

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**APLICAÇÃO DE RESÍDUOS LÁCTEOS VENCIDOS NA OBTENÇÃO DE BIOGÁS
EM REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA**

Maria Vitória Gonçalves Santiago

Prof^a. Dr^a. Sandra Imaculada Maintinguer

Rio Claro (SP)

2020

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

MARIA VITÓRIA GONÇALVES SANTIAGO

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS LÁCTEOS VENCIDOS NA
OBTENÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES
ANAERÓBIOS EM BATELADA

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 Engenheira
Ambiental.

Rio Claro - SP

2020

MARIA VITÓRIA GONÇALVES SANTIAGO

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS LÁCTEOS VENCIDOS NA
OBTENÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS
EM BATELADA

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 Engenheira
Ambiental.

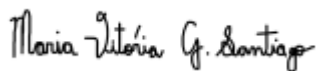
Comissão Examinadora

Profª Drª Sandra Imaculada Maintinguer

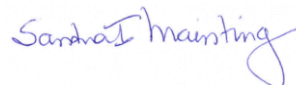
Profª Drª Lorena Oliveira Pires

Profª Drª Kelly Johana Dussan Medina

Rio Claro, 08 de setembro de 2020.



Assinatura da aluna



Assinatura da orientadora

Agradecimentos

Com sentimento saudosista e grato, observo a conclusão de curso como um importante fechamento de ciclo. Foram cinco anos de muito esforço e aprendizados – acadêmicos e pessoais, que me encorajaram a transformar sonhos em histórias reais. Construí com carinho um alicerce de amizades únicas, e também segui amparada e amada por uma base fundamental: Deus e minha família.

Espero que os agradecimentos aqui declarados sejam ampliados e se transformem em ações de retribuição a cada um que me auxiliou neste caminho. Com isso, agradeço com sinceridade e afeto:

A Deus, por guiar e proteger meus caminhos;

À minha mãe Tuca e ao meu pai José Roberto, pelo incentivo e apoio em todos os momentos, sem exceção, e a quem devo gratidão e amor eternos;

Aos meus irmãos Alex, Jamile e Matheus, por me ensinarem tanto e cuidarem da irmã caçula com amor incondicional;

À minha cunhada Rita, pelo carinho e companhia de anos;

Aos entes queridos que partiram, mas que se tornaram meus protetores e guias e para sempre estarão comigo;

Às irmãs de vida, ou Rawrzetes, com quem dividi a casa e o coração, mostrando todos os dias o poder que uma amizade possui (Com muito amor, Pampers, Lais, Drinkev, Tetris, Kiwi, Pinga, Fer e Prima);

Às amigas old school, que de longe sempre me apoiaram (Obrigada Gabi, Tainá e Andressa);

Ao meu namorado, Airon, que me apoiou com paciência, amor e carinho, dando muita força nesta reta final;

À minha orientadora Sandra e aos meus colegas de laboratório, Luan, Dani e Daiana, que com muita paciência e boa vontade me auxiliaram na Iniciação Científica;

E à UNESP Rio Claro, que felizmente foi a Universidade que escolhi para chamar de minha, e para sempre lembrarei com muito carinho e saudades!

Au revoir!

Sumário

1.INTRODUÇÃO.....	10
2.OBJETIVOS.....	11
2.1. Geral	11
2.2. Específicos.....	12
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. Resíduos sólidos	12
3.2. Resíduos lácteos	13
3.2.1. Leite.....	15
3.2.2. Creme de leite	15
3.2.3. Leite condensado.....	16
3.3. Legislação ambiental	16
3.4. Digestão anaeróbia	17
3.5. Cenário atual do biogás	19
4.MATERIAL E MÉTODOS.....	22
4.1. Componentes	22
4.1.1. Substrato.....	22
4.1.2. Esgoto sanitário	22
4.1.3. Fonte de inóculo.....	22
4.2. Caracterização do resíduo.....	23
4.2.1. Temperatura e pH.....	23
4.2.2. Demanda Química de Oxigênio	23
4.2.3. Carboidratos totais	24
4.2.4. Sólidos Totais, Fixos e Voláteis.....	26
4.3. Reativação do inóculo	27
4.4. Montagem e operação dos reatores anaeróbios operados em batelada	28
4.5. Análises físico-químicas.....	30
4.5.1. Quantificação de biogás	30
4.5.2. Ajuste de dados experimentais.....	31
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1. Caracterização dos resíduos.....	31
5.2. Reativação do inóculo	32
5.3. Operação dos reatores anaeróbios	33
5.3.1. Consumo de carboidratos.....	33
5.3.2. DQO	35
5.3.3. Geração de biogás	36
6.CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
APÊNDICES	48
APÊNDICE A – Tabela de produção de biogás no reator com inóculo em reativação	48
APÊNDICE B – Tabela de consumo temporal de carboidratos nos reatores.....	48
APÊNDICE C – Tabela de variação temporal de DQO nos reatores.....	48
APÊNDICE D – Tabela de geração de biogás	49

Índice de Figuras

Figura 1 - Cadeias produtivas do (a) leite, (b) leite condensado e (c) creme de leite	14
Figura 2 - Processos da biodigestão anaeróbia	18
Figura 3 - Taxas de crescimento mundiais anuais médias da oferta de renováveis (1990 – 2015, em porcentagem)	20
Figura 4 - Produção de biogás por substrato em 2015 (Nm ³ /dia).....	21
Figura 5 - Curva de calibração da DQO	24
Figura 6 - Curva de calibração de carboidratos totais	25
Figura 7 - Composição dos reatores	29
Figura 8 - Triplicata dos reatores.....	30
Figura 9 - Sistema de deslocamento volumétrico.....	30
Figura 10 - Produção de biogás no reator com inóculo em reativação.....	33
Figura 11 - Consumo temporal de carboidratos nos reatores de LD e CR (g/L).....	34
Figura 12 - Consumo temporal de carboidratos nos reatores de LC (g/L)	34
Figura 13 - Variação temporal da DQO nos reatores de LD e CR (g/L).....	35
Figura 14 - Variação temporal da DQO nos reatores de LC (g/L)	36
Figura 15 - Ajuste sigmoidal da função de Gompertz modificada nos reatores anaeróbios em batelada	37
Figura 16 - Produção de biogás obtida pelo sistema de deslocamento volumétrico	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Quantidade de resíduos sólidos urbanos coletados por regiões e Brasil	12
Tabela 2 - Dados da curva de calibração da DQO	24
Tabela 3 - Diluições empregadas nos resíduos lácteos vencidos	25
Tabela 4 - Dados da curva de calibração de carboidratos totais.....	25
Tabela 5 - Composição do meio PYG	27
Tabela 6 - Dados da caracterização dos resíduos	32

RESUMO

O Brasil ocupa o quarto lugar entre os maiores produtores leiteiros do mundo, caracterizando um cenário de grande produção e consumo. Por outro lado, a indústria leiteira também é responsável pela geração de quantias significativas de efluentes, além do considerável descarte de produtos devido à sua perecibilidade elevada. Além disso, a grande quantidade de matéria orgânica contida nestes resíduos e sua consequente disposição em aterros sanitários tem causado contaminação do solo e até mesmo de lençóis freáticos. Como medida mitigadora para esta situação, a utilização destes resíduos na produção de biogás a partir de processos biológicos anaeróbios pode ser uma solução ambientalmente correta. O metano gerado a partir deste processo é considerado uma alternativa para a matriz energética brasileira, por possuir alto potencial energético e ser um exemplo de energia renovável. Para tornar este processo ainda mais eficaz, é possível empregar a co-digestão anaeróbia através do uso de outros resíduos orgânicos no processo, diluindo os resíduos lácteos e assim amenizar o excesso de carga orgânica que este venha a apresentar. O uso do esgoto sanitário como agente diluidor se mostra interessante devido à sua composição por nitrogênio e fósforo, nutrientes essenciais para os processos biológicos de geração de biogás. Diante deste cenário, o presente estudo testou a co-digestão dos resíduos lácteos [creme de leite (CR), leite desnatado (LD) e leite condensado (LC)] provenientes de processo de desenvase de embalagens cartonadas com esgoto sanitário, em reatores anaeróbios em batelada, na geração de biogás. Após o período de operação (48h, 70h e 160h para LC, CR e LD, respectivamente), foi verificada redução nas concentrações de carboidratos de LC, CR e LD, em 98,7; 98 e 96%, com consequente geração de Metano. A produção de biogás mais elevada foi observada para LD, correspondendo a 1238,8 mL de CH₄, enquanto nos reatores alimentados com CR e LC foram verificados 497,98 e 593 mL de CH₄. Desta forma, o potencial de geração de biogás a partir de resíduos lácteos vencidos foi confirmado, com maior destaque ao leite desnatado, agregando valor e indicando a sua viabilização para uma destinação final mais sustentável.

Palavras-chave: metano, co-digestão anaeróbia, esgoto sanitário, resíduos lácteos.

ABSTRACT

Brazil ranks fourth among the largest dairy producers in the world, featuring a scenario of high production and consumption. On the other hand, the dairy industry is also responsible for generating significant amounts of effluents, in addition to the considerable disposal of products due to their high perishability. In addition, the large amount of organic matter contained in this waste and its consequent disposal in landfills has caused contamination of the soil and even groundwater. As a mitigating measure for this situation, the use of these residues in the production of biogas from anaerobic biological processes can be an environmentally correct solution. The methane generated from this process is considered an alternative to the Brazilian energy matrix, as it has a high energy potential and is an example of renewable energy. To make this process even more effective, it is possible to employ anaerobic co-digestion through the use of other organic residues in the process, diluting the milk residues and thus alleviating the excess organic load that it may present. The use of sanitary sewage as a diluting agent is interesting due to its composition of nitrogen and phosphorus, essential nutrients for the biological processes of biogas generation. In view of this scenario, the present study tested the co-digestion of milk residues [cream of milk (CR), skim milk (LD) and condensed milk (LC)] from the process of unpacking cartons with sanitary sewage, in anaerobic reactors in batch, in the generation of biogas. After the period of operation (48h, 70h and 160h for LC, CR and LD, respectively), there was a reduction in the carbohydrate concentrations of LC, CR and LD, in 98.7; 97.7 and 95.9%, with consequent generation of Methane. The highest biogas production was observed for LD, corresponding to 1238.8 mL of CH₄, while in reactors fed with CR and LC, 497.98 and 593 mL of CH₄ were verified. In this way, the potential for biogas generation from expired milk residues was confirmed, with greater emphasis on skimmed milk, adding value and indicating its viability for a more sustainable final destination.

Keywords: methane, anaerobic co-digestion, sanitary sewage, milk residues.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da globalização e crescimento populacional mundiais, a ascensão da demanda por energia tornou-se um fator relevante, haja vista sua contribuição para a manutenção dos processos exercidos pela humanidade. Entretanto, as consequências ambientais que envolvem fontes de energia tradicionais, como os combustíveis fósseis, têm fomentado a busca por alternativas renováveis e sustentáveis, que além de apresentarem significativo potencial produtivo, são menos danosas ao equilíbrio ambiental.

Em meio às alternativas de combustíveis renováveis, o biogás se destaca por ser uma matriz renovável de potencial de geração elevado, podendo ser obtido através de variadas fontes, como da alimentícia, agropecuária e agroindústria. Ao especificar os fontes de biogás oriundas da rede alimentícia, enquanto as embalagens cartonadas das quais os resíduos lácteos são desenvasados ainda possuem valor econômico nesta fase, o produto nelas contido é tratado como rejeito, e comumente não possuem outra função atribuída para que retornem ao ciclo de vida do produto.

Neste cenário, encontram-se os produtos orgânicos e alimentícios disponíveis no mercado acima do prazo de validade, que ao serem desenvasados das embalagens cartonadas, possuem como destinação final os aterros sanitários, onde contribuem para a poluição local devido ao seu teor orgânico elevado. Um dos produtos da decomposição destes resíduos é o chorume, substância líquida resultante da degradação da matéria orgânica. O chorume é um líquido escuro de odor desagradável que possui uma carga elevada de sólidos orgânicos e de substâncias inorgânicas agregadas à água que percola através do aterro, bem como a que resulta da digestão da matéria orgânica pela microbiota autóctone (SANTOS, 2003). Ao se dissipar no meio em que é exposto, a presença do chorume pode ter consequências extremamente sérias para o meio ambiente e para a saúde pública por apresentar compostos altamente tóxicos.

Evidenciam-se, portanto, as diversas consequências oriundas da disposição dos resíduos lácteos em aterros sanitários, especialmente em grandes quantidades, apesar de possuírem potencial para geração de biogás. Por outro lado, um processo que designa novas atribuições a estes resíduos é a biodigestão anaeróbia, onde uma complexa interação de microrganismos degrada os diversos componentes orgânicos presentes no resíduo até a forma final de metano e dióxido de carbono, principalmente (CÔTÉ et al, 2006). Além

disso, as vantagens da digestão anaeróbia são acrescidas ao compará-la com a aeróbia, com relação à eficiência do consumo de matéria orgânica. No processo aeróbio a maior parte da matéria orgânica é incorporada à biomassa microbiana, sendo apenas de 40 a 50% do total biodegradado; já no processo anaeróbio ocorre a degradação de 70 a 90% da matéria orgânica (CHERNICHARO, 1997).

Os resíduos lácteos surgem como um interessante substrato para a co-digestão anaeróbia a partir do momento em que deixam de ser consumidos, seja por danificações na embalagem durante quedas (tanto no transporte quanto nos comércios), bem como pelo prazo de validade excedido em alguns casos. Quando a validade é excedida, a qualidade dos alimentos passa a ser deteriorada, pois o crescimento da microbiota, nestes casos, torna-os impróprios para o consumo humano. De acordo com Burjaili (2010), encontrando condições favoráveis, os microrganismos iniciam o seu crescimento em tais resíduos, envolvendo uma série de etapas que culminam em sua destinação aos aterros sanitários. De acordo com a Lei nº 6.437/77, que configura as infrações à legislação sanitária federal, aquele que apresentar produtos que podem trazer riscos à saúde humana, será penalizado, levando advertências e tendo seus produtos apreendidos e inutilizados, além de receber multas. Segundo Húngaro et al. (2004), devido ao risco de veiculação de microrganismos patogênicos e deteriorantes, o produto recebe uma grande atenção por parte dos pesquisadores e autoridades ligados à área de saúde e tecnologia de alimentos.

Nesse sentido, o reaproveitamento dos resíduos lácteos do desenvase de embalagens cartonadas é de extremo interesse econômico e ambiental, considerando-se a geração de energia renovável a partir daqueles que outrora causariam prejuízos ao meio ambiente. Assim, a intensificação dos estudos pertinentes ao tema é indispensável para que este processo de geração de energia seja cada vez mais otimizado, ampliando os conhecimentos na área e assim facilitar sua aplicação em larga escala.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Analisar a geração de biogás a partir de resíduos lácteos vencidos [leite desnatado (LD), creme de leite (CR) e leite condensado (LC)] co-digeridos em esgoto sanitário, em reatores anaeróbios operados em batelada.

2.2. Específicos

- Caracterizar os resíduos lácteos vencidos empregados como substrato orgânico para geração de biogás;
- Testar inóculo proveniente de tratamentos biológicos para o reaproveitamento dos resíduos industriais na geração de biogás;
- Avaliar o consumo do substrato orgânico a partir do consórcio de bactérias, ao longo da operação dos reatores anaeróbios e;
- Comparar a produção de biogás para diferentes resíduos lácteos vencidos em reatores anaeróbios em batelada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos sólidos

O Brasil se classifica como o quarto país que mais gera resíduos sólidos no mundo (ABRELPE, 2017), dos quais grande parte não possui destinação final adequada. Estes, por sua vez, são definidos como sendo todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade (BRASIL, 2010).

Segundo a Norma Reguladora 10004, estes resíduos podem ser classificados quanto à sua composição química (matérias orgânica e inorgânica) e também pelos riscos potenciais ao meio ambiente (classe I – perigosos, classe IIA – não-inertes e classe IIB – inertes), bem como sua origem (comerciais, saúde e hospitalares, poda e capina, domiciliares, entre outros). No Brasil, no ano de 2017, foram coletadas mais de 190 mil toneladas de resíduos sólidos por dia, sendo as regiões Sudeste e Sul as maiores contribuintes, nesta ordem (Tabela 1).

Tabela 1 - Quantidade de resíduos sólidos urbanos coletados por regiões e Brasil

Região	Resíduos sólidos coletados (t/dia)
Norte	12.705
Nordeste	43.871
Centro-Oeste	14.406
Sudeste	103.741

Sul	21.327
Brasil	196.050

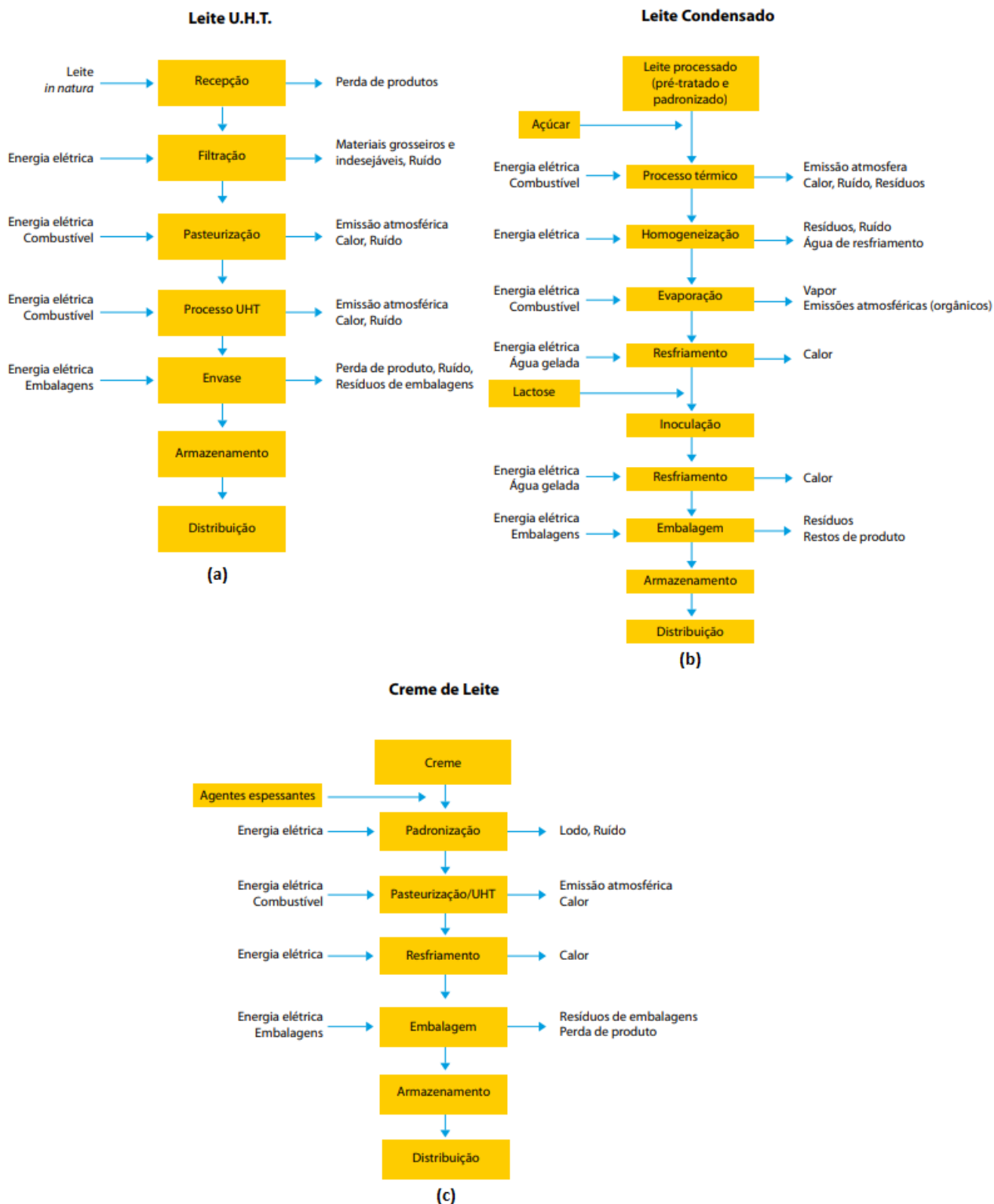
Fonte: ABRELPE (2017)

Dentre estes resíduos, encontram-se, também, os resíduos sólidos orgânicos, isto é, compostos de origem animal ou vegetal que possuam em suas composições componentes biológicos de tal origem. Eles representam uma grande parcela do que é destinado aos aterros sanitários, e possuem, em sua maioria, elevada carga orgânica. Apesar disso, há uma parcela significativa que pode ser reinserida no ciclo de vida do produto da qual são originados, ou até mesmo para outros ciclos produtivos, a exemplo dos resíduos lácteos.

3.2. Resíduos lácteos

A cadeia produtiva de produtos lácteos é uma das mais importantes atividades da economia brasileira, com destaque para o leite U.H.T. (ultrapasteurização, do inglês *Ultra High Temperature*), leite condensado e creme de leite. Além disso, o leite é produzido em quase todos os municípios do país e gera milhões de empregos em todas as etapas da cadeia produtiva (EMPRAPA, 2018). Importante salientar que em todas as fases de produção dos derivados lácteos há ainda a geração de resíduos orgânicos, principalmente na etapa de embalagem (Figura 1).

Figura 1 - Cadeias produtivas do (a) leite, (b) leite condensado e (c) creme de leite



Fonte: CETESB (2008, adaptado).

Por outro lado, atrelado aos níveis elevados de produção, está o descarte de produtos impróprios para o consumo, seja pelo prazo de validade vencido, danificações nas embalagens ou por alterações nos aspectos físicos do produto. Este descarte oriundo do desenvase de embalagens cartonadas torna as indústrias de laticínios responsáveis pela geração de efluentes contendo uma carga orgânica elevada, juntamente com os resíduos sólidos provenientes das plantas de processamento, tornando necessária a aplicação de melhorias que possibilitassem a redução dos impactos causados sobre o meio ambiente (Wissmann et al, 2013).

3.2.1. Leite

Segundo a FAO (2005), o Brasil é o sétimo produtor mundial de leite, representando 4,4% da produção mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos, Índia, Rússia, Alemanha, França e China. Entre os alimentos considerados de valor biológico elevado, o leite ocupa um lugar de destaque, que por sua riqueza em constituintes nutritivos e energéticos, em estado facilmente assimilável, torna-se recomendável para a dieta humana. (LEITE JR. et al., 2000). Segundo Polegato e Rudge (2003) as maiores preocupações quanto a qualidade físico-química do leite estão associadas ao estado de conservação, tratamento térmico e a sua integridade física e química, principalmente as relacionadas à adição ou remoção de substâncias químicas próprias ou adição de substâncias estranhas à sua composição. Por ser facilmente biodegradável, o leite torna-se um produto mais suscetível ao vencimento na rede de supermercados bem como nas casas dos consumidores, levando à destinação final em aterros sanitários.

3.2.2. Creme de leite

Segundo a Portaria nº 146 de 1996, entende-se como creme de leite o produto lácteo relativamente rico em gordura retirada do leite por procedimentos tecnologicamente adequados, que apresenta a forma de uma emulsão de gordura em água. A única diferença significativa entre o creme de leite e o leite integral é a proporção de gordura e soro, realçando-se no creme a gordura. A extensão deste realce depende da finalidade para a qual o creme é produzido, podendo refletir inclusive no nome dado ao produto. (FLAUZINO, 2007).

De modo geral, no Brasil, encontra-se no mercado varejista, predominantemente, o creme de leite UHT/UAT, seguido do creme de leite pasteurizado, ambos na sua versão não fermentada. (ZACARCHENCHO et. al, 2014).

3.2.3. Leite condensado

O leite condensado é o produto resultante da desidratação em condições próprias do leite adicionado de açúcar (Decreto nº 30.691, 1952). O número de indústrias que produzem leite condensado vem aumentando, não somente as de grande porte com maiores volumes, mas as de médio porte, ampliando a linha de produtos, fato observado nas várias novas marcas encontradas no mercado (MENDES et. al, 2012).

A concentração elevada de açúcar do produto aumenta a pressão osmótica a tal nível, que a maioria dos microrganismos são destruídos, não devendo essa concentração de açúcar ser maior que 64,5% dos sólidos totais. (FLAUZINO, 2007).

3.3. Legislação ambiental

Está previsto na Política Nacional dos Resíduos Sólidos – PNRS (Lei 12.305/2010) a redução, reuso e reaproveitamento do lixo produzido, até mesmo incentivo financeiro aos geradores. Entre seus principais objetivos estão a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental; a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos; o estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção de bens e serviços; o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais e o incentivo à indústria de reciclagem e a gestão integrada de resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Ainda segundo a PNRS, um meio utilizado para reduzir a disposição de resíduos em aterros sanitários é a logística reversa, definida como um instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações e procedimentos destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

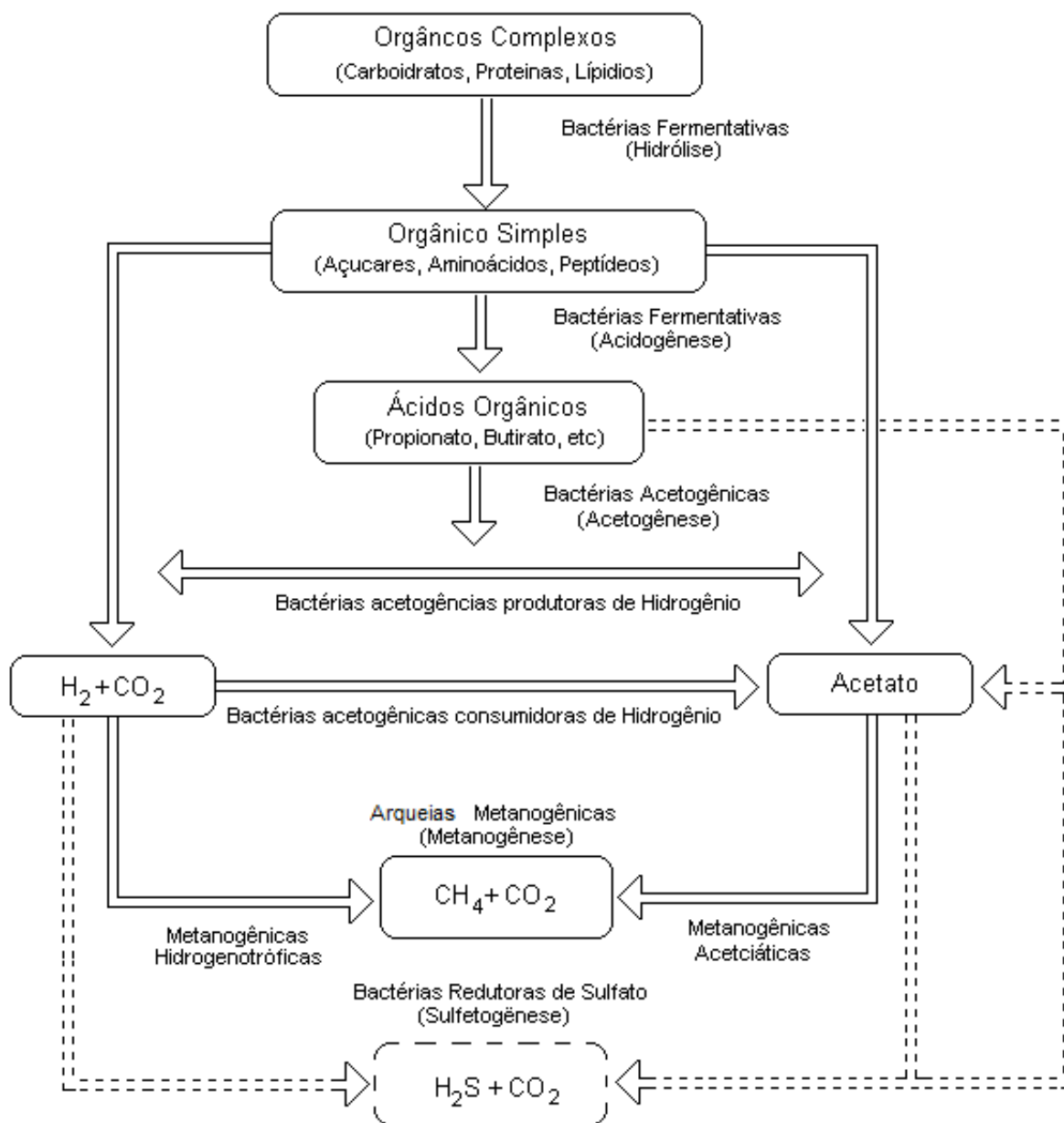
De acordo com ANVISA (2015), a rastreabilidade de produtos deve ser assegurada em todas as etapas da cadeia produtiva, ou seja, a destinação final também é de responsabilidade do produtor e deve ser realizada de forma adequada. Com isso, o cumprimento da logística reversa nas indústrias alimentícias reflete positivamente no equilíbrio da cadeia do produto através da atribuição de novas funções aos resíduos, além de reduzir a quantidade de rejeitos que é destinada aos aterros sanitários.

3.4. Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo em que alguns microrganismos que atuam na ausência de oxigênio, atacam a estrutura de materiais orgânicos complexos, produzindo compostos simples como o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2) (SANCHEZ et al., 2005). É uma técnica que tem sido largamente estudada nas últimas décadas e aplicada para o tratamento de resíduos sólidos orgânicos de diversas origens, no intuito de desenvolver alternativas tecnológicas de aproveitamento energético e de redução de impactos ambientais (BARCELOS, 2009).

O processo de digestão anaeróbia pode ser esquematizado segundo Chernicharo (1997), através da Figura 2. As arqueias metanogênicas se reproduzem mais lentamente e são mais sensíveis a condições adversas ou a alterações das condições do ambiente, em relação às bactérias acidogênicas (SOUZA, 1984). Assim, a produção do metano se torna extremamente variável de acordo com as condições da digestão anaeróbia, a exemplo de mudanças de pH que inviabilizam a atividade metanogênica. Para estas arqueias, o pH ideal é em torno de 7,0, e a temperatura ótima para o metabolismo das arqueias metanogênicas mesofílicas é próximo de 37°C (SAWAZAKI et al, 1985).

Figura 2 - Processos da biodigestão anaeróbia



Fonte: Chernicharo (1997)

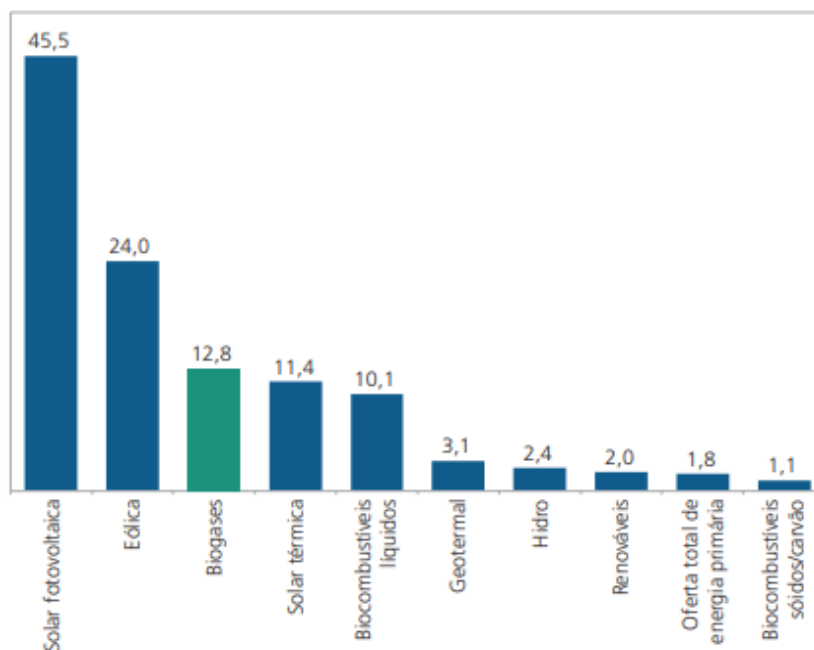
Um fator que pode facilitar o processo anaeróbio é a co-digestão anaeróbia, uma prática que aumenta a estabilidade do processo por aliviar o efeito inibitório de concentrações elevadas de amoníaco e sulfeto e exibir uma produção de biogás mais estável devido a uma capacidade tampão melhorada (HARTMANN et al, 2003).

Um efluente que pode ser utilizado na co-digestão é o esgoto sanitário, que por ser composto praticamente por água, atua como agente diluidor do resíduo, surtindo os efeitos positivos supracitados para o processo de digestão anaeróbia. Segundo Adames (2017), a utilização de esgotos sanitários, em virtude da disponibilidade de grandes volumes e da proximidade dos centros consumidores, é viável para a co-digestão, além de possuir componentes essenciais para a digestão anaeróbia com nitrogênio e fósforo. De acordo com o Instituto Trata Brasil (2018), apenas 46% do esgoto gerado no país passa por tratamento, o que corresponde a cerca de 5,2 bilhões de metros cúbicos despejados irregularmente no meio ambiente. Desta forma, a aplicação dos resíduos orgânicos co-digeridos em esgoto sanitário torna-se sustentavelmente viável devido à geração de bioenergia a partir de elementos que, em condições inadequadas, causariam prejuízos ao meio ambiente.

3.5. Cenário atual do biogás

O biogás ainda é considerado uma parcela pouco significativa de toda a produção de energia mundial: em 2015, menos de 0,3% do total produzido teve origem em biogás (IEA, 2017). Por outro lado, o biogás foi a terceira fonte de energia renovável com maior taxa de crescimento anual no período de 1990-2015, aumentando 12,8% ao ano, perdendo apenas para a energia solar fotovoltaica e da eólica, e à frente da solar termal e dos biocombustíveis líquidos (IEA, 2017), como pode ser observado na Figura 3.

**Figura 3 - Taxas de crescimento mundiais anuais médias da oferta de renováveis
(1990 – 2015, em porcentagem)**



Fonte: IEA – *International Energy Agency* (2017)

Segundo a ONU (2015), durante a vigésima primeira Conferência das Partes da Convenção-Quadro (COP 21) sobre a Mudança do Clima, em 2015, centenas de países se reuniram para estruturar estratégias a fim de reduzir as emissões de gases efeito estufa (GEE). Neste encontro, o Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões em até 37% até 2025, e posteriormente, 43% até 2030. Para alcançar estes objetivos, foram traçadas as seguintes metas (EPE, 2016):

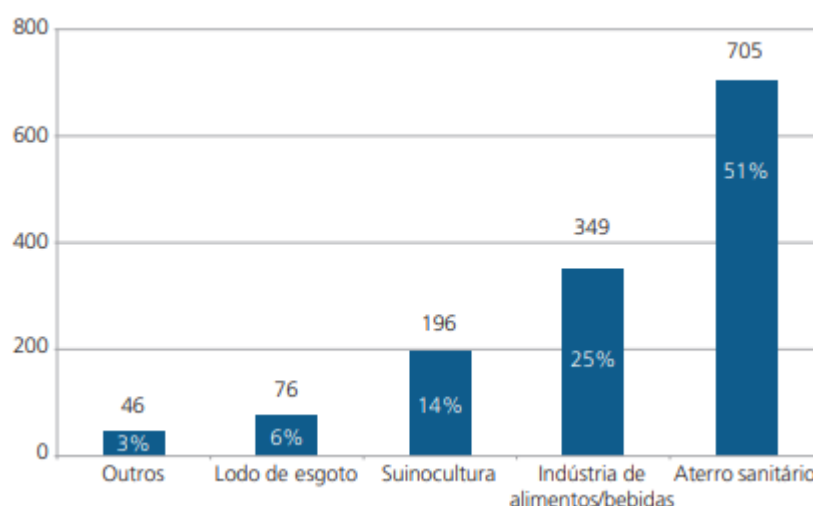
- Elevar a participação de bioenergia sustentável na matriz energética em cerca de 18% até 2030, por meio da expansão de biocombustíveis;
- Aumentar a participação de energias renováveis na matriz para 45%;
- Obter ao menos 66% de participação da fonte hídrica na geração de eletricidade;
- Aumentar o uso de fontes renováveis, distintas da hídrica, na matriz total de energia de forma a atingir uma participação de 28% a 33% do total;

- Expandir o uso de energias renováveis, diferentes da hídrica, em especial a solar, a eólica e a biomassa, para uma participação de aproximadamente 23% no fornecimento de energia elétrica;
- Elevar a eficiência no setor elétrico em 10%.

No Brasil, o biogás entrou recentemente na fase de maturidade. A sua inclusão no plano de expansão da energia elétrica propõe que esse recurso bioenergético deverá emergir, nos próximos anos, como uma das principais formas de produção de energia renovável (BNDES, 2018). Segundo uma análise de Galvão (2018), se todo o potencial de produção de biogás no Brasil fosse aplicado na geração de energia elétrica, seria equivalente a 24% de toda a demanda nacional de energia.

Por outro lado, o principal determinante para a ascensão da produção do biogás é relativo ao custo da matéria-prima; caso seja barata e abundante, como os resíduos industriais do agronegócio e/ou dejetos, os custos poderiam diminuir. Entretanto, se forem utilizadas plantas industriais sofisticadas, o custo pode aumentar consideravelmente (BNDES, 2018). A Figura 4 ilustra as principais fontes de biogás no Brasil no ano de 2015:

Figura 4 - Produção de biogás por substrato em 2015 (Nm³/dia)



Fonte: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2016.

Com base nos dados levantados, nota-se que a produção de biogás no Brasil é uma alternativa viável, haja vista a quantidade de resíduos orgânicos gerados e seu respectivo

potencial de geração, além de ser um dos compromissos de avanço em tecnologia e sustentabilidade afirmados pelo país. Segundo o Ministério do Meio Ambiente, considerando os 56 maiores aterros nacionais, o biogás acumulado seria suficiente para abastecer de energia elétrica (311 MW/h) uma população equivalente à do município do Rio de Janeiro (5,6 milhões) (TRIGUEIRO, 2013). A quantidade de biogás produzida pode suprir as necessidades energéticas do laticínio, ou parte dela, podendo ser utilizada como fonte de energia direta, por meio da sua combustão. (SANTOS, et. al, 2015). Nesse sentido, a aplicação de resíduos lácteos vencidos na geração de biogás pode tornar-se uma alternativa sustentável para sua reutilização concomitantemente à geração de bioenergia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Componentes

4.1.1. Substrato

Resíduos lácteos vencidos foram utilizados como fonte de carbono, após o seu desenvase das embalagens de leite desnatado (LD), leite condensado (LC) e creme de leite (CR). Os resíduos foram obtidos em supermercados, nos quais se encontravam próximos à data do vencimento, sendo estes estocados no escuro, à temperatura ambiente e utilizados após a data de seu vencimento.

4.1.2. Esgoto sanitário

O esgoto sanitário foi coletado no Departamento Autônomo de Água e Esgotos – DAAE no município de Rio Claro – SP, que por sua vez, foi filtrado para a retirada de partículas diversas e armazenado a -20°C até sua utilização.

4.1.3. Fonte de inóculo

Para que a degradação do resíduo ocorresse da forma desejada, foi utilizado como inóculo o lodo granular proveniente de reator UASB (*Up Flow Anaerobic Sludge Blanket*), oriundo do tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves, em temperatura mesofílica (35°C), cedido pela avícola DACAR (Tietê – SP).

4.2. Caracterização do resíduo

Previamente à montagem dos reatores, os resíduos foram caracterizados por: pH, temperatura, carboidratos, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST) e Voláteis (SV), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV), de acordo com APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

4.2.1. Temperatura e pH

Com o auxílio de um pHmetro com termômetro acoplado, foi medido o pH e a temperatura de cada resíduo, de acordo com APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

4.2.2. Demanda Química de Oxigênio

De acordo com Aquino et al (2006), a DQO é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais, e bastante utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. Ela mede, indiretamente, os equivalentes redutores presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido, reagente utilizado nesta etapa.

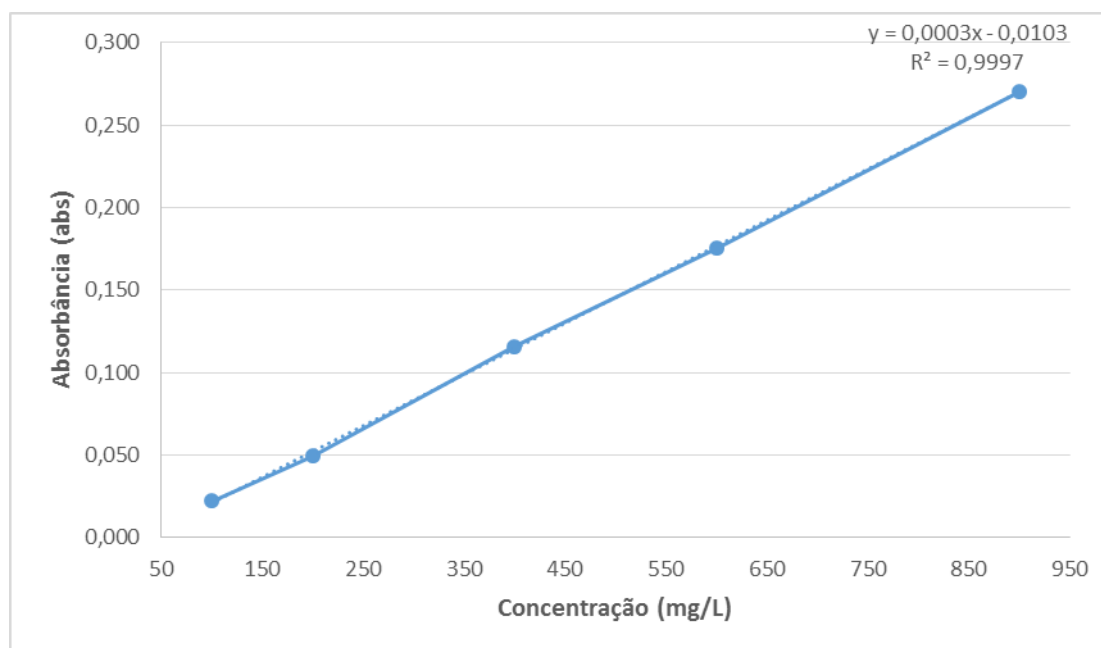
Foi preparada a triplicata de tubos de ensaio nos quais foram colocados 1,25 mL de amostra, 0,75 mL de Dicromato de potássio e 1,75 mL de Ácido sulfúrico cada, de acordo com APHA (2005). Os frascos foram agitados e colocados no bloco digestor a 150°C por 2h. Em seguida, os tubos foram resfriados em local escuro por aproximadamente 2h. Feito isso, as amostras foram levadas para o espectrofotômetro, no qual foi medida a absorbância, e os valores obtidos serviram de base para o resultado por meio da curva padrão para estimativa de DQO (Tabela 2, Figura 5).

Tabela 2 - Dados da curva de calibração da DQO

Concentrações (mg/L)	Absorbâncias (620nm)			Média	Desvio Padrão	DPR
100	0,023	0,021	0,023	0,022	0,0012	5%
200	0,048	0,050	0,050	0,049	0,0012	2%
400	0,116	0,118	0,114	0,116	0,0020	2%
600	0,180	0,173	0,173	0,175	0,0040	2%
900	0,275	0,267	0,268	0,270	0,0044	2%

Fonte: Autora (2019)

Figura 5 - Curva de calibração da DQO



Fonte: Autora (2019)

4.2.3. Carboidratos totais

Foi preparada a triplicata de tubos de ensaio, nos quais foram colocados 0,5 mL do resíduo diluído, 0,5 mL de Fenol e 2,5 mL de Ácido sulfúrico cada, de acordo com Dubois et al. (1956). Ressalta-se que foram realizadas diluições nos resíduos a fim de se obter 20g/L de DQO nos reatores (Tabela 3).

Tabela 3 - Diluições empregadas nos resíduos lácteos vencidos

Resíduo	Fator de diluição
Leite integral	500x
Crema de leite	1000x
Leite condensado	4000x

Fonte: Autora (2019)

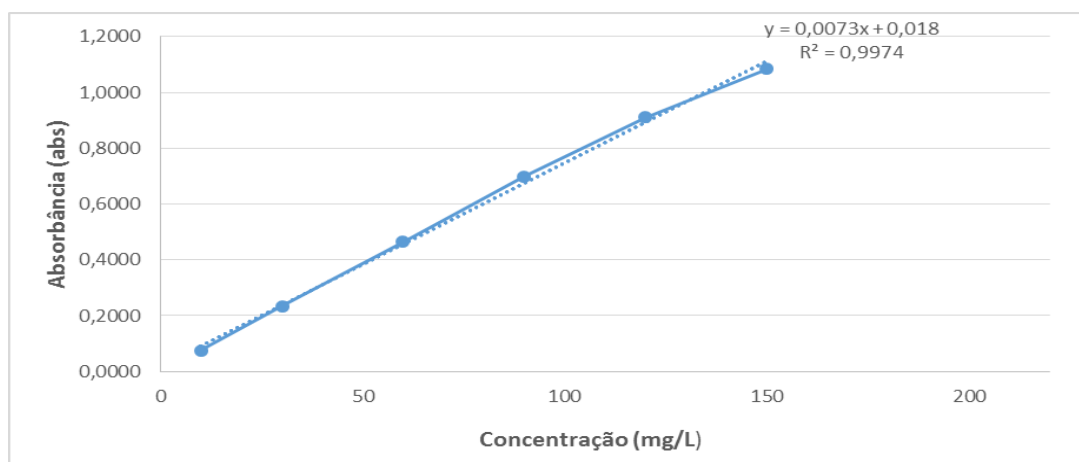
Os tubos foram reservados por 10 minutos seguidos de mais 15 num recipiente com água. Feito isso, a absorbância foi medida e os resultados obtidos serviram de base para o resultado final por meio da curva de estimativa de carboidratos (Tabela 4, Figura 6).

Tabela 4 - Dados da curva de calibração de carboidratos totais

Concentrações (mg/L)	Absorbâncias (490nm)			Média	Desvio Padrão	DPR
10	0,078	0,077	0,07	0,0750	0,0044	6%
30	0,233	0,234	0,234	0,2337	0,0006	0%
60	0,479	0,441	0,473	0,4643	0,0204	4%
90	0,735	0,707	0,653	0,6983	0,0417	6%
120	0,912	0,94	0,881	0,9110	0,0295	3%
150	1,087	1,092	1,073	1,0840	0,0098	1%

Fonte: Autora (2019)

Figura 6 - Curva de calibração de carboidratos totais



Fonte: Autora (2019)

Ressalta-se que foram feitas análises para quantificar os carboidratos e DQO em cada resíduo, bem como o consumo dos mesmos ao longo da operação dos reatores, e em ambos os processos foram aplicados os mesmos procedimentos supracitados.

4.2.4. Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Inicialmente, frascos de porcelana foram calcinados a 100°C na estufa durante uma hora. Feito isso, foi aguardado até que o equipamento esfriasse, para que então os frascos fossem retirados e resfriados no dessecador. Então, cada frasco foi pesado em balança analítica, seguido da adição dos 20 mL de amostra retirados de cada triplicata dos reatores. Em seguida, os frascos foram levados à estufa por duas horas a 100°C. Após resfriarem, os frascos foram novamente pesados, seguidos da adição à mufla na qual foram submetidos a 525°C por duas horas. Finalmente, os frascos foram novamente pesados em balança analítica, e os valores anotados (APHA, 2005). A quantificação dos sólidos foi realizada logo após a preparação dos reatores, a partir dos seguintes cálculos:

a) Determinação dos Sólidos Totais

$$ST = \frac{(MS - MF) * 1000}{VA}$$

Onde:

ST = Sólidos Totais, em mg/L;

MS = Massa da Amostra Seca a 100°C, em mg;

MF = Massa do Frasco, em mg;

VA = Volume da Amostra, em mL.

b) Determinação dos Sólidos Fixos

$$SF = \frac{(MC - MF) * 1000}{VA}$$

Onde:

SF = Sólidos Fixos, em mg/L;

MC = Massa Cinza + Massa do Frasco, em mg;

MF = Massa do Frasco, em mg;

VA = Volume da Amostra, em mL.

c) Determinação dos Sólidos Voláteis

$$\frac{SV = (ST - SF) * 1000}{VA}$$

Onde:

SV = Sólidos Voláteis, em mg/L;

ST = Sólidos Totais, em mg/L;

SF = Sólidos Fixos, em mg/L.

4.3. Reativação do inóculo

Inicialmente, o inóculo foi macerado para aumentar a superfície de contato entre o resíduo e os microrganismos. Além disso, para elevar sua eficiência no consumo dos resíduos lácteos e geração de biogás, o inóculo foi enriquecido em meio de cultivo PYG (do inglês *Peptone*, *Yeast Extract*, *Glucose*) (Tabela 5), no qual a glicose foi substituída pela lactose por ser o carboidrato presente nos resíduos, facilitando a atividade microbiana. Juntamente aos componentes do meio de cultivo, foram adicionados os tamponantes Fosfato dipotássico (K₂HPO₄) e Fosfato monopotássico (KH₂PO₄) de acordo com Aquino et al (2007), para controlar o pH do meio, em virtude da liberação de ácidos orgânicos na fase acetogênica.

Tabela 5 - Composição do meio PYG

Reagentes	Quantidade (g/l)
Extrato de levedura	5
Extrato de carne	5
Peptona	5
Lactose	10
Agentes alcalinizantes	Quantidade (g/l)
Fosfato dipotássico	0,4
Fosfato monopotássico	0,3

Fonte: Autora e Aquino et al (2007)

Os reagentes foram pesados em balança de precisão e adicionados a um béquer no qual foram homogeneizados, seguido da calibração do pH em 7,0, que foi ajustado até a neutralidade por meio da adição de NaOH (1M) ou HCl (1M). Num frasco Duran de 2L foi colocado o inóculo já macerado, seguido da adição do meio de cultivo. Então, a solução foi submetida ao fluxo de N₂ (100%) durante 20 minutos para garantir a anaerobiose do processo, mantendo o frasco em estufa *shaker* por sete dias, a 37°C em 120 rpm. O gás gerado foi quantificado através de deslocamento volumétrico, descrito a seguir. Após este período, o reator foi desmontado e o conteúdo centrifugado, restando apenas a fração sólida (inóculo enriquecido).

4.4. Montagem e operação dos reatores anaeróbios operados em batelada

Foram montadas triplicatas de reatores anaeróbios em batelada (1L), dos quais foram destinados 700 mL para o volume reacional e 300 mL para o *headspace* (Figura 7). Do volume reacional, 20% correspondeu ao inóculo, além dos resíduos na concentração final de 20 g DQO L⁻¹ co-digeridos em esgoto sanitário. Ressalta-se que o volume inserido dos resíduos leite, creme de leite e leite condensado foram de 138,36, 33,20 e 9,4 mL.

A equação a partir da qual estes volumes foram obtidos está descrita a seguir:

$$C1 . V1 = C2 . V2$$

Sendo:

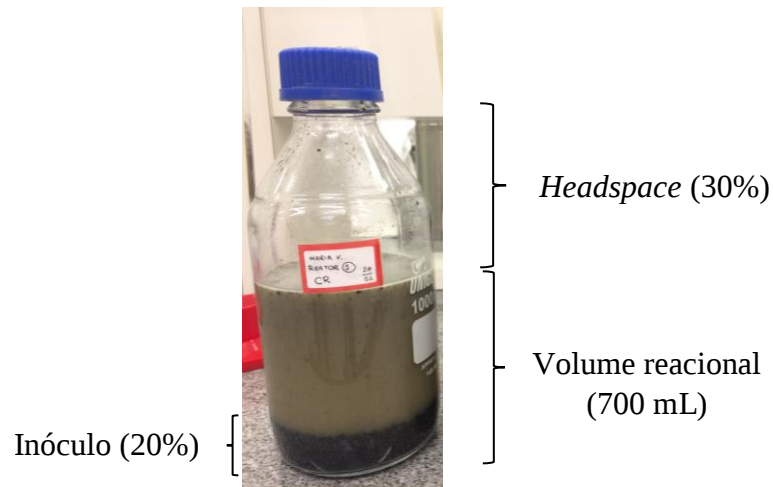
C1 = Concentração inicial de DQO do resíduo;

V1 = Volume de resíduo a ser inserido no reator;

C2 = Concentração final de DQO (20g);

V2 = Volume reacional do reator.

Figura 7 - Composição dos reatores

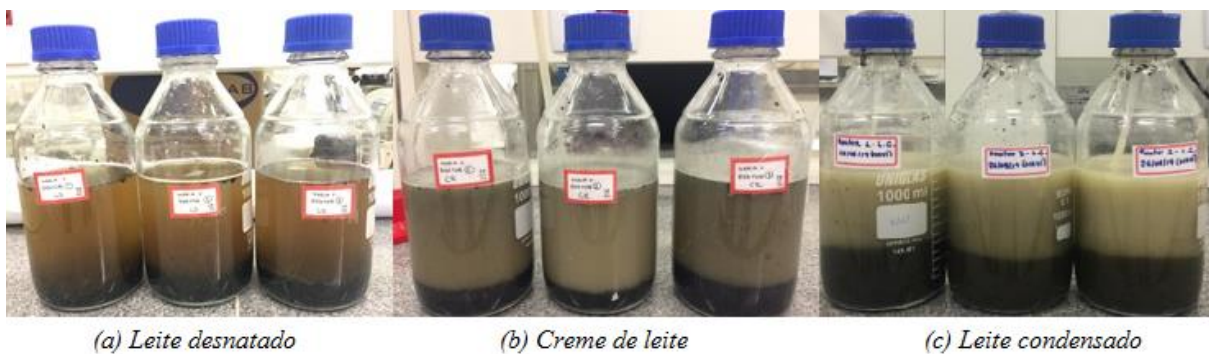


Fonte: Autora (2019)

Em três béqueres distintos foram preparadas as soluções para cada resíduo, iniciando com sua diluição em esgoto sanitário e posterior adição dos tamponantes de acordo com Aquino et al (2007). Então, o pH das soluções foi ajustado ao pH 7,0, conforme descrito anteriormente. Feito isso, as soluções foram transferidas para as triplicatas de reatores anaeróbios em batelada e inoculados com 200g do lodo granular, previamente macerado.

Foram retirados 60 mL de cada reator para análises posteriores, e por fim, foi fluxonado N_2 por 10 minutos. Em seguida, os reatores foram fechados com tampa de butila e rosca plástica, mantidos em estufa *shaker* a 37°C, 120 rpm até que a produção de biogás cessasse (Figura 8). A duração dos experimentos foi de aproximadamente 160h, 70h e 48h para LD, CR, e LC, respectivamente, e durante este período, o biogás gerado foi quantificado diariamente através de um sistema de deslocamento volumétrico adaptado de Aquino et al (2007).

Figura 8 - Triplicata dos reatores



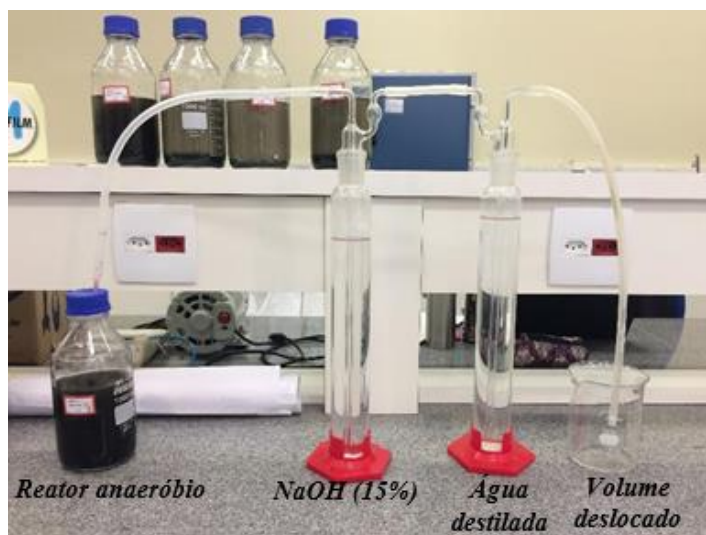
Fonte: Autora (2019)

4.5. Análises físico-químicas

4.5.1. Quantificação de biogás

A quantificação temporal do gás Metano (CH_4) gerado foi realizada pelo sistema de deslocamento volumétrico (Figura 9) no qual os reatores foram acoplados a um sistema de lavagem de gás contendo um frasco com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 15% para o aprisionamento de dióxido de Carbono que poderia ser gerado, e um frasco contendo água destilada. Os reatores foram conectados por meio de “agulha-mangueira” ao frasco contendo solução de NaOH , ocorrendo a automática despressurização do frasco de incubação, causando o deslocamento de água do frasco posterior.

Figura 9 - Sistema de deslocamento volumétrico



Fonte: Autora (2019)

4.5.2. Ajuste de dados experimentais

Os dados experimentais obtidos durante os ensaios de geração de CH₄ foram ajustados separadamente para os valores médios obtidos das triplicatas dos reatores em batelada utilizando o software Statistica® (versão 10). A taxa máxima da geração do biogás foi obtida por ajuste sigmoidal não linear da função Gompertz modificado (LAY et al., 1998) indicada abaixo:

$$H = P * \exp\left\{\left[\frac{Rm * e}{P} (\lambda - t) + 1\right]\right\}$$

Onde:

P = Potencial de produção de biogás (mmol L⁻¹ cultura);

Rm = Taxa máxima de produção de metano (mmol L⁻¹ cultura. h);

λ = Duração da fase inicial (h) de geração de metano;

e = Constante que vale 2,718281828.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos resíduos

Nesta etapa, foi observado que o pH teve pouca variação entre os resíduos testados, todos próximos do pH 7,0 (Tabela 6). Os resíduos foram reservados em local fresco e escuro, até a preparação dos reatores, o que refletiu numa temperatura média de 23°C. Entretanto, os carboidratos totais apresentaram resultados mais elevados para o leite condensado, seguido do creme de leite e leite desnatado, o que já era esperado devido à composição rica em açúcares do primeiro resíduo.

Com relação aos resultados da DQO, o leite condensado apresentou um teor bem mais elevado do que os outros dois resíduos. Devido ao nível de carboidratos mais elevado contido no leite condensado, é previsível a DQO elevada, provavelmente devido à grande oferta de substâncias oxidativas. Com este resultado, foi preciso reduzir demasiadamente a quantidade de leite condensado empregada nos reatores comparado aos outros resíduos, para inibir possível toxicidade ao inóculo devido ao excesso de substrato.

A comparação de todos os parâmetros supracitados é ilustrada a seguir na Tabela 6:

Tabela 6 - Dados da caracterização dos resíduos

Características	Leite desnatado	Creme de leite	Leite condensado
Data de vencimento	20/10/2018	24/03/2018	01/12/2018
Data de análise	20/02/2019	20/02/2019	10/07/2019
pH	6,74	6,57	6,29
Temperatura (°C)	25	24	20
Carboidratos (g/L)	45,42	39,76	736
DQO (g/L)	111,3	463,5	1641,3
Sólidos totais (g/L)	18,25	25,54	19,95
Sólidos fixos (g/L)	5,5	5,53	3,97
Sólidos voláteis (g/L)	12,76	20,03	15,96

Fonte: Autora (2019)

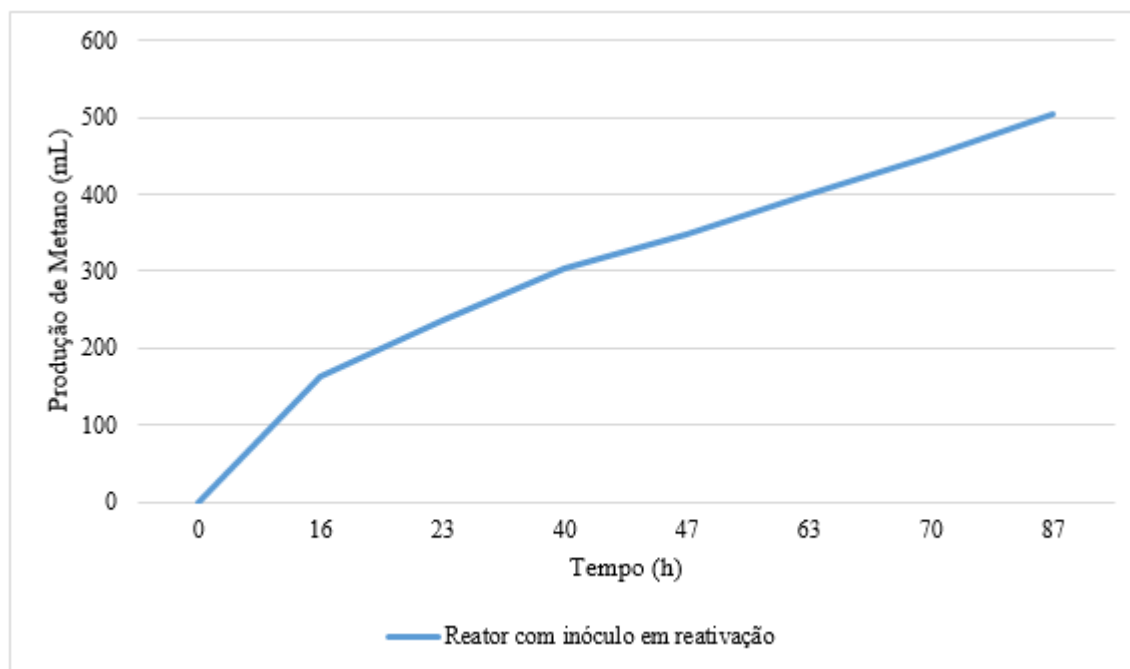
5.2. Reativação do inóculo

Foi verificada geração exponencial de biogás durante a reativação do inóculo (Figura 10, Apêndice A). Este comportamento indicou que o inóculo estava adaptado ao consumo do meio de cultivo; as concentrações impostas de reagentes não foram tóxicas e portanto não inibiram os consórcios microbianos presentes.

Segundo De Kreuk et al. (2005), em condições apropriadas, um lodo com grânulos macroscópicos se desenvolve com excelentes características de sedimentação e elevada atividade, o que é o caso das triplicatas de reatores operados, nos quais foram preparados com as condições adequadas para o processo de biodigestão anaeróbia, com o ajuste correto de pH, quantidade de substrato e temperatura.

A partir de tal desempenho na produção de biogás, o inóculo enriquecido e adaptado para a digestão anaeróbia foi testado com os resíduos lácteos conforme descrito adiante.

Figura 10 - Produção de biogás no reator com inóculo em reativação



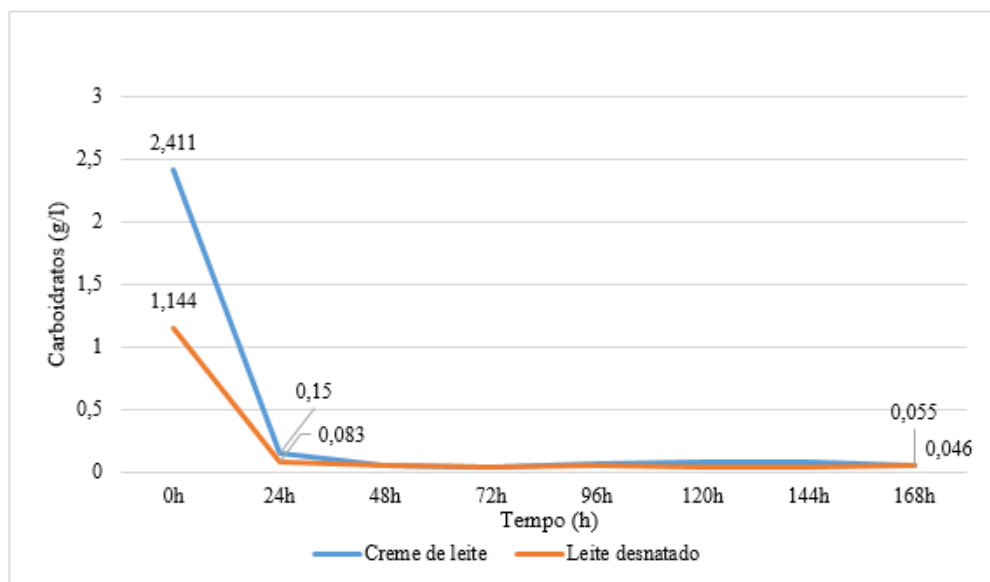
Fonte: Autora (2019)

5.3. Operação dos reatores anaeróbios

5.3.1. Consumo de carboidratos

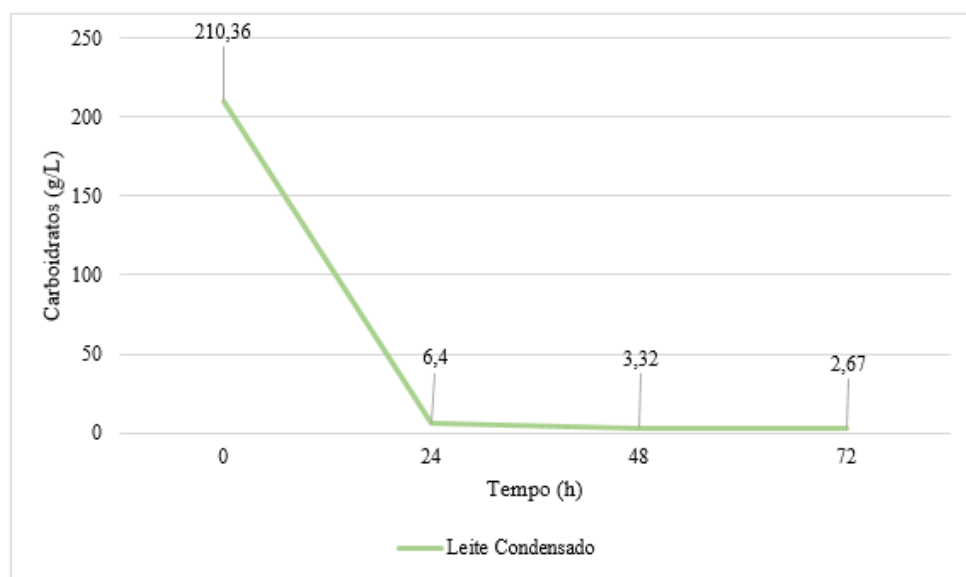
Nos reatores de creme de leite e leite desnatado houve um consumo de 98 e 96%, respectivamente, sendo que mais de 90% deste ocorreu nas primeiras 24 horas de operação dos reatores (Figura 11, Apêndice B), sofrendo variações pouco significativas nas horas restantes. Já nos reatores de leite condensado, o consumo de carboidratos também ocorreu principalmente após as primeiras 24 horas (Figura 12, Apêndice B), consumindo 98,7% dos carboidratos. Deste consumo, 97% ocorreu em apenas um dia, 7% mais rápido do que os outros resíduos.

Figura 11 - Consumo temporal de carboidratos nos reatores de LD e CR (g/L)



Fonte: Autora (2019)

Figura 12 - Consumo temporal de carboidratos nos reatores de LC (g/L)



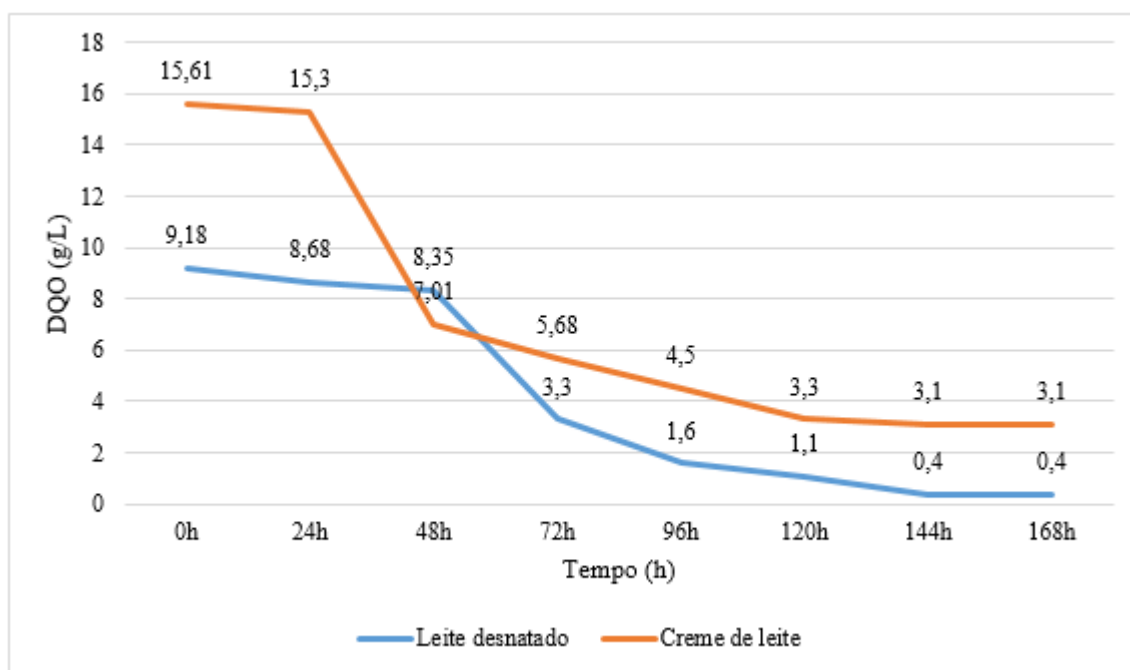
Fonte: Autora (2019)

De maneira geral, o consumo dos carboidratos ocorreu rapidamente para todos os resíduos, com maior destaque ao leite condensado. Considerando que este resíduo possui níveis bem maiores de carboidratos, a oferta deste macronutriente foi maior nestes reatores, mostrando que o resíduo atuou como um bom substrato ao inóculo.

5.3.2. DQO

Nos reatores de LD, CR e LC houve um consumo de DQO de 95,6, 80,1 e 95,7%, respectivamente. Em LD, houve uma queda brusca após 48 horas de operação dos reatores, enquanto em CR o consumo mais significativo de DQO ocorreu após as 24 horas de operação (Figura 13, Apêndice C).

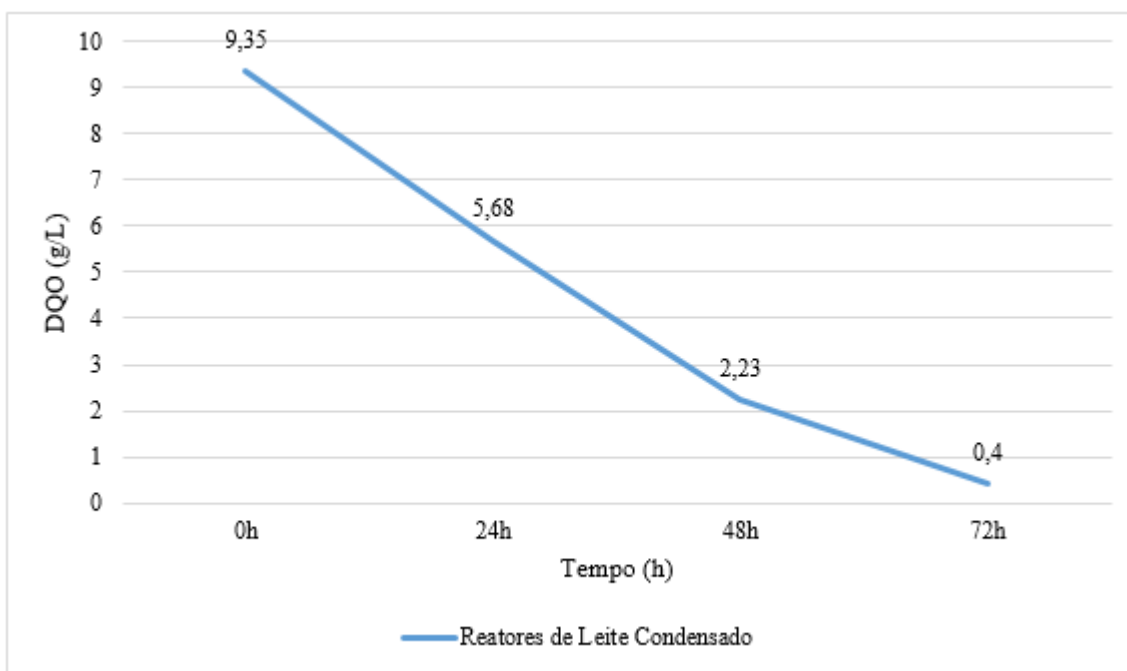
Figura 13 - Variação temporal da DQO nos reatores de LD e CR (g/L)



Fonte: Autora (2019)

Por outro lado, o comportamento da DQO nos reatores de leite condensado foi mais acentuado e veloz, assim como ocorreu para os carboidratos. Estes fatores foram fundamentais para determinar a duração do experimento, que ocorreu basicamente entre 24 a 72h (Figura 14, Apêndice C).

Figura 14 - Variação temporal da DQO nos reatores de LC (g/L)



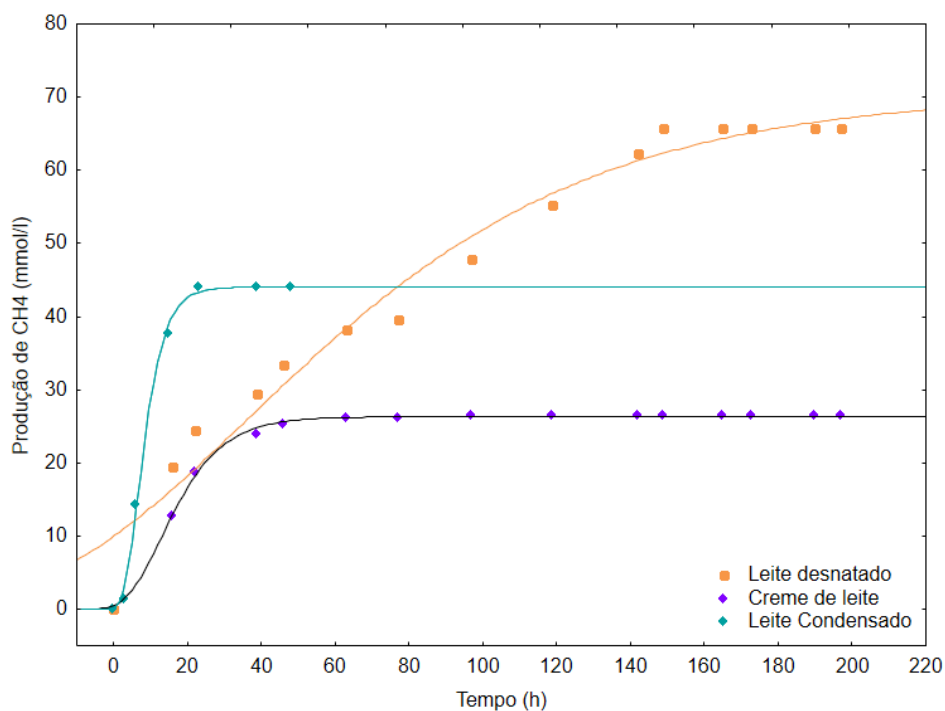
Fonte: Autora (2019)

A queda da DQO em períodos análogos ao consumo de carboidratos indicou a correlação entre esses parâmetros. A partir da quebra da cadeia carbônica dos carboidratos, transformando-os em compostos mais simples, é esperado que o teor de matéria orgânica diminua nos reatores. Por outro lado, Sawyer et al (1994) definiu que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de um forte agente oxidante sob condições ácidas. Assim, com a diminuição da matéria orgânica ocasionada pelo consumo do substrato, é esperado que a DQO diminua já que há menos compostos orgânicos para serem oxidados nos reatores, ocasionando a queda observada nas Figuras 13 e 14.

5.3.3. Geração de biogás

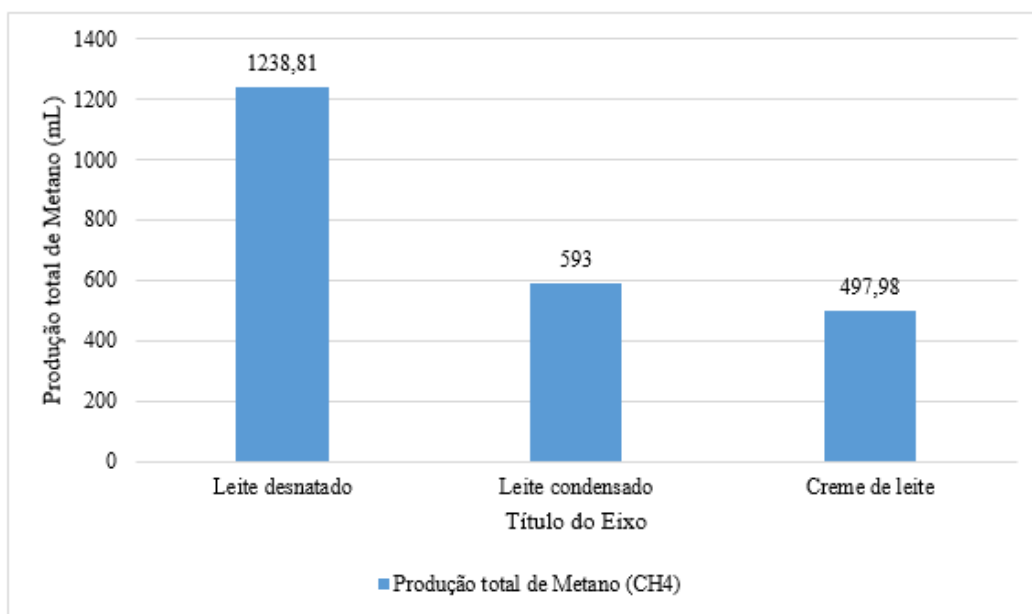
A quantificação de Metano produzida nos reatores está descrita a seguir (Figuras 15 e 16, Apêndice D)

Figura 15 - Ajuste sigmoidal da função de Gompertz modificada nos reatores anaeróbios em batelada alimentados com resíduos lácteos vencidos



Fonte: Autora (2019)

Figura 16 - Produção de biogás obtida nos reatores alimentados com resíduos lácteos vencidos



Fonte: Autora (2019)

De acordo com a Figura 15 é possível observar que a produção de Metano mais duradoura ocorreu nos reatores de leite desnatado, seguido do creme de leite e por fim, o leite condensado. O período de geração de biogás ocorreu de forma paralela ao consumo de carboidratos e queda da DQO, o que era esperado, já que o processo de digestão anaeróbia compreende este comportamento (consumo de substrato seguido de produção de biogás). Ao observar a produção de produção de biogás (Figura 15), é possível notar que todos os reatores produziram biogás já nas primeiras 24 horas, concomitantemente ao consumo de carboidratos (Figuras 11 e 12). Tal fator indica a ocorrência da biodigestão aneróbia, na qual os substratos complexos foram sendo degradados em substratos mais simples, a partir da atuação do inóculo.

Em um sistema de tratamento anaeróbio corretamente balanceado, todos os produtos resultantes do metabolismo bacteriano gerados em uma etapa são convertidos para a etapa seguinte, sem a acumulação significativa de produtos intermediários (SILVA, 2009), como os ácidos graxos voláteis (AGV). Com um consumo rápido do substrato, conforme ilustrado nas Figuras 11 e 12, é natural que ocorra a formação dos AGV, fator que já era esperado e por isso determinou a adição de tamponantes na preparação dos reatores.

Apesar do grande potencial de LC, rico em carboidratos, tal oferta de substrato culminou num pico de produção de Metano nas primeiras 24 horas de operação. O efeito deste consumo gerou a acidificação do meio, já que o pH 5,0 foi observado após este período. Segundo Gomes et al. (2009), a interação das variáveis alcalinidade, pH e ácidos graxos voláteis expressa o equilíbrio dinâmico de um sistema e da digestão anaeróbia, indicando quando e se a etapa acidogênica possui ou não predominância sobre a etapa metanogênica. De acordo com Schulz (2015), quando a população de arqueias metanogênicas se encontra presente em quantidade adequada, e as condições ambientais são favoráveis, estas utilizam os AGV na medida em que estes são formados, caso contrário, se acumulam no sistema. Quando isso ocorre, a alcalinidade do meio é consumida rapidamente e o pH do sistema é reduzido (CHERNICHARO, 1997). Os AGV, em sua forma dissociada, podem atravessar a parede celular dos microrganismos e provocar uma queda do pH no interior da célula, fazendo com que ela utilize a energia que seria empregada na reprodução microbiana para estabilizar suas condições fisiológicas (TREVISAN, 2010).

Ao final da operação dos reatores, foi observado pH de 5,0 para LC; 6,0 para CR e 6,9 para LD, mostrando que a queda abrupta do pH nos reatores de LC foi determinante para encurtar a duração do experimento, já que a acidificação do meio inibiu a atuação das arqueias metanogênicas, enquanto os outros reatores tiveram suas durações estendidas também em função do pH mais próximo de 7,0. Apesar disso, a capacidade de produção de biogás para LC foi bastante significativa, haja vista que em 24 horas produziu 1,2 e 1,67 vezes mais do que LD e CR, respectivamente. Tal comportamento indica que, caso houvesse um controle maior do pH nos reatores de LC paralelo à redução da quantidade de resíduo aplicada, poderiam conferir maior estabilidade à biodigestão anaeróbia, permitindo o aumento da durabilidade do experimento e, conseqüentemente, da produção de biogás.

Por outro lado, CR apresentou duração intermediária porém com o menor nível de geração de Metano, possivelmente devido ao teor de lipídeos que dificultou a biodegradação do resíduo em questão. Segundo Alves et al. (2009), os resíduos com alto teor de lipídeos geram dificuldade na digestão anaeróbia, pois estes componentes tendem a adsorver na biomassa, ou seja, são fixados no substrato e dificultam sua degradação, tornando-se uma espécie de barreira. Além disso, sua degradação libera ácidos graxos de cadeia longa que inibem, ainda que temporariamente, os microrganismos acetogênicos e metanogênicos (PEREIRA et al., 2002). Em decorrência destes dois fatores, foi possível justificar o desempenho inferior dos reatores de CR comparado com os de LD e LC, devido ao teor de lipídeos contido em CR.

Os reatores de LD, os quais apresentaram maiores níveis de produção de biogás numa duração estendida, indicaram que o inóculo adaptou-se melhor a este resíduo, permitindo o consumo de biomassa de forma mais equilibrada, especialmente em relação aos índices de pH. Enquanto os reatores de LC e CR cessaram suas produções de biogás em torno de 24 e 60 horas, respectivamente, os reatores de LD se estenderam por mais de 160 horas (Figura 15), favorecido principalmente pelo pH ideal, consequência de teores equilibrados de lipídeos e carboidratos.

6. CONCLUSÕES

A caracterização dos resíduos lácteos indicou que o leite condensado possuía níveis mais elevados de carboidratos do que os outros resíduos (16 vezes mais que o leite desnatado e 19 vezes mais do que o creme de leite). Tal fator foi determinante para a duração do experimento de LC, haja vista que a enorme quantidade de carboidratos atuou como um excesso de nutrientes para os microrganismos, que por sua vez, geraram subprodutos como os ácidos, e rapidamente acidificaram o meio. Por outro lado, o inóculo testado mostrou-se eficiente tanto na etapa de reativação (em torno de 500 mL de biogás Metano deslocado em 87 horas), quanto nos reatores anaeróbios de resíduos lácteos.

Em relação ao consumo de substrato orgânico, tal fator foi observado para os três resíduos, nos quais o consumo de carboidratos foi de 98,7; 98 e 96% para LC, CR e LD, respectivamente. Já em relação a DQO, o parâmetro teve queda de 95,7; 80 e 95,6% para LC, CR e LD, respectivamente. Portanto, tais porcentagens indicam significativa eficiência no consumo de substrato orgânico.

No que tange a produção de biogás, os reatores de leite desnatado apresentaram os maiores índices de produção por um período mais duradouro, correspondendo a 1238,81 mL deslocados ao final de 160 horas. As características deste resíduo, especialmente os níveis de lipídeos e carboidratos mais reduzidos, favoreceram a atuação das arqueias metanogênicas, conferindo níveis de pH próximos à neutralidade, pois mesmo após 160 horas de operação, o pH manteve-se em 6,9. Tais características não foram verificadas nos outros resíduos, com níveis maiores de carboidratos e lipídeos respectivamente no leite condensado e no creme de leite, que apresentaram produções de biogás de 593 e 497 mL, ao final de 48 e 70h, respectivamente.

Assim, a co-digestão anaeróbia dos resíduos lácteos em esgoto sanitário mostrou-se eficiente para produção de biogás. Entretanto, concentrações mais reduzidas de resíduos lácteos que possuam elevada composição de carboidratos e lipídeos, podem tornar o processo mais equilibrado e favorável para atuação a metanogênese. Tais fatores que dificultaram a produção de biogás podem ser ajustados em estudos futuros, especialmente o controle de pH, para evitar a acidificação do meio e assim serem obtidas gerações expressivas de biogás a partir de resíduos lácteos vencidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil.** Disponível em: https://abrelpe.org.br/pdfs/panorama/panorama_abrelpe_2017.pdf. Acesso em 20 de julho de 2019;

ADAMES, L. V. **Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e esgoto sanitário em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa.** Dissertação de Mestrado, p.1, 2017;

ALVES, M. M. et al. **Waste lipids to energy: How to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA).** Microbial Biotechnology, v. 2, n. 5, p. 538-550, 2009;

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução de Diretoria Colegiada nº24, de 08 de Junho de 2015.** Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2968795/RDC_24_2015_COMP.pdf/d0d99450-1152-4f7a-91b9-1130fcb17fa2. Acesso em 10 de julho de 2020;

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, p. 3. 2004;

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21th ed. Washington, DC, 2005;

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, 2007;

AQUINO, S. F.; SILVA, Q. S.; CHERNICHARO, C. A. L. **Considerações práticas sobre**

o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 4, 2006;

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos.** Universidade de Brasília, Dissertação de Mestrado, p. 2, 2009;

BNDES Setorial 47. **Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas**, p. 221-276, 2018. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15384/1/BS47__Biogas__FECHADO.pdf. Acesso em 16 de setembro de 2019;

BRASIL, 1977. **Lei Federal Nº 6.437, de 20 de agosto de 1977.** Configura infrações à legislação sanitária federal, estabelece as sanções respectivas, e dá outras providências, 1977. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6437.htm. Acesso em 6 de Março de 2019;

BRASIL, 2010. **Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010** - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 10 de Abril de 2019;

BRASIL, 1952. Ministério da Agricultura. **RIISPOA - Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal.** Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1950-1959/decreto-30691-29-marco-1952-339586-normaatualizada-pe.pdf>. Acesso em 3 de Maio de 2019;

BRASIL, 1996. Ministério da Agricultura. **Portaria nº146 de 07 de Março de 1996.** Disponível em: http://www.dourados.ms.gov.br/wp-content/uploads/2016/05/RTIQ-Leite-Completo-PORTARIA-146_96-ok.pdf. Acesso em 5 de Março de 2019;

BURJAILI, M. M. **Tecnologia de alimentos.** Edição 8, ano 2010 – Universidade Federal

de Uberlândia/Engenharia Química;

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos**. 2008. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/laticinio.pdf>. Acesso em 23 de setembro de 2019;

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios**. 5 v. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1997;

CÔTÉ, C. et al. **Reduction of indicator and pathogenic microorganisms by psychrophilic anaerobic digestion in swine slurries**. Bioresource Technology, v. 97, n. 1, p. 686-691, 2006;

DUBOIS, M. et al. **Colorimetric method for determination of sugars and related substances**. Analytical chemistry, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956;

DE KREUK, M. K.; HEIJNEN, J. J. VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Simultaneous COD, Nitrogen and Phosphate Removal by Aerobic Granular Sludge**. Biotechnology and Bioengineering. v. 90, n. (6) 761-769, 2005;

EMBRAPA. **O mercado do leite em 2017**. Minas Gerais, 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/184516/1/CT-118-O-Mercado-do-Leite-em-2017.pdf>. Acesso em 16 de agosto de 2019;

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia**. Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/NT%20COP21%20>. Acesso em: 16 de setembro de 2019;

FAO FOOD and AGRICULTURAL ORGANIZATION. **Classificação mundial dos principais países produtores de leite – 2005**. Embrapa Gado de Leite, fev. 2006.

Disponível em: <http://www.cnpgl.emprapa.br>. Acesso em: 13 de abril de 2020;

FLAUZINO, R. D. **Influência da temperatura e do teor de gordura nos parâmetros reológicos do leite condensado e creme de leite**. São José do Rio Preto, 2007. Disponível em:

https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/90794/flauzino_rd_me_sjrp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em 14 de abril de 2020;

FREITAS, E. Biogás. Brasil Escola. 2014. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/biogas.htm>. Acesso em: 10 de setembro de 2020;

GALVÃO, R. R. A. **Entrevista pessoal**. 2018. Disponível em: <https://sebraers.com.br/energia/o-grande-potencial-para-o-biogas-no-brasil/>. Acesso em 30 de junho de 2020;

GOMES, L. A. **Aplicação de Tratamentos Biológicos Anaeróbios para Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos**. In: **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviado de aterros sanitários para as condições brasileiras**. PROSAB 5, São Leopoldo, ABES, 360 p., 2009;

HARTMANN, I; ANGELIDAKI, B; AHRING, K. **Co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with other waste types**. J. Mata-Alvarez (Ed.), **Biomethanisation of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes**, IWA Publishing Company, Amsterdam 2003;

HÚNGARO, H. M. et al. **Qualidade microbiológica do leite pasteurizado comercializado em Juiz de Fora no ano de 2004 sob inspeção municipal**. 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/laaa/files/2008/08/10-XXII-Congresso-Nacional-de-Laticinios-2005.pdf>. Acesso em: 15 de julho de 2020;

INSTITUTO TRATA BRASIL. 2018. **Principais estatísticas**. Disponível em:

<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>. Acesso em 30 de junho de 2020;

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Statistics 2017, renewables information: Overview**. Paris, 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/renewables-information---2017-edition---overview.html>. Acesso em: 16 de setembro de 2019;

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, 1998;

LEITE JR., A. F. S.; TORRANO, A. D. M.; GELLI D.S. **Qualidade Microbiológica do leite C pasteurizado, comercializado em João Pessoa, Paraíba**. Revista Higiene Alimentar, São Paulo, v.14, n.74, p.45-49, 2000;

MENDES, P. N; FURTADO, M. A. M.; PERRONE, I. T. **Osmose reversa na produção de leite condensado: uma possibilidade tecnológica**. Revista Inst. Latic. “Cândido Tostes”, n. 388, p. 67: 68-76, 2012;

ONU. Organização das Nações Unidas. **Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática**, 2015. Disponível em: [https://nacoesunidas.org/cop21/#:~:text=De%2030%20de%20novembro%20a,Quito%20\(MOP%2D11\).&text=A%20COP%20realizada%20em%20Paris,primeira%2C%20portanto%20%E2%80%9CCOP21%E2%80%9D](https://nacoesunidas.org/cop21/#:~:text=De%2030%20de%20novembro%20a,Quito%20(MOP%2D11).&text=A%20COP%20realizada%20em%20Paris,primeira%2C%20portanto%20%E2%80%9CCOP21%E2%80%9D). Acesso em 12 de março de 2019;

PEREIRA, M. A. et al. **Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitic acid as a key intermediate**. Water Science and Technology, v. 45, n. 10, p. 139-144, 2002;

PIRES, A. **O uso da energia fóssil será mais eficiente**. 2016. Disponível em:

<https://www.revistaplaneta.com.br/o-uso-da-energia-fossil-sera-mais-eficiente/>. Acesso em 15 de agosto de 2019;

POLEGATO, E. P. S.; RUDGE, A.C. **Estudos das características físico-químico e microbiológicos dos leites produzidos por mini-usinas da região de Marília - São Paulo** / Brasil. Revista Higiene Alimentar, São Paulo, v.17, n.110, p.56-63, 2003;

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

SANTOS, A. F. M.S. **Caracterização, avaliação da biodegradabilidade aeróbica e anaeróbica e tratamento em reator UASB do chorume do aterro da Muribeca**. 2003. 188f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, 2003;

SANTOS, J. T. S.; DOMINGOS, F. S. S.; ABUD, A. K. S.; JUNIOR, A. M. O. **Estimativa da viabilidade de produção de biogás a partir do efluente de indústrias de laticínios no estado de Sergipe utilizando modelagem e simulação**, 2015.

SAWAZAKI, H. E; TEIXEIRA, J. P. F; MORAES, R. M. **O pH e a temperatura na produção de biogás a partir da casca de arroz**. Bragantia, Campinas, p. 716, 1985;

SAWYER, C. N. et al. **Chemistry of environmental engineering**. McGraw-Hill International Edition, 4º ed., 1994;

SILVA, W. R. **Estudo Cinético do processo de digestão aneróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. 175f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2009;

SCHULZ, F. **Biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**.

(Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS. 2015;

SOUZA, M.; E. **Fatores que influenciam na digestão anaeróbia**. Revista DAE, v. 44, p. 88, 1984;

TREVISAN, V. **Proposta de metodologia para determinação da atividade hidrogênio específica**. 2012. 173f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010;

TRIGUEIRO, A. **Projetos de produção de biogás no Brasil começam a liderar**. Envolverde, 2013. Disponível em: <https://envolverde.com.br/projetos-de-producao-de-biogas-no-brasil-comecam-a-liderar/> . Acesso em: 10 de setembro de 2020;

WISSMANN, M.A.; HEIN, A.F.; NEULS, H. **Geração de resíduos: uma análise da ecoeficiência nas linhas de produção em uma indústria de laticínios e a influência sobre os custos ambientais**. Custos e agronegócio online, v. 9, p. 84, n. 4, 2013;

ZACARCHENCO, P. B.; SPADOTI, L. M.; SILVA, A. T.; FERNA, A. G. **Creme de leite: aspectos de mercado, tecnológicos e legais**. Disponível em: <https://cienciadoleite.com.br/noticia/246/creme-de-leite-aspectos-de-mercado-tecnologicos-e-legais>. Acesso em 14 de abril de 2020.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tabela de produção de biogás no reator com inóculo em reativação

Tempo (h)	Produção de biogás
0	0
16	164,3
23	236,75
40	302,41
47	347,08
63	401,08
70	449,41
87	504,58

APÊNDICE B – Tabela de consumo temporal de carboidratos nos reatores

Tempo (h)	Carboidratos dos reatores (g/L)		
	Creme de leite	Leite desnatado	Leite condensado
0	2,411	1,144	210,36
24	0,150	0,083	6,4
48	0,056	0,051	3,32
72	0,042	0,044	2,67
96	0,060	0,050	-
120	0,077	0,041	-
144	0,075	0,045	-
168	0,055	0,046	-

APÊNDICE C – Tabela de variação temporal de DQO nos reatores

Tempo (h)	DQO dos reatores (g/L)		
	Creme de leite	Leite desnatado	Leite condensado
0	15,61	9,18	9,35
24	15,3	8,68	5,68
48	7,01	8,35	2,23
72	5,68	3,3	0,4
96	4,5	1,6	-
120	3,3	1,1	-
144	3,1	0,4	-
168	3,1	0,4	-

APÊNDICE D – Tabela de geração de biogás

Tempo (h)	Geração de biogás por deslocamento volumétrico (mL)		
	Creme de leite	Leite desnatado	Leite condensado
0	0	0	0
16	241,66	365	18,33
22	353,66	461	192
39	449,99	553,16	507,66
46	476,99	627,16	593
63	492,65	717,82	593
77	492,65	745,15	593
97	497,65	901,15	-
119	497,98	1039,15	-
142	497,98	1173,15	-
149	497,98	1238,81	-
165	497,98	1238,81	-