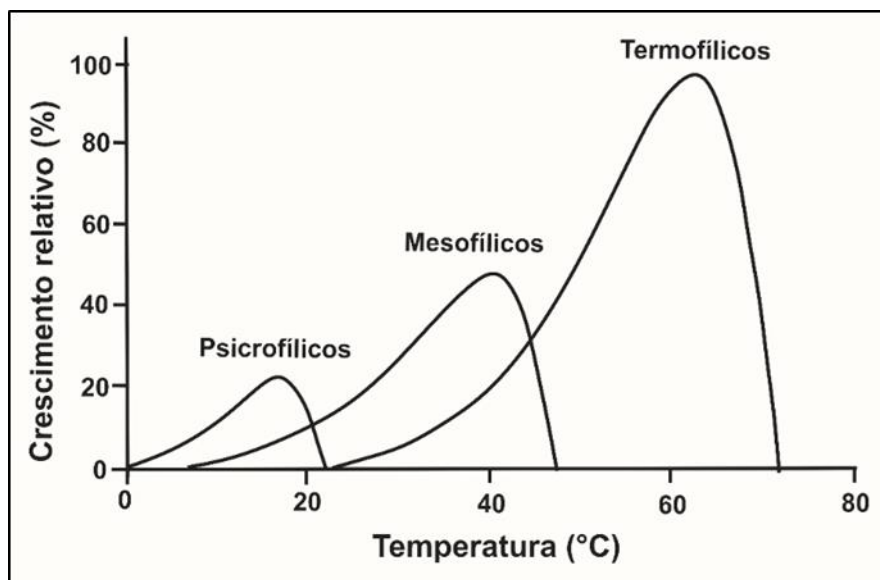
Esse parâmetro tem papel fundamental no processo de digestão anaeróbia, uma vez que atua sobre a atividade enzimática, regulando a produção de metano e qualidade do material digerido (APPELS *et al.*, 2011; EL-MASHAD; VAN LOON; ZEEMAN, 2003).

A temperatura influencia na velocidade do processo de digestão anaeróbia, podendo ser dividida em três faixas diferentes: a psicrófila (abaixo de 20°C), a mesófila (entre 20°C e 45°C) e a termófila (entre 50°C e 70°C). Na faixa termófila, geralmente é possível obter uma maior produção de biogás em um menor intervalo de tempo, se comparado com a faixa mesófila, sendo assim com um tempo de retenção hidráulico menor. Porém, mesmo com uma performance superior, a maioria dos biodigestores operam em faixa mesófila, devido a custos financeiros relacionados com o consumo de energia elétrica pelo aquecimento (LUCAS JÚNIOR, 1994).

Na figura 3 é apresentada a relação entre o crescimento relativo de microrganismos metanogênicos e suas faixas de temperatura ótima. É possível observar que, os

microrganismos termófilos possuem uma taxa de crescimento mais elevada, se comparados as outras faixas de temperatura.

Figura 3 - Relação entre temperatura e crescimento relativo dos microrganismos.



Fonte: Adaptado de LETTINGA; REBAC; ZEEMAN (2001).

- **Potencial Hidrogeniônico (pH)**

Os microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia são afetados diretamente por alterações no pH, podendo modificar suas estruturas e, conseqüentemente, perder suas características originais (MEYSTRE, 2007; SALOMON, 2007).

O pH é influenciado pela concentração e tipo dos ácidos graxos produzidos durante a acidogênese e acetogênese. Essas etapas da digestão anaeróbia produzem compostos como o ácido acético, propiônico e butírico. Quando esses produtos são produzidos em excesso, ocorre a rápida acidificação do meio e queda do pH (HORIUCHI *et al.*, 2002).

Os principais grupos de microrganismos influenciados pelo pH são as acidogênicas e as arqueias metanogênicas (SIMÕES, 2017). As bactérias acidogênicas são mais adaptadas a uma faixa de pH entre 5,5 e 6,5, enquanto que as arqueias, a valores entre 6,8 e 8,2. Como a metanogênese é uma etapa limitante do processo, o pH deve estar próximo à neutralidade, possibilitando a coexistência de ambas culturas (BITTON, 2011; KHANAL *et al.*, 2008).

É válido ressaltar que, de acordo com Sutaryo; James; Bjarne (2012), para se manter uma produção constante de biogás, o pH deve estar entre 6,5 a 7,5.

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

A relação C/N é um parâmetro importante na digestão anaeróbia, pois representa o balanço entre os nutrientes requeridos pelos microrganismos. O carbono serve como fonte de energia para as bactérias e o nitrogênio é utilizado na construção celular.

Este parâmetro deve estar na faixa de 20 a 30/1 para a boa performance do processo (MBULIGWE; KASSENGA, 2004; RAO; SINGH, 2004; WANG *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2007) fez uma caracterização das sobras de resíduos alimentares para serem utilizadas em processo de digestão anaeróbia, obtendo, assim, uma relação C/N igual a 14,8. Outras pesquisas também analisaram os parâmetros físico-químicos dos resíduos alimentares, indicando relações de C/N iguais a 24,5 (ZHANG *et al.*, 2013) e 18,81 (GUERI *et al.*, 2018).

Portanto, é possível observar que os valores de C/N encontrados para os resíduos alimentares são ligeiramente próximos ao valor mínimo (C/N=20) desejado para digestão anaeróbia.

- **Inóculo**

Inóculo é a fonte de microrganismos anaeróbios introduzidos no sistema para dar início ao processo. A qualidade e a quantidade de inóculo são críticos para a performance, tempo de estabilização da matéria orgânica e para a metanogênese.

O teste de AME (Atividade Metanogênica Específica) é utilizado para verificar a capacidade máxima de produção de metano por um grupo de culturas metanogênicas (inóculo). Com o teste de AME é possível determinar a taxa máxima de carregamento orgânico a ser aplicada, que garanta o funcionamento ideal do processo de digestão anaeróbia (FORESTI; AL., 1999).

O lodo granular, subproduto de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), tem se mostrado como uma fonte prática de inóculo pela sua capacidade em armazenar uma grande variedade e densidade de microrganismos (WILKIE, 2008). Por este fato, nesse trabalho foram utilizados como fontes de inóculo dois lodos granulares provenientes de reatores UASB operados em diferentes faixas de temperatura.

3.5 Ensaio de BMP (Biochemical Methane Potential)

Para analisar o potencial de produção de biogás de um substrato podem ser utilizados alguns métodos experimentais. O teste de BMP – Biochemical Methane Potential (Potencial Bioquímico de Metano) é um desses métodos, que permite analisar a biodegradação do substrato, mensurando a produção de metano por algum parâmetro de carga orgânica, principalmente DQO ou STV (GUERI *et al.*, 2018).

Para a realização desse teste, os reatores são mantidos em anaerobiose estrita, por meio da remoção do O₂ a partir da injeção de N₂ ou outro gás inerte no interior dos reatores (OWEN *et al.*, 1979). Os reatores são mantidos a uma temperatura constante durante todo o processo, cujo tempo de retenção hidráulica (TRH) recomendado pela norma ASTM E2170-01 é de 51 dias ou até que a produção de gás assuma estabilidade (MELO, 2010). Entretanto, Gunaseelan (2004), utilizando como substrato resíduos de frutas e vegetais, verificou que 90% da geração total do metano foi atingida num período de 30 a 40 dias. Ou seja, o TRH pode variar de acordo com as especificidades de cada experimento.

A relação substrato/inóculo é um fator importante para a realização deste ensaio. O emprego de uma aplicação elevada de inóculo poderá superestimar a produção de metano pelo decaimento ou pela lise (destruição ou dissolução da célula microbiana causada pela ruptura da membrana plasmática) das bactérias (SILVA; DUARTE; PRASAD, 2004). Sendo assim, para evitar a inibição da atividade das metanogênicas, necessita-se de uma razão ótima entre inóculo e substrato. Essa relação depende do objetivo da pesquisa e é calculada baseando-se no teor de sólidos totais voláteis aplicados nos reatores (GUERI *et al.*, 2018).

3.6 Pesquisas aplicadas à digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos

Foram realizadas diversas pesquisas relacionadas à digestão anaeróbica de resíduos sólidos orgânicos. Zhang *et al.* (2014) afirma que os resíduos alimentares, por terem um elevado conteúdo de carboidratos, são atrativos para a produção de energia. Porém existem alguns fatores que precisam ser estudados com a finalidade de se compreender todas as variáveis do processo.

De maneira geral, o potencial para a geração de biogás está diretamente relacionado com a qualidade e biodegradabilidade do substrato, sendo o conteúdo das macromoléculas a variável mais importante (BUFFIERE *et al.*, 2006).

Lesteur *et al.* (2010) verificou que a produção média de CH_4 .Kg SV^{-1} gerado pela quebra de carboidratos, lipídeos e proteínas foi de 415, 1.014 e 4.961 L CH_4 .Kg SV^{-1} , respectivamente. Seguindo essa conclusão, Alibardi & Cossu (2015) verificaram que houve uma produção maior de metano na digestão anaeróbia de resíduos com alto teor de carboidratos quando comparados com resíduos ricos em gorduras e óleos.

Conhecer a composição dos resíduos é essencial para estimar a geração de energia, uma vez que existem compostos que podem diminuir o rendimento energético do processo. Huttunen; Lehtinen; Rintala (2008) concluíram que materiais com alto teor de lignina e hemicelulose, que não são degradados facilmente pelas arqueias metanogênicas, apresentam um baixo rendimento energético.

Na tabela 2 são agrupadas algumas pesquisas que abordaram o potencial metanogênico de diferentes substratos orgânicos pelo processo de digestão anaeróbia.

Tabela 2 - Resultados de pesquisas que utilizaram substratos orgânicos na digestão anaeróbia.

Tipo de resíduo	Potencial metanogênico ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ adicionado)	Fonte
Frutas	0,180 a 0,732	Gunaseelan (2004)
Vegetais	0,190 a 0,400	Gunaseelan (2004)
Alimentares	0,479	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Alimentares	0,540	Zhang <i>et al.</i> (2013)
Alimentares	0,400	Gou <i>et al.</i> (2014)
Esterco de Suíno	0,568	Amaral <i>et al.</i> (2016)
Alimentares	0,311*	Gueri <i>et al.</i> (2018)

*Esse valor foi encontrado para $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ reduzido

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se perceber que, a partir dos dados obtidos pelos pesquisadores, o potencial metanogênico para resíduos alimentares possui um valor de 0,311 a 0,525 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$, sendo válido destacar que a pesquisa de Gueri *et al.* (2018) estudou a digestão anaeróbia de resíduos alimentares provenientes de um restaurante público, operando reatores de 250 mL em temperatura mesofílica ($32 \pm 2^\circ \text{C}$), com relação substrato/inóculo de 1:1 e tempo de retenção hidráulica de 30 dias, obtendo assim um resultado de 0,311 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$, com eficiência de remoção de DQO de 81,27%. Por outro lado, Zhang *et al.* (2013), usando como substrato resíduos sólidos alimentares, obteve um resultado de 0,540 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$.

Outra pesquisa conduzida com o intuito de averiguar o efeito da temperatura na biometanogênese de resíduos alimentares obteve um maior rendimento de metano na faixa termofílica (55°C), com um valor de 0,400 m³ CH₄ kg SV⁻¹ (GOU *et al.*, 2014).

3.7 Caracterização do estabelecimento gerador de resíduos orgânicos: Restaurante Universitário (RU)

O restaurante universitário da Unesp – Rio Claro (SP) funciona de segunda a sexta, das 11h15 às 13h15 e fornece cerca de 300 refeições por dia para alunos, servidores, técnicos administrativos e docentes.

Um trabalho feito em 2013 quantificou os resíduos sólidos gerados no restaurante universitário por duas semanas e concluiu que a quantidade de matéria orgânica gerada por refeição varia de 23,8 g a 75,3 g (PICCIAFUOCO, 2013).

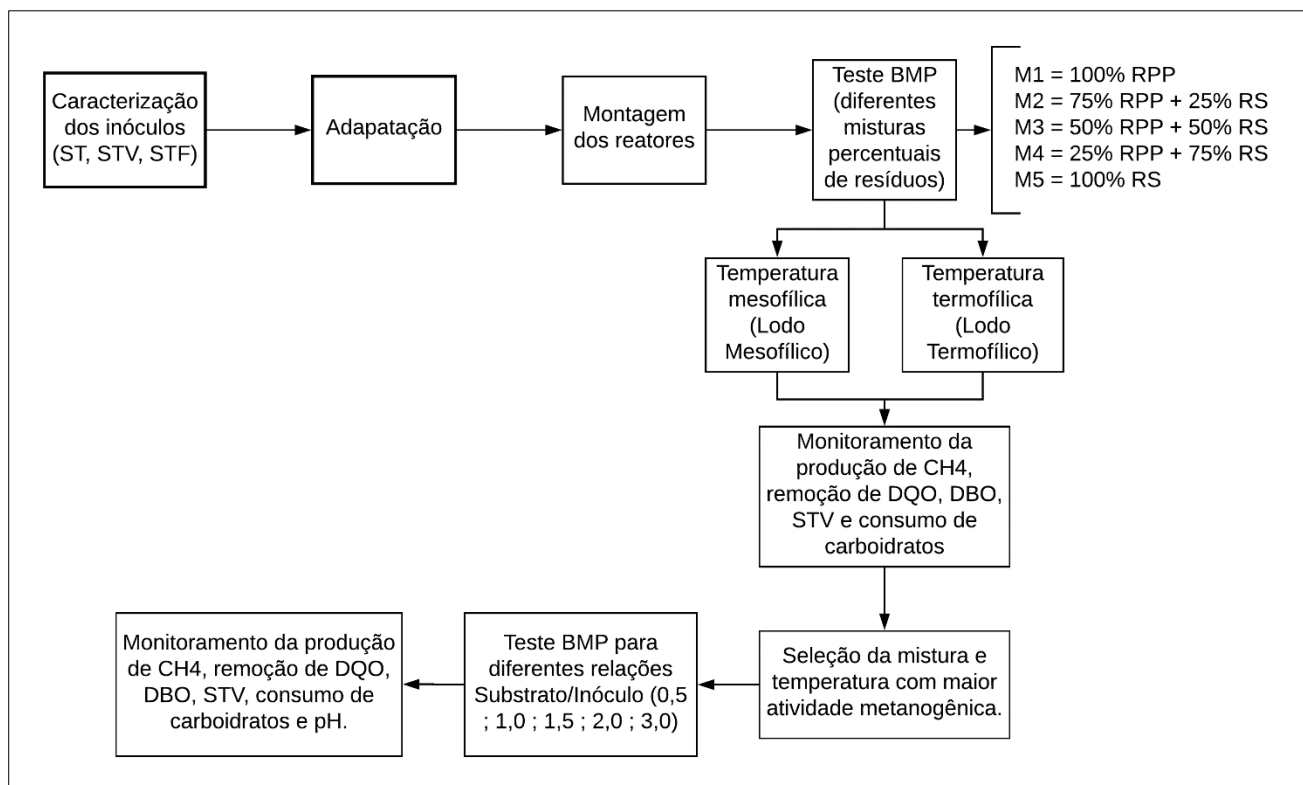
O mesmo trabalho identificou os pontos de geração de resíduos dentro do restaurante, sendo eles: área de pré-preparo e área de devolução. Na área de pré-preparo, verduras e legumes são lavados e cortados, gerando nessa etapa resíduos compostos exclusivamente de cascas, talos e folhas. Já na área de devolução é feita a lavagem das bandejas utilizadas pelos consumidores, que podem conter restos de comida. Em conjunto com a área de devolução existem as sobras dos alimentos que não foram consumidos em um determinado dia, e que, por esse motivo, não podem ser servidos novamente no dia seguinte. Dessa forma, tanto os resíduos gerados na área de devolução quanto as sobras são constituídos primariamente de arroz e feijão.

Essa pesquisa utilizou os dois tipos de resíduos gerados no restaurante universitário: pré-preparo e sobras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos adotados na pesquisa estão apresentados no fluxograma da figura 4 a seguir:

Figura 4 - Procedimentos realizados no trabalho.



RPP: Resíduos de pré-preparo, RS: Resíduos de sobras, ST: Sólidos Totais, STV: Sólidos Totais Voláteis, STF: Sólidos Totais Fixos, DQO: Demanda Química de Oxigênio, DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio, BMP: Biochemical Methane Potential.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A montagem dos reatores, análises de sólidos e de carboidratos foram realizadas nas dependências do IPBEN – Instituto de Pesquisa em Bioenergia. Enquanto que, as análises de DBO, DQO, operação dos reatores e medição da produção de metano foram realizadas no CEA – Centro de Estudos Ambientais. Ambos os laboratórios são da UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Rio Claro (SP).

4.1 Caracterização do inóculo

Como fonte de inóculo foram utilizados dois lodos provenientes de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). 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 limpos. Após a coleta, o lodo foi conservado sob temperatura de 4°C.

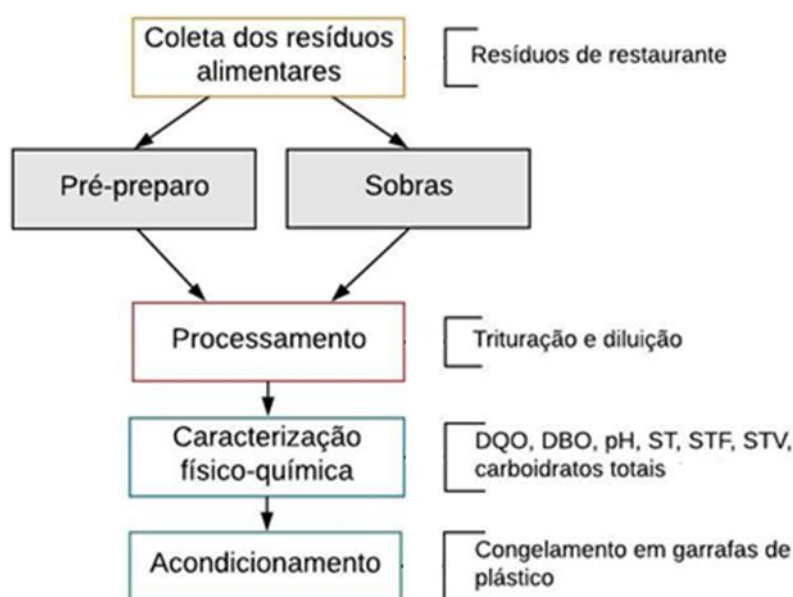
Previamente aos testes, os dois lodos foram retirados da geladeira e mantidos por um período de 15 dias sob temperatura ambiente, sendo aclimatados com doses semanais de solução de acetato de sódio (2 g.L^{-1}), quando foi realizado o monitoramento da produção de metano. Estes procedimentos foram adotados com o intuito de aclimatar os microrganismos e evitar um possível “choque térmico”.

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 se encontra descrita no Apêndice A.

4.2 Substrato

O substrato utilizado nos experimentos consistiu em resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP, campus de Rio Claro (SP). O trabalho foi realizado em conjunto com uma pesquisa de mestrado, sendo a coleta e processamento dos resíduos realizados por Blasius (2018). Os procedimentos adotados estão apresentados na figura 5 a seguir:

Figura 5 - Procedimentos adotados para o preparo do substrato.



Fonte: BLASIUS (2018).

4.2.1 Coleta do substrato

Os resíduos orgânicos foram provenientes do pré-preparo das refeições (cascas de legumes e vegetais) e das sobras de alimentos (arroz e feijão) do restaurante universitário do campus de Rio Claro (SP). Os resíduos “sobras” são os alimentos preparados e oferecidos no balcão de serviço que não foram consumidos e que não podem ser servidos no dia seguinte.

A coleta dos resíduos alimentares foi realizada diariamente por um período de 5 dias, que corresponde ao funcionamento de uma semana do estabelecimento. Durante o processo, os resíduos foram coletados individualmente com o intuito de conhecer a composição gravimétrica dos resíduos (% em base úmida).

Para pesar os resíduos foi utilizada uma balança eletrônica disponível no próprio restaurante. Todas as amostras foram colocadas em um saco plástico e levadas ao laboratório.

4.2.2 Processamento do substrato

Após a coleta, os resíduos foram triturados em um liquidificador industrial (figura 6b), de forma a garantir a homogeneização e aumentar a área superficial, facilitando a ação dos microrganismos. Esse procedimento é importante pelo fato de que quanto menor o tamanho da partícula, maior a taxa de degradação do substrato pelos microrganismos (KIM; KIM; HYUN, 2000).

Em seguida, os resíduos (figura 6c) foram peneirados manualmente em uma peneira de 10 mesh, com abertura de 2 mm (figura 6d).

Figura 6 - Processamento dos substratos: pré-preparo (cascas de legumes e vegetais) e sobras de alimentos (arroz e feijão).

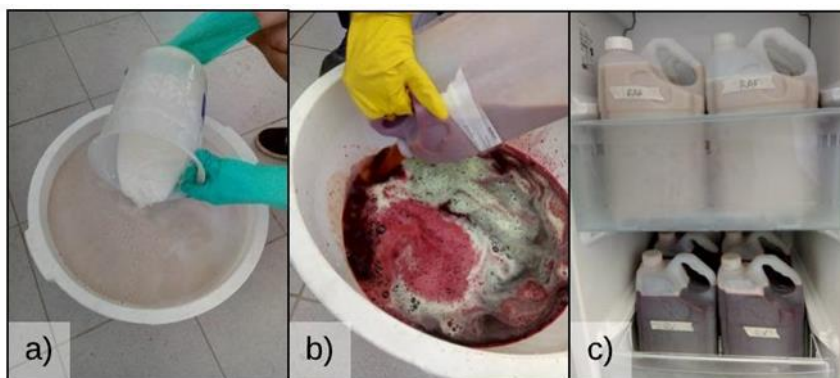


Fonte: BLASIUS (2018).

Com o intuito de facilitar a realização das análises de caracterização dos resíduos, foi realizada a diluição dos resíduos em proporção de 1:1 (1kg de resíduos para 1L de água destilada).

Em seguida, os resíduos foram homogeneizados e foram acondicionados em garrafas de plásticos e mantidos na temperatura de -5°C (figura 7) até sua utilização nos testes.

Figura 7 - Homogeneização e acondicionamento dos resíduos utilizados na pesquisa.



Fonte: BLASIUS (2018).

É válido reforçar que os resíduos foram denominados como: RPP - Resíduos de Pré-Preparo (contendo cascas de legumes e vegetais) e RS – Resíduos de Sobras (arroz e feijão), siglas utilizadas ao longo do trabalho.

4.2.3 Caracterização físico-química do substrato

Os dois grupos de resíduos alimentares (RPP e RS) foram caracterizados por meio de parâmetros físico-químicos e biológicos, conforme expressos na tabela 3, a seguir, e detalhados no Apêndice A.

Tabela 3- Parâmetros adotados para caracterização dos substratos.

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 <i>et al.</i> (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)

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; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Biológica de Oxigênio; Biodegradabilidade: DBO/DQO.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Ensaios do Potencial Bioquímico de Metano (BMP) em temperatura mesofílica e termofílica

Para os ensaios de BMP foram adotados dois testes: o primeiro em temperatura mesofílica ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) e o segundo em temperatura termofílica ($55 \pm 2^\circ\text{C}$). Ambos os testes foram realizados em banho-maria, cuja temperatura da água foi constantemente monitorada utilizando-se um termômetro de mercúrio.

Para minimizar a possibilidade de erros e a superestimação da produção de metano foram operados, concomitantemente, reatores “branco” (controle), contendo apenas água e inóculo. Todo o volume de metano produzido nos reatores “branco” devido à endogenia foram descontados conforme a equação 1, adaptada de Strömberg; Nistor & Liu (2014):

$$BMP = \frac{\text{Volume acumulado de CH}_4 \text{ (mL)} - \text{Volume do "branco" (mL)}}{\text{g de STV de substrato adicionada}} \quad \text{Equação 1}$$

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

Foram realizados testes para cinco frações de substratos que continham diferentes composições percentuais de resíduos alimentares (pré-preparo e sobras), conforme descrito a

seguir. Esse procedimento foi adotado para avaliar a influência da composição percentual dos resíduos na produção de metano.

A relação substrato/inóculo (S_0/X_0) adotada foi de 1:1 para todos os testes mesofílico e termofílico, devido ao fato desta relação apresentar a maior produção de metano para o ensaio de atividade metanogênica específica (AME) dos lodos, conforme verificado por Blasius (2018).

As frações de resíduos alimentares introduzidas em cada reator foram calculadas mantendo-se o mesmo peso final de resíduos e a mesma relação de S_0/X_0 para as duas temperaturas. Todos os testes foram realizados em duplicata.

De modo geral, a execução do experimento seguiu os seguintes procedimentos:

- Determinação da concentração de STV do inóculo e do substrato;
- Cálculo e introdução do volume de resíduos de cada reator;
- Correção do pH para 7.0 (com uso de solução alcalina e ácida) – faixa ideal para a metanogênese;
- Troca de atmosfera gasosa dos reatores com gás nitrogênio durante 20 minutos para garantir condições de anaerobiose;
- Inserção dos reatores em banho-maria no teste mesofílico a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ e no teste termofílico a $55 \pm 2^\circ\text{C}$;
- Monitoramento da produção de metano (em mL) a cada 24h até estabilização do processo, com exceção do primeiro dia de operação no qual foram realizadas 3 medidas;
- Tratamento dos dados e análise gráfica.

4.3.1 Cálculo da quantidade de inóculo e substrato em cada reator

- **Inóculo**

A quantidade de inóculo adicionada aos reatores seguiu a relação substrato/inoculo 1:1, onde a quantidade de substrato adotada foi referente ao processo de digestão úmida convencional com concentração de sólidos totais inferior a 10%, pois, de acordo com Liu *et al.* (2016), em testes com baixo teor de sólidos a produção de biogás ocorre de forma linear e são observados os melhores resultados em eficiência de processo. No trabalho foi adotada a concentração de 1,35 g de STV do substrato por 1,35 g de STV do inóculo. Para determinação do volume de inóculo foi utilizada a equação 2 a seguir:

$$C_r \cdot V_r = C_i \cdot V_i \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

C_r = Concentração de STV do inóculo desejada nos reatores;

V_r = Volume total de cada reator;

C_i = Concentração de STV do inóculo obtido na análise de sólidos;

V_i = Volume de inóculo para cada reator.

• Resíduos

Foram adotadas as seguintes frações de resíduos: M1 (100% RPP), M2 (75% RPP e 25% RS), M3 (50% RPP e 50% RS), M4 (25% RPP e 75% RS) e M5 (100% RS), salientando que RPP se refere a resíduos de pré-preparo e RS a resíduos de sobra. Além disso, conforme descrito anteriormente, foi adotado uma concentração 1,35 g de STV do substrato por 1,35 g de STV do inóculo.

Para o cálculo de cada mistura foi utilizada a equação 3:

$$C_R \cdot V_R = C_i \cdot V_i \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

C_R = Concentração de STV no resíduo (RPP ou RS);

V_R = Volume de resíduo adotado (RPP ou RS);

C_i = Concentração de STV do inóculo determinado na análise de sólidos;

V_i = Volume de inóculo para cada reator.

A quantidade de cada tipo de resíduo (RPP e RS), inóculo e água empregadas na montagem dos reatores são destacadas nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste mesofílico.

Componente	FRAÇÕES 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)	80,65	60,48	40,325	20,16	-
RS (mL)	-	2,575	5,15	7,725	10,3
Inóculo (mL)	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8
Água (mL)	138,55	156,145	173,725	191,315	208,9

*RPP – Resíduos pré-preparo; RS – Resíduos de sobra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste termofílico.

Componente	FRAÇÕES 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)	81,35	61,0125	40,675	20,3375	-
RS (mL)	-	2,5825	5,165	7,7475	10,33
Inóculo (mL)	38,26	38,26	38,26	38,26	38,26
Água (mL)	130,39	148,145	165,9	183,655	201,41

*RPP – Resíduos pré-preparo; RS – Resíduos de sobra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O mesmo procedimento foi adotado para calcular a quantidade de material que seria utilizado no teste de aumento de carga orgânica, através da aplicação de diferentes relações de S_0/X_0 , apresentados na tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Composição percentual das frações de resíduos alimentares utilizadas no teste de diferentes concentrações de S_0/X_0 para os testes de aumento de carga orgânica.

Componente	RELAÇÕES SUBSTRATO/INÓCULO (S_0/X_0)				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
RPP (mL)	30,501	61,01	91,52	122,02	183,038
RS (mL)	1,29	2,58	3,88	5,16	7,78
Inóculo (mL)	38,26	38,26	38,26	38,26	38,26
Água (mL)	179,94	148,14	116,35	84,55	20,96

*RPP – Resíduos pré-preparo; RS – Resíduos de sobra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

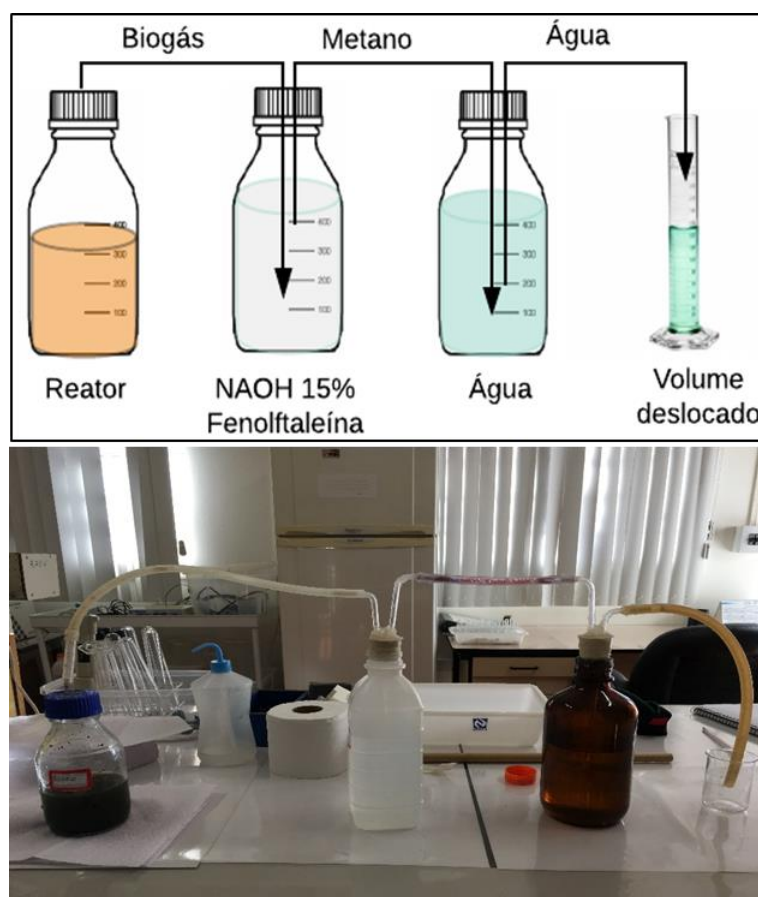
- **Tamponante**

Em processos de digestão anaeróbia que utilizam como substrato resíduos alimentares se faz necessário o uso de uma solução tampão (ZHANG *et al.*, 2014), com o intuito de manter o pH próximo da faixa ideal para metanização (em torno de 7). Por este motivo, todos os testes foram realizados após a correção do pH (utilizando solução de NaOH 0,2 N), 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, recomendadas por Aquino *et al.* (2007).

- **Sistema de medição do metano produzido**

Para medir o volume de metano gerado nos testes de BMP foi utilizado o método de deslocamento de volume líquido, com uso do aparato experimental adaptado de Aquino *et al.* (2007). A adaptação consistiu na utilização de um frasco com água para o deslocamento de volume líquido, conforme apresentado na figura 8:

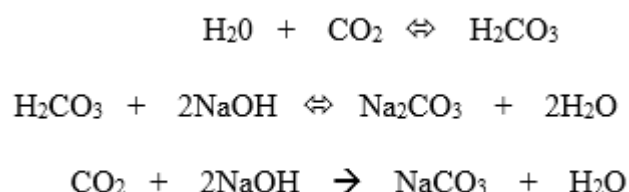
Figura 8 - Aparato experimental utilizado para aferição do volume de metano produzido nos ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O método de deslocamento de volume utilizado nesse trabalho é amplamente utilizado por vários pesquisadores (ALVES *et al.*, 2005; ROCHA *et al.*, 2001; SCHNEIDERS *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014). Esse método assume que o biogás produzido é composto apenas por metano e dióxido de carbono. Essa aproximação é aceitável, pois quando o pH é neutro grande parte da amônia (NH₃) e parte do sulfeto de hidrogênio (H₂S) estarão dissolvidos e ionizados na fase líquida como NH₄⁺ e HS⁻.

Além disso, é realizada a lavagem do dióxido de carbono com solução de NaOH (hidróxido de sódio) com concentração de 15%, que faz sua absorção, possibilitando a passagem do metano (AQUINO *et al.*, 2007). Esse processo ocorre conforme apresentado nas reações a seguir:



Portanto, o método de deslocamento de líquido assume que todo o volume de água deslocado corresponde ao volume de metano que foi gerado no processo.

4.4 Métodos e frequência de análises

Todos os parâmetros monitorados, a metodologia utilizada e a frequência das análises estão apresentadas na tabela 7:

Tabela 7 - Parâmetros, métodos analíticos e frequência das 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)	Início e fim
Carboidratos totais	mg.L ⁻¹	Colorimétrico	Dubois <i>et al.</i> (1961)	Início e fim
Produção de metano	mL	Deslocamento de volume	Aquino <i>et al.</i> (2007)	Diária

ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; CRF: Colorimetria por Refluxo Fechado; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Biológica de Oxigênio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A metodologia de cada um dos parâmetros monitorados é apresentada no Apêndice A.

4.5 Tratamento dos dados e análise gráfica

Os dados coletados foram tratados por métodos estatísticos utilizando o software MS Office Excel 2013. Para a geração dos gráficos com barras de erros foi utilizado o software OriginPro 2017.

Por fim, utilizou-se o software Statistica® (versão 8.0) para os cálculos de correlação dos dados e para a modelagem da geração de metano para cada mistura de resíduos alimentares, por meio do modelo de Gompertz modificado (LAY *et al.*, 1998a) indicado pela equação 4, a seguir:

$$R_{CH_4} = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{max} \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

R_{CH_4} : Rendimento acumulado de metano no tempo t (mL.g⁻¹ STV);

P : Potencial de produção de metano (mL.g⁻¹ STV);

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

λ : duração da fase *lag* (dias);

t : tempo (dias);

e : $\exp(1) = 2,7183$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos inóculos

A tabela 8 apresenta os dados obtidos na caracterização dos lodos em termos de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis:

Tabela 8 - Resultados da análise de sólidos totais dos inóculos.

Parâmetros	Mesofílico	Termofílico
ST (g. L ⁻¹)	61,00	64,00
STF (g. L ⁻¹)	19,67	31,34
STV (g. L ⁻¹)	41,33	32,67
STV/ST (%)	68,26	51,17
STF/ST (%)	31,74	48,83

ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis;

Fonte: Elaborado pelo autor.

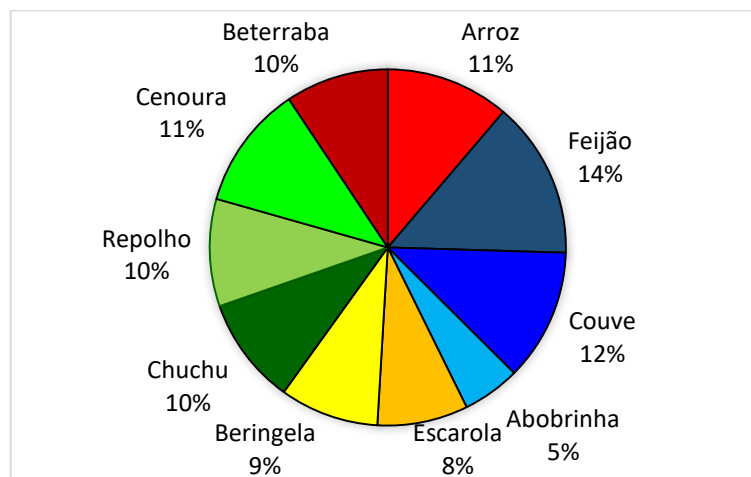
Os resultados encontrados para a relação STV/ST em porcentagem foram 68,26% e 51,17%, para os lodos mesofílico e termofílico, respectivamente. A análise comparativa dos lodos demonstrou uma concentração semelhante de ST, porém apresentou uma maior porcentagem de material orgânico (STV) no mesofílico que, possivelmente, sinaliza para uma maior concentração de microrganismos.

Liao & Li (2015) apontaram que, quando a relação STV/ST for menor que 50%, a taxa de degradação orgânica diminui para 25-35%, tornando inviável economicamente a recuperação energética a partir da biometanogênese. Portanto, ambos resultados encontrados para os dois lodos estão acima dessa faixa e sinalizam conter uma riqueza de microrganismos, capazes de serem empregados no processo de digestão anaeróbia para exploração do potencial energético de substratos orgânicos.

5.2 Caracterização do substrato

Conforme descrito previamente, Blasius (2018) determinou a composição gravimétrica em base úmida dos resíduos alimentares empregados nessa pesquisa (figura 9). Os resultados da composição gravimétrica correspondem aos resíduos gerados no período de uma semana de funcionamento do restaurante universitário.

Figura 9 - Composição gravimétrica, em base úmida, dos resíduos alimentares.



Fonte: Blasius (2018).

Os resíduos foram divididos em duas categorias: RPP (Resíduos de Pré-Preparo) e RS (Resíduos de Sobras). Pode-se observar que o maior percentual de resíduos alimentares (75%) foi referente aos resíduos do grupo pré-preparo, compostos de cascas e talos de vegetais, e o menor percentual aos resíduos de sobras (25%), compostos por arroz e feijão.

Os resultados das análises físico-químicas de ambos substratos são apresentados na tabela 9 a seguir:

Tabela 9 – Média dos resultados das análise físico-químicas realizados no trabalho.

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)
Carboidratos totais (g.L ⁻¹)	14,28 (±1,02)	9,67 (±0,84)
AT (g CaCO ₃ .L ⁻¹)	0,60 (±0,15)	0,90 (±0,02)
AGV (g HAc.L ⁻¹)	1,98 (±0,03)	2,21 (±0,02)
DQO (g.L ⁻¹)	31,90 (±1,26)	53,20 (±2,40)
DBO (g.L ⁻¹)	28,80 (±1,62)	43,60 (±1,43)
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,90	0,81

ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; AT: Alcalinidade Total; AGV: Ácidos Graxos Voláteis; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Biológica de Oxigênio; Biodegradabilidade: DBO/DQO.

Fonte: Adaptado de Blasius (2018).

Os dois substratos apresentaram pH menor que 7,0 (ácido), com valores de 4,53 e 4,73 para os resíduos RPP e RS, respectivamente. Esse valor está alinhado com outras pesquisas realizadas com resíduos alimentares. Na caracterização físico-química dos resíduos alimentares, Zhang *et al.* (2013) obteve um valor de pH de 4.2 ± 0.2 . Pavi *et al.* (2017), utilizando resíduos alimentares e FORSU (Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos) para avaliar a produção de biogás, obteve o valor de pH de 4,66. Ou seja, os valores obtidos para ambos resíduos (4,53 e 4,73) estão condizentes com outras pesquisas que utilizaram resíduos alimentares como fonte de substrato para biometanogênese.

Os resultados das análises de sólidos totais para os resíduos do grupo RS demonstraram uma relação 6,7 vezes maior do que os resíduos do grupo RPP, indicando que os resíduos RS possuem uma elevada concentração orgânica. Tal afirmação é comprovada ao se comparar os valores de DBO de ambos os resíduos, que demonstram um valor 50% maior para os resíduos de sobras (RS).

De tal maneira, a relação STV/ST encontrada para os dois tipos de resíduos foi de: 78,89% ($\pm 0,57$) para os RPP e 95,21% ($\pm 0,02$) para os RS. Os valores obtidos para os resíduos tipo RS estão em conformidade com os valores encontrados por Zhang *et al.* (2013), que obteve um valor de 90,9 % de STV/ST para resíduos alimentares.

A análise de carboidratos resultou nos seguintes valores: 14,28 ($\pm 1,02$) g.L⁻¹ para os resíduos RPP e 9,67 ($\pm 0,84$) g.L⁻¹ para os resíduos RS. Os resíduos do tipo RPP possuem um teor de carboidratos cerca de 48% maior que os resíduos RS, devido ao alto teor de açúcar presente na mistura dos resíduos do tipo RPP.

O valor de alcalinidade total dos resíduos foi de 0,6 ($\pm 0,15$) para o grupo RPP e 0,9 ($\pm 0,02$) g CaCO₃.L⁻¹. Esses valores, juntamente com os valores de pH ácido, indicaram uma baixa capacidade tamponante do sistema durante o processo de digestão anaeróbia (BLASIUS, 2018). De tal forma, é necessário o ajuste do pH e aplicação de agentes tamponantes para que não ocorra o acúmulo de AGV (Ácidos Graxos Voláteis), o que é comum em processos de digestão anaeróbia de resíduos alimentares (DENNEHY *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014).

Com relação à DBO, os resíduos do grupo RS (43,6 g.L⁻¹) possuem uma concentração 50% maior de material biodegradável quando comparado com os resíduos RPP (28,8 g.L⁻¹). Entretanto, o índice de biodegradabilidade (DBO/DQO) do resíduo RS (0,81) foi menor que o resíduo RPP (0,9). Dessa forma, é esperado que os resíduos RPP possuam valores de remoção de DBO e DQO maiores que os resíduos RS, por serem mais biodegradáveis.

Alguns autores já comprovaram que o material fibroso pertencente aos resíduos de cascas, talos e folhas (RPP) não possuem fácil degradação pelas metanogênicas (HUTTUNEN;

LEHTINEN; RINTALA, 2008). Sendo assim, uma possível justificativa para o valor de índice de biodegradabilidade dos resíduos RPP serem superiores aos resíduos do grupo RS seria a forma de processamento do substrato, que deve ter retido o material de difícil degradação (fibras) na peneira.

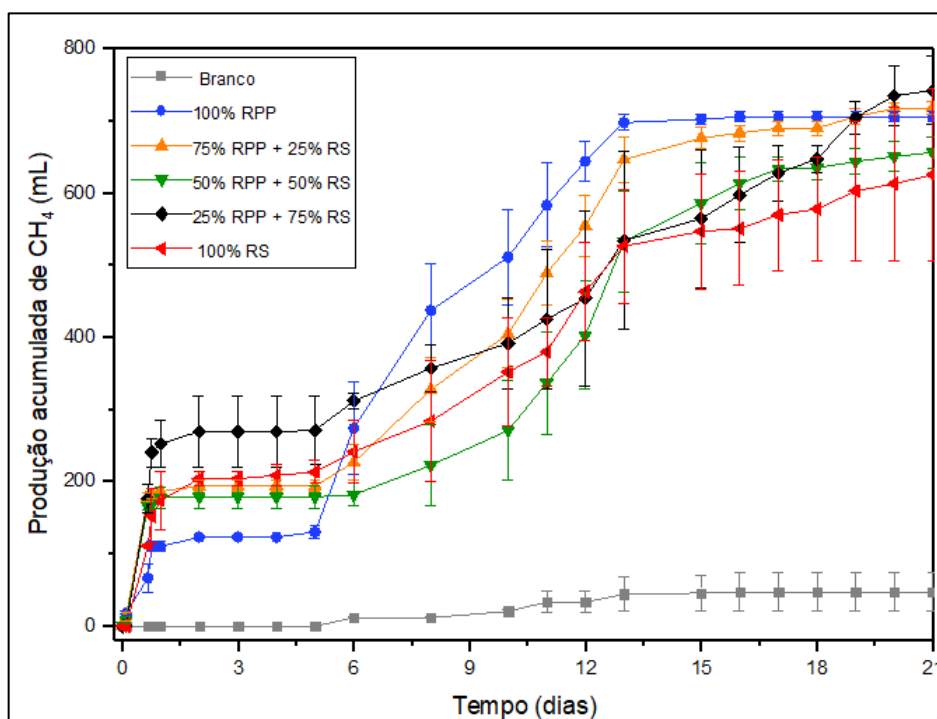
Fresenius *et al.* (1990) indicou que, se o índice de biodegradabilidade fosse menor que 0,5, o material apresentaria substâncias com biodegradabilidade baixa. Portanto, a partir dos índices de biodegradabilidade encontrados, pode-se concluir que os resíduos utilizados neste trabalho são de alta biodegradabilidade.

A relação DQO/DBO também é utilizada para verificar a biodegradabilidade dos resíduos. De acordo com Von Sperling (2005), para valores de DQO/DBO inferiores a 2,5, o efluente apresenta biodegradabilidade elevada. Para os resíduos desse trabalho, a relação de DQO/DBO foi de 1,10 para os resíduos do tipo RPP e 1,22 para o tipo RS. Dessa forma, essa relação reafirma a alta biodegradabilidade dos resíduos alimentares utilizados no presente trabalho.

5.3 Teste de BMP em temperatura mesofílica

A produção média acumulada de metano obtida no ensaio BMP em temperatura mesofílica para as cinco frações com diferentes percentuais de resíduos (M1 (100% RPP); M2 (75% RPP + 25% RS); M3 (50% RPP + 50% RS); M4 (25% RPP + 75% RS); e M5 (100% RS)) estão apresentados nas figuras 10 e 11 e na tabela 10 a seguir:

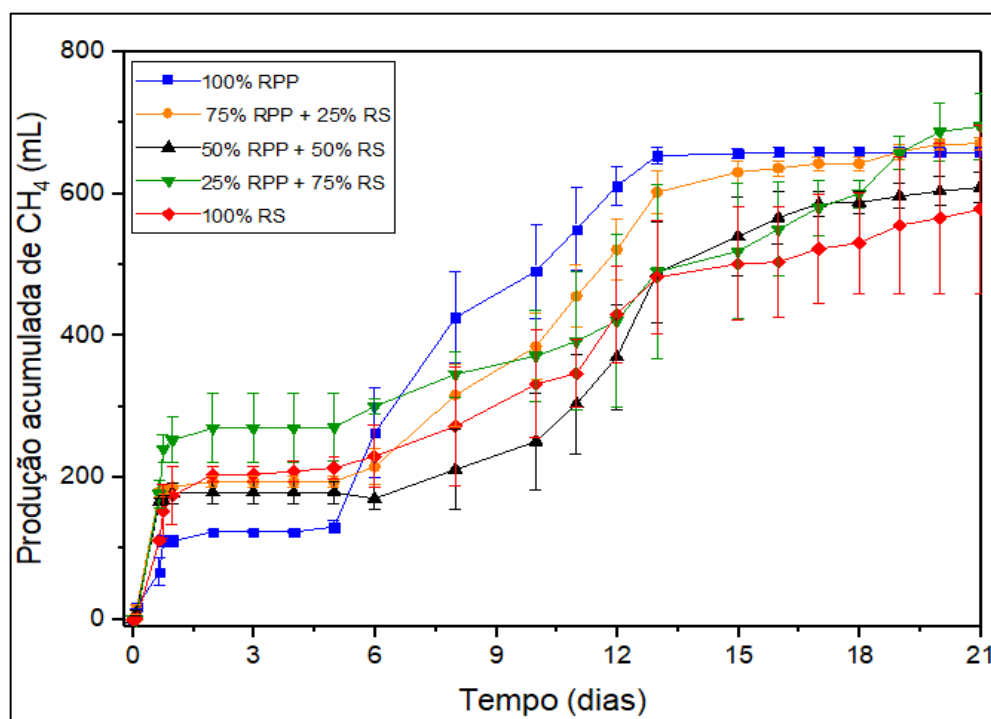
Figura 10 - Produção média acumulada de metano do teste mesofílico.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Produção média acumulada de metano do teste mesofílico descontado o volume produzido pelos reatores “branco”.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Resultados da produção de metano do teste BMP mesofílico.

Frações de resíduos alimentares	Produção média acumulada de metano (mL)	Desvio Padrão
Branco	47,30	26,1
M1 (100% RPP)	705,75	6,75
M2 (75% RPP + 25% RS)	718,28	8,725
M3 (50% RPP + 50% RS)	656,62	21,12
M4 (25% RPP + 75% RS)	742,80	47,3
M5 (100% RS)	625,75	118,65

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados observados nas figuras 11 e 12 e na tabela 10, verificou-se que todas as frações de resíduos apresentaram uma produção média acumulada de metano relativamente próxima, com diferença de 19% entre a menor produção (M5) e a maior produção (M4).

A diferença da produção média acumulada entre as duas frações “puras” (100% RPP e 100% RS) foi de 18% maior para a fração de 100% RPP (cascas, talos e folhas). Esta diferença pode estar associada à presença de óleos e gorduras presentes na mistura de “sobras”, o que, conforme verificado por Alibardi & Cossu (2015), resíduos gordurosos apresentam eficiência menor na produção de metano do que resíduos ricos em carboidratos. Outra explicação para a maior produção dos resíduos do grupo RPP alinha-se com a relação DBO/DQO encontrados para os substratos, indicando uma maior biodegradabilidade para o grupo RPP.

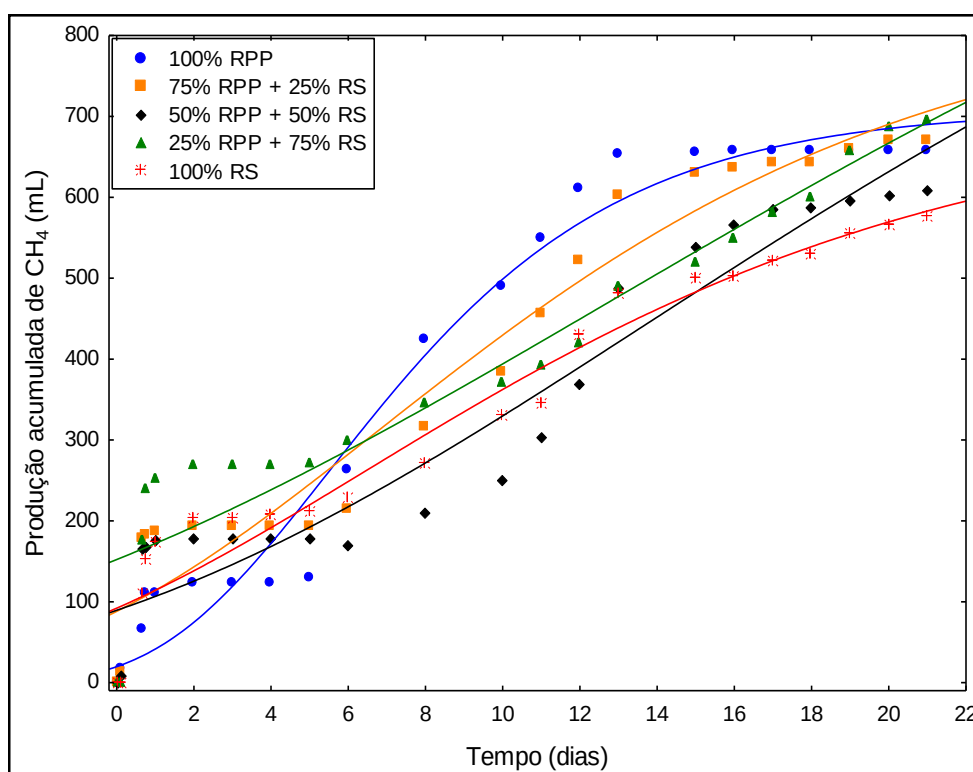
Os valores de produção de metano obtidos por Blasius (2018) para o mesmo lodo mesofílico, sob as mesmas condições de contorno que esta pesquisa, foram em média 67% maiores que os valores encontrados nessa pesquisa. Essa diferença ocorreu, possivelmente, devido à idade do lodo, que, ao ficar armazenado sob refrigeração por um período de 10 meses, pode ter comprometido a atividade dos microrganismos. Outra explicação para a diferença da produção de metano pode estar associada à forma de adaptação do lodo, uma vez que Blasius (2018) fez adaptação em temperatura ambiente por um período de dois meses, e para a presente pesquisa a adaptação foi de apenas quinze dias.

Os valores de BMP calculados através da equação 1, para o teste mesofílico, foram de: 0,528; 0,537; 0,486; 0,554; 0,460 m³ CH₄ kg STV_{adic.}⁻¹, para M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente. Comparando-se com a literatura, os valores encontrados estão próximos e até ligeiramente superiores a outros trabalhos que utilizaram resíduos alimentares como fonte de

substrato. Zhang *et al.* (2011 e 2013), operando reatores em temperatura mesofílica, obteve os valores de 0,540 e 0,479 m³ CH₄ kg STV_{adíc.}⁻¹. Portanto, o maior valor encontrado de BMP (M4) teve um resultado 2% maior que os valores encontrados por Zhang *et al.* (2013).

A modelagem feita através do modelo de Gompertz modificado para o teste mesofílico é apresentada na figura 12. Os símbolos no gráfico são referentes à produção média acumulada de metano, enquanto as linhas tracejadas representam os dados tratados pelo modelo de Gompertz modificado.

Figura 12 - Modelo de Gompertz para o teste mesofílico.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das curvas traçadas pelo modelo de Gompertz modificado, pode-se perceber um comportamento bem ajustado para a fração 100% RPP (0,9878), porém, para as outras frações, o valor de correlação foi levemente inferior, conforme pode-se observar na tabela 11 a seguir:

Tabela 11 - Parâmetros estimados da digestão anaeróbia das misturas de resíduos sob temperatura mesofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada.

Ensaio	Parâmetros	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	R ²
M1 (100% RPP)	P (mL)	709,18	650,57	767,79	0,9878
	Rm (mL.d ⁻¹)	60,52	48,65	72,4	
	L (d)	1,19	0,1872	2,19	
M2 (75% RPP + 25% RS)	P (mL)	845,09	625,05	1065,14	0,9757
	Rm (mL.d ⁻¹)	37,51	29,82	45,20	
	L (d)	0	0	0,158	
M3 (50% RPP + 50% RS)	P (mL)	1205,44	76,70	2334,19	0,9638
	Rm (mL.d ⁻¹)	30,88	24,41	37,33	
	L (d)	0	0	3,03	
M4 (25% RPP + 75% RS)	P (mL)	1280,20	0	2716,26	0,9559
	Rm (mL.d ⁻¹)	27,88	22,25	33,514	
	L (d)	0	0	0,04	
M5 (100% RS)	P (mL)	711,48	508,80	914,17	0,9750
	Rm (mL.d ⁻¹)	29,03	22,97	35,09	
	L (d)	0	0	0	

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras; P: Potencial de produção de metano; Rm: Taxa máxima de produção de metano; L: Tempo de duração da fase Lag.

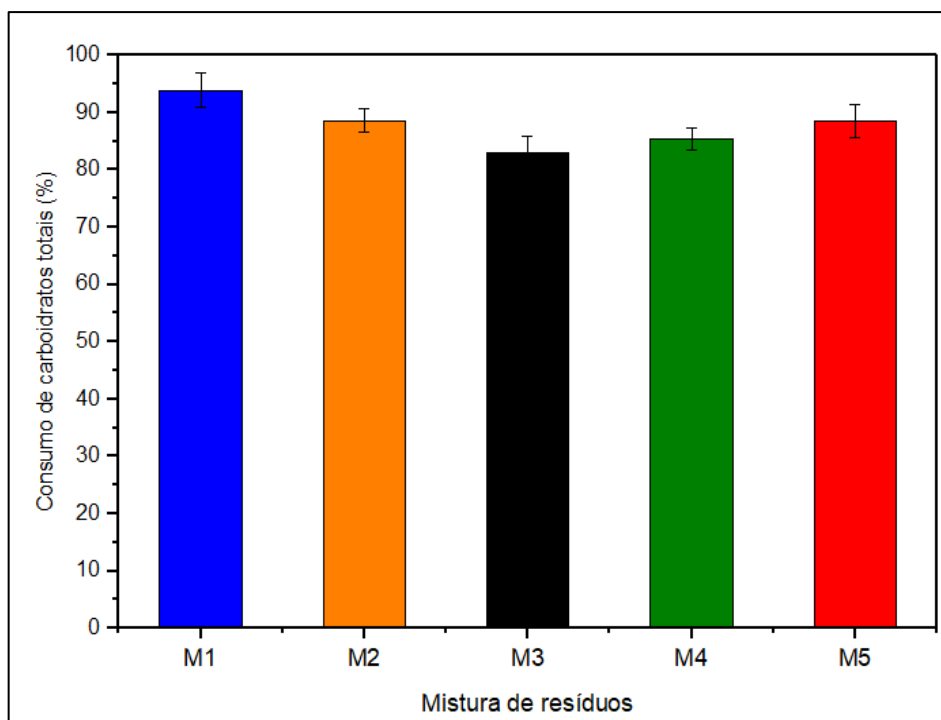
Fonte: Elaborado pelo autor.

A fração M1 (100% RPP) obteve melhor correlação ($R^2 = 0,9878$) entre os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo empregado, com diferença de 50 mL em produção de metano. Porém, essa diferença foi maior para outras frações (M2, M3, M4 e M5), que apresentaram menores índices de correlação linear entre os dados.

O valor de Rm representa a taxa da produção de metano durante a fase exponencial de crescimento microbiano, sendo que os melhores índices se referem às frações M1 e M2, com valores de 60,52 e 37,51 mL.d⁻¹, respectivamente. Esse parâmetro indica melhor desempenho das frações que apresentam os maiores índices, conforme comprovado pela maior produção de metano observada nos testes com as referidas frações de resíduos alimentares.

Os dados do consumo de carboidratos totais sob condições mesofílicas estão apresentados na figura 13 a seguir:

Figura 13 - Consumo de carboidratos totais do teste mesofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

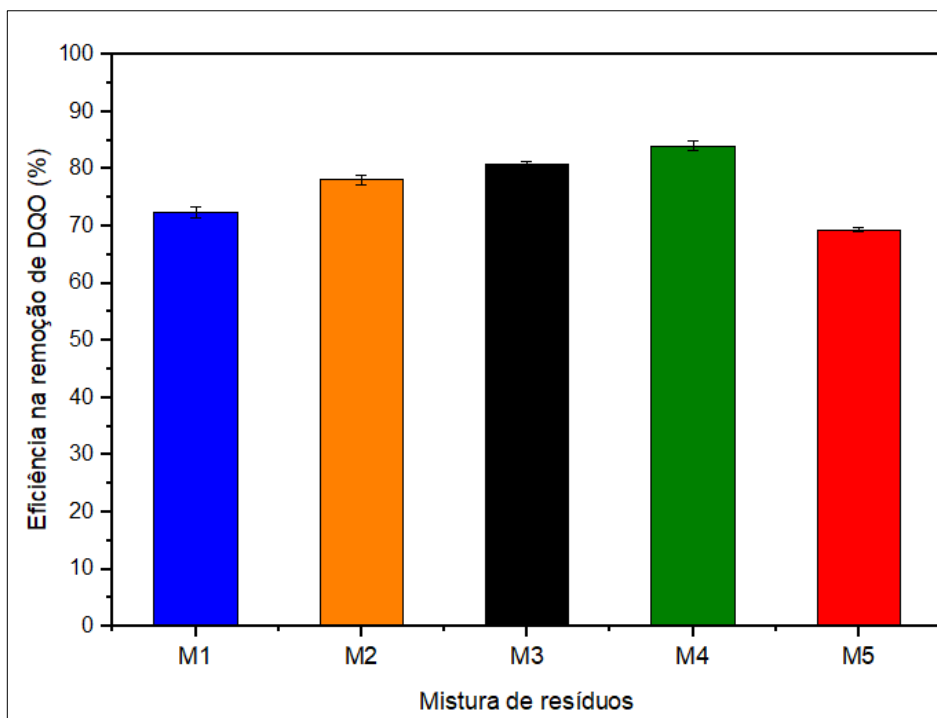
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico do consumo de carboidratos (figura 13), obteve-se, em ordem decrescente, os seguintes resultados: M1 (93,9%), M2 (88,6%), M5 (88,5%), M4 (85,4%) e M3 (80,4%). Todas as frações de resíduos apresentaram elevado consumo de carboidratos totais, o que é atribuído ao fato dos resíduos alimentares possuírem alta biodegradabilidade e serem facilmente assimiláveis pelos microrganismos anaeróbios.

Devido à fração M1 (100% RPP) apresentar o maior consumo de carboidratos e não ser a fração com o maior valor de produção de metano, concluiu-se que, provavelmente, parte desses carboidratos foram transformados, durante a primeira fase da digestão anaeróbia (ácida), em CO₂.

Os dados de remoção de DQO sob condições mesofílicas estão apresentados na figura 14 a seguir:

Figura 14 - Remoção de DQO do teste mesofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

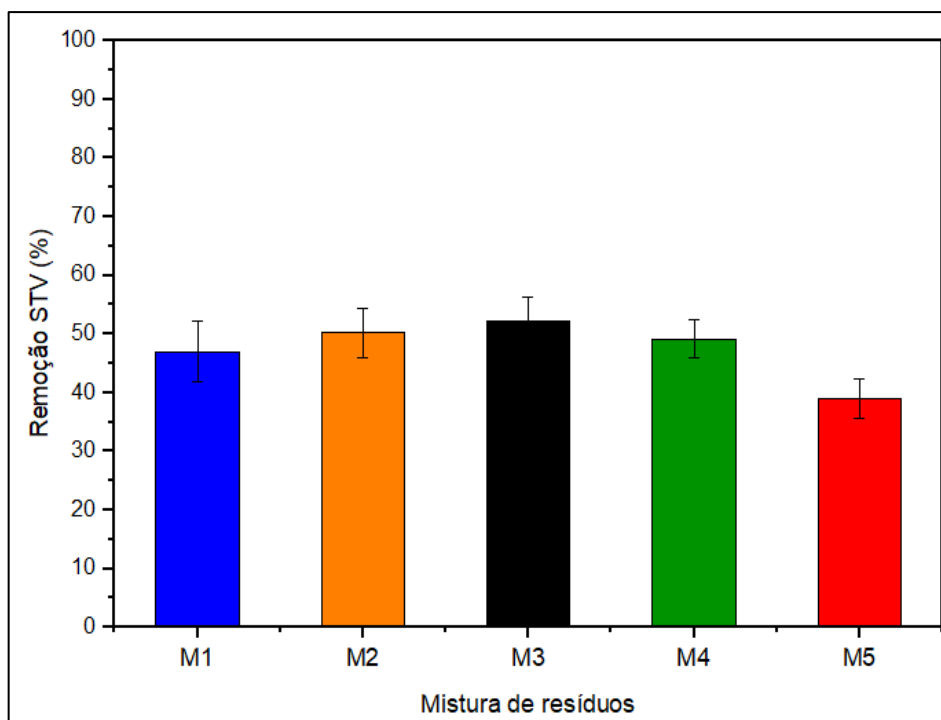
Analisando o gráfico de remoção de DQO (figura 14), observou-se maior eficiência para a fração M4 (84%), que foi a fração com maior produção acumulada de metano e maior valor de BMP, sendo seguida pela eficiência das frações: M3 (81%), M2 (78,1%), M1 (72,4%) e M5 (69,3%).

Já, através da análise comparativa da eficiência de remoção de DQO das duas frações “puras” (M1 e M5), nota-se que os maiores valores de remoção de DQO estão alinhados com o maior índice de biodegradabilidade do resíduo RPP (0,9), em relação ao RS (0,81).

Além disso, os valores encontrados são condizentes à literatura, uma vez que Gueri (2018), operando reatores com resíduos alimentares em temperatura mesofílica, obteve 81,63% de eficiência na remoção de DQO.

Os resultados da remoção de sólidos totais voláteis sob condições mesofílicas estão apresentados na figura 15 a seguir:

Figura 15 - Remoção de Sólidos Totais Voláteis (STV) para o teste mesofílico.



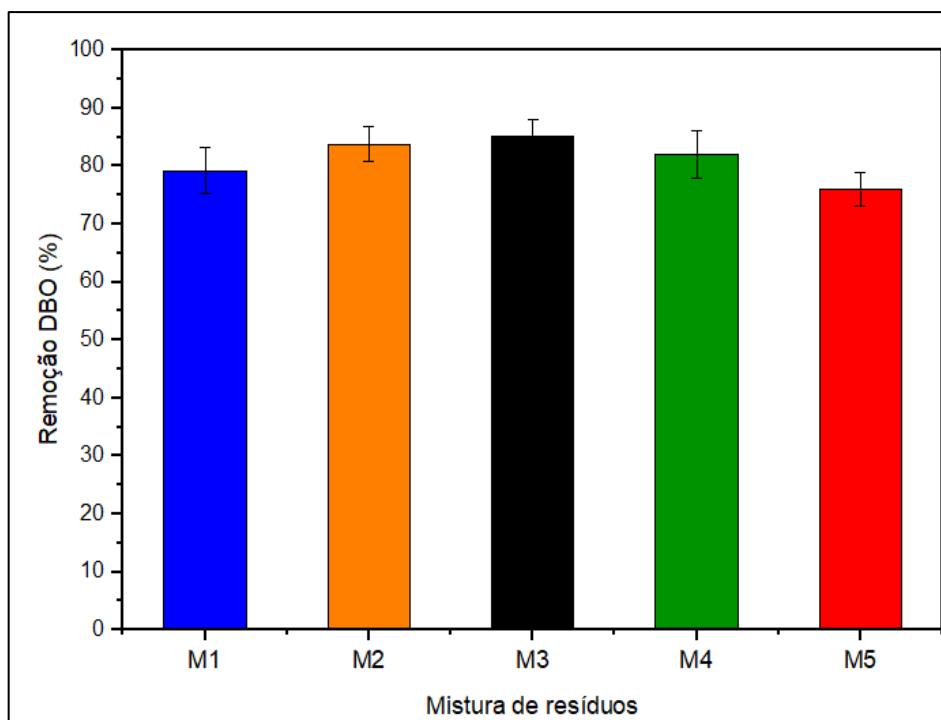
M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para esse teste, a maior porcentagem de STV removidos foram encontrados na fração M3 (52%), seguida pelas frações M2 (50%), M4 (49%), M1 (47%) e M5 (39%). Resultados semelhantes foram encontrados por Pavi *et al.* (2017), que obteve o maior valor de remoção de STV (54,6%) utilizando como substratos: a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, frutas e vegetais. Na proporção 1/1 o valor de remoção de STV encontrado pelo autor foi de 29,8%.

Os resultados da remoção de DBO sob condições mesofílicas estão apresentados na figura 16 a seguir:

Figura 16 – Remoção de DBO do teste mesofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

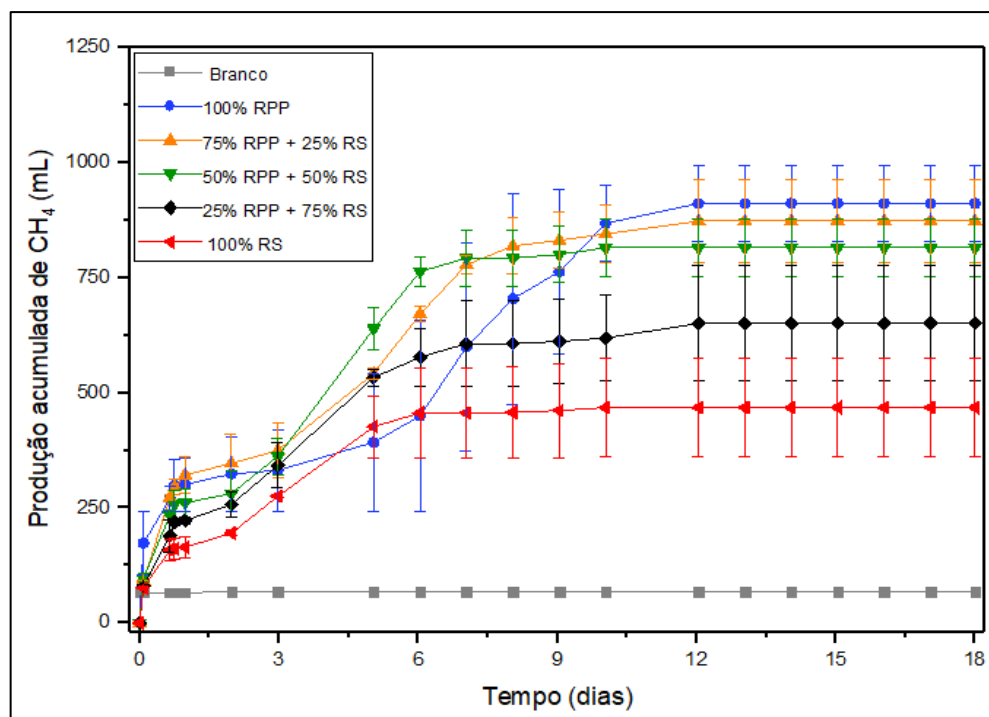
A remoção de DBO para as cinco frações no teste mesofílico resultou em: 79%, 83%, 84%, 82% e 75% para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente. Como pode-se observar, a eficiência de remoção de DBO apresentou valores altos, assim como a eficiência de remoção de DQO. A fração de resíduos com maior eficiência de remoção de DBO foi a mistura M3 (50% RPP + 50% RS), porém muito próxima à fração M4 que apresentou o maior valor de remoção de DQO.

Utilizando o mesmo lodo como fonte de inóculo, Blasius (2018) obteve uma eficiência de remoção de DBO 7% maior que os valores encontrados na presente pesquisa. Conforme descrito anteriormente, uma hipótese para a diferença dos resultados estaria relacionada com a idade do lodo e a diferença no tempo de adaptação.

5.4 Teste de BMP em temperatura termofílica

A produção média acumulada de metano obtida no ensaio BMP em temperatura termofílica para as cinco diferentes frações de resíduos alimentares são apresentadas nas figuras 17 e 18, e tabela 12 a seguir:

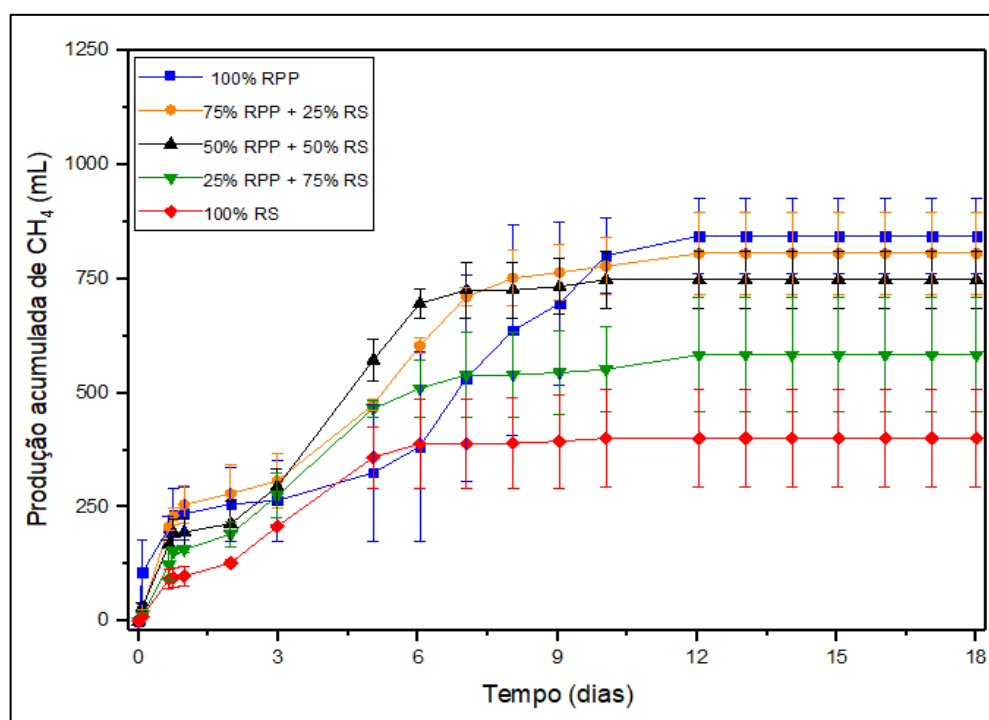
Figura 17 - Produção média acumulada de metano do teste termofílico.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Produção média acumulada de metano do teste termofílico descontado o volume produzido pelos reatores “branco”.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 - Resultados da produção de metano do teste BMP termofílico.

Frações de resíduos alimentares	Produção média acumulada de metano (mL)	Desvio Padrão
Branco	67,25	20,5
M1 (100% RPP)	911,65	83,15
M2 (75% RPP + 25% RS)	872,90	88,9
M3 (50% RPP + 50% RS)	815,10	62,1
M4 (25% RPP + 75% RS)	650,95	126
M5 (100% RS)	467,95	106

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados observados nas figuras 17 e 18 e na tabela 12, verificou-se que a maior produção acumulada de metano foi observada na fração M1 (100% RPP), sendo seguida pelas frações M2, M3, M4 e M5.

Comparando as duas frações “puras” (M1 e M5), pode-se perceber que a fração M1 teve uma produção 94,8% maior que a fração M5. Esse comportamento pode ser justificado pelos resultados das análises dos substratos, uma vez que o resíduo do tipo RPP possuía um teor de carboidratos 67,7% maior que o resíduo tipo RS. Outro fator a ser considerado é que os resíduos de sobra (RS) continham óleo em sua composição, o que pode ter afetado a metanogênese, uma vez que resíduos ricos em óleos e gordura, geralmente, apresentam uma eficiência reduzida na produção de metano quando comparados com resíduos ricos em carboidratos (ALIBARDI & COSSU, 2015). Além disso, conforme dito anteriormente, os resíduos RPP possuíam um índice de biodegradabilidade superior aos resíduos do grupo RS.

Dessa forma, a diferença do teor de carboidratos, a presença de óleo nos resíduos da categoria RS e a diferença no índice de biodegradabilidade dos dois resíduos servem também como hipótese para justificar o fato da produção de metano diminuir conforme era reduzida a proporção de resíduos RPP na mistura.

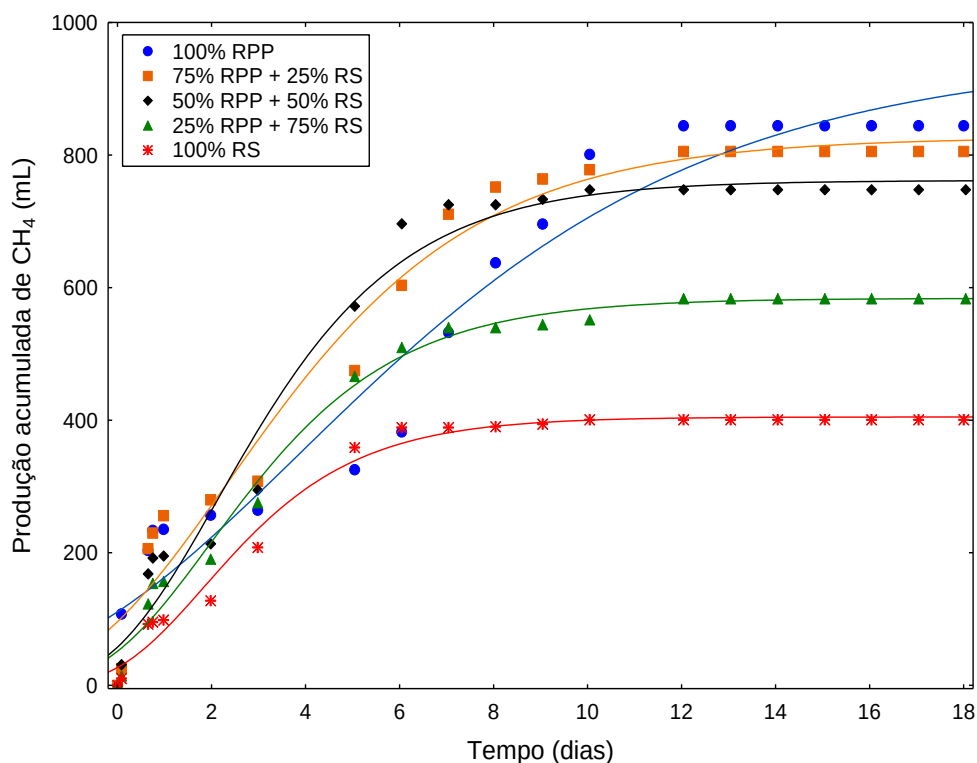
Os valores de BMP encontrados para o teste termofílico foram de: 0,671; 0,640; 0,593; 0,463; 0,317 m³ CH₄ kg STV_{adic.}⁻¹, para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente. Gou. *et al.* (2014) operou reatores de batelada em temperatura termofílica usando resíduos alimentares, e o maior índice encontrado de BMP foi de 0,400 CH₄ kg STV_{adic.}⁻¹. Dessa forma, pode-se perceber que os valores encontrados para essa pesquisa foram superiores em: 67,7%,

para M1, 60% para M2, 48,25% para M3 e 15,75% para M4. A única mistura que foi inferior ao valor encontrado por Gou. *et al.* (2014) foi a M5, que ficou 26,2% abaixo.

Blasius (2018) operou reatores em batelada em temperatura termofílica, utilizando os mesmos resíduos alimentares que a presente pesquisa, porém como fonte de inóculo um lodo mesofílico adaptado à temperatura termofílica, observou uma produção de metano de 700, 721, 745, 728 e 538 mL para as frações M1 a M5, respectivamente, descontados os reatores “branco”. Para a presente pesquisa, os valores foram de 844, 806, 748, 583,7 e 400,7 mL para as frações M1 a M5, respectivamente. Pode-se observar que as maiores produções (M1 e M2) foram superiores 20,5% e 11,7% aos valores encontrados por Blasius (2018) para as mesmas frações. Porém, para algumas frações (M4 e M5), o rendimento de metano foi menor que os valores encontrados por esse pesquisador. Essa diferença pode estar relacionada com a natureza do inóculo, uma vez que, para o teste termofílico da presente pesquisa, foi utilizado um inóculo proveniente de tratamento termofílico de vinhaça, enquanto Blasius (2018) utilizou um inóculo proveniente de tratamento mesofílico de efluente de um abatedouro de aves. Essa hipótese justificaria o decaimento mais acentuado da produção acumulada de metano, conforme a fração do resíduo RS aumentava na mistura, indicando, possivelmente, uma maior similaridade do lodo mesofílico com esse tipo de material.

A modelagem pela equação de Gompertz modificada (equação 4) para o teste mesofílico é apresentada na figura 19. Os símbolos no gráfico são referentes à produção média acumulada de metano, enquanto as linhas tracejadas são os dados tratados pelo modelo de Gompertz modificado.

Figura 19 – Modelagem dos dados pela aplicação da equação de Gompertz para o teste termofílico.



RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das curvas sigmóides traçadas pelo modelo de Gompertz para o teste termofílico, pode-se observar que os dados de produção média acumulados de metano foram bem ajustados com o modelo utilizado. Essa análise pode ser confirmada através dos valores de correlação (R^2) apresentados na tabela 13 a seguir:

Tabela 13 - Parâmetros estimados da digestão anaeróbia das misturas de resíduos sob temperatura termofílica pela aplicação da equação de Gompertz modificada.

Ensaio	Parâmetros	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	R^2
M1 (100% RPP)	P (mL)	950,56	820,86	1080,25	0,9782
	Rm (mL.d ⁻¹)	68,99	53,10	84,88	
	L (d)	0	0	0,12	
M2 (75% RPP + 25% RS)	P (mL)	826,86	777,46	876,26	0,9757
	Rm (mL.d ⁻¹)	100,20	79,32	121,09	
	L (d)	0	0	0,028	
M3 (50% RPP + 50% RS)	P (mL)	761,74	727,8	795,68	0,9896
	Rm (mL.d ⁻¹)	124,71	99,60	149,83	
	L (d)	0	0	0,40	

M4 (25% RPP + 75% RS)	P (mL)	583,90	563,55	604,26	0,9934
	Rm (mL.d ⁻¹)	96,14	80,56	111,73	
	L (d)	0	0	0,16	
M5 (100% RS)	P (mL)	404,89	391,40	418,38	0,9931
	Rm (mL.d ⁻¹)	80,42	65,87	94,96	
	L (d)	0	0	0,36	

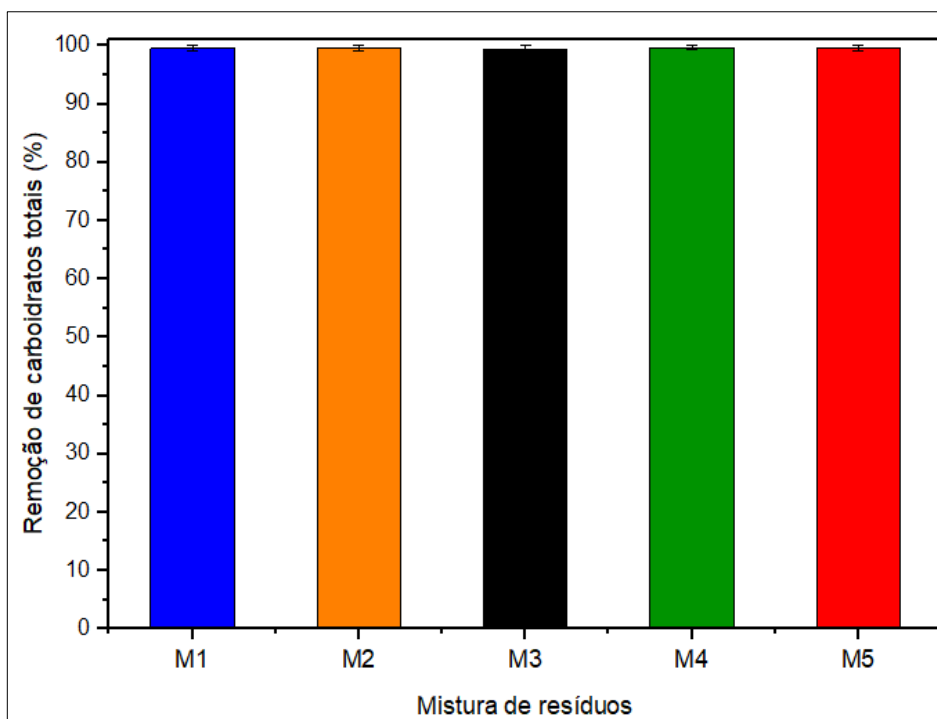
RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras; P: Potencial de produção de metano; Rm: Taxa máxima de produção de metano; L: Tempo de duração da fase Lag.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de R^2 para cada fração de resíduos foram de: 0,9782 (M1), 0,9757 (M2), 0,9896 (M3), 0,9934 (M4) e 0,9931 (M5). O melhor índice de correlação encontrado foi para a fração M5 e o menor foi para M2, sendo que a diferença entre os dados experimentais e a produção de metano estimada pelo modelo de Gompertz foi de: 106; 21; 14; 0,2 e 4,19, para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente.

Os resultados do consumo de carboidratos (figura 20) e da remoção de DQO (figura 21) estão apresentados a seguir:

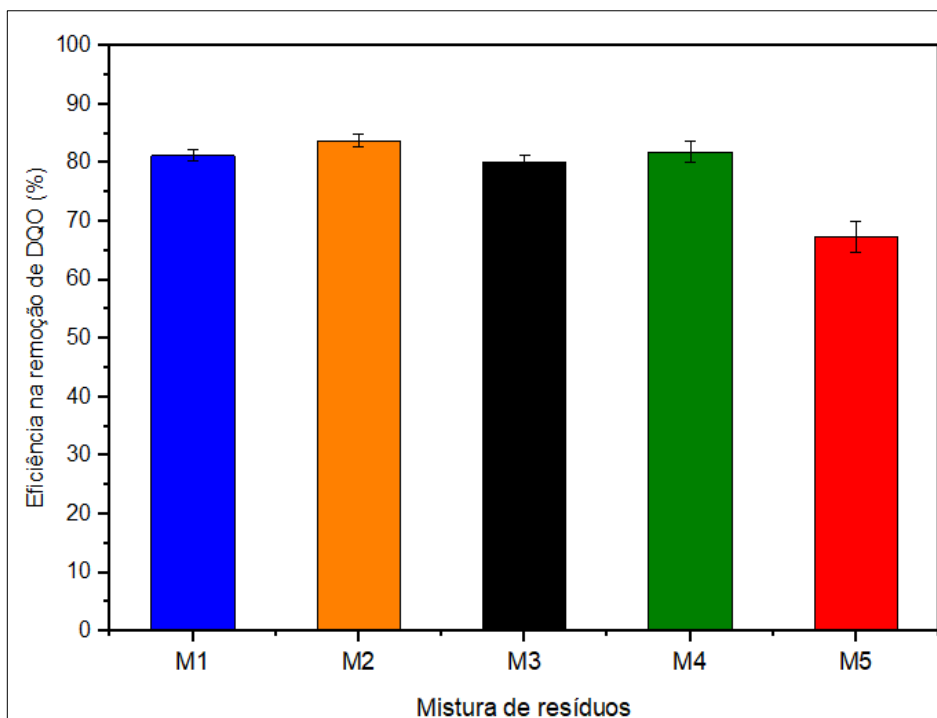
Figura 20 - Consumo de carboidratos totais no teste termofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Remoção de DQO do teste termofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

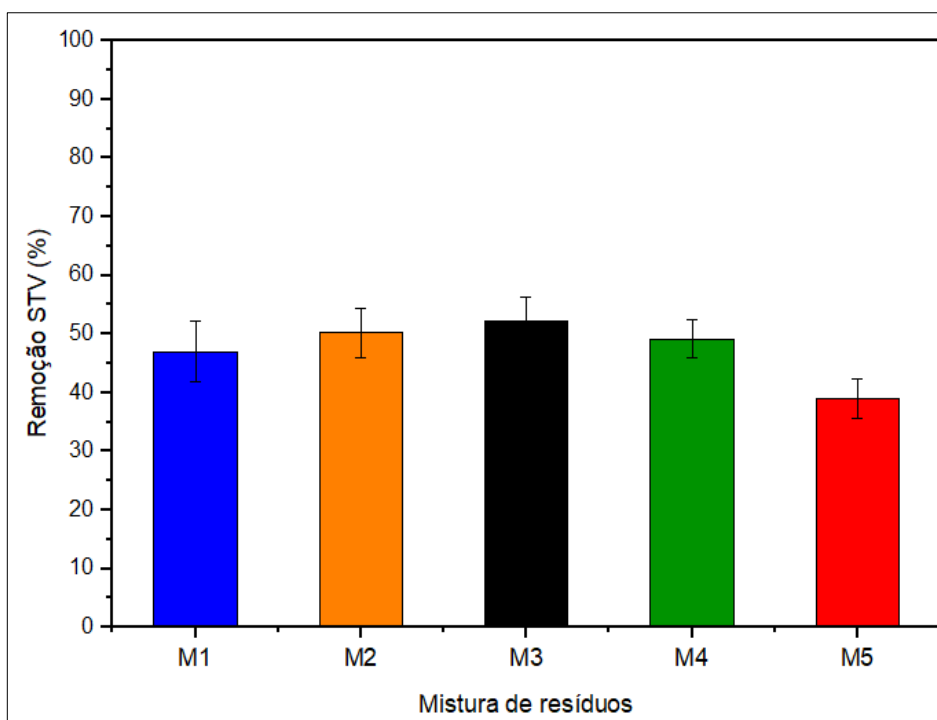
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de consumo de carboidratos do teste termofílico para as cinco frações foram de: 99,5% (M1), 99,5% (M2), 99,4% (M3), 99,6% (M4) e 99,6% (M5). Todos os valores encontrados para esse teste tiveram consumo elevado e, conforme dito anteriormente, esse comportamento é esperado, uma vez que os carboidratos são substâncias de fácil degradação pelos microrganismos.

A eficiência de remoção de DQO para o teste termofílico foi de: 81,2%, 83,8%, 80,2%, 81,9% e 67,3% para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente. A eficiência de remoção de DQO para M1, M2, M3 e M4 foram bem próximas, sendo que a fração M2 teve um valor ligeiramente maior que as outras.

O resultado da remoção de sólidos totais voláteis está apresentado na figura 22 a seguir:

Figura 22- Resultados da remoção de STV para o teste termofílico.



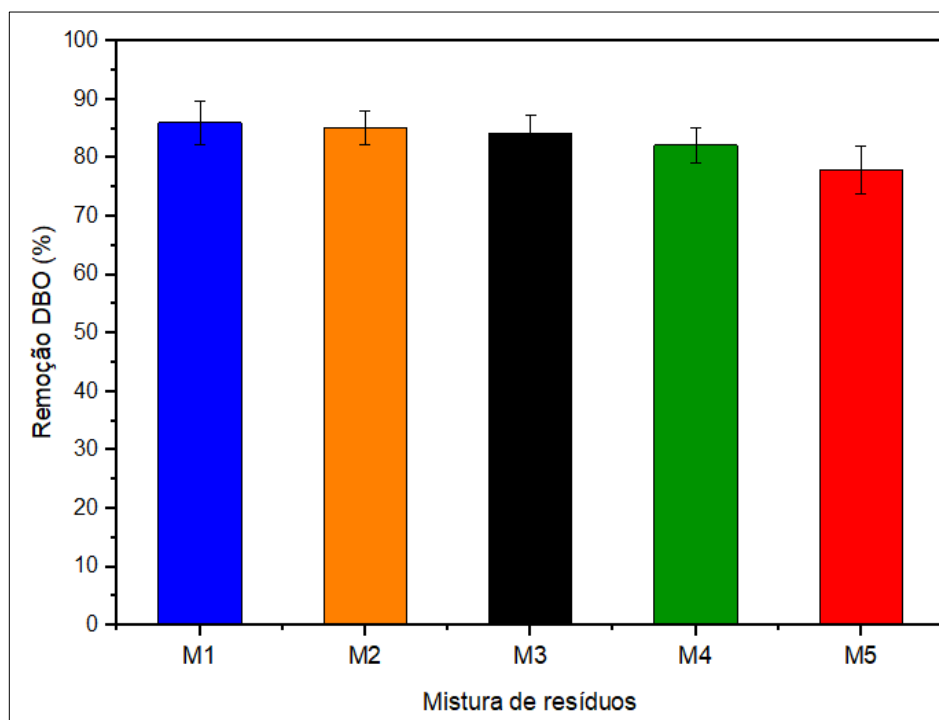
M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de remoção de STV para o teste termofílico foram de 53%, 55%, 52%, 54% e 43% para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente.

Os dados de eficiência de remoção de DBO para o teste termofílico são apresentados na figura 23 a seguir:

Figura 23 - Remoção de DBO do teste termofílico.



M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A eficiência de remoção de DBO para as cinco misturas foram de: 86%, 85%, 84%, 82% e 78% para as frações M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente.

5.5 Análise comparativa entre o teste mesofílico e termofílico

Os valores de produção acumulada de metano e de BMP encontrados para os testes mesofílico e termofílico estão agrupados na tabela 14, a seguir:

Tabela 14 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a produção acumulada de metano e valores de BMP.

Frações de resíduos	Produção acumulada de metano sem o branco (mL)		BMP ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$)		Diferença em %*
	Mesofílico	Termofílico	Mesofílico	Termofílico	
-					
M1	658,45	844	0,528	0,671	+ 28%
M2	670,98	806	0,537	0,640	+ 20%
M3	609,32	748	0,486	0,593	+ 23%
M4	695,5	583,7	0,554	0,463	- 19%
M5	578,45	400,7	0,460	0,317	- 44%

*Termofílico em relação com o mesofílico

M1: 100% RPP; M2: 75% RPP + 25% RS; M3: 50% RPP + 50% RS; M4: 75% RPP + 25% RS; M5: 100% RS; RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação a produção acumulada de metano, pode-se perceber para ambos os testes, que a fração M1 (100% RPP) apresentou maior rendimento de metano que a fração M5 (100% RS). Ou seja, para ambas faixas de temperatura, a produção de metano entre os resíduos “puros” foi maior para os resíduos de cascas, talos e folhas.

Os valores de produção acumulada de metano encontrados no teste termofílico foram superiores em 28%, 20% e 23% para as frações M1, M2 e M3, respectivamente. Para as frações M4 e M5 o valor de produção acumulada de metano no teste termofílico (583,7 e 400,7 mL) foi inferior à produção do teste mesofílico (695 e 578,45 mL). Conforme dito anteriormente, é possível que a maior similaridade do lodo mesofílico com materiais que contenham óleos e gordura tenha causado essa diferença.

Portanto, os maiores valores acumulados de metano foram encontrados no teste termofílico para as frações M1 e M2, sendo de 844 e 806 mL (descontando os reatores “branco”), e valores de BMP de 0,671; 0,640 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$. A maior produção de metano encontrada em temperatura termofílica é condizente à literatura. Gou *et al.* (2014) investigou o efeito de temperatura (35, 45 e 55°C) na digestão anaeróbia de resíduos alimentares e obteve valores de 0,40, 0,26 e 0,30 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$, para 55, 45 e 30° C, respectivamente, ou seja, o maior BMP foi encontrado em temperaturas termofílicas.

Em relação ao consumo de carboidratos, todos os valores encontrados foram superiores no teste termofílico para todas as cinco frações de resíduos, sinalizando que o inóculo utilizado

para o teste termofílico possuía um metabolismo mais eficiente em relação aos carboidratos, conforme apresentado na tabela 15, a seguir:

Tabela 15 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação ao consumo de carboidratos.

Frações de resíduos alimentares	Consumo de carboidratos (%)	
	Teste mesofílico	Teste termofílico
M1 (100% RPP)	93,9	99,5
M2 (75% RPP + 25% RS)	88,6	99,5
M3 (50% RPP + 50% RS)	88,5	99,4
M4 (25% RPP + 75% RS)	85,4	99,6
M5 (100% RS)	80,4	99,6

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação a DQO, a eficiência de remoção de DQO para as frações M1 e M2 foi ligeiramente superior no teste termofílico, 8,8% e 5,7%, respectivamente. Porém, a maior eficiência encontrada no teste mesofílico foi de 84% para a fração M4, sendo que para a mesma fração no teste termofílico o maior valor encontrado foi de 81,88%. Conforme dito anteriormente, isso pode indicar uma maior similaridade do lodo mesofílico com óleos e gorduras que estavam presentes em concentrações crescentes da mistura M2 a M5.

A tabela 16, a seguir, apresenta o resultado da eficiência de remoção de DQO de ambos os testes:

Tabela 16 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de DQO.

Frações de resíduos alimentares	Remoção de DQO (%)	
	Teste mesofílico	Teste termofílico
M1 (100% RPP)	72,4	81,2
M2 (75% RPP + 25% RS)	78,1	83,8
M3 (50% RPP + 50% RS)	81	80,2
M4 (25% RPP + 75% RS)	84	81,9
M5 (100% RS)	69,3	67,3

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, pode-se observar valores de remoção de DBO e de STV superiores no teste termofílico, conforme apresentado nas tabelas 17 e 18, a seguir:

Tabela 17 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de DBO.

Frações de resíduos alimentares	Remoção de DBO (%)	
	Teste mesofílico	Teste termofílico
M1 (100% RPP)	79	86
M2 (75% RPP + 25% RS)	83	85
M3 (50% RPP + 50% RS)	84	84
M4 (25% RPP + 75% RS)	82	82
M5 (100% RS)	74	78

Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18 - Comparação entre os testes mesofílico e termofílico em relação a remoção de STV (Sólidos Totais Voláteis).

Frações de resíduos alimentares	Remoção de STV (%)	
	Teste mesofílico	Teste termofílico
M1 (100% RPP)	47	53
M2 (75% RPP + 25% RS)	50	55
M3 (50% RPP + 50% RS)	52	52
M4 (25% RPP + 75% RS)	49	54
M5 (100% RS)	39	43

RPP: Resíduos de pré-preparo; RS: Resíduos de sobras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, pode-se perceber que a faixa termofílica foi a que obteve os maiores valores de produção acumulada de metano, sendo até 28% superior que a produção obtida na faixa mesofílica. Com relação às diferentes frações de resíduos alimentares, a relação 100% RPP (pré-preparo) foi a que obteve os maiores valores de produção acumulada de metano e BMP. Porém, para o próximo teste de avaliação da taxa máxima de carregamento orgânico, foi

escolhida a fração composta por 75% RPP (resíduos de pré-preparo) + 25% RS (resíduos de sobras). O motivo dessa escolha deveu-se aos seguintes motivos:

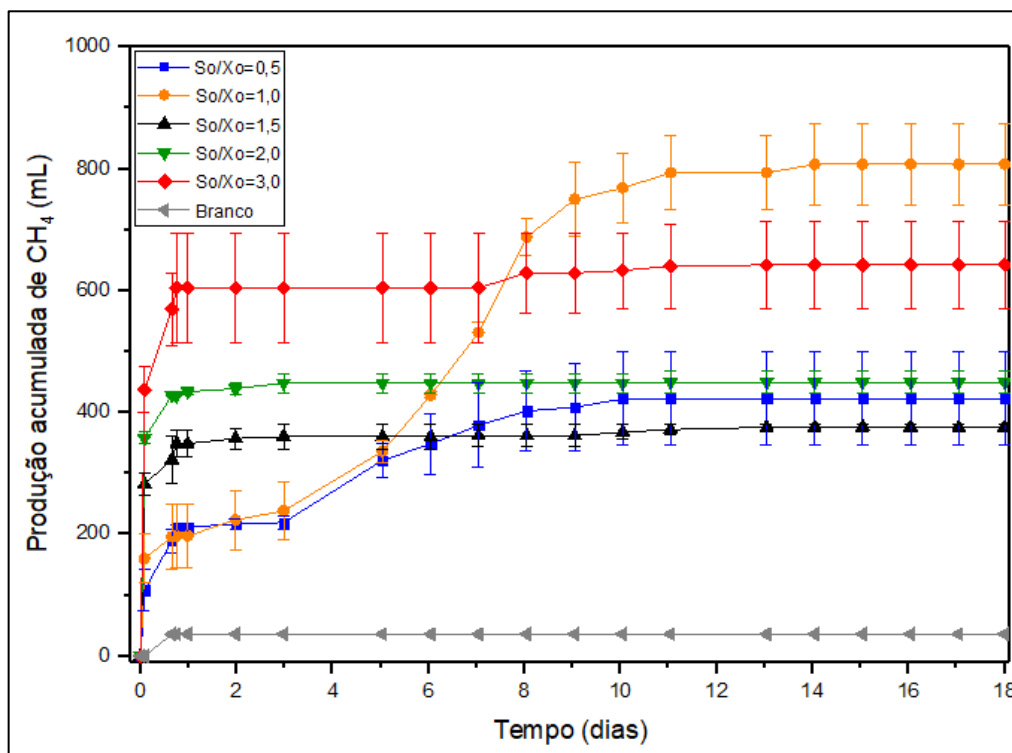
- A fração 75% RPP + 25% RS apresentou os segundos maiores valores de produção acumulada de metano;
- Compatibilidade com a composição gravimétrica dos resíduos alimentares gerados pelo restaurante universitário;
- Possibilidade do tratamento de ambos os grupos de resíduos (pré-preparo e sobras).

5.6 Teste de BMP para diferentes relações S_0/X_0 (substrato/inóculo) em temperatura termofílica

Conforme dito anteriormente, a fração de resíduos escolhida para o próximo teste foi a fração M2 (75% RPP + 25% RS), em temperatura termofílica. Dessa forma, escolheu-se variar a relação S_0/X_0 de forma crescente para verificar o efeito do aumento da carga orgânica para o tratamento dos resíduos e para a biometanização.

A produção média acumulada de metano obtida no ensaio BMP da mistura M2 (75% RPP + 25% RS) para diferentes relações S_0/X_0 em temperatura termofílica está apresentada nas figuras 24 e 25 e na tabela 19, a seguir.

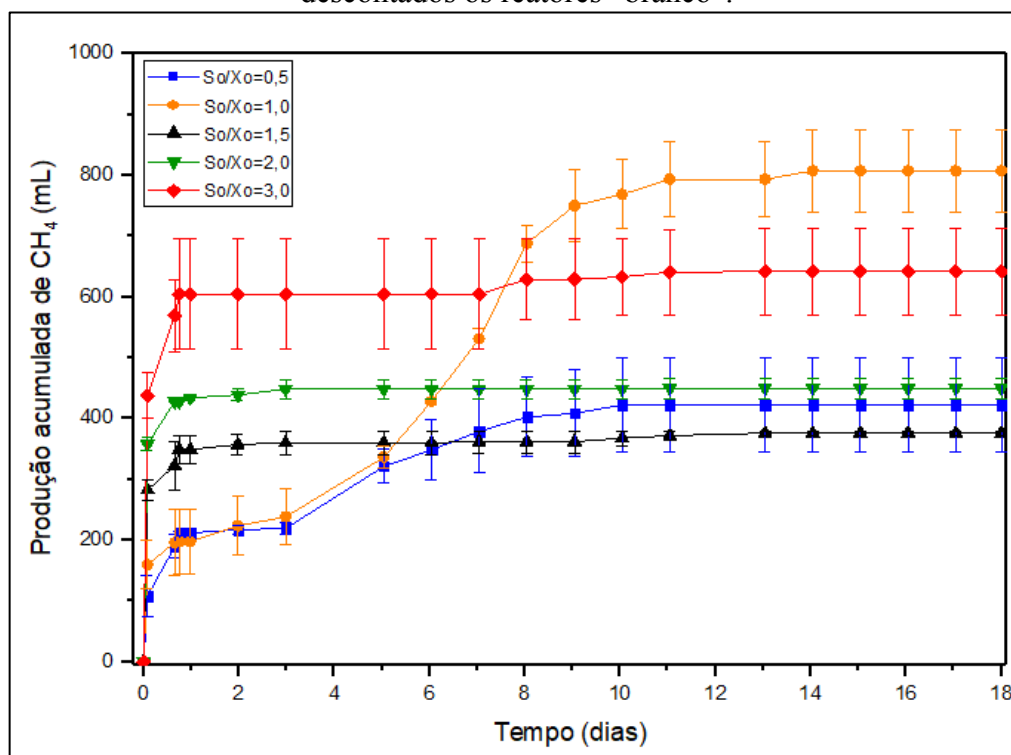
Figura 24 - Produção média acumulada de metano do teste de diferentes relações de S_0/X_0 .



S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Produção média acumulada de metano do teste de diferentes relações de S_0/X_0 descontados os reatores “branco”.



S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19 - Resultados da produção acumulada de metano do teste BMP de diferentes relações S_0/X_0 .

Relação S_0/X_0	Produção média acumulada de metano (mL)	Desvio Padrão
Branco	36	5
0,5	458,3	76,3
1,0	843,5	67,5
1,5	411,95	4,05
2,0	485,8	17,2
3,0	678,1	71,1

S_0/X_0 : substrato/inóculo.

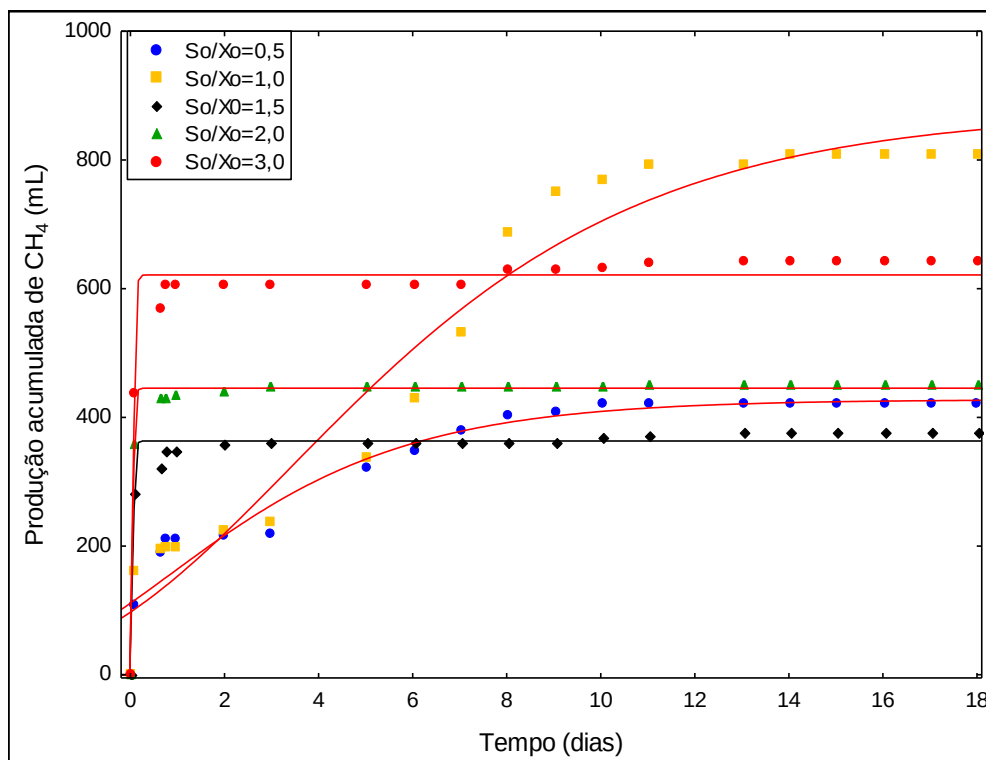
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da análise das figuras 24 e 25 pode-se perceber que as relações S_0/X_0 1,5, 2,0 e 3,0 tiveram um pico de produção nos dois primeiros dias de experimento e se tornaram constantes até o fim do ensaio (18º dia). As relações 0,5 e 1,0 apresentaram uma fase exponencial mais extensa, estabilizando-se apenas no 11º dia de experimento. Esse comportamento pode ser justificado pela diferença na concentração de carboidratos, uma vez que, quanto maior a relação S_0/X_0 , maior o teor de carboidratos. Estes últimos, por serem facilmente assimiláveis, podem ter proporcionado um maior pico de produção de metano nos primeiros dias de experimento, para as relações $S_0/X_0=1,5, 2,0$ e 3,0.

O valor de BMP para esse teste é o mais importante a ser analisado, pois a carga orgânica (volume de substrato) foi diferente para todas as relações S_0/X_0 , sendo que o valor de BMP baseia-se na quantidade de sólidos voláteis adicionados no reator. Dessa forma, os valores de BMP encontrados foram de: 0,671, 0,641, 0,199, 0,178 e 0,170 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$ para as relações S_0/X_0 : 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente.

A partir dos valores de BMP, pode-se perceber que a relação $S_0/X_0= 3,0$ obteve o menor valor (0,170 $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$). Isso demonstra que, apesar de ser uma relação com um valor alto de produção acumulada de metano (642,1 mL), foi a que obteve a pior eficiência em valor de BMP, não sendo proporcional à carga orgânica adicionada para a mesma.

A modelagem feita através do modelo de Gompertz modificado (equação 4) para o teste das diferentes relações S_0/X_0 é apresentado na figura 26 a seguir:

Figura 26 - Modelo de Gompertz para o teste de diferentes relações S_0/X_0 .

S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das curvas traçadas pelo modelo de Gompertz pode-se perceber o mesmo tipo de comportamento visto no gráfico de produção acumulada de metano (figura 25), com um pico de produção de metano para as misturas $S_0/X_0 = 1,5$, $2,0$ e $3,0$ logo nos primeiros dias de experimento. Pode-se dizer também que, para a maioria das relações, os dados experimentais foram bem próximos dos dados apresentados pelo modelo, sendo o maior erro encontrado na curva $S_0/X_0 = 1,5$ ($R^2 = 0,9620$), conforme descrito na tabela 20 a seguir:

Tabela 20 - Parâmetros estimados do teste de diferentes relações S_0/X_0 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)	427,72	394,98	460,46	0,9620
	Rm (mL.d ⁻¹)	53,66	33,73	73,59	
	L (d)	0	0	0	
1,0	P (mL)	876,45	783,62	969,28	0,9797
	Rm (mL.d ⁻¹)	74,39	57,68	91,19	
	L (d)	0	0	0,211	
1,5	P (mL)	363,28	356,5	370,11	0,9877

	Rm (mL.d ⁻¹)	5794,35	-86141,7	97710,44	
	L (d)	0,028	0	0,92	
	P (mL)	445,32	441,6	449,07	
2,0	Rm (mL.d ⁻¹)	7158,38	0	38661,07	0,9974
	L (d)	0,025	0	0,28	
	P (mL)	621,36	610,6	632,11	
3,0	Rm (mL.d ⁻¹)	8596,611	0	81070,63	0,9899
	L (d)	0,029	0	0,49	
	P (mL)				

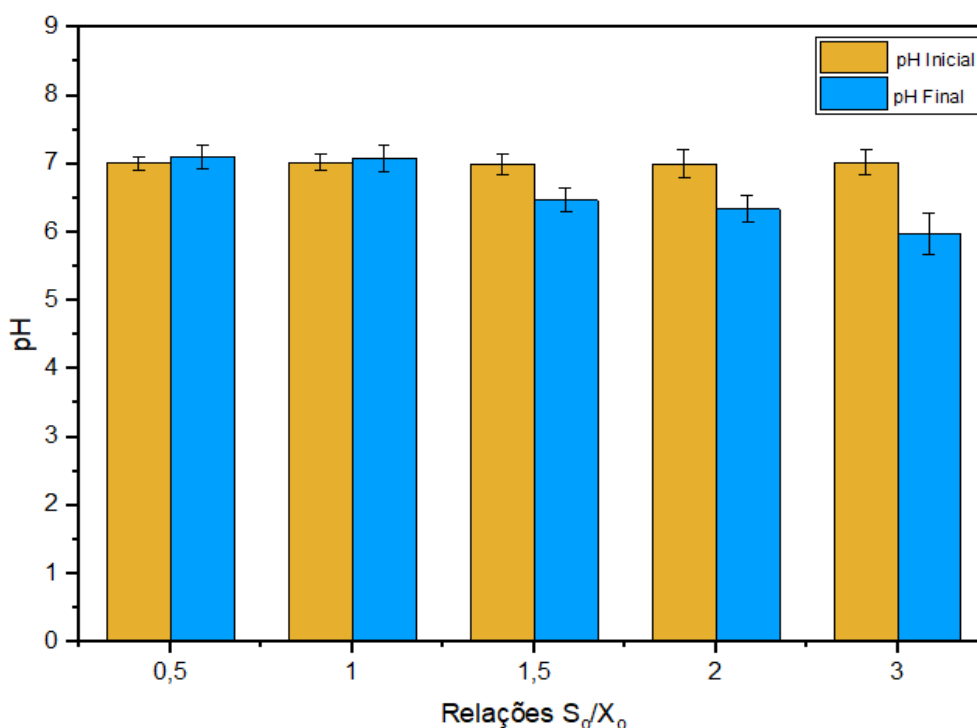
P: Potencial de produção de metano; Rm: Taxa máxima de produção de metano; L: Tempo de duração da fase Lag; S₀/X₀: substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a tabela 20, percebe-se que os valores da produção estimados pelo modelo de Gompertz se diferenciaram dos dados experimentais em: 5,4, 68,95, 12,67, 4,48 e 20,79 mL para as relações S₀/X₀: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. Esses valores indicam que a produção acumulada de metano foi bem estimada pelo modelo de Gompertz.

Conforme descrito anteriormente, percebeu-se que o valor de BMP diminuiu conforme a relação S₀/X₀ aumentava. Uma possível hipótese para isso seria a redução do pH nas relações 1,5, 2,0 e 3,0, conforme pode ser visto na figura 27 a seguir:

Figura 27 - Análise do pH para o teste de diferentes relações S₀/X₀.



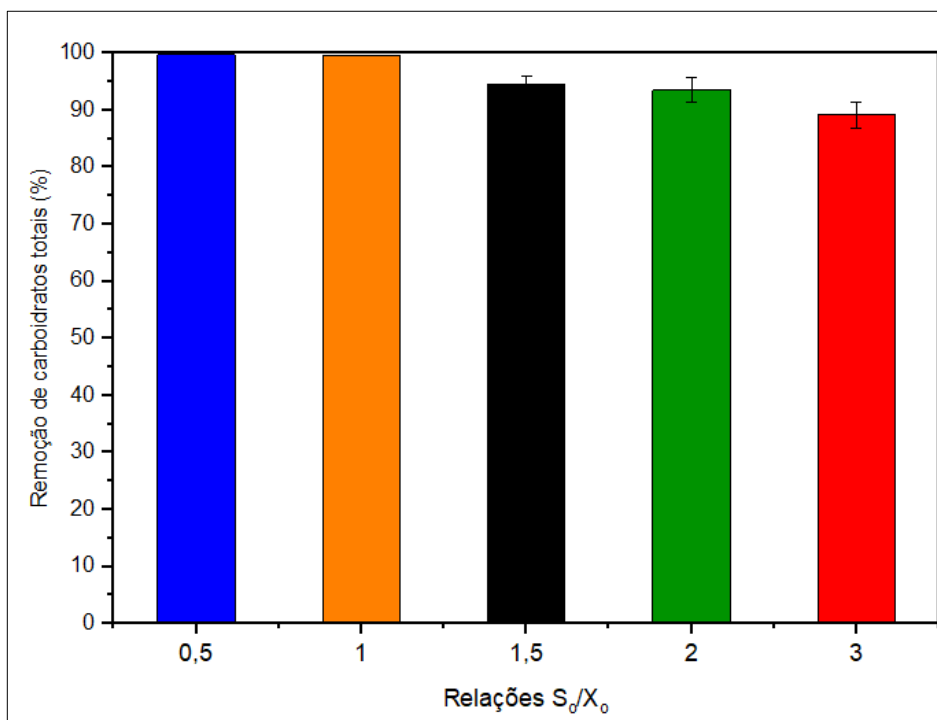
S₀/X₀: substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de pH finais encontrados para esse teste foram de: 7,06, 7,02, 6,4, 6,3 e 5,9 para S_0/X_0 : 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. Conforme descrito anteriormente, essa queda no pH para as relações maiores que 1,0 interferiram na atividade microbiana, influenciando na produção de metano, e, consequentemente, no valor de BMP. Provavelmente, a maior quantidade de matéria orgânica degradada proporcionou um excesso de ácidos graxos gerados durante a fase acidogênica e acetogênica, o que pode ter levado a acidificação do meio e a queda no pH. Sendo assim, a quantidade de tamponante utilizado no experimento não foi suficiente para as relações $S_0/X_0 = 1,5, 2,0$ e $3,0$.

Os resultados do consumo de carboidratos (figura 28) e da remoção de DQO (figura 29) estão apresentados a seguir:

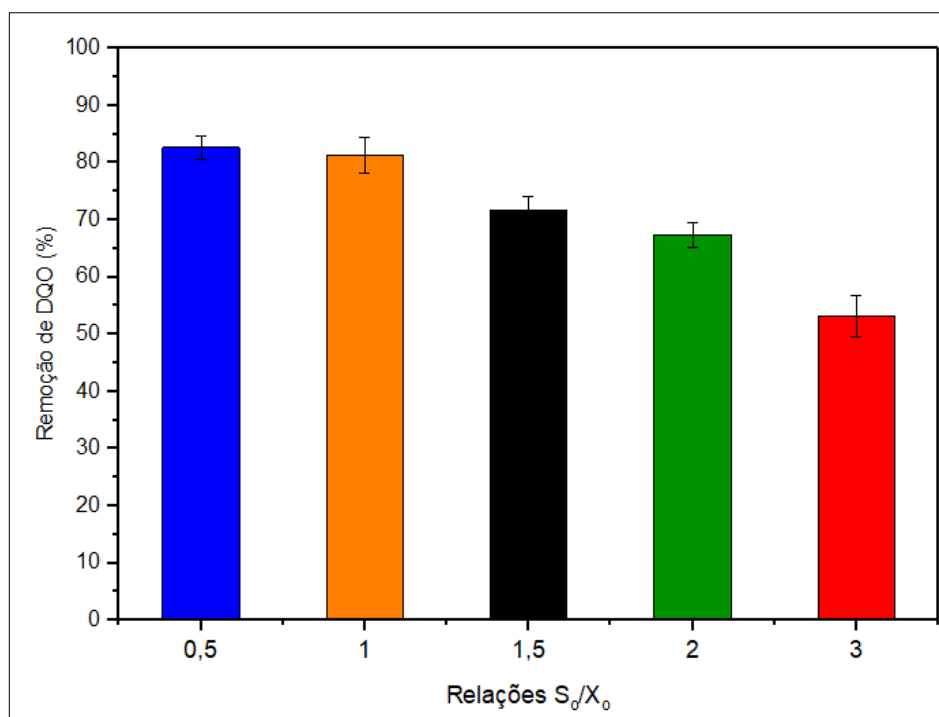
Figura 28 - Consumo de carboidratos do teste de diferentes relações S_0/X_0 .



S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Remoção de DQO do teste de diferentes relações S_0/X_0 .



S_0/X_0 : substrato/inóculo.

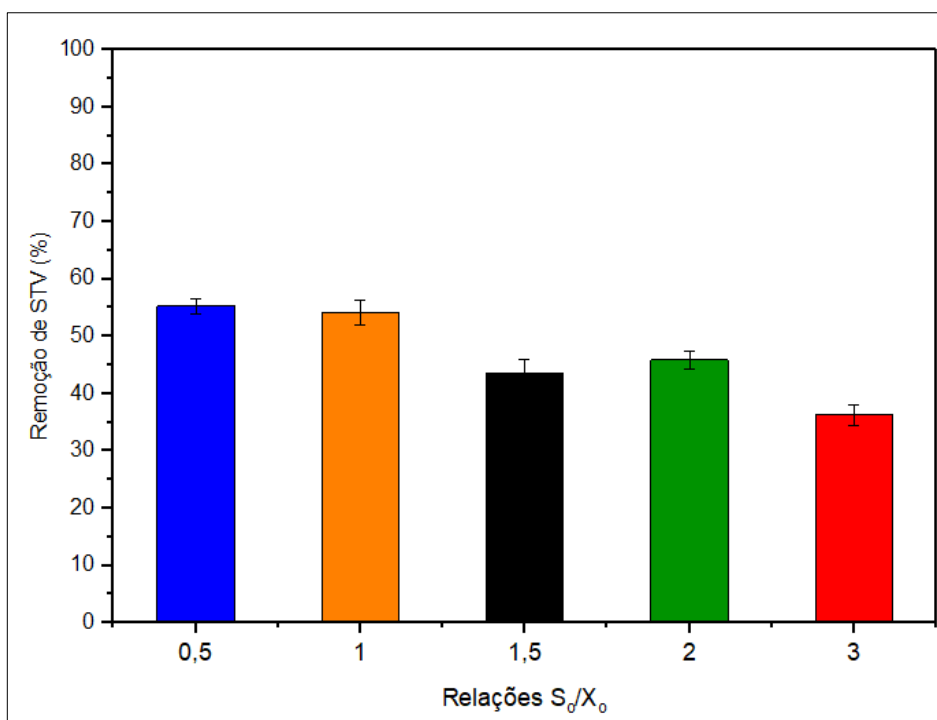
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico do consumo de carboidratos (figura 28), pode-se observar que a eficiência de consumo de carboidratos foi de: 99%, 99%, 94%, 93% e 89%, para as relações $S_0/X_0 = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $3,0$, respectivamente. Já o gráfico de remoção de DQO (figura 29) apresentou os seguintes resultados em ordem decrescente: $0,5$ (83%), $1,0$ (81%), $1,5$ (72%), $2,0$ (67%) e $3,0$ (53%).

Dessa forma, é possível perceber que tanto o consumo de carboidratos quanto a remoção de DQO apresentaram o mesmo comportamento que os valores de BMP, ou seja, perdendo eficiência (consumo e remoção) para relações S_0/X_0 maiores que $1,0$. As alterações sofridas pelo pH para essas relações ($1,5, 2,0$ e $3,0$) podem ter interferido tanto no consumo de carboidratos quanto nos valores de finais de DQO.

O resultado da remoção de sólidos totais voláteis está apresentado na figura 30 a seguir:

Figura 30 - Remoção de STV para o teste de diferentes relações S_0/X_0 .

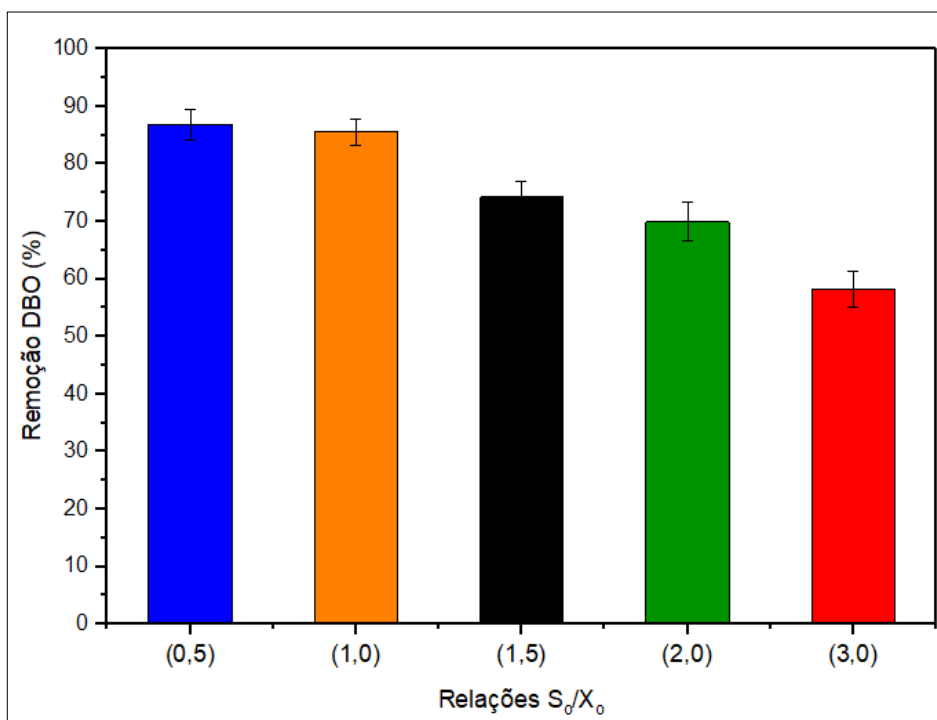


S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de remoção de STV para esse teste foram de: 55%, 54%, 43%, 45% e 36% para S_0/X_0 : 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. A eficiência na remoção de STV também foi menor para as relações S_0/X_0 (1,5, 2,0 e 3,0), cujo pH diminuiu. O mesmo comportamento foi observado avaliando a eficiência de remoção de DBO, apresentado na figura 31 a seguir:

Figura 31 - Remoção de DBO para o teste de diferentes relações S_0/X_0 .



S_0/X_0 : substrato/inóculo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos dados analisados, pode-se concluir que as relações S_0/X_0 que apresentaram maiores valores de BMP, produção acumulada de metano e remoção de DQO, DBO e STV foram as relações 0,5 e 1,0. Entretanto, as relações 1,5, 2,0 e 3,0, demonstraram uma queda para todos esses parâmetros, que pode ser justificada pela redução do pH.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os testes com temperatura termofílica demonstraram os melhores resultados em termos de produção acumulada de metano quando comparados com os testes mesofílicos, apresentando uma produção acumulada de metano até 28% superior.
- Os valores de consumo de carboidratos totais e remoção de DBO, DQO e STV também foram mais elevados no teste termofílico, sendo eles 99%, 86%, 83% e 55,17%, respectivamente.
- Com relação às frações de resíduos alimentares, a maior produção acumulada de metano no teste mesofílico (695,5 mL de metano) ocorreu com a mistura composta por 25% de resíduos de pré-preparo e 75% de resíduos de sobras, com valor de potencial $0,554 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$. Já no teste termofílico, a mistura com maior produção acumulada de metano (844 mL) foi a mistura composta por 100% de resíduos de pré-preparo, com potencial bioquímico de metano de $0,671 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg STV}_{\text{adic.}}^{-1}$.
- As relações substrato/inóculo estudadas que apresentaram a maior produção acumulada de metano, valor de potencial bioquímico de metano, consumo de carboidratos totais e remoção de DQO, DBO e STV foram as relações 0,5 e 1,0. As demais relações substrato/inóculo (1,5, 2,0 e 3,0) que continham uma taxa crescente de carregamento orgânico apresentaram eficiência comprometida pela acidificação do sistema.

Portanto, pode-se verificar a viabilidade da produção acumulada de metano a partir dos resíduos alimentares gerados no restaurante universitário da UNESP, tanto para temperaturas mesofílicas como termofílicas, tendo esta última apresentado maior produção acumulada de metano. Tais resultados sinalizam o potencial de geração de energia que pode ser explorado a partir da digestão anaeróbia de resíduos alimentares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.
- ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2016.
- 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. ABES, p. 1–7, 2005.
- APHA - **American Public Health Association**. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21^a Edition. Washington, 2005. 1368p.
- 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.
- 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.
- AQUINO, S. F. D.; CHERNICHARO, C. A. D. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. D. L. F. D.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios, 2007.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 4th. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Department of Environmental Sciences University of Florida, Gainesville, FL. 2011.
- 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.
- BEUX, S. **Avaliação do tratamento de efluentes de abatedouro em biodigestores anaeróbios de duas fases**. 2005. 99p. Dissertação de Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos – UEPG/PR, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- BLASIUS, Jandir Pereira. Influência de diferentes composições de resíduos alimentares no processo de biometanização. 2018. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2019.
- 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.
- CASTRO, M. C. A. A.; ANTONIO, S. M; SCHALCH, Valdir; LEITE, Wellington Cyro de Almeida ANALYSIS OF VARIATION OF CONCENTRATION AND METHANE GAS FLOW IN SANITARY LANDFILL IN BRAZIL In: International Waste Management and Landfill Symposium, 2013, Cagliari, Italy. **Sardinia-2013. International Waste Management and Landfill Symposium**. Padova, Italy: CISA, 2013. v.1. p.234 – 239.

COLDBELLA, A. *et al.* Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bonivocultura de leite. **Proceedings of the 6th. Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

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.

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

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

DUBOIS, M. . *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350–356, 1961b.

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.

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

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.

FRESENIUS, W. **Technologie des eaux residuaires – Production, collecte traitement et analyse des eaux residuaires**. Springer-Verlag, Berlin. 1990.

FORESTI, E.; AL., E. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. Cap. 2. CAMPOS, JR (coordenador). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. **PROSAB, RJ.**, 1999.

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.

GUERI, Matheus Vitor Diniz *et al.* DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES UTILIZANDO ENSAIOS BMP. **Biofix: Scientific Journal**, Paraná, v. 3, n. 1, p.08-16, 16 ago. 2018.

GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetables solid waste feedstocks. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 36, n. 5, p. 403-403, 2004

HORIUCHI, J. I. *et al.* Selective production of organic acids in anaerobic reactor by pH control. **Bioresource Technology**, v. 82, p. 209–213, 2002.

HUTTUNEN, S.; LEHTINEN, T. M.; RINTALA, J. A. Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. v. 99, p. 3267–3278, 2008.

JEND, O. *et al.* Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás / Probiogás; organizadores, Ministério das Cidades, **Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ)**. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 83p. 2015.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste management**, 31(8), 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.

LA FARGE, B. *Le Biogaz – Procédés de Fermentation Méthanique*, Paris, Masson 1979

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

LAY, J.-J.; LI, Y.-Y.; NOIKE, T. Developments of bacterial population and methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3673-3679, Dec. 1998a.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 363-370, 2001.

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, n. 1, p. 821-826, 2011.

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.

LISSENS, G.; THOMSEN, A. B.; DE BAERE, L.; VERSTRAETE, W.; AHRING, B. K. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 12, p. 3418-3424, 2004.

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, 2016.

LUCAS JÚNIOR, J. Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios. Tese (Livre-Docência). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

MBULIGWE, S. E.; KASSENKA, 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.

MELO, E. S. R. L. Análise de biodegradabilidade dos materiais que compõem os resíduos sólidos urbanos através de ensaios BMP (Biochemical Methane Potential). 2010. 148 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

MEYSTRE, J. A. Partida de um reator UASB, em escala piloto, para tratamento de efluente doméstico: estudo de caso para a região da Serra da Mantiqueira. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

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

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.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY, J. B.; YOUNG, L. Y. JR., MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, p. 485492, 1979.

PAVI, S. et al. Bioresource Technology 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.

PICCIAFUOCO, Beatriz Di Francesco. Avaliação dos resíduos sólidos gerados no Restaurante Universitário da UNESP de Rio Claro: uma análise do potencial de compostagem. 2013. 58 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013. Available at: <<http://hdl.handle.net/11449/120561>>.

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.

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**, J. Pessoa, 2001.

SALOMON, K. R. Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade. 2007. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, Itajubá, 2007.

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.

SILVA, W.; DUARTE, V.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. v. 94, 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, 2015. 183 p.

SIMÕES, A. L. G. Estudo da aclimação de lodos anaeróbios 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. BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA. Brasília: MCIDADES. SNSA, 2017, p. 173.

SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2016. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Brasília: MCIDADES. SNSA, p. 188, 2017.

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.

VERMA, S. Anaerobic Digestion of biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes. 2002. **Department of Earth & Environmental Engineering**, Columbia University.

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

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.

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

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.

ZHANG, C. et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. 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, L.; LEEB, Y-W.; JAHNGA, D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5048–5059, 2011.

ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; HARTMAN, K.; WANG, F.; LIU, G.; CHOATE, C.; GAMBLE, P. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 929-935, 2007.

APÊNDICE A

A – Descrição das metodologias das análises físico-químicas realizadas no trabalho.

As descrições e adaptações de todos os métodos analíticos realizados encontram-se apresentados abaixo:

A1 – pH

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

A2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Adotou-se a análise de DQO de forma a caracterizar os resíduos e para averiguar a eficiência do processo.

Foram feitas as diluições das amostras na proporção 1:100 ou 1:150 de acordo com a necessidade e centrifugadas a 9000 rpm, por 15 minutos, em centrífuga da marca Hettich Zentrifugen, modelo Universal 320 R.

As medidas de DQO foram determinadas por colorimetria, por meio 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. Depois da adição dos reagentes o tubo era fechado e agitado por inversão.

Em seguida, as amostras eram colocadas em um digestor da marca HACH, modelo COD REACTOR, por um período de duas horas a uma temperatura de aproximadamente 150° C. Depois desse período, esperava-se cerca de 10 minutos para o esfriamento das amostras.

Por fim, a leitura das amostras foi feita em um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR 2800, com comprimento de onda de 620 nm. Os resultados de DQO eram fornecidos automaticamente pelo aparelho, que já possuía calibração específica para o método utilizado. É válido ressaltar que, após a leitura das amostras, o descarte era feito em um recipiente próprio para futura coleta e tratamento específicos.

A3 – Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)

A determinação da DBO dos resíduos processados e das misturas de resíduos foi realizada em equipamento da marca HACH e modelo DBOTrack. O teste de DBO foi realizado sob temperatura de 20° C, com duração total de 5 dias. As amostras foram diluídas em proporção 1:50 de forma que se enquadrassem na faixa de leitura (0 até 700 mg.L⁻¹).

A amostra diluída (volume de 95 mL) era inserida dentro de garrafas âmbar juntamente com solução “semente” (nutriente de DBO). Em cada garrafa foi inserido um peixe magnético, que em seguida era levado ao equipamento de medição, que possuía um sistema de agitação magnética.

Em seguida, era adicionada uma pasta vedante na parte superior da garrafa e na tampa de borracha. Dentro das tampas de borracha foram inseridos 3 g de hidróxido de lítio, que possui como função a purificação dos gases que serão medidos pelo aparelho de medição de DBO. Durante todos os dias do teste as amostras eram verificadas para garantir a agitação constante.

A4 – Análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV)

As análises de sólidos foram feitas de acordo com a metodologia de APHA (2005).

- Determinação de Sólidos Totais

Para determinar o valor de ST, foram realizados os seguintes passos:

- 1) Os cadinhos de porcelana previamente identificados foram calcinados em mufla (550 °C) por 20 minutos e depois esfriados em um dessecador;
- 2) Pesagem dos cadinhos (P₀);
- 3) Em cada cadinho foi transferido 20 mL de amostra (a utilização de um volume maior não foi possível devido à não disponibilidade de cadinhos maiores);
- 4) Os cadinhos com amostras foram levados a uma estufa (103-105 °C), onde ficavam por um período de aproximadamente 24 horas;
- 5) Os cadinhos eram esfriados em um dessecador e depois pesados em uma balança semi-analítica. Obteve-se P₁.

Dessa forma, obteve-se o valor de ST pela seguinte equação (equação 1):

$$ST = \frac{(P_1 - P_0) * 1000}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

ST = Sólidos Totais, em mg/L;

P₀ = Massa do cadinho calcinado (550 °C);

P₁ = Massa do cadinho após 24h em estufa (103-105 °C);

V = Volume da amostra.

- Determinação de STF

Após o período de 24 horas em estufa, os cadinhos foram levados à mufla (550 °C) por um período de 2 horas, depois resfriados em dessecador e pesados. Obteve-se o valor de P₂.

O valor de STF é encontrado de acordo com a equação abaixo (equação 2):

$$STF = \frac{(P_2 - P_0) * 1000}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

STF = Sólidos Totais Fixos, em mg/L;

P₀ = Massa do cadinho calcinado (550 °C);

P₂ = Massa do cadinho após 2h em mufla (550 °C);

V = Volume da amostra.

- Determinação de STV

Para encontrar o valor de STV, efetua-se a diferença entre ST e STF (equação 3):

$$STV = ST - STF \quad \text{Equação 3}$$

A5 – Determinação de carboidratos totais (açúcares)

Para determinação da quantidade de carboidratos totais nos testes de BMP, adotou-se a metodologia proposta por Dubois *et al.* (1956), adaptada por Herbert; Philipps & Strang (1971).

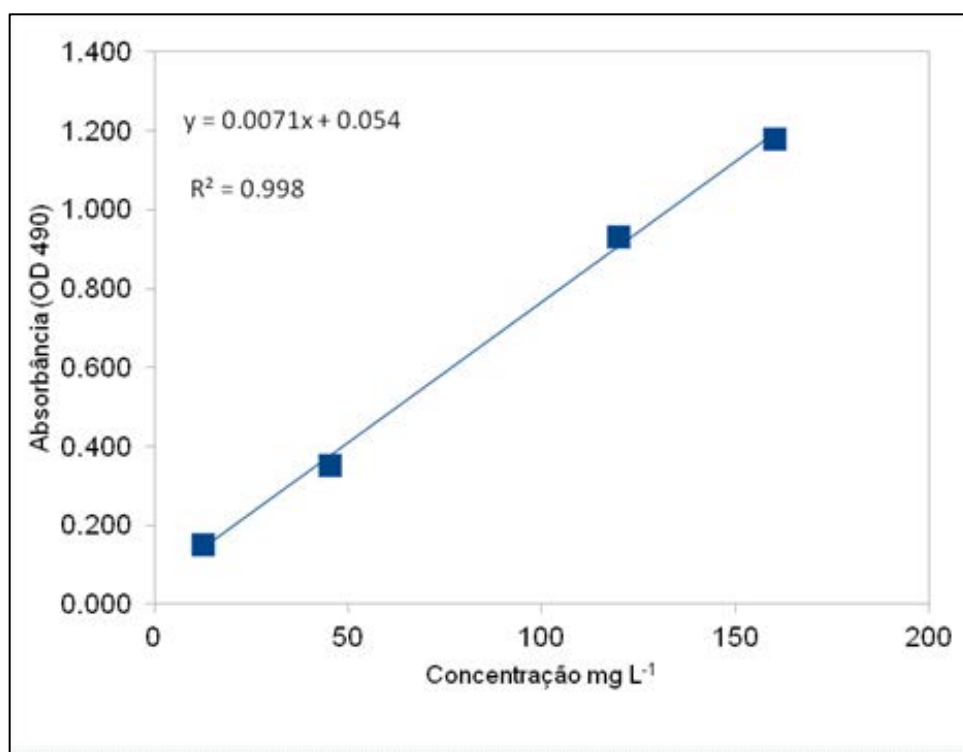
Para caracterização dos resíduos processados, as amostras foram previamente centrifugadas e diluídas em proporção de 1:150. A diluição realizada para verificar o consumo dos carboidratos foi de 1:75.

Basicamente, foi adicionado 0,5 mL de amostra em um tubo de ensaio com rosca. Depois foram adicionados: 0,5 mL de solução de fenol (5%) e 2,5 mL de ácido sulfúrio (P.A.). No tubo “branco” a amostra foi substituída por água destilada. Após a adição dos reagentes, os tubos eram homogeneizados e esperava-se 10 minutos para a reação ocorrer.

Em seguida, era feita a leitura (a 490 nm) em espectrofotômetro da marca BIOSPECTRO, modelo SP-22. Cabe destacar que, após a leitura, todas as amostras foram descartadas em recipiente apropriado que, futuramente, será destinado à coleta e tratamento específicos.

Por fim, os resultados eram interpretados de acordo com a equação da reta definida pela curva de calibração (figura 32) feita por Blasius (2018).

Figura 32 - Curva de calibração para determinação de carboidratos totais.



Fonte: BLASIUS (2018).