

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E
BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO COM RESÍDUOS DE
HORTIFRUTI

VICTOR HENRIQUE PEREIRA ELSNER

ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Peixoto

COORIENTADOR: Prof. Dr. Samuel Conceição de Oliveira

ARARAQUARA - SP

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CAMPUS DE ARARAQUARA

PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO COM RESÍDUOS DE
HORTIFRUTI

VICTOR HENRIQUE PEREIRA ELSNER

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Peixoto

COORIENTADOR: Prof. Dr. Samuel Conceição de Oliveira

ARARAQUARA - SP

2019

E149p

Elsner, Victor Henrique Pereira.

Produção biotecnológica de metano a partir da codigestão de dejetos líquidos suínos com resíduos de hortifrúti / Victor Henrique Pereira Elsner. – Araraquara, 2019.

72 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Biomateriais e Bioprocessos. Área de Pesquisa em Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos.

Orientador: Guilherme Peixoto.

Coorientador: Samuel Conceição de Oliveira.

1. Metano. 2. Biodigestão anaeróbia. 3. Codigestão. 4. Dejetos suínos. 5. Resíduo de hortifrúti. I. Peixoto, Guilherme, orient. II. Oliveira, Samuel Conceição de, coorient. III. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO A PARTIR DE CODIGESTÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO COM RESÍDUOS DE HORTIFRUTI

AUTOR: VICTOR HENRIQUE PEREIRA ELSNER

ORIENTADOR: GUILHERME PEIXOTO

COORIENTADOR: SAMUEL CONCEIÇÃO DE OLIVEIRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. GUILHERME PEIXOTO

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ALVARO DE BAPTISTA NETO

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara



Dr. MARCOS JAVIER DE LUCA

Departamento de Bioprocessos / ERBR Soluções em Energia e Biometano

Araraquara, 08 de julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Adolfo Ronaldo Elsner e Maria Cleide Pereira Elsner por todo apoio e incentivo durante minha formação profissional;

A minha namorada Fernanda de Andrade Proença que esteve ao meu lado nas situações mais difíceis, como nos momentos de alegria;

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Peixoto que me recebeu de braços abertos em seu laboratório;

Ao meu coorientador Prof. Dr. Samuel Conceição de Oliveira pelo auxílio nas análises estatísticas desse projeto;

Aos Cauê Garbeline e Maísa Davanso que possibilitaram a realização da parte experimental deste trabalho;

A empresa ERBR Soluções em Energia e Biometano, na forma dos diretores Mário Cesar Reinert e Sérgio Soares Nascimento, por financiar a realização desse projeto

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (PPG-EBB) e ao seu corpo docente que contribuíram significativamente para meu desenvolvimento profissional;

Ao Coordenador do PPG-EBB, Prof. Dr. Rondinelli Donizete Herculano, cujo profissionalismo conheço desde minha graduação na Faculdade de Ciências e Letras de Assis (UNESP), pela ajuda em conciliar as atividades profissionais, pessoais e acadêmicas;

Ao Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, Campus de Araraquara, por permitir o uso de laboratórios e equipamentos para desenvolver esta pesquisa.

Se soubéssemos o que era aquilo que estávamos fazendo,
não seria chamado de pesquisa, certo?

Albert Einstein (1879 – 1955)

RESUMO

ELSNER, V.H.P. PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO A PARTIR DA CODIGESTÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO COM RESÍDUOS DE HORTIFRUTI.

Dissertação – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos, Universidade Estadual Paulista, (Unesp), Araraquara, 2019.

A suinocultura atingiu índices elevados de produtividade por meio do emprego de avançadas tecnologias de produção, resultando em maior geração de dejetos líquidos suínos (DLS) com grande potencial de contaminação de águas mananciais. O resíduo de hortifruti (RH) é produzido em grandes quantidades nos mercados atacadistas, sendo caracterizado pelo elevado teor de umidade e de compostos orgânicos voláteis, o que causa efeitos negativos nos sistemas tradicionais de destinação dos resíduos sólidos urbanos. A codigestão de dejetos suínos e resíduos orgânicos vem sendo amplamente estudada, com melhorias na degradação dos substratos em digestão e, conseqüentemente, dos rendimentos de biogás. Assim, neste trabalho, avaliou-se o desempenho da codigestão de dejetos de suínos e crescentes níveis de resíduos de hortifruti, utilizando-se um delineamento fatorial de experimentos 2^3 (3 fatores, 2 níveis) seguido de modelagem matemática para descrever o volume de metano acumulado durante o bioprocessamento. Para a realização dos ensaios, foram preparadas misturas de substratos compostas por dejetos líquidos suínos e resíduo de hortifruti nas relações 4:1, 2,5:1 e 1:1, as quais foram inoculadas e digeridas em frascos batelada por tempos de retenção hidráulica de 20 a 30 dias e temperaturas de 35 a 45°C. Os maiores rendimentos foram de 455,47 e 442,37 NmL CH₄/g SVT e ocorreram nos ensaios com relação DLS:RH de 2,5:1 e 1:1, respectivamente. A relação DLS:RH foi significativa para o acúmulo de metano durante o processo, enquanto o efeito do TRH não foi significativo a um nível de confiança de 95%. A temperatura se mostrou marginalmente significativa, havendo uma maior acumulação de metano com o aumento da temperatura. A adição de RH como cosubstrato à biodigestores existentes que operam com DLS apresenta-se como uma alternativa viável para o aumento da produção de metano uma vez que esta é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica adicionada.

Palavras-chave: Metano. Biodigestão anaeróbia. Codigestão. Dejetos suínos. Resíduo de hortifruti.

ABSTRACT

ELSNER, V.H.P. STUDY OF METHANE BIOLOGICAL PRODUCTION FROM PIG LIQUID COMBINED WITH FOOD RESIDUES. Dissertation – Faculty of Pharmaceutical Sciences, Department of Biomaterials and Bioprocesses, São Paulo State University (Unesp), Araraquara, 2019.

Swine production reached high levels of productivity through the use of technology, resulting in higher generation of swine manure (SM) with great potential for ground water contamination. Fruit and vegetable waste (FVW) are produced in large quantities in wholesale markets, characterized by high moisture content and volatile organic compounds, causing negative effects in the traditional systems of municipal solid waste disposal. The codigestion of swine manure and organic wastes has been widely explored, with improvements in the degradation of the substrates in digestion and, consequently, of the biogas yields. Thus, in this work, the performance of the codigestion of SM and increasing levels of FVW were evaluated using a factorial design of experiments 2^3 (3 factors; 2 levels) followed by mathematical modelling to describe the volume of methane accumulated during the bioprocess. In order to carry out the assays, mixtures of substrates composed of SM and FVW were prepared in the ratios 4:1, 2.5:1 e 1:1, which were inoculated and digested in batches with hydraulic retention times of 20 to 30 days and temperatures of 35 to 45 °C. The maximum yields were 455.47 and 442.37 NmL CH₄ / g VS and occurred in assays with 2.5:1 and 1:1 SM:FVW ratios, respectively. The SM:FVW ratio was significant for the accumulation of methane during the process, while the hydraulic retention time was not significant at a 95% confidence level. The temperature was marginally significant, with a higher accumulation of methane with increasing temperature. The addition of FVW as a cosubstrate to existing biodigesters operating with SM is a viable alternative for increasing methane production, since this is directly proportional to the amount of organic matter added.

Key words: Methane. Anaerobic digestion. Codigestion. Swine manure. Fruit and vegetable waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxos de carbono e elétrons durante a degradação anaeróbia de material orgânico.	17
Figura 2. Efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento e consequências moleculares nas células.	26
Figura 3. Influência da temperatura sobre a atividade microbiana (a faixa de temperatura apresentada refere-se às usinas operadas com biomassa renovável).	27
Figura 4. Volume necessário para vários substratos a uma COV de 3 kg SVT / m ³ VT.	28
Figura 5. Dispersão do rendimento de biogás em diferentes substratos.	31
Figura 6. Influência dos grupos de substâncias na quantidade e qualidade do biogás.	32
Figura 7. Taxa e volume de produção de gás em função do TRH.	32
Figura 8. Volume e velocidade de formação de metano em função da temperatura.	33
Figura 9. Fluxograma das etapas envolvidas na fase experimental.	35
Figura 10. Ensaio BMP de adequação aos biorreatores batelada.	43
Figura 11. Produtividade de metano em função do TRH em dias.	47
Figura 12. Superfície de resposta do volume acumulado de metano durante o bioprocessamento de digestão anaeróbia de resíduos para TRH constante de 25 dias.	48
Figura 13. Perfis de produção de metano (CH ₄) nos ensaios de biodigestão anaeróbia.	50
Figura 14. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 01.	56
Figura 15. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 02.	56
Figura 16. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 03.	56
Figura 17. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 04.	57
Figura 18. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 05.	57
Figura 19. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 06.	57
Figura 20. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 07.	58
Figura 21. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 08.	58
Figura 22. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 09.	58
Figura 23. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 10.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo de água e produção de dejetos nos diferentes sistemas de produção de suínos.	21
Tabela 2. Caracterização físico-química dos dejetos suínos em crechários e terminação.....	21
Tabela 3. Variáveis e níveis investigados no planejamento fatorial de experimentos.	37
Tabela 4. Condições de mistura dos substratos definidas para os ensaios do planejamento experimental.	38
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial de experimentos 2^3 com triplicatas no ponto central aplicado neste estudo	39
Tabela 6. Resultados da caracterização dos materiais quanto aos sólidos presentes (resultados em triplicata).....	40
Tabela 7. Porcentagem de alimentos na amostra coletada de resíduo de hortifruti.....	42
Tabela 8. Valores da resposta avaliada (CH_4 acumulado) para cada ensaio.	45
Tabela 9. Valores estimados dos coeficientes (b_i) e do coeficiente de determinação (R^2) do modelo matemático e respectivos valores p	46
Tabela 10. Parâmetros finais obtidos nos ensaios do planejamento experimental.	50
Tabela 11. Valores estimados dos parâmetros do modelo e seus respectivos desvios padrão.....	54
Tabela 12. Análise de variância do ajuste do modelo cinético de acumulação de metano aos dados experimentais de cada ensaio.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOGAS	Associação Brasileira do Biogás
AGV	Ácido Graxo Volátil
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BMP	<i>Biological Methane Potential</i> (Potencial Biológico de Metano)
CIBIOGAS	Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DLS	Dejeto Líquido Suíno
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura)
FLU	<i>Bayerisches Landesamt für Umwelt</i> (Secretaria do Estado da Baviera para o Meio Ambiente)
FNR	<i>Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe</i> (Agência Alemã de Recursos Renováveis)
GEE	Gases do Efeito Estufa
GNV	Gás Natural Veicular
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia)
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
KTBL	<i>Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft</i> (Curatório Alemão de Administração para Engenharia e Construção na Agricultura)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
RH	Resíduo de hortifruti
RIS	Relação Inóculo – Substrato
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SFT	Sólidos Fixos Totais
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (Reator anaeróbico de fluxo ascendente)
VDI	<i>Verein Deutscher Ingenieure</i> (Associação de Engenheiros Alemães)
VT	Volume de Trabalho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Biodigestão anaeróbia.....	16
3.2. Suinocultura	19
3.3. Resíduos de hortifruti	22
3.4. Codigestão.....	24
3.5. Temperatura.....	26
3.6. Carga orgânica volumétrica, tempo de retenção hidráulica e grau de degradação.....	28
3.7. Rendimento de biogás.....	30
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1. Procedimento experimental	34
4.2. Parâmetros analisados.....	36
4.3. Análises do potencial biológico de metano (BMP)	36
4.3.1. Determinação das condições iniciais	36
4.3.2. Realização dos ensaios do planejamento experimental.....	37
4.4. Delineamento experimental dos ensaios de fermentação	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Caracterização dos materiais.....	40
5.2. Adequação dos ensaios	42
5.3. Análise estatística dos resultados do planejamento experimental.....	45
5.4. Avaliação da produção de metano e redução da matéria orgânica.....	49
5.5. Modelagem da cinética de acumulação de metano	52
6. CONCLUSÃO	60
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Os finitos recursos energéticos fósseis, que em 2015 cobriram 81,6% do suprimento global de energia (IEA, 2017), bem como o fenômeno do aquecimento global, são provavelmente os maiores problemas ambientais atualmente. As fontes de energia renováveis, que no presente estão sendo massivamente expandidas, resolvem ambos os problemas de uma só vez e protegem o petróleo como um recurso material valioso (ZAK, 2012). A biomassa é uma das fontes de energia renovável com maior potencial de crescimento nos próximos anos, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis (CNI, 2012). A mudança do conceito para a sociedade do que um “resíduo” realmente é, está levando a uma tendência de crescimento contínuo de práticas de reciclagem e reutilização de resíduos agrícolas, urbanos e industriais. Um processo em especial que segue este propósito e que tem sido utilizado há muitos anos, é a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos (BACKES, 2011).

O biogás, principal produto da digestão anaeróbia, consiste em uma mistura de diversos gases, contendo principalmente de 55 a 70% de metano (CH_4) e de 30-45% de dióxido de carbono (CO_2). Vestígios de outros compostos inorgânicos (CO , H_2 , H_2S , NH_3 , N_2 , N_2O e H_2O), bem como compostos orgânicos voláteis (C_1 - C_6) também podem ser encontrados no biogás (GERARDI, 2003; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). O biogás é uma fonte de energia renovável que, ao contrário das energias solar e eólica, pode ser facilmente armazenada e transportada, bem como ser usada como matéria-prima na indústria química (FEHRENBACH *et al.*, 2008; EDER; KRIEG, 2012).

No Brasil, programas oficiais lançados em 2005 estimularam a implantação de biodigestores focados, principalmente, na redução da dependência de adubos químicos, na geração de energia e na possibilidade de participarem do mercado de carbono, acarretando diminuição do impacto ambiental ao reduzir a emissão de gases de efeito estufa causado pelo armazenamento dos dejetos suínos em esterqueiras e lagoas (OLIVEIRA; HIRAGASHI, 2006). Os primeiros projetos de geração de energia com motogeradores a biogás instalados no Paraná em 2006 apresentaram resultados positivos, culminando em 2009, com a primeira resolução brasileira normatizando a modalidade de venda distribuída de energia até 1 MW, a ANEEL nº 390/2009 (ERBR, 2018).

A partir deste marco, o ambiente regulatório brasileiro avançou consideravelmente em prol do biogás. Decretos, leis e convênios nos âmbitos municipal, estadual e federal outorgaram percentuais de adição de biometano à rede de gás natural canalizado, reduções e/ou isenções de ICMS para equipamentos ligados à geração de energia com o biogás e também para o fornecimento à rede da energia gerada, entre outros (ABIOGÁS, 2018). Em 2015, a ANEEL por meio da resolução nº 687/2015 regulamentou a microgeração com biogás até 75kW e a minigeração até 5 MW para cogeração qualificada. Ainda em 2015, a resolução ANP nº 8/2015 especificou as características do biometano oriundo de resíduos agrosilvopastoris e regulamentou a intercambialidade com o GNV.

Em 2017, a ANP outorgou nova regulamentação por meio da Resolução nº 685/2017 de especificação do biometano oriundo de aterros e estações de tratamento de esgoto (ETEs) e intercambialidade com o GNV, autorizando a injeção do biometano na rede de gás natural. Ainda em 2017, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa Renovabio, com o objetivo de expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseado na previsibilidade e na sustentabilidade e compatível com o crescimento do mercado.

De acordo com levantamento realizado pelo Centro Internacional de Biogás (CIBIOGÁS, 2019), havia 276 plantas de biogás em operação em 2018, produzindo diariamente cerca de 3,1 milhões de Nm³ de biogás para geração de energia elétrica, térmica, mecânica e Biometano. Número que representa um aumento de 117% na quantidade de plantas em operação em relação ao ano de 2015. O crescimento do volume de biogás produzido diariamente pelas plantas foi de 138%, indicando um possível aumento de plantas de biogás de médio e grande porte. O levantamento também indicou que havia 82 plantas em planejamento ou instalação em 2018, com estimativa de produção diária de 1,5 milhões de Nm³ de biogás. O aumento deste dado em relação ao levantamento anterior mostra que o mercado não só teve um crescimento nos últimos 3 anos, como também esse crescimento está ocorrendo com uma aceleração maior do que a observada anteriormente.

Segundo dados da Associação Brasileira de Biogás (ABIOGÁS, 2018), o potencial brasileiro de produção diária de biogás alcança os 41 bilhões de Nm³ para resíduos do setor sucroenergético, 38 bilhões de Nm³ no setor de proteína animal e 4 bilhões de Nm³ no setor de saneamento. Esses números equivalem a 36% da demanda de energia elétrica nacional ou 70% da demanda nacional por diesel, o que justifica o desenvolvimento de pesquisas na área de geração de biogás.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar os efeitos isolados e combinados das variáveis relação de mistura entre os substratos, tempo de retenção hidráulica e temperatura sobre a produção de metano (CH_4) a partir da codigestão de dejetos líquido suíno e resíduos de hortifrúti em escala de bancada.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o dejetos líquido suíno (DLS) e resíduo de hortifrúti (RH) bruto quanto à concentração de sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos fixos totais (SFT);
- Definir as condições iniciais de relação inóculo/substrato (RIS) e carga orgânica adicionada aos biorreatores batelada;
- Modelar matematicamente a cinética de acumulação de metano;
- Avaliar a influência dos efeitos isolados e combinados da relação de mistura entre os substratos, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e tempo de retenção hidráulica (dias) sobre a produção biológica de metano.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodigestão anaeróbia

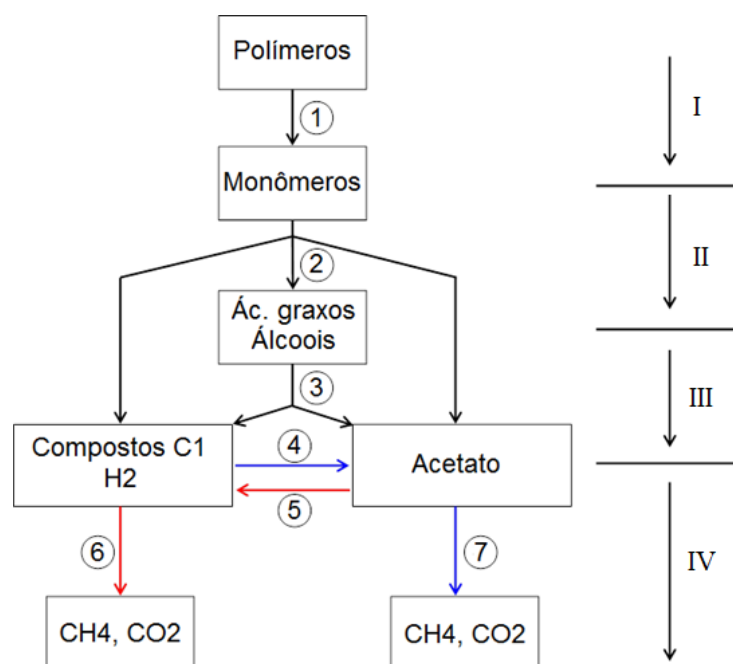
Dentro do ciclo natural dos nutrientes, os processos biológicos servem para que os materiais orgânicos, sob ação do oxigênio atmosférico (processo aeróbio) ou a ausência de oxigênio (processo anaeróbio), sejam devidamente degradados. Os dois processos de degradação mais significativos são a compostagem (aeróbia) e a biodigestão (anaeróbia). Ambos os processos têm em comum que o carbono aproveitável, sob condição de liberação de energia, é oxidado a CO_2 . Na compostagem, a quantidade total de carbono aproveitável pode ser oxidada a CO_2 , processo em que grande quantidade de calor (energia térmica) é liberada e transferida para o ambiente. Na biodigestão, menos da metade do carbono é oxidada a CO_2 , e, ao invés de gerar calor, a outra parte é direcionada para a produção de gás metano (CH_4) e armazenada como energia química.

A digestão anaeróbia é realizada por diferentes bactérias e arqueas e envolve um processo complexo, que naturalmente gera uma série de produtos. Estes produtos se acumulam apenas temporariamente por causa da relação sinérgica que estes organismos fermentativos têm uns com os outros numa relação em cadeia, na qual os produtos de um grupo de organismos rapidamente servem de substrato para o próximo grupo, levando à produção de metano pelas arqueas. Os diferentes grupos de microrganismos responsáveis pela produção de biogás necessitam de condições ambientais relativamente diferentes, e todos os processos metabólicos favoráveis à formação de metano são tamponados em meio ligeiramente alcalino (GEORGACAKIS; SIEVERS; IANNOTTI, 1982; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; EDER; KRIEG, 2012).

A biodigestão anaeróbia geralmente é dividida em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 1). Durante a hidrólise do substrato (Fase I), macromoléculas como proteínas, carboidratos e gordura, são transformadas em seus monômeros como aminoácidos, açúcares e ácidos graxos (Reação 1). Esta etapa pode ser potencialmente limitante se o material orgânico contiver altas concentrações de sólidos ou grandes quantidades de celulose, fazendo com que a hidrólise ocorra lentamente (BASTAM, 2008). O processo de hidrólise em si envolve várias etapas, incluindo a produção de enzimas, difusão, adsorção, reação e desativação (BACKES, 2011). A taxa de hidrólise global depende do material orgânico, tamanho, forma, superfície, concentração de biomassa, produção e adsorção de enzimas (BATSTONE *et al.*, 2000).

Na acidogênese (Fase II), os produtos formados na hidrólise são degradados por bactérias acidogênicas em ácidos orgânicos de cadeia curta (também conhecidos como ácidos graxos voláteis – AGVs, incluindo ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), ácido propiônico ($C_3H_6O_2$), ácido butírico ($C_4H_8O_2$) e ácido lático ($C_3H_4O_2$)), álcoois, dióxido de carbono e hidrogênio (Reação 2) (BACKES, 2011).

Figura 1. Fluxos de carbono e elétrons durante a degradação anaeróbia de material orgânico.



Azul: Fluxo de carbono e elétrons em baixas temperaturas, baixa concentração de acetato e $pH < 7$ (natureza); **Vermelho:** Fluxo de carbono e elétrons em altas temperaturas, alta concentração de acetato e $pH > 7$ (biorreator). Fonte: Adaptado de Schink (1997).

Os microrganismos responsáveis por essas transformações pertencem, principalmente, às classes *Clostridia* e *Bacteroides* (KRAUSE *et al.*, 2008; KLOCKE, 2011). As bactérias usam uma via metabólica em que os metabólitos mais reduzidos são produzidos, como os AGVs, lactato ($C_3H_5O_3$) e etanol (C_2H_6O). A via dominante depende de vários fatores como a concentração de substrato, pH e as concentrações de hidrogênio dissolvido (RODRIGUEZ *et al.*, 2006). Em $pH < 5$ a produção de etanol é maior, enquanto a maior pH mais ácidos graxos voláteis são produzidos (REN; WANG; HUANG, 1997). Em $pH < 4$, todos os processos de fermentação podem cessar (HWANG *et al.*, 2004). Os produtos da fermentação consistem aproximadamente de 51% de acetato, 19% de hidrogênio, e os demais são produtos mais reduzidos como AGVs, álcoois ou lactato. Entre os produtos da fermentação, AGVs são os intermediários mais comumente encontrados na fase líquida em um biorreator (PIND; ANGELIDAKI; AHRING, 2003).

Na acetogênese (Fase III), ocorre a oxidação dos compostos intermediários anteriormente formados, como propionato, butirato e outros AGVs, por bactérias acetogênicas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (Reação 3), considerando também que acetato pode ser produzido a partir de CO_2 e H_2 (Reação 4). Microrganismos dos gêneros *Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*, *Syntrophospora*, *Syntrophus* e *Smithella* são os responsáveis por essas reações (BAUER; LEBUHN; GRONAUER, 2009). Esta etapa é fundamental para a biodigestão anaeróbia, pois ocorre a sintrofia entre os microrganismos acetogênicos e metanogênicos.

A metanogênese (Fase IV) é a etapa final do processo, responsável diretamente pela produção de metano, e constitui, em muitos casos, o passo que governa todo processo de degradação do substrato. As arqueas metanogênicas exibem vários atributos bioquímicos e estruturais únicos, as quais adaptaram-se para viver em habitats específicos. Possuem coenzimas e cofatores específicos e degradam apenas um número limitado de substratos com baixo número de carbonos: acetato, metanol, hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 1997). Nesta etapa, acetato é então reduzido a CO_2 e H_2 (Reação 5), sendo o hidrogênio oxidado pela redução de CO_2 a CH_4 por microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos (Reação 6) por arqueas da família *Methanosarcinaceae* (FERRY; LESSNER, 2008) e das espécies *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales* e *Methanococcales* (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005; BAUER *et al.*, 2008; LEBUHN; BAUER; GRONAUER, 2008). Além da via hidrogenotrófica, metano pode também ser produzido por clivagem do acetato via metanogênese acetoclástica (Reação 7) por arqueas das famílias *Methanosarcinaceae* e *Methanosaetaceae* (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

Estas reações paralelas estão sempre em equilíbrio dinâmico e a direção principal da reação depende fortemente da temperatura e concentração de reagentes e produtos (STAMS, 1994; SCHINK, 1997). Por motivos termodinâmicos, a formação de acetato por H_2 e CO_2 (Reação 4) só pode concorrer com a metanogênese hidrogenotrófica (Reação 6) em baixas temperaturas e concentrações de acetato (SCHINK, 1997). Em usinas de biogás com alta carga orgânica volumétrica (COV) domina a via hidrogenotrófica (BAUER *et al.*, 2008). No entanto, a taxa de degradação do acetato por oxidação sintrófica (Reações 5 e 6) é mais lenta que a clivagem direta por microrganismos metanogênicos acetoclásticos (SCHNÜRER; ZELLNER; SVENSSON, 1999).

Segundo HAANDEL; LETTINGA (1994) se por alguma razão a velocidade de consumo de AGVs durante a metanogênese não acompanhar a taxa de produção dos mesmos, poderá surgir uma situação de instabilidade por redução do pH. Isto pode ocasionar uma redução na atividade metanogênica e um aumento na produção líquida de ácido, levando a uma acidificação do meio contido no reator, sendo isso a causa mais comum de problemas operacionais em sistemas de tratamento anaeróbio, uma vez que a tolerância das arqueas metanogênicas é limitada em relação à acidez do meio.

Alguns dos indicadores do desequilíbrio do sistema incluem mudanças na produção do biogás, sua composição (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S), pH e concentração de diferentes AGVs no meio, redução dos SV consumidos, redução da DQO/DBO consumida, mudança na relação C/N e outros. A produção de biogás e sua composição está intimamente ligado à carga orgânica aplicada ao reator. Muitas vezes quando o biorreator é sobrecarregado com uma alta COV, este responderá aumentando imediatamente a produção de biogás, entretanto, em seguida uma diminuição repentina pode ocorrer, pois os níveis de produtos inibidores (ácidos) são demasiadamente elevados e o pH tende a diminuir. Estes fortes desequilíbrios podem causar variações na composição do biogás, como elevação dos níveis de dióxido de carbono e hidrogênio porque não são consumidos suficientemente rápido pela metanogênese (POULSEN, 2003; BACKES, 2011).

Mudanças no processo também podem ocorrer simplesmente devido a uma mudança no substrato utilizado, o que é comum. A verdadeira indicação de desequilíbrio ocorre quando há uma mudança na produção de biogás ou na sua composição, sem qualquer alteração do substrato. Se houver um desequilíbrio no sistema, geralmente isso levará a um acúmulo de AGVs e a consequente diminuição do pH. Esse acúmulo de ácidos orgânicos nem sempre resultará em um declínio imediato do pH se a capacidade de tamponamento do meio for elevada, o que frequentemente é o caso quando dejetos animais são usados. Por isso, geralmente o pH não é o melhor indicador, mas sua medição é relativamente fácil (POULSEN, 2003).

3.2. Suinocultura

A crescente demanda mundial pela produção de alimentos provoca, como consequência, um aumento da produção agropecuária, que por sua vez acentua os impactos ambientais. O Brasil, em seu papel de líder mundial em exportação de proteína, abateu 10,46 milhões de

cabeças de suínos apenas no 1º trimestre de 2017, sendo este o melhor resultado para o período desde que se iniciou o levantamento em 1997 (IBGE, 2017).

Para atender a essa demanda houve um aumento do emprego de tecnologias agropecuárias (mecanização de operações, melhor alimentação do rebanho), o que levou a obtenção de índices elevadíssimos de produtividade, resultando em maior geração de resíduos com grande potencial poluidor, concentrada em determinadas regiões do país (BÜHRING; SILVEIRA, 2016). Devido à falta de tecnologias adequadas para o tratamento de dejetos líquidos suínos (DLS), esses resíduos se transformaram na maior fonte poluidora dos mananciais das regiões em que esses animais são manejados (MAPA, 2016). Atualmente, a produção em massa de animais em regime intensivo gera expressiva quantidade de dejetos, atingindo números de quase 130 vezes a do lixo humano (NESHAT *et al.*, 2017). Deve-se, portanto, buscar meios para gerenciar essa enorme quantidade de dejetos diariamente produzida.

Na suinocultura, a quantidade de DLS produzida varia para cada fase de criação do suíno, bem como com o peso, sexo, raça, dieta e digestibilidade do animal. A Tabela 1 mostra o consumo de água e a produção de dejetos por fase de produção. As unidades de reprodução, como a produção de desmamados ou leitões, devido aos requisitos sanitários, apresentam utilização excessiva de água para higienização. Por consequência, a diluição da matéria orgânica reduz a produção de biogás (CARDOSO, 2014).

A composição desses dejetos associa-se também ao tipo de manejo e armazenamento adotados, os quais podem variar na concentração dependendo diretamente da diluição e de seus componentes (Tabela 2) (MAPA, 2016). O DLS é constituído de fezes, urina, restos de ração e água de lavagem das instalações. No Brasil, o DLS possui cerca de 22,4 g/L de sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO) média de 25.543 mg O₂/L (MAPA, 2016), teor médio de nutrientes em base seca em torno de 3% de nitrogênio (N), 4% de fosfato (P₂O₅) e 4% de potássio (K₂O) (MIYAZAWA; BARBOSA, 2015). De acordo com FNR (2013) e KTBL (2013), a fermentação de DLS gera uma produção média de 250 Nm³ de metano por tonelada de sólidos voláteis totais (SVT), variando de 180 a 360 Nm³ CH₄ / t SVT.

Tabela 1. Consumo de água e produção de dejetos nos diferentes sistemas de produção de suínos.

Sistema de produção de suínos	Massa suíno (kg)	Consumo água* (L/animal.dia)	Volume dejetos* (L/animal.dia)
Ciclo completo (CC)	-	72,9	47,1
Unidade de Produção de Leitoes (UPL)	-	35,3	22,8
Produção de Desmamados (UPD)	-	27,8	16,2
Crechários (CR)	6 a 28	2,5	2,3
Unidade de Terminação (UT)	23 a 120	8,3	4,5

*Nos sistemas CC, UPL e UPD os valores de referência levam em conta apenas o número de matrizes.

Fonte: Adaptado de MAPA (2016).

Tabela 2. Caracterização físico-química dos dejetos suínos em crechários e terminação.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média
Sólidos Totais (g/L)	12,7	49,4	22,4
Sólidos Voláteis Totais (g/L)	8,43	39,0	16,4
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	11.530	38.448	25.543
Nitrogênio Total Kjeldhal (mg/L)	1.660	3.710	2.374
Potássio total (mg/L)	320	1.180	578
Fósforo total (mg/L)	260	1.140	536

Fonte: Adaptado de MAPA (2016).

Segundo PINTO et al. (2014), o atual sistema de acondicionamento em lagoas de estabilização não minimiza a capacidade de poluição dos DLS porque favorece a produção de gases nocivos que contaminam as camadas atmosféricas superiores. Assim, a estabilização do DLS é o objetivo mais importante do tratamento de dejetos suíno. Os sistemas de manejo de dejetos suínos proporcionam vantagens ambientais e financeiras e, portanto, devem ser considerados como um fator complementar no desenvolvimento da economia local (RIAÑO; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2015). Geralmente, as técnicas de compostagem, tratamento aeróbio e digestão anaeróbia são recomendadas para tratar o dejetos antes do uso como biofertilizante (WU et al., 2017).

Uma solução para o controle dos impactos ambientais causados por esse processo produtivo é a implementação de biodigestores, equipamentos nos quais é realizada a fermentação anaeróbia da matéria orgânica, produzindo biogás e biofertilizante (CASTANHO; ARRUDA, 2008; BACKES, 2011; BÜHRING; SILVEIRA, 2016). A utilização da digestão anaeróbia tem se apresentado como uma tecnologia viável e promissora, pois é possível o aproveitamento do biogás para geração de energia elétrica, aquecimento das instalações e substituição do gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás natural (GN) (SOARES, 2016; MEYER; RIBEIRO; POMBO, 2017).

3.3. Resíduos de hortifruti

Os resíduos de hortifrúti (RH) são uma categoria importante de resíduos produzidos em grandes quantidades nos mercados atacadistas e em outras atividades ao redor do mundo (SCANO *et al.*, 2014; EDWIGES *et al.*, 2018). Aproximadamente 1.728 milhões de toneladas de frutas e legumes foram produzidas em todo o mundo em 2011; o Brasil tem uma posição de liderança neste mercado, sendo o terceiro maior produtor mundial de frutas e o terceiro maior produtor americano de vegetais (FAO, 2014a).

Segundo o Relatório de Desperdício de Alimentos e Mudança Climática (FAO, 2014b), cerca de 15% das frutas e 25% das hortaliças são desperdiçados na parte inferior da cadeia de produção. Tradicionalmente, cerca de 97% dos resíduos domésticos e públicos brasileiros, incluindo o RH, são destinados a aterros e outros locais de deposição de resíduos, enquanto apenas 2% dos resíduos é reciclado e 1% é compostado, não havendo dados registrados sobre recuperação de energia (IPEA, 2011). Como a quantidade de materiais reciclados aumentou nos últimos anos, o desperdício de alimentos tornou-se um problema a ser resolvido. Além disso, o aumento da regulamentação da disposição de resíduos orgânicos em aterros sanitários está dirigindo o interesse para a biodigestão anaeróbica desses resíduos (EBNER *et al.*, 2016).

Tradicionalmente, a maioria desses resíduos são tratados por compostagem, disposição em aterros ou incineração juntamente com outros resíduos sólidos urbanos (RSU). Ao contrário de outros RSUs, o RH é caracterizado por elevado teor de umidade e de compostos orgânicos altamente biodegradáveis, o que pode potencialmente causar efeitos negativos nos sistemas tradicionais de tratamento de RSU, como por exemplo: propagação de odor durante a compostagem, emissão de gases do efeito estufa (GEEs), geração de lixiviado em aterros e queima instável gerando dioxinas durante a incineração (HARTMANN; AHRING, 2006). Em

conjunto com os impactos negativos mencionados, a produção de RH aumenta os custos operacionais de mercado devido aos custos de transporte, perdas durante as vendas e custos de disposição (SCANO *et al.*, 2014).

Em contraste com essas perdas, a biodigestão anaeróbica pode converter o RH em biogás, que pode ser usado para produzir energia, evitando os problemas ambientais mencionados (KAFLE *et al.*, 2014). Resíduos de hortifruti representam uma matéria-prima favorável à biodigestão anaeróbica porque é gerado em grandes quantidades em alguns locais, como mercados atacadistas, em oposição aos desperdícios de alimentos residenciais que são gerados em menor quantidade em um grande número de locais. Além disso, pode ser mais fácil reduzir a presença de contaminantes no RH, devido ao menor número de geradores de resíduos e oportunidade de treinamento dos funcionários para a correta separação do RH (LOPEZ; DE LA CRUZ; BARLAZ, 2016).

O RH é caracterizado pelo alto teor de umidade e pela presença de compostos orgânicos de alta biodegradabilidade, sendo tipicamente o teor de sólidos totais (ST) menor que 10% e o de sólidos voláteis totais (SVT) de 85% (SCANO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). Existem numerosos estudos para medir o potencial de metano nos resíduos alimentares e a produção varia entre 130 e 630 Nm³/ton SVT (LOPEZ; DE LA CRUZ; BARLAZ, 2016). Vários fatores podem explicar esse intervalo, incluindo a variação na composição química dos resíduos, tamanho das partículas, configuração do reator e o tempo de retenção no sistema.

Na literatura específica estão apresentados vários estudos sobre a biodigestão anaeróbia de RH. Entretanto, apenas em poucos estudos foi realizada a digestão tendo o RH como única fonte de substrato, sendo a maioria desses estudos em escala laboratorial. Os únicos estudos realizados em escala piloto ou industrial usaram o RH em codigestão com outros materiais (TAMBONE *et al.*, 2010; KHALID *et al.* 2011). A biodigestão de RH como único substrato é uma tarefa desafiadora porque o alto teor de açúcares simples promove uma rápida acidificação do meio resultando em inibição da atividade metanogênica. Para reduzir o efeito da acidificação e dos processos de inibição, outros substratos são adicionados para codigestão (como dejetos animais e esgoto). De fato, a adição de cosubstratos adequados garantem melhor estabilidade ao processo pela manutenção quase constante do teor de sólidos voláteis e evitando o aumento de substâncias facilmente degradáveis (SCANO *et al.*, 2014).

3.4. Codigestão

A biodigestão anaeróbia é útil para a decomposição de uma ampla variedade de substratos, incluindo aqueles contidos em resíduos municipais, agrícolas e industriais. A fermentação de um único tipo de substrato (monodigestão) apresenta, porém, alguns efeitos colaterais, como longos tempos de retenção e baixo grau de decomposição dos compostos orgânicos (ALHRAISHAWI; ALANI, 2018). Em muitos casos, ocorre inibição do processo por altas concentrações de amônia ou outros sais, especialmente quando se utiliza, por exemplo, apenas um único substrato rico em proteína, sem diluição e sem correção na relação carbono/nitrogênio (ESPOSITO *et al.*, 2012). Assim, a codigestão anaeróbia apresenta-se como uma opção conveniente para superar as desvantagens da monodigestão (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014).

Vários pesquisadores têm relatado os benefícios do uso de substratos mistos (codigestão), incluindo o aumento da produção de biogás, elevadas velocidades de degradação e maior capacidade do digestor (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2014; AICHINGER *et al.*, 2015). Os efeitos benéficos da codigestão estão principalmente relacionados a uma disponibilidade balanceada de macro e micronutrientes requeridos pela comunidade microbiana, otimização do teor de umidade, maior capacidade de tamponamento e de diluição de compostos inibitórios ou tóxicos (CUETOS; GOMES, 2008; PATIL; DESHMUKH, 2015).

O aumento na produção de biogás proporcionado pela codigestão depende de muitos fatores, destacando-se a natureza do substrato e a sua composição química. As usinas de biogás agrícolas são normalmente projetadas com base na codigestão, para a qual, além dos dejetos animais como substrato básico, outros substratos orgânicos são fornecidos. (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Estes cosubstratos são avaliados de acordo com vários critérios que levam em conta tanto o potencial de produção de metano quanto suas influências na microbiologia e na química da degradação anaeróbia, incluindo a avaliação na presença de inibidores (metais pesados) ou patógenos (LFU, 2007). Ao usar esses cosubstratos, a produção do biogás pode ser significativamente aumentada e, portanto, a atratividade financeira destes projetos torna-se bem maior (HEIERMANN; SCHELLE; PLÖCHL, 2002).

Ansprach e Möller (2009) diferenciam três estratégias em usinas de biogás agrícolas, que são definidas pelas proporções de dejetos animais e biomassa renovável, como silagem de milho, centeio ou cereais diversos. Para pequenas e médias usinas, em particular, o substrato base consiste em dejetos animais, que são usados exclusivamente ou em codigestão com biomassa renovável. Cerca de 46% das fazendas possuem pelo menos 50% de dejetos animais em sua mistura de substrato enquanto que 43% das usinas de biogás, principalmente de maior porte, operam com base em pelo menos 50% de biomassa renovável.

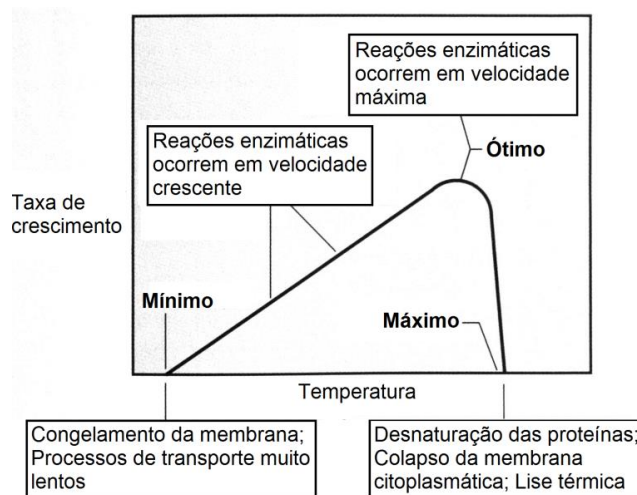
Usinas de biogás agrícolas tendem a fechar o ciclo de nutrientes pela aplicação do digestado no campo. A utilização de cosubstratos não-agrícolas pode levar ao campo poluentes e contaminantes (metais pesados) em áreas cultiváveis. Por esta razão, é importante realizar uma caracterização minuciosa dos cosubstratos disponíveis (FNR, 2009). Além disso, usinas que operam em codigestão são passíveis de variações frequentes na quantidade e qualidade do biogás produzido, podendo causar danos aos equipamentos motogeradores (FNR, 2013b).

A definição mais contemporânea de codigestão é a de digestão de uma combinação de substratos biodegradáveis selecionados com um substrato base que uma usina de biogás foi inicialmente projetada para processar. A ideia geral é maximizar a produção de biogás, adicionando cosubstratos que produzem maior quantidade de biogás por unidade de massa do que o substrato base (ZAMANZADEH *et al.*, 2017). Uma das razões para o aumento do interesse pela codigestão é a criação de oportunidades para o aproveitamento de resíduos biodegradáveis não aproveitados atualmente, devido ao grande número de usinas de biogás em funcionamento ou em instalação no mundo inteiro. A competição pelos cosubstratos mais comuns aumentará, o que elevará os preços e forçará a busca por substratos não padronizados baseada em cuidadosos protocolos de avaliação (TOTZKE, 2009). A avaliação dos substratos ou efluentes destinados à produção de biogás deve buscar esclarecer os efeitos sinérgicos e evitar possíveis efeitos antagônicos durante a codigestão anaeróbia (AGUILAR-AGUILAR *et al.*, 2017). Para Lin *et al.* (2018) proporções adequadas de mistura de cosubstratos são importantes para alcançar condições equilibradas e a análise para 2 cosubstratos pode ser realizada utilizando-se planejamento fatorial de experimentos, enquanto que casos envolvendo 3 ou mais cosubstratos devem ser analisados utilizando-se a técnica de delineamento de misturas.

3.5. Temperatura

A temperatura desempenha um papel crítico na velocidade de degradação anaeróbia e, assim, na taxa de formação de metano. Reações biológicas são catalisadas por enzimas e o aumento de temperatura, até certo ponto, aumenta a velocidade das reações. Cada microrganismo tem um intervalo ótimo de temperatura definido que se estende entre mínimo, ótimo e máximo (Figura 2), sendo esse intervalo característico para cada espécie. Existem espécies com intervalos entre -5 °C e +115 °C, de psicrófilicos a hipertermofílicos (MADIGAN *et al.*, 2013). Cada grupo possui diferentes requisitos e temperaturas não convenientes podem vir a inibir e até mesmo causar danos irreversíveis aos microrganismos.

Figura 2. Efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento e consequências moleculares nas células.



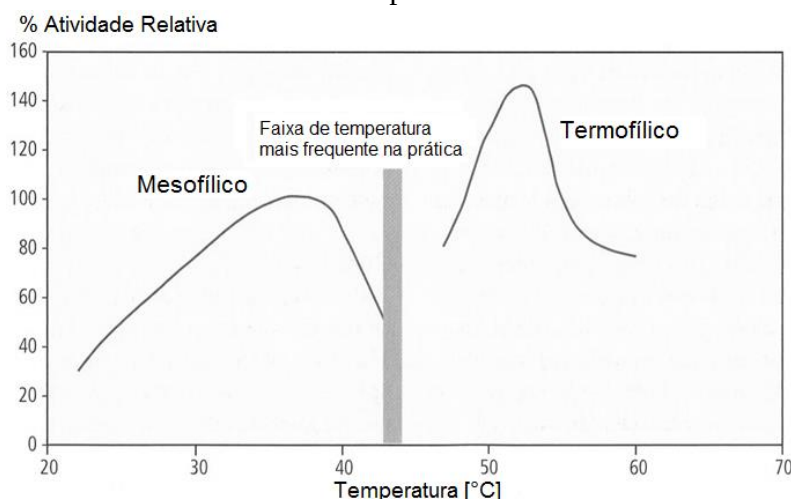
Fonte: EDER; KRIEG (2012)

A faixa de temperatura abaixo de 25 °C, referida na área de biogás como psicrófila, não tem real importância pois essa faixa atinge apenas 75% da produção de metano na faixa mesófila, em períodos de tempo 5 vezes maiores (CYSNEIROS *et al.*, 2011). O ponto ótimo na faixa mesófila (25 – 45 °C) é de 38 °C e na faixa termófila (45 – 60 °C) é de 52 °C (Figura 3). De um modo geral, a atividade metanogênica entre os dois pontos ótimos é menor (MADIGAN *et al.*, 2013), mas a biomassa no biorreator pode aclimatar-se bem e desenvolver um processo bastante estável e com taxas de produção de metano semelhantes (LINDORFER *et al.*, 2008; HÖLKER, 2011).

A operação termófila assegura uma atividade metabólica superior, acarretando maior velocidade de degradação de substrato, mas, também aumentando a susceptibilidade a falhas do processo de fermentação (SCHERER *et al.*, 2000; GERARDI, 2003; DEUBLEIN;

STEINHAUSER, 2008; LIEBENEINER; LUTHARDT-BEHLE; THEILEN, 2008; EDER; KRIEG, 2012). A tolerância a variações de temperatura também é reduzida em comparação com o processo mesofílico, o mesmo acontecendo para a capacidade tamponante devido à solubilidade reduzida dos gases com efeito tamponante (amônia e dióxido de carbono) (KALTSCHMITT; HARTMANN; HOFBAUER, 2009; EDER; KRIEG, 2012). A solubilidade reduzida da amônia pode, quando se utilizando dejetos com alta carga de nitrogênio, levar a inibição do processo (SCHERER, 1995; DEUBLEIN; STEINHAUSER 2008). Em comparação com usinas operadas na faixa mesofílica, a diversidade microbológica também é menor (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005; BAUER *et al.*, 2008; LEBUHN; BAUER; GRONAUER, 2008).

Figura 3. Influência da temperatura sobre a atividade microbiana (a faixa de temperatura apresentada refere-se às usinas operadas com biomassa renovável).



Fonte: EDER; KRIEG (2012).

A fermentação do biogás tem ainda, em condições mesofílicas acima de 38 °C, um efeito de higienização, especialmente contra fitopatógenos (SEIGNER *et al.*, 2010). Em operação termofílica, a sanitização ocorre cerca de três vezes mais rápida, com todos os vírus e bactérias prejudiciais sendo eliminados em aproximadamente 24 h de retenção (BÖHM, 1998; EDER; KRIEG, 2012). Assim, materiais que necessitam de sanitização podem ser fermentados em operações termofílicas. No entanto, carregamentos do biorreator em intervalos maiores que 24 horas não permitem operações economicamente viáveis, correndo-se também o risco de causar distúrbios na fermentação, o que sugere a higienização do material em uma etapa anterior à biodigestão (SCHNEICHEL, 2011; EDER; KRIEG, 2012).

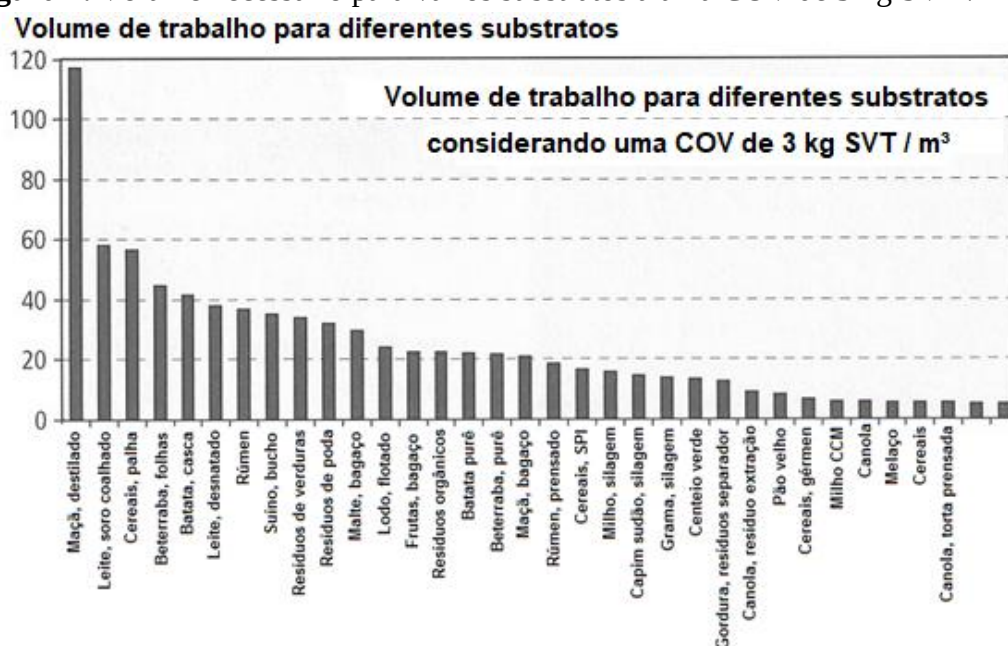
Um levantamento em 413 usinas de biogás mostra que apenas 6% das usinas operam na faixa termofílica, sendo que em aproximadamente um quarto destas usinas a temperatura de

operação fica entre 38 e 40 °C (FNR, 2013). Um banco de dados contendo informações sobre 1.400 usinas que fermentam biomassa renovável mostra que a temperatura média do processo é de 43,4 °C (Figura 3) (HÖLKER, 2011). Nestas usinas, devido aos processos oxidativos mais intensos, pode ocorrer um auto aquecimento, elevando a temperatura dentro do biorreator (EDER; KRIEG, 2012; ZAK, 2012).

3.6. Carga orgânica volumétrica, tempo de retenção hidráulica e grau de degradação

O desempenho de uma usina de biogás é avaliado em relação a carga orgânica volumétrica (COV). Com unidade kg SVT/(m³.d) ela define a entrada diária de substrato, em quilos de sólidos voláteis totais por unidade de volume do biorreator (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; EDER; KRIEG, 2012; FNR, 2013a; GÖRISCH; HELM, 2014). O volume do biorreator é ocupado em maior ou menor grau de acordo com o fornecimento de diferentes materiais (Figura 4). A COV é, por conseguinte, limitada de um lado pelos sólidos totais (ST) dos materiais de entrada dado que se a concentração passar de 10%, a viscosidade aumenta muito, afetando a capacidade de bombeamento e agitação no biorreator (KÖTTNER, 2000; FNR, 2013a). Por outro lado, a COV a ser aplicada também depende, em particular, da utilização de substratos altamente degradáveis e energéticos com grande potencial de acidificação e da capacidade tamponante do biorreator (ZAK, 2012).

Figura 4. Volume necessário para vários substratos a uma COV de 3 kg SVT / m³ VT.



Fonte: EDER; KRIEG (2012)

Um aumento na COV de 2 para 3 kg SVT/(m³.d), faixa na qual a maioria das usinas são operadas (EDER; KRIEG, 2012; FNR, 2013a), pode causar uma alta drástica da concentração de H₂ no biorreator, o que afeta tanto a degradação de ácidos orgânicos quanto a produção de metano (SCHINK, 1997; BISCHOFBERGER et al., 2005; FRANKE; WEGER; FAULSTICH, 2008). Entretanto, COVs de 1,0 a 1,5 kg SVT / m³.d diminuem o rendimento da produção de metano (KEYMER, 2005).

O tempo de retenção hidráulica teórico (TRH) representa, em relação ao volume do biorreator (m³) e entrada diária de material (m³/d), o tempo em dias que o substrato permanece no interior do biorreator. Para biomassa renovável deve-se permitir pelo menos 42 dias de TRH e para substratos de processamento agroindustrial de 20 a 35 dias (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; EDER; KRIEG, 2012). Em 33% das 413 usinas examinadas por FNR (2013), o TRH variou de 40 a 80 dias. TRHs menores que 15 dias podem causar a lavagem das comunidades sintróficas de lento crescimento, o que pode gerar uma diminuição na produção de metano (KÄMPFER; WEISSENFELS, 2001; GERARDI, 2003). Caso a porção sólida do substrato seja separada da fase líquida (como em biorreatores de leito fixo), pode-se facilmente reduzir o TRH (NAJAFPOUR *et al.*, 2010).

Usinas de biogás com grande fluxo de substratos e, conseqüentemente maior COV, tem TRHs mais curtos e geralmente menor grau de degradação da matéria orgânica. O grau de degradação depende fortemente da composição do material de entrada. Substratos contendo muitos carboidratos, gorduras e proteínas são rapidamente degradados em TRHs curtos. Em TRHs usuais podem ser alcançados graus de degradação do substrato de 60% a 76% (FNR, 2013a), tendo a utilização de dejetos bovinos influência positiva (HÖLKER, 2009; EDER; KRIEG, 2012; FNR, 2013a). No entanto, dados de COV, TRH e grau de degradação de substratos devem ser vistos com cautela, pois uma comparação pode ser difícil devido aos diferentes processos, métodos de controle e escala utilizados, ou até mesmo informações ausentes (ANZER *et al.*, 2003; OECHSNER; LEMMER, 2003; FISCHER; KRIEGER, 2005; EDER; KRIEG, 2012).

Para alguns sistemas, são indicadas COVs muito altas, em que, em certas circunstâncias, nem todo o volume do(s) biorreator(es) e/ou todo volume de alimentação de substratos foram incluídos nos cálculos (EDER; KRIEG, 2012). Além disso, as proporções de mistura dos materiais de entrada muitas vezes não são levadas em consideração ou as quantidades de substrato são insuficientemente registradas (SCHATTNER; GRONAUER, 2000).

3.7. Rendimento de biogás

Para estimar o potencial de produção de biogás, considera-se a produção de metano a partir da porção orgânica da biomassa seca. O teor de sólidos totais (ST) é determinado em uma estufa a 105 °C, enquanto que a determinação do teor de sólidos voláteis totais (SVT) é feita em mufla a 550 °C segundo a norma EN 14346. O teor de SVT é calculado a partir do teor de ST subtraindo-se as cinzas restantes. Na determinação de ST em efluentes com grandes quantidades de água ocorre a perda de substâncias voláteis com alto potencial de formação de metano e devem, portanto, ser incluídas posteriormente (WEISSBACH, 2010). Nestes casos, recomenda-se utilizar os parâmetros demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO₅) em mg/L (ZAK, 2012).

O rendimento em biogás é matematicamente calculado em função do potencial de produção específico para cada substrato e a eficiência do processo de fermentação (WEISSBACH, 2010). O volume real do biogás produzido depende da temperatura e pressão e deve, portanto, ser convertido em volume padrão (NL ou Nm³) nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão – 273,15 K e 1013,25 mbar), utilizando-se a equação dos gases perfeitos (VDI, 2006; EDER; KRIEG, 2012).

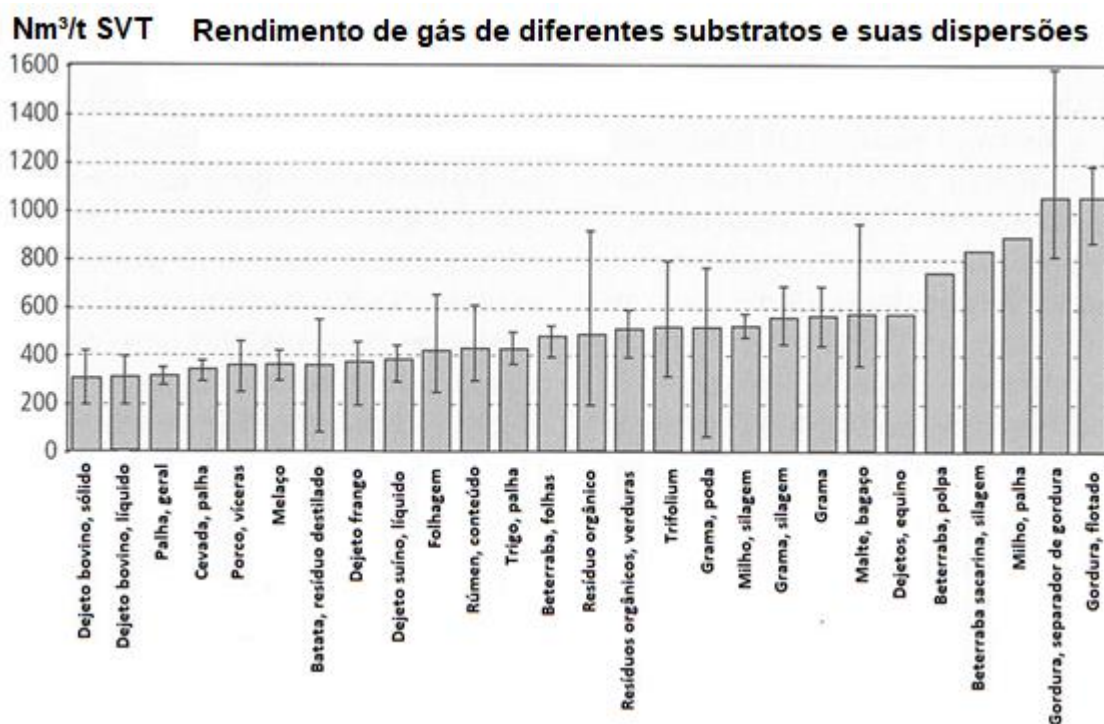
Na prática, o rendimento é muitas vezes relacionado ao substrato fresco adicionado ou ao volume de trabalho do fermentador. Se a quantidade de gás não é corretamente contabilizada, a viabilidade financeira do projeto é calculada de forma imprecisa (EDER; KRIEG, 2012). Muito mais preciso e significativo é o cálculo de rendimento específico relacionado ao teor de ST e SVT, que é usado principalmente em publicações científicas (OECHSNER; LEMMER, 2002; HELFFRICH; OECHSNER, 2003; VDI, 2006).

Teoricamente, em experimentos contínuos, devido à carga e descarga constantes de matéria orgânica, o potencial absoluto de produção de gás de um substrato não pode ser determinado. Por isso, não é possível determinar diferenças significativas entre os processos contínuos e em batelada devido à falta de dados confiáveis (KTBL, 2005). Os rendimentos encontrados na literatura especializada referem-se a COVs de 1,5 a 2,0 kg SVT / m³.d e TRH de aproximadamente 30 dias (KEYMER, 2005; KTBL, 2013). A produção absoluta de metano em relação ao volume de trabalho do fermentador (NL/m³ VT) pode ser elevada apenas até certo valor da COV e, a partir desse ponto, começa a diminuir (HEO *et al.*, 2003; DEMIRER; CHEN, 2004). Entretanto, a produção específica de metano (Nm³ / kg SVT) pode começar a diminuir para COVs de 1 a 1,5 kg SVT / m³.d e TRHs mais curtos (KEYMER, 2005; FRANKE;

WEGER; FAULSTICH, 2008; KASTNER; SCHNITZHOFFER, 2011). Um levantamento em 413 usinas de biogás mostra que, em média, as produções absolutas e específicas de biogás são, respectivamente, de 1,1 Nm³ CH₄/(m³ VT.d) e 371 Nm³ CH₄ / t SVT (FNR, 2013a). Até 10% do SVT pode ser transformado em biomassa microbiana, não ficando assim disponível para a produção de gás (GERARDI, 2003; KEYMER, 2005).

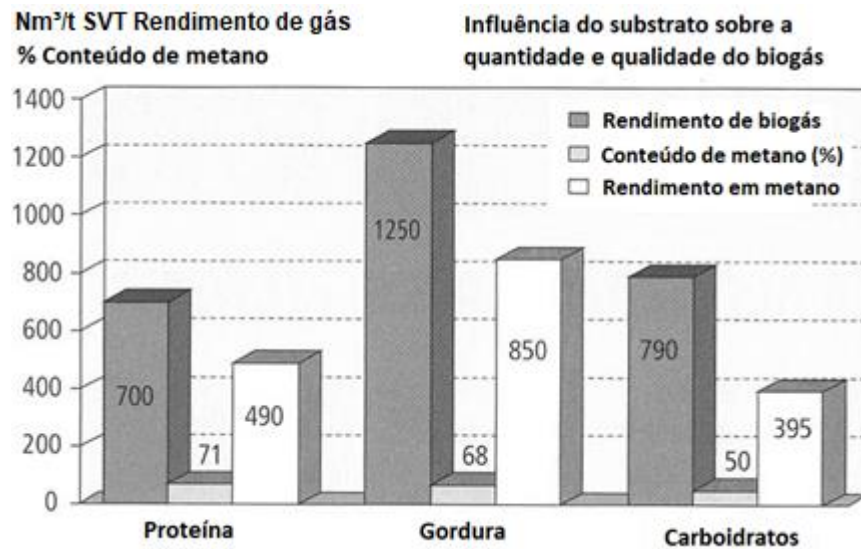
O volume de produção de metano e sua velocidade de formação variam conforme a biomassa utilizada. Substratos fibrosos, como estrume ou palha, têm menor potencial de produção e também menor taxa de formação de metano que silagens ou outros substratos ricos em carboidratos, gorduras e proteína (Figuras 5 e 6) (KALTSCHMITT; HARTMANN, 2001; SCHATTAUER; WEILAND, 2004; EDER; KRIEG, 2012).

Figura 5. Dispersão do rendimento de biogás em diferentes substratos.



Fonte: EDER; KRIEG (2012).

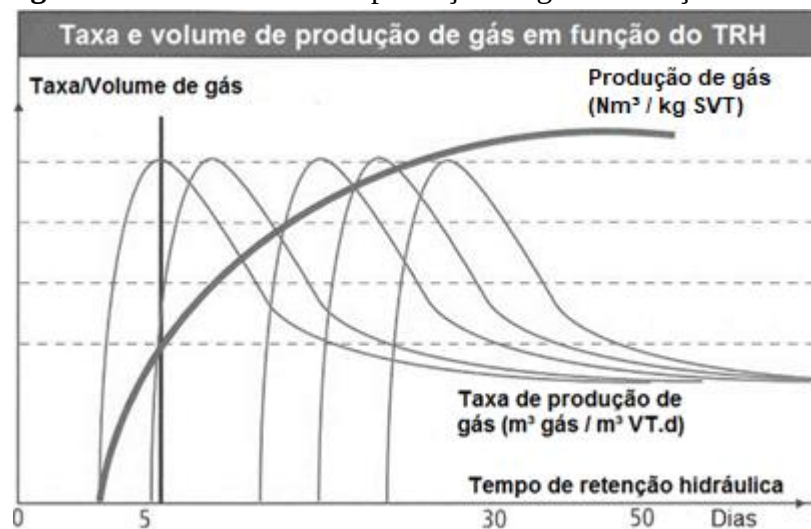
Figura 6. Influência dos grupos de substâncias na quantidade e qualidade do biogás.



Fonte: EDER; KRIEG (2012).

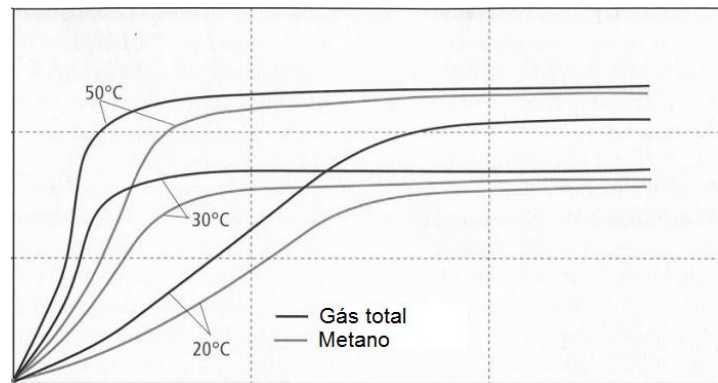
A taxa máxima de formação de biogás será alcançada após determinado tempo de residência no biorreator e, em seguida, diminui (Figura 7), isto é, durante o processo são consumidas primeiramente substâncias facilmente degradáveis e energeticamente ricas (ex.: açúcar) e, por último, substâncias de difícil degradação (ex.: celulose). Em temperaturas mais elevadas, além da velocidade de formação de metano ser mais alta, alcançam-se também maiores volumes de produção (Figura 8).

Figura 7. Taxa e volume de produção de gás em função do TRH.



Fonte: EDER; KRIEG (2012).

Figura 8. Volume e velocidade de formação de metano em função da temperatura.



Fonte: EDER; KRIEG (2012).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram planejados de forma a caracterizar o inóculo e os substratos oriundos de dejetos líquidos suínos e resíduos de hortifrúti quanto aos sólidos presentes (sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos fixos totais (SFT)), definir e validar os parâmetros de biodigestão que se adequem ao reator em batelada e, por fim, avaliar, por meio de um planejamento fatorial de experimentos, a produção de CH₄ em condições combinadas de temperatura, tempo de retenção e relação de mistura entre os substratos.

Substratos e inóculo

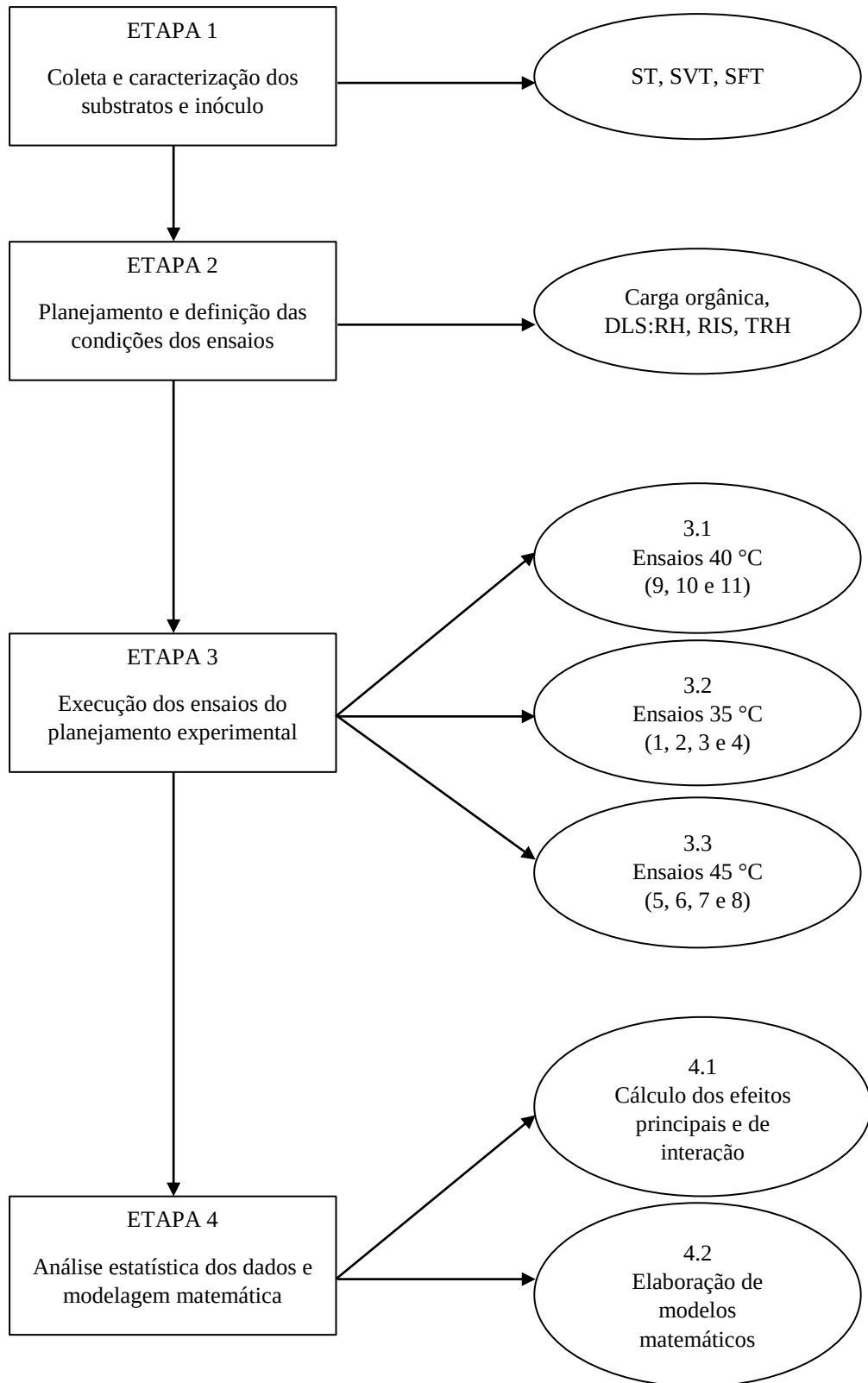
O dejetos líquido suíno (DLS) foi coletado em um único lote na Granja Peru de suínos, localizada em Arapongas/PR (longitude 23°25'5.63"S, latitude 51°22'54.38"O). O resíduo de hortifrúti (RH) foi coletado no estabelecimento Varejão Preço Único localizado na cidade de Araraquara/SP (longitude 21°79'8.63"S, latitude 48°17'85.54"O), triturado e seco a 90°C por aproximadamente 48 horas até peso constante. Ambos materiais foram armazenados a -20°C até sua utilização nas etapas de caracterização e produção de biogás.

Para o inóculo foram realizadas duas coletas, a primeira junto à empresa Genética Group, localizada em Chapecó/SC, que mantém um inóculo de alta atividade metanogênica em seu laboratório de análises. A segunda coleta foi realizada junto à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), localizada em Campinas/SP, que forneceu inóculo metanogênico proveniente de um reator UASB usado para tratamento de efluente de abatedouro de frango. Ambos foram misturados e mantidos à temperatura de 4 °C até sua utilização nas etapas de caracterização e produção de biogás.

4.1. Procedimento experimental

O fluxograma apresentado na Figura 9 mostra as etapas envolvidas neste trabalho, as quais são descritas detalhadamente nos itens 4.2 a 4.4.

Figura 9. Fluxograma das etapas envolvidas na fase experimental.



Fonte: Autoria própria.

4.2. Parâmetros analisados

Os substratos e inóculo foram caracterizados quanto aos sólidos (sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos fixos totais (SFT)) conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.3. Análises do potencial biológico de metano (BMP)

Os experimentos laboratoriais foram conduzidos como descrito por Angelidaki *et al.* (2009). O ensaio de BMP é uma digestão em batelada na qual o substrato a ser digerido é incubado em frasco selado com um inóculo de microrganismos anaeróbios. O volume do gás gerado durante a incubação é medido e serve como indicador da taxa de degradação do substrato.

4.3.1. Determinação das condições iniciais

A fim de determinar as condições para os ensaios do planejamento fatorial de experimentos, foi necessário primeiramente definir valores da carga orgânica e da quantidade de inóculo a serem utilizados no meio reacional e a pressão máxima no *headspace* que os frascos e septos suportariam devido à consequente produção de gás.

Para tanto, foram feitos dois ensaios de biodigestão em frascos de 500 mL com tampa de borracha para vedação, sendo 260 mL de meio reacional e 240 mL de *headspace* (espaço para armazenamento do biogás produzido). No primeiro frasco foram adicionados 250 mL de DLS (0,685 g SVT) e 10 mL de inóculo (0,7 g SVT), resultando em uma concentração de 2,74 g SVT de substrato/L de meio reacional. O segundo frasco recebeu os mesmos 250 mL de DLS (0,685 g SVT), que serviram tanto como fonte de substrato quanto como meio diluente, 3,1 g SVT de RH em pó e, por fim, adicionou-se 10 mL (0,7 g SVT) de inóculo, resultando em 15,14 g SVT de substrato/ L de meio reacional.

Para manter as condições anaeróbias, antes do início dos experimentos, fez-se passar pelo *headspace* um fluxo de gás nitrogênio. Os frascos foram então incubados em agitador orbital com temperatura constante de 30 °C e velocidade de agitação na faixa de interesse.

4.3.2. Realização dos ensaios do planejamento experimental

Para a realização dos ensaios do planejamento experimental, foram utilizados frascos de vidro de 250 mL com tampa de borracha para vedação, dos quais 125 mL foram utilizados como volume reacional (inóculo e substrato) e 125 mL foram destinados para o *headspace* para acumulação do biogás. Em cada frasco foram adicionados o DLS e o RH em pó em diferentes proporções de acordo com a Tabela 3, e 0,48g SVT de inóculo, completando-se com água destilada até o volume de 125 mL e corrigindo-se o pH para 7,3. Para manter as condições anaeróbias, passou-se pelo *headspace* um fluxo de gás nitrogênio antes do início dos experimentos. Todos os ensaios foram conduzidos em agitador orbital com controle de temperatura e velocidade de agitação na faixa desejada.

O biogás foi quantificado por meio de amostragens de 100 µL em seringa para análise da composição por cromatografia e medição da pressão no *headspace* para o cálculo de volume produzido. Análises para detecção de CH₄ foram realizadas num cromatógrafo Shimadzu® GC 2010, utilizando detector de condutividade térmica e argônio como gás de arraste. As temperaturas do injetor, detector e coluna foram mantidas em 30, 200 e 230 °C, respectivamente.

4.4. Delineamento experimental dos ensaios de fermentação

Para a análise dos efeitos principais e de interação das variáveis independentes sobre a variável de resposta foi utilizado um planejamento fatorial de experimentos 2³ (2 níveis; 3 fatores) seguido de modelagem matemática via regressão linear, conforme descrito por BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS (2001). Na Tabela 3 estão apresentados os fatores, bem como os níveis inferior (-1), central (0) e superior (+1) investigados no delineamento experimental.

Tabela 3. Variáveis e níveis investigados no planejamento fatorial de experimentos.

Fator	Variável	(-1)	(0)	(+1)
1	Relação DLS:RH	1:1	2,5:1	4:1
2	Tempo de retenção (dias)	20	25	30
3	Temperatura (°C)	35	40	45

A definição do intervalo da relação de mistura dos substratos RH e DLS utilizado levou em consideração as quantidades brutas de cada substrato. Os biodigestores mais difundidos no Brasil são do tipo lagoa coberta, popularmente conhecidos como biodigestores canadenses, e apropriados apenas para efluentes com baixa concentração de sólidos. MAPA (2016) recomenda sua utilização para substratos ou misturas de cosubstratos com até 40 g ST/L para evitar a precipitação de grandes quantidades de material inerte e, conseqüentemente, a perda de volume de trabalho e eficiência do processo a longo prazo. A Tabela 7 apresenta as condições de mistura dos substratos DLS e RH nos níveis -1, 0 e +1 respeitando as limitações de carga deste tipo de biodigestores.

Tabela 4. Condições de mistura dos substratos definidas para os ensaios do planejamento experimental.

		g substrato	g ST	g SVT
Nível +1	DLS	10	0,0338	0,0274
	RH	2,5	0,165	0,15132
	Total substratos	12,5	0,1988	0,17872
	Inóculo	25,264	0,598	0,48127
Nível 0	DLS	8,93	0,03018	0,02446
	RH	3,57	0,23571	0,21617
	Total substratos	12,5	0,26589	0,24063
	Inóculo	25,264	0,598	0,48127
Nível -1	DLS	6,25	0,02113	0,01712
	RH	6,25	0,4125	0,3783
	Total substratos	12,5	0,43363	0,39542
	Inóculo	25,264	0,598	0,48127

Fonte: Autoria própria.

Levando-se em consideração as recomendações MAPA (2016), caso estas relações de cosubstratos sejam empregados em biodigestores contínuos em escala real, o teor de ST na mistura de entrada seriam de 15,9, 21,3 e 34,7 g ST/L para os níveis +1, 0 e -1, respectivamente.

Os intervalos para o tempo de retenção e temperatura foram determinados de acordo com a experiência prévia adquirida no dimensionamento e implementação de biodigestores para produção de energia elétrica em escala comercial. Tais valores, além de amplamente reportados na literatura científica, apresentam em estudos técnico-financeiros melhor viabilidade devido ao menor investimento inicial em biodigestores compactos e menor dispêndio de energia térmica para manutenção da temperatura na faixa ideal.

Na Tabela 5, apresenta-se a matriz das condições utilizadas em cada ensaio do planejamento experimental. Os experimentos no ponto central foram realizados com o objetivo de estimar a variância do erro experimental associado às medidas da variável de resposta, bem como detectar uma possível curvatura na superfície de resposta inicial.

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial de experimentos 2^3 com triplicatas no ponto central aplicado neste estudo

Ensaio	Fatores		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>1</u>	+1	-1	-1
<u>2</u>	-1	-1	-1
<u>3</u>	+1	+1	-1
<u>4</u>	-1	+1	-1
<u>5</u>	+1	-1	+1
<u>6</u>	-1	-1	+1
<u>7</u>	+1	+1	+1
<u>8</u>	-1	+1	+1
<u>9</u>	0	0	0
<u>10</u>	0	0	0
<u>11</u>	0	0	0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais

O DLS foi coletado de um criadouro de reprodutores com 600 cabeças, enquanto que o RH foi coletado em empresa especializada em frutas, legumes e mercearia. A primeira porção do inóculo foi coletada em empresa certificada para realização de testes de acordo com a norma internacional VDI 4630 (2006). A segunda porção do inóculo foi obtida de reator UASB e adaptado a altas cargas de nitrogênio. Os valores de ST, SVT e SFT resultantes dos testes em triplicata encontram-se na Tabela 6.

Segundo Angelidaki *et al.*, (2009), o inóculo deve ser “fresco” e coletado de qualquer tipo de biorreator anaeróbio ativo, seja de UASB utilizados no tratamento de efluentes ou biodigestores agrícolas de tratamento de dejetos de animais, e conter “abrangente composição microbiana”, a fim de garantir que substratos diferentes não enfrentem quaisquer limitações de consumo. Deve ser homogêneo e livre de outros sólidos inertes (pedras, madeiras), os quais devem ser removidos. Caso o reator, do qual o inóculo é originário, tenha alimentação de composição muito simples, um inóculo diferente deve ser misturado, por exemplo, lodo de esgoto digerido que possua grânulos metanogênicos. Ou uma composição de inóculos mesofílicos e termofílicos pode ser usada, dependendo da temperatura a ser empregada.

Tabela 6. Resultados da caracterização dos materiais quanto aos sólidos presentes (resultados em triplicata).

Material	ST (g/L)	SVT (g/L)	SFT (g/L)
DLS	3,38 ± 0,28	2,74 ± 0,77	0,64 ± 0,76
RH	66,0 ± 0,4	60,2 ± 0,6	5,6 ± 0,1
Inóculo	23,67 ± 2,78	19,05 ± 2,48	4,62 ± 0,36

Fonte: Autoria Própria

Para o DLS, os resultados quanto ao teor de ST apresentaram valores abaixo da literatura, enquanto que o valor de SVT ficou dentro do previsto para este substrato. O material analisado neste estudo também não se enquadrava nos valores verificados ao longo do último ano no local, os quais variaram em torno de $7,93 \pm 2,72$ g ST/L e 6,8 g SVT/L. Pode-se atribuir este fato à grande variabilidade de processos que ocorre diariamente na granja, desde a configuração das construções, passando pelos diferentes sistemas de criação e fases de engorda, números de animais, composição da alimentação, tipos de bebedouros, manejo adotado e até mesmo o estado psicológico dos animais (BELLI FILHO, 2015).

MAPA (2016) afirma que a geração média de efluentes é de 47,1 L efluente/(matriz.dia). Entretanto, diferenças regionais e culturais também determinam a quantidade e concentração dos efluentes, por exemplo, suinocultores localizados no estado da Bahia relatam consumir para higienização diária cerca de 220L de água por matriz em ciclo completo (CC) devido à abundância de poços artesianos. Já clientes no estado de Minas Gerais relatam um consumo de 120 a 150 L água/(matriz.dia). Estas discrepâncias podem explicar os diferentes níveis de diluição do DLS.

Trabalhos científicos publicados recentemente também apresentam variação nos resultados de caracterização do dejetos suíno. Em levantamento realizado por Fernandes (2012), abrangendo 35 estudos entre 1992 e 2010, a média de sólidos totais foi de $31,6 \pm 27,1$ g/L. Em estudos recentes, Yang et al. (2016) obtiveram dejetos suínos provenientes de um sistema CC com 10.000 suínos com 92 mg ST/L e 66,3 mg SVT/L. Tomoto et al. (2017) obtiveram 9,01 g ST/L e 6,01 g SVT/L para dejetos líquidos suínos no interior do estado de São Paulo. Backes (2011) utilizou em seus estudos dejetos suínos de uma unidade de terminação no interior do Rio Grande do Sul com 56 g ST/L e 41,3 g SVT/L. Riaño; García-González (2015) ao estudarem diferentes técnicas para redução de emissões de gases de efeito estufa na atividade suína, manipularam dejetos suínos com valores médios de 18,3 g ST/L e 13,9 g SVT/L. Soares (2016) ao monitorar ao longo de 1 ano um biodigestor em escala real em uma unidade de produção de leitões (UPL) no extremo oeste de Santa Catarina observou alterações drásticas nos valores de SVT nos períodos de verão e inverno, não tendo sido realizadas análises de sólidos totais. No verão, os valores variaram entre 1,7 e 8,2 g SVT/L e no inverno entre 1,3 e 15,9 g SVT/L.

O RH apresentou valores um pouco inferiores, mas ainda semelhantes aos da literatura para biodigestão. Tais valores podem ser explicados pela composição do material coletado, conforme Tabela 7. Todos os alimentos coletados na amostra, frutas e legumes que compõem o chamado resíduo de hortifruti, possuem altos teores de água.

Tabela 7. Porcentagem de alimentos na amostra coletada de resíduo de hortifruti.

Alimento	Porcentagem (em base úmida) na amostra coletada
Pepino	34,22%
Couve	20,75%
Manga	8,94%
Abacate	7,52%
Berinjela	6,74%
Maracujá	6,41%
Laranja lima	6,30%
Pimentão	5,15%
Cenoura	2,95%
Acelga	1,03%

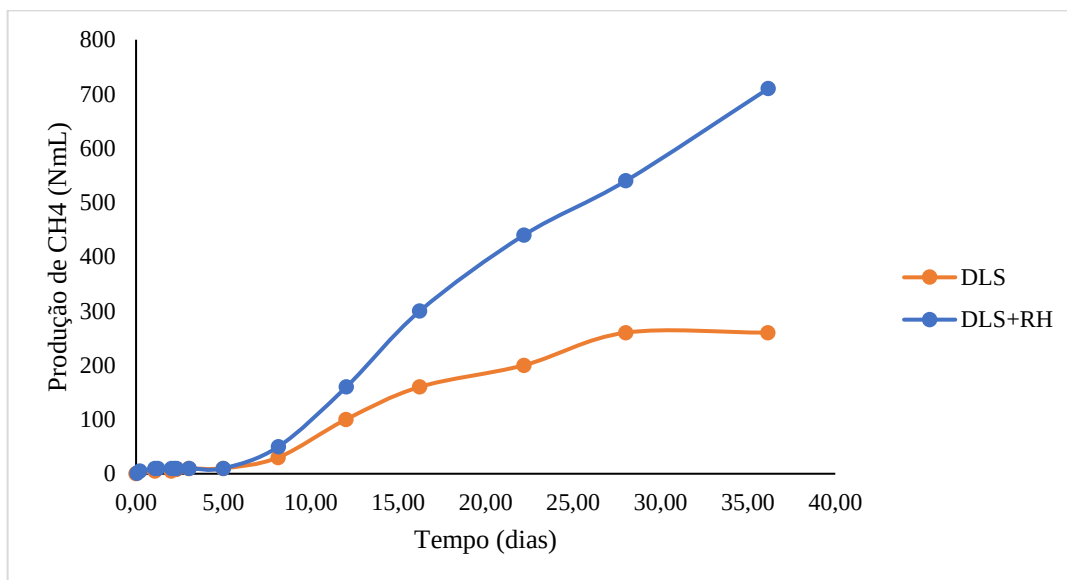
Fonte: Autoria própria.

Levantamento realizado por Lin *et al.* (2018) mostra que a composição do RH pode variar de 74 a 179 g ST/L e 62 a 170 g SVT/L. Edwiges *et al.* (2018), ao monitorarem por um ano a composição dos resíduos de alimentos gerados em uma Central de Abastecimento (CEASA), obtiveram resultados de $95,9 \pm 22$ g ST/L e $86,5 \pm 6,9$ g SVT/L, sendo o resíduo gerado composto por 43% de frutas e 57% de vegetais. Wang *et al.*, (2014), ao coletarem resíduo de frutas e verduras em uma cantina, obtiveram valores de $79,4 \pm 8,3$ g ST/L e 67,4 g SVT/L. Ebner *et al.* (2016), com o objetivo de prover dados representativos sobre a composição de importantes resíduos orgânicos e parâmetros chave para degradação, dentre as diferentes amostras coletadas em uma central de resíduos, obtiveram 77,0 g ST/L e 71,8 g SVT/L para a mistura de resíduos de frutas e vegetais. Scano *et al.* (2014) ao coletarem resíduos de frutas e vegetais em um mercado atacadista, com um teor de frutas variando entre 28,4 e 33,4%, obtiveram 71 a 96 g ST/L e 60,3 a 83,5 g SVT/L.

5.2. Adequação dos ensaios

Os ensaios de biodigestão anaeróbia em batelada foram realizados em frascos de volume definido e selados com um septo de borracha que possuem capacidades mecânicas específicas. Um ensaio nos quais grandes quantidades de material orgânico é biodigerido pode causar um rompimento do septo pela alta pressão causada pelo volume de biogás produzido. Para evitar tal evento durante os ensaios do planejamento experimental, foram realizados testes para determinação da carga orgânica e da consequente produção de biogás aceitável no volume disponível, além da determinação da RIS ideal, de acordo com ensaios anteriormente realizados. A produção de biogás de cada ensaio está apresentada na Figura 10.

Figura 10. Ensaios BMP de adequação aos biorreatores batelada.



Fonte: Autoria Própria

Os ensaios alcançaram volumes de produção de 260 mL CH₄ para a digestão do DLS e 710 mL CH₄ para o ensaio de codigestão DLS+RH. A produtividade em CH₄ para o ensaio utilizando DLS apresentou maiores valores entre 8 e 16 dias após a inoculação com 23,45 mL CH₄/g SVT.d. Entre o 16° e 28° dia a produtividade foi de 12,38 mL CH₄/d e a produção cessou após o 28° dia. A produtividade em CH₄ para o ensaio DLS+RH aumentou a partir do 5° dia após a inoculação e manteve-se na taxa média de 5,98 mL CH₄/g SVT.d até o final do experimento, após 36 dias. Para ambos experimentos, houve uma fase *lag* que durou pelo menos 5 dias, sendo este fenômeno geralmente observado em processos em batelada nos quais o inóculo precisa se adaptar ao novo meio e substratos. Durante esta fase, de duração variável, os microrganismos apresentam pouca divisão celular, mas apresentam intensa atividade metabólica, sintetizando, principalmente, componentes celulares essenciais para o futuro crescimento (MADIGAN *et al.*, 2013).

O rendimento em CH₄ do ensaio com DLS com RIS de aproximadamente 1 atingiu 379,6 Nm³ CH₄/t SVT, valor acima do estipulado na literatura de 180 a 360 Nm³ CH₄/t SVT (KTBL, 2005; FNR, 2013a; KTBL, 2013). O TRH foi compatível com os apresentados na literatura para atingir a produção máxima de metano entre 20 e 30 dias de fermentação quando utilizada uma Relação Inóculo/Substrato (RIS) adequada (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; EBNER *et al.*, 2016; VALERO *et al.*, 2016; FITAMO *et al.*, 2017), validando assim o intervalo de TRH proposto no delineamento experimental.

O rendimento em CH₄ no ensaio DLS+RH com uma RIS de aproximadamente 0,2 atingiu apenas 189,3 Nm³ CH₄/t SVT e ficou abaixo daqueles reportados na literatura para ensaios com DLS e variados substratos em diferentes concentrações, os quais variaram entre 267 e 373 Nm³ CH₄/t SVT (YOU; WEI; CHENG, 2013; CHENG *et al.*, 2014; ABOUDI; ÁLVAREZ-GALLEGO; ROMERO-GARCÍA, 2015; ASTALS *et al.*, 2015; JIMÉNEZ *et al.*, 2015). Considerando que a quantidade de biomassa presente na fermentação é muito complexa para se determinar experimentalmente, a redução dos SVT é comumente usada para esta aproximação. Em geral, a taxa de produção de metano é um meio de medição da atividade da biomassa (microrganismos metanogênicos) em condições anaeróbicas (VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). Este baixo resultado pode ser explicado pela pouca quantidade de biomassa metanogênica adicionada, ou seja, baixa RIS, a qual não promove a conversão do substrato em velocidade adequada no período de duração do ensaio, necessitando, assim, de um TRH maior.

Angelidaki *et al.* (2009), em seu protocolo para ensaios BMP em batelada, relata que a concentração de inóculo deve ser sempre maior que a de substrato (em termos de SVT) e que a RIS deve ser reconhecida como um dos principais parâmetros que afetam ensaios anaeróbicos em batelada. Segundo Peller e Gidarakos (2016) a RIS é determinante para a correta operação do processo de digestão anaeróbia em batelada e seu valor deve ser relacionado às propriedades do substrato. Entretanto, relações de inóculo/substrato muito altas não possibilitam medições representativas, pois causam efeitos de inibição.

Em estudo realizado por Dechruga; Kantachote e Chaiprapat (2013), nos quais foram investigados os efeitos da RIS, relação de dejetos suíno e grama como substratos, e origem do inóculo, foi identificada a RIS como parâmetro chave que afeta a eficiência de degradação anaeróbica. Em ensaios realizados com RIS de 1, 2, 3 e 4, constatou-se que a diminuição na RIS pode levar à sobrecarga do processo pela ocorrência de uma situação desfavorável aos microrganismos que é a disponibilidade de substrato em quantidade muito além daquela que eles podem converter, seja na hidrólise, acidogênese, acetogênese ou metanogênese. Em conclusão, os autores afirmam que em ensaios com substratos com altos teores de sólidos deve-se utilizar RIS maiores que 3 e 4 para obtenção de resultados consistentes.

Entretanto, vários estudos atuais realizados com RIS, baseada em SVT, igual ou maior que 2, apresentaram resultados satisfatórios, sem relatos de baixa performance dos ensaios BMP devido a RIS (FITAMO *et al.*, 2017; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017; WANG *et*

al., 2017; EDWIGES *et al.*, 2018). Portanto, foi definida uma RIS central de 2,0 (nível 0), variando entre 1,3 (nível -1) e 2,7 (nível +1).

5.3. Análise estatística dos resultados do planejamento experimental

Na Tabela 8 estão apresentados os valores das variáveis independentes e da variável de resposta (volume acumulado de CH₄) obtidos em cada ensaio do planejamento experimental.

Tabela 8. Valores da resposta avaliada (CH₄ acumulado) para cada ensaio.

Ensaio	Relação DLS:RH	TRH (dias)	Temperatura (°C)	CH ₄ Acumulado (NmL)
1 (+1,-1,-1)	4,0	20	35	41,52
2 (-1,-1,-1)	1,0	20	35	98,35
3 (+1,+1,-1)	4,0	20	45	45,11
4 (-1,+1,-1)	1,0	20	45	94,30
5 (+1,-1,+1)	4,0	30	35	55,16
6 (-1,-1,+1)	1,0	30	35	141,14
7 (+1,+1,+1)	4,0	30	45	51,77
8 (-1,+1,+1)	1,0	30	45	174,92
9 (0,0,0)	2,5	25	40	101,00
10 (0,0,0)	2,5	25	40	109,60
11 (0,0,0)	2,5	25	40	74,90

Na análise estatística dos dados referentes ao planejamento experimental, os resultados pertinentes à terceira replicata (ensaio 11) foram descartados por terem sido muito inferiores àqueles obtidos nas duas outras replicatas (ensaios 9 e 10). Atribui-se a baixa produção de metano no ensaio 11 à má formação dos grânulos da biomassa metanogênica utilizada nesse ensaio, o que prejudicou o rendimento do processo.

Assim, os dados de volume acumulado de metano obtidos nas condições delineadas pelo planejamento experimental, excluindo-se aqueles do ensaio 11, foram então usados para ajustar um modelo linear do tipo:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (1)$$

Onde:

- Y é o volume acumulado de metano durante o bioprocesso;
- X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes do processo (relação DLS:RH, TRH e temperatura) em valores codificados;
- b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , e b_{23} são os coeficientes relacionados aos efeitos principais e de interação de 2ª ordem e b_0 representa a média das observações experimentais.

O efeito de interação de 3ª ordem ($X_1X_2X_3$) não foi incluído no modelo porque efeitos de interação de alta ordem (≥ 3) são geralmente de significado fenomenológico questionável e, também, para evitar *overfitting* do modelo matemático por falta de graus de liberdade.

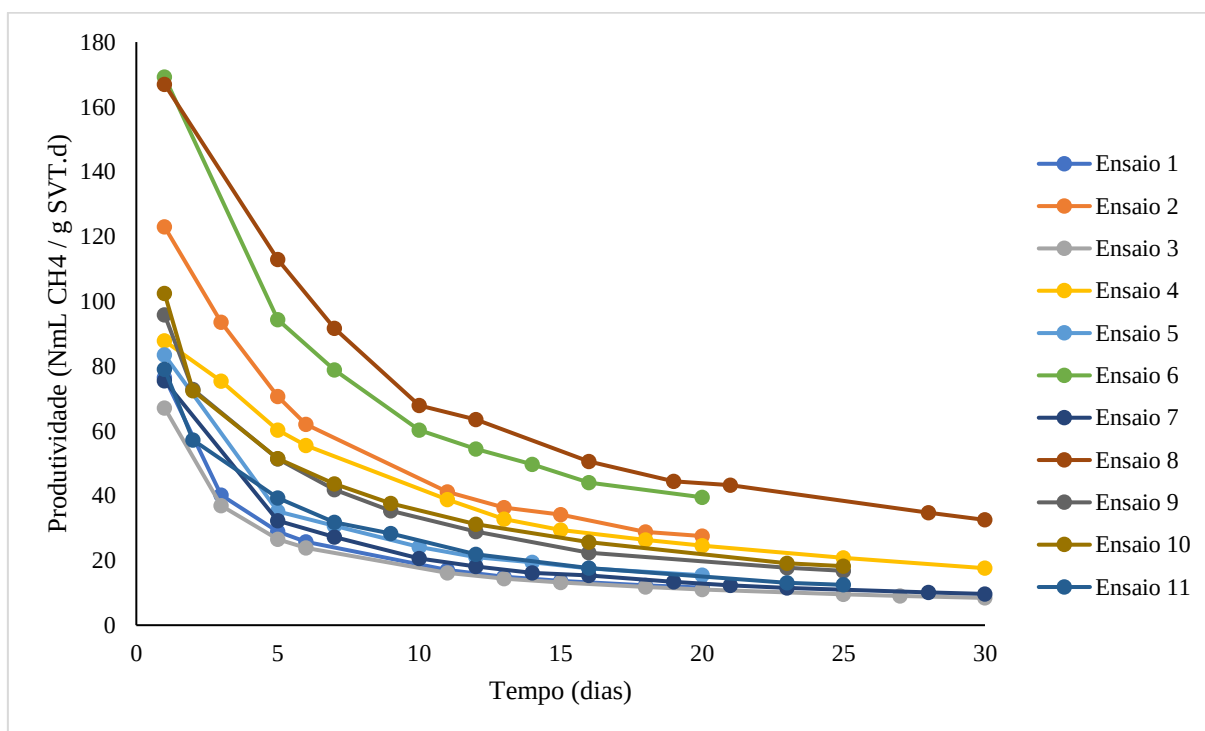
Na Tabela 9 estão apresentados os coeficientes estimados, seus respectivos desvios padrão e valores p para o teste de significância estatística dos coeficientes bem como o valor do coeficiente de determinação (R^2) e de p_{faj} para o teste de falta de ajuste do modelo matemático. De acordo com o teste do valor p , parâmetros ou modelo matemático são rejeitados se este valor for maior que o nível de significância α adotado para o teste, sendo α geralmente igual a 0,05. Já o valor de R^2 representa a porcentagem de variância em torno da média das observações experimentais explicada pelo modelo matemático.

Tabela 9. Valores estimados dos coeficientes (b_i) e do coeficiente de determinação (R^2) do modelo matemático e respectivos valores p

Coeficientes	Estimativas
b_0	$91,2870 \pm 1,9230$ ($p = 0,013409$)
b_1	$-39,3937 \pm 2,15$ ($p = 0,034710$)
b_2	$3,7412 \pm 2,15$ ($p = 0,332054$)
b_3	$17,9637 \pm 2,15$ ($p = 0,075833$)
b_{12}	$-3,6913 \pm 2,15$ ($p = 0,335767$)
b_{13}	$-12,8887 \pm 2,15$ ($p = 0,105227$)
b_{23}	$3,8563 \pm 2,1500$ ($p = 0,323792$)
R^2	0,95535 ($p_{\text{faj}} = 0,217895$)

De acordo com os valores p apresentados na Tabela 12, pode-se concluir que, a um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), o efeito da relação DLS:RH, representado pelo coeficiente b_1 , é significativo para o acúmulo de metano durante o processo, sendo este efeito negativo, isto é, com o aumento desta relação, ocorre uma diminuição do volume acumulado de metano. Quanto ao efeito do TRH, representado pelo coeficiente b_2 , este não é significativo na geração de metano no intervalo de valores investigados dessa variável. Entretanto, o gráfico de produtividade de metano em função de TRH apresenta um comportamento de decaimento não linear, o que sugere que menores TRHs sejam utilizados no processo visando ao aumento de produtividade global do bioprocessos (Figura 11). Com relação ao efeito da temperatura (coeficiente b_3), este se mostra marginalmente significativo, havendo uma maior acumulação de metano com o aumento desta variável de 35 para 45 °C. Já os efeitos de interação são todos insignificantes ao nível de confiança adotado (95%), apesar de a um nível de significância em torno de 0,1, o efeito de interação entre relação DHS:RH e temperatura passe a ser marginalmente significativo, sendo este efeito negativo à acumulação de metano.

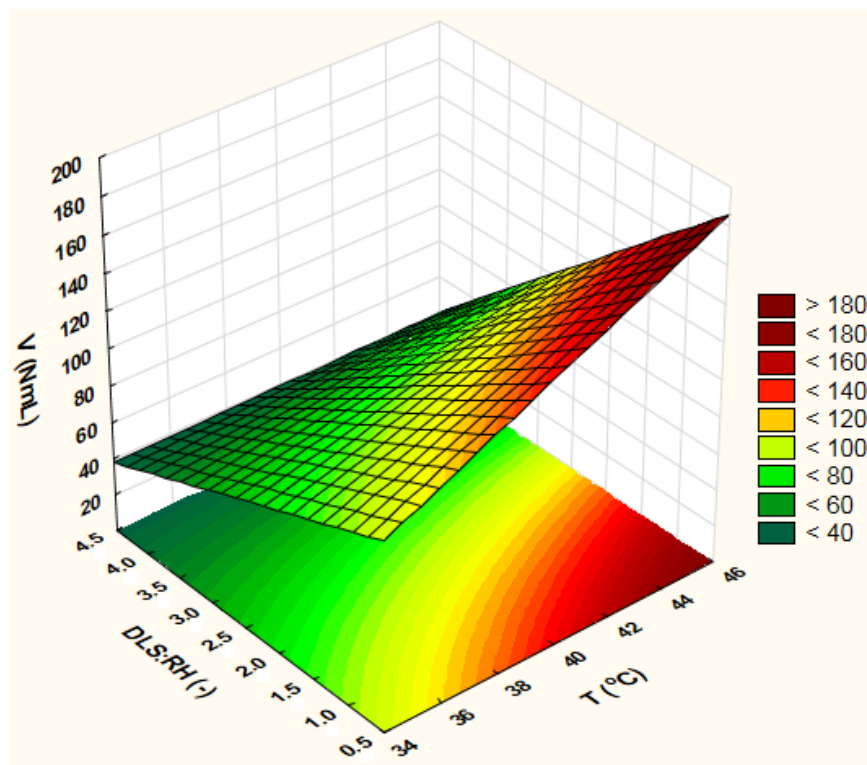
Figura 11. Produtividade de metano em função do TRH em dias.



O alto valor de R^2 fornecido pelo modelo ($R^2 = 0,95535$) e o valor de p_{faj} ($p_{faj} = 0,217895$) mostram claramente que a hipótese de falta de ajuste do modelo deve ser rejeitada, uma vez que o modelo dado pela Equação (1) é estatisticamente adequado para descrever os dados experimentais obtidos. Quando o modelo é ajustado contendo apenas o coeficiente referente à média (b_0) e àqueles referentes aos efeitos individuais (b_1, b_2, b_3), os valores dos coeficientes estimados são iguais aos respectivos valores da Tabela 9 e o valor de R^2 se reduz a 0,8661, enquanto que o valor de p_{faj} mantém-se praticamente inalterado ($p_{faj}=0,211919$), evidenciando que o modelo, mesmo em uma versão simplificada, contendo menos coeficientes, é também estatisticamente adequado para descrever os dados experimentais obtidos embora com uma pequena perda na capacidade de explicação da variância em torno da média, isto é, menor R^2 .

Na Figura 12 está apresentado o comportamento da superfície gerada com a Equação (1) tendo como variável de resposta o volume acumulado de metano (V) e variáveis independentes, a relação DHS:RH e a temperatura (T), as quais foram as variáveis que mostraram ter efeitos significativos sobre a acumulação de metano durante o bioprocessamento. Na confecção da superfície de resposta fixou-se o valor de TRH no ponto central (TRH = 25 dias) por esta variável não ter influência sobre a geração de metano no intervalo investigado de valores desta variável.

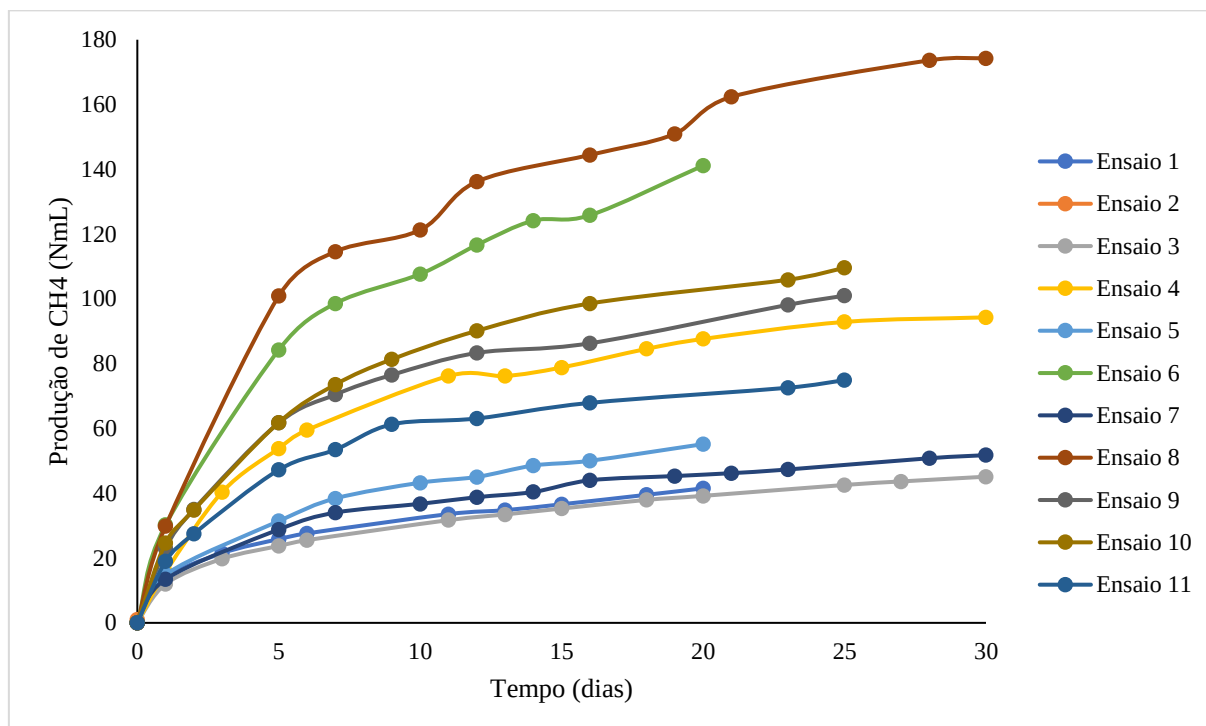
Figura 12. Superfície de resposta do volume acumulado de metano durante o bioprocessamento de digestão anaeróbia de resíduos para TRH constante de 25 dias.



Analisando-se a Figura 12 pode-se observar que maiores volumes acumulados de metano são obtidos quando menores relações DLS:RH e maiores temperaturas são empregadas no bioprocessamento, evidenciando que a diluição dos resíduos alimentares com dejetos líquidos suínos em temperaturas amenas não favorece a acumulação de metano. A superfície gerada a partir do modelo simplificado apresentou comportamento bastante similar àquela apresentada na Figura 12 e, por isso, deixou de ser mostrada.

5.4. Avaliação da produção de metano e redução da matéria orgânica

As curvas de progresso para a produção de biogás são apresentadas na Figura 13 e os principais resultados na Tabela 10. Não foi observada fase *lag* em nenhuma das condições testadas que tivesse atrasado o início imediato da produção de gás. Este resultado levou à conclusão que, além da RIS ter sido selecionada de forma adequada, houve uma adaptação rápida dos microrganismos ao meio de fermentação. As maiores taxas de aumento da produtividade foram observadas no período compreendido entre o início e o quinto dia da fermentação. Este maior acúmulo de metano neste período é observado em todos os ensaios, indicando que a codigestão acelera o processo de hidrólise devido ao balanceamento de nutrientes que ocorre no substrato misto, o que aumenta o crescimento bacteriano e a formação de metano. Este período foi sucedido por um período no qual a produtividade foi progressivamente diminuindo até atingir-se um volume acumulado de CH₄ assintótico. Os ensaios 3, 4, 7 e 8 com TRH de 30 dias atingiram o estado estacionário após 28 dias, enquanto que os outros ensaios foram encerrados antes de o estado estacionário ter sido atingido.

Figura 13. Perfis de produção de metano (CH₄) nos ensaios de biodigestão anaeróbia.

O rendimento em metano foi de 232,32 a 455,47 NmL por grama de SVT, enquanto que a produtividade média de metano variou entre 7,95 e 18,22 NmL / g SVT.d e a redução de SVT variou entre 41,19 e 85,23%. Como o pH ao final dos ensaios variou entre 6,82 e 7,42, pode-se concluir que a mistura de substratos contribuiu para a estabilização do pH, o que sugere que não ocorreu nenhuma inibição da metanogênese por acidificação do meio (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetros finais obtidos nos ensaios do planejamento experimental.

Ensaio	CH ₄ Acumulado (NmL)	Rendimento CH ₄ (NmL/g SVT)	Produtividade CH ₄ (NmL/g SVT.d)	pH final	Redução SVT (%)
1 (+1,-1,-1)	41,52	232,32	11,62	6,82	85,23
2 (-1,-1,-1)	98,35	248,72	12,44	7,09	67,85
3 (+1,+1,-1)	45,11	252,41	8,41	7,41	71,97
4 (-1,+1,-1)	94,30	238,48	7,95	7,42	54,66
5 (+1,-1,+1)	55,16	308,64	15,43	6,98	41,19
6 (-1,-1,+1)	141,14	356,94	17,85	7,16	61,90
7 (+1,+1,+1)	51,77	289,67	9,66	6,88	61,71
8 (-1,+1,+1)	174,92	442,37	14,75	7,12	56,20
9 (0,0,0)	101,00	419,73	16,79	6,85	56,85
10 (0,0,0)	109,60	455,47	18,22	6,94	53,82
11 (0,0,0)	74,90	311,27	12,45	6,97	42,28

Fonte: Autoria própria.

Os melhores rendimentos foram observados nos ensaios 10, 8 e 9 com a produção de 455,47; 442,37 e 419,73 NmL CH₄/g SVT, respectivamente. As produtividades foram respectivamente de 18,22; 14,75 e 16,79 NmL / g MOS.d e a redução de SVT de 53,82; 56,20 e 56,85%. Já os menores rendimentos foram encontrados nos ensaios 1, 4 e 2 com produção de 232,32; 238,48 e 248,72 NmL CH₄/g SVT, respectivamente. As respectivas produtividades foram de 11,62, 7,95 e 12,44 NmL/g SVT.d, com uma redução de SVT de 85,23%; 54,66% e 67,85%.

Nos ensaios 9 e 10, a relação DLS:RH foi 2,5:1, a temperatura foi 40 °C, o TRH foi 25 dias e a RIS foi 2,0. Em comparação, Han; Behera; Park (2012) ao estudarem a codigestão de lixiviado produzido por resíduos alimentares e DLS utilizando metodologia de superfície de resposta, atingiram o ponto ótimo com uma relação DLS:lixiviado de 2:1, atingindo 310 NmL CH₄ / g SVT e uma redução de SVT de 54% em 30 dias de retenção a 35°C. A codigestão de DLS e grama em uma relação de 3:1 a 35 °C e RIS 4,0 por 45 dias alcançou um rendimento de 314 NmL CH₄ /g ST, com uma produtividade máxima de 13,2 NmL CH₄/g ST.d (DECHRUGSA; KANTACHOTE; CHAIPRAPAT, 2013). Zhang *et al.* (2014) ao avaliarem o potencial de metano da codigestão de lodo de esgoto desaguado e DLS atingiu um ótimo em uma relação 3:1, a temperatura de 37 °C e RIS 1,5 produzindo 315,8 NmL CH₄/g SVT, com uma redução de SVT de 55,2%.

Já os resultados referentes ao ensaio 8 foram alcançados com uma relação DLS:RH 1:1, temperatura de 45°C, TRH de 30 dias e RIS de 1,2. No mesmo estudo desenvolvido por Han; Behera; Park (2012), a codigestão de DLS e lixiviado em relação 1:1 apresentou um rendimento de 291 NmL CH₄/ g SVT e redução de SVT de apenas 31,5%. Dechrugsa; Kantachote e Chaiprapat (2013) atingiram rendimento de 382,99 NmL CH₄/ g SVT e uma taxa máxima de produção de 14,7 NmL CH₄/g ST.d uma com uma proporção DLS:grama de 1:1. Já a codigestão de lodo de esgoto desaguado e DLS em iguais proporções estudada por Zhang *et al.* (2014) apresentou um rendimento de 293,8 NmL CH₄/ g SVT e uma redução de 52,4% de SVT.

Nos estudos mencionados, a codigestão apresentou maior produção de metano em comparação com a monodigestão dos substratos individualmente devido à sinergia do metabolismo dos cosubstratos, proporcionando uma biodigestão mais estável e resultando em maior atividade microbiana e capacidade hidrolítica. Dejetos animais são considerados um excelente cosubstrato para a biodigestão de RH por causa de sua alta capacidade tamponante e grande disponibilidade de nutrientes (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014). A codigestão de dejetos animal e resíduos alimentares fornece um ambiente mais estável para os microrganismos

anaeróbicos e elevam a biodegradação de substratos ricos em carbono como lipídios (ZHANG *et al.*, 2007). Além disso, o resíduo alimentar de origem doméstica codigerido com dejetos animais é considerada a forma mais eficaz para tornar economicamente viável a biodigestão de dejetos animais (BANKS *et al.*, 2011).

5.5. Modelagem da cinética de acumulação de metano

A modelagem matemática realizada neste item teve por objetivo descrever, por meio de equações, o comportamento cinético da acumulação de metano durante o bioprocessamento de digestão anaeróbia dos resíduos utilizados. Dentre as diferentes variáveis de resposta analisadas, escolheu-se para modelagem o volume acumulado de CH₄ (V) em função do tempo de digestão (t) por ser essa a variável de estado medida diretamente.

O desenvolvimento do modelo matemático baseou-se no comportamento experimental apresentado pelo volume acumulado de metano, o qual pode ser adequadamente descrito por uma curva que tende a um valor máximo assintótico (V_{max}) para tempos longos de digestão. Assim, a taxa de variação temporal do volume acumulado de metano (dV/dt) foi assumida ser proporcional à diferença entre o volume máximo acumulável de metano e aquele acumulado em um dado tempo t , caracterizando uma cinética de saturação, dada por:

$$\frac{dV}{dt} = k(V_{max} - V) \quad (2)$$

onde k é a constante cinética de acumulação de metano (tempo^{-1}).

Separando as variáveis na Equação (2) e integrando, com condições inicial e final dadas por $V(0)=0$ e $V(t)=V$, respectivamente, obtém-se:

$$V = V_{max}[1 - e^{(-kt)}] \quad (3)$$

Devido aos parâmetros V_{max} e k incorporarem diversos aspectos intervenientes na cinética de acumulação de metano, estes foram estimados para cada ensaio realizado, visando incorporar as variações decorrentes das diferentes condições reacionais utilizadas.

Nas Figuras 14 a 23 estão mostrados os ajustes do modelo cinético aos dados experimentais obtidos em cada ensaio realizado enquanto que na Tabela 11 estão apresentadas as correspondentes análises de variância dos ajustes realizados.

Para a confecção dos gráficos apresentados nas Figuras 14 a 23, utilizou-se uma versão adimensionalizada da Equação 3, dada por:

$$V^* = V_{max}^* [1 - e^{(-k^* \cdot t^*)}] \quad (4)$$

$$\text{onde: } V^* = \frac{V}{V_{max,exp}} ; V_{max}^* = \frac{V_{max}}{V_{max,exp}} ; k^* = k \cdot \text{TRH} ; t^* = \frac{t}{\text{TRH}}$$

Analisando-se as Figuras 14 a 23 pode se observar que o modelo proposto descreve satisfatoriamente a tendência de comportamento dos dados experimentais para todos os ensaios realizados, o que é quantitativamente comprovado pelas análises de variância apresentadas. O modelo foi validado para todas as condições utilizadas, apresentando indicadores estatísticos (coeficiente de determinação R^2 , F_c e valor p) bastante favoráveis à sua validação. Na validação do modelo cinético utilizou-se o teste F de Fisher apresentado por Froment; Dewilve e Kenneth (2011), dado por:

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\hat{y}_i^2}{p}}{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}} \begin{matrix} ? \\ > \\ < \end{matrix} F(p, n-p; 1-\alpha) \quad (5)$$

Na Equação (5), y_i e $\hat{y}_i$ são respectivamente os valores experimental e calculado do volume acumulado de metano no tempo i , n é o número de dados experimentais de cada ensaio ($n = 10, 10, 13, 12, 9, 9, 13, 11, 10, 10$) e p é o número de parâmetros do modelo ($p = 2$). Se o valor calculado de F (F_c) for maior que o correspondente valor tabelado para graus de liberdade p , $n-p$ e probabilidade $1-\alpha$, isto é $F(p, n-p; 1-\alpha)$, a regressão é considerada estatisticamente significativa, sendo 0,05 o valor comumente adotado para o nível de significância α .

O modelo também foi validado pelo teste do valor p , segundo o qual, a hipótese de o modelo ser inadequado é rejeitada se este valor for menor que o nível de significância α adotado para o teste. Como para todos os ajustes o valor p foi muito inferior ao valor adotado para o nível de significância ($\alpha=0,05$), o modelo foi validado para todos os ensaios.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores dos parâmetros e seus respectivos desvios padrão para cada ajuste realizado utilizando o software *Origin 8*.

Tabela 11. Valores estimados dos parâmetros do modelo e seus respectivos desvios padrão.

Ajuste	k (d⁻¹)	V_{max} (NmL)
01	0,244 ± 0,037	38,381 ± 1,595
02	0,223 ± 0,019	93,727 ± 2,327
03	0,156 ± 0,022	42,029 ± 1,658
04	0,174 ± 0,012	90,377 ± 1,806
05	0,181 ± 0,027	53,358 ± 2,515
06	0,181 ± 0,021	136,005 ± 4,888
07	0,156 ± 0,019	48,877 ± 1,595
08	0,151 ± 0,016	168,297 ± 5,083
09	0,197 ± 0,019	95,995 ± 2,830
10	0,171 ± 0,013	107,132 ± 2,732

Analisando-se os valores estimados dos parâmetros cinéticos, observa-se que os valores de k estão distribuídos, sem grande dispersão, em torno do valor médio $0,183 \pm 0,03 \text{ d}^{-1}$. Com relação à V_{max} , por ser um parâmetro máximo assintótico, este se apresentou como dependente das condições experimentais utilizadas, principalmente da quantidade inicial de resíduos disponibilizada para a digestão, apresentando variações significativas em seu valor. Além disso, constata-se que os desvios padrão dos parâmetros são pequenos, o que significa que as estimativas dos parâmetros são precisas.

Tabela 12. Análise de variância do ajuste do modelo cinético de acumulação de metano aos dados experimentais de cada ensaio.

Ensaio		GL ⁽¹⁾	SQ ⁽²⁾	MQ=SQ/GL ⁽³⁾	F_c	p	R^2
1	Regressão	2	8.982,359	4.491,179	599,842	8,248x10 ⁻⁹	0,960
	Resíduos	8	59,898	7,487			
2	Regressão	2	51.585,202	25.792,601	1.865,026	9,116x10 ⁻¹¹	0,988
	Resíduos	8	110,637	13,83			
3	Regressão	2	13.752,268	6.876,134	763,544	1,629x10 ⁻¹¹	0,954
	Resíduos	11	99,061	9,006			
4	Regressão	2	58.393,677	29.196,839	2.876,468	1,230x10 ⁻¹³	0,990
	Resíduos	10	101,502	10,150			
5	Regressão	2	14.431,465	7.215,732	920,785	1,089x10 ⁻⁸	0,979
	Resíduos	7	54,856	7,837			
6	Regressão	2	93.885,839	46.942,919	1.576,865	1,673x10 ⁻⁹	0,988
	Resíduos	7	208,388	29,770			
7	Regressão	2	20.193,843	10.096,921	1.257,349	1,079x10 ⁻¹²	0,968
	Resíduos	11	88,334	8,030			
8	Regressão	2	187.401,668	93.700,834	1.456,227	2,893x10 ⁻¹¹	0,982
	Resíduos	9	679,104	64,345			
9	Regressão	2	50.463,569	25.231,785	1.341,450	3,386x10 ⁻¹⁰	0,985
	Resíduos	8	150,475	18,809			
10	Regressão	2	58.626,342	29.313,171	2060,985	6,122x10 ⁻¹¹	0,991
	Resíduos	9	113,783	14,223			

⁽¹⁾ GL = Graus de Liberdade; ⁽²⁾ SQ = Soma Quadrática; ⁽³⁾ MQ = Média Quadrática; $R^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 / \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$.

Figura 14. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 01.

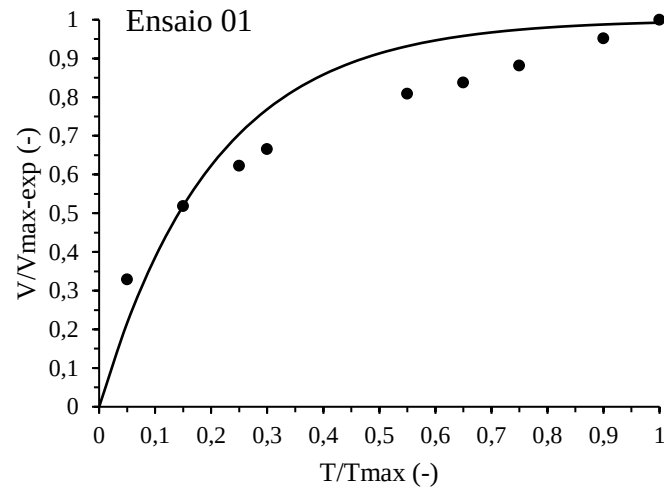


Figura 15. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 02

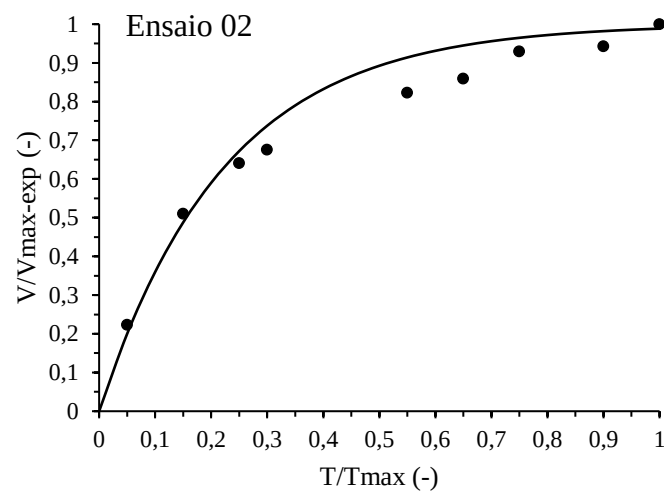


Figura 16. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 03

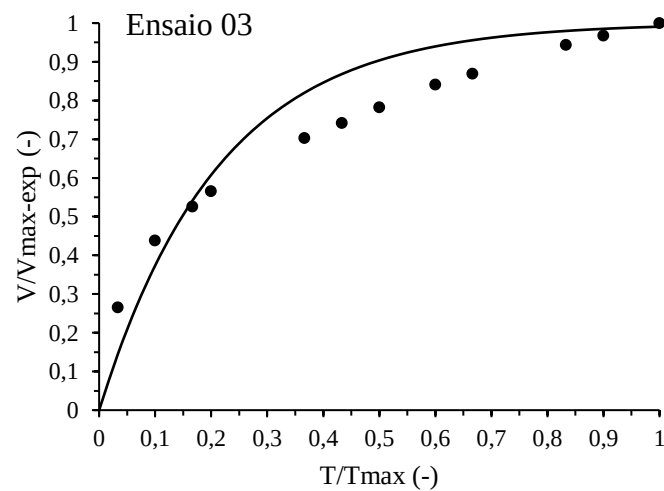


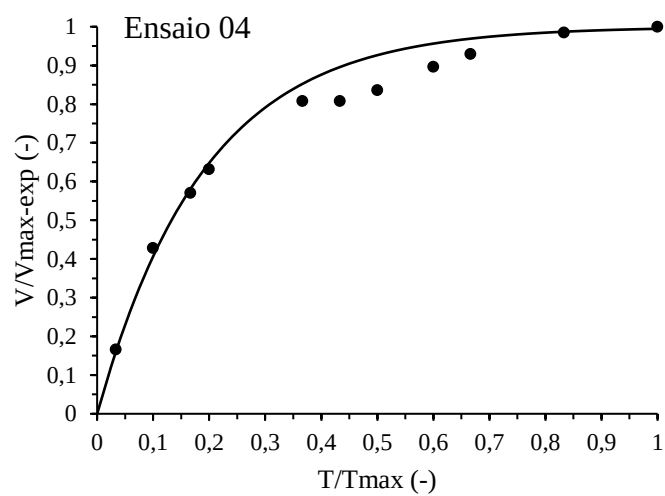
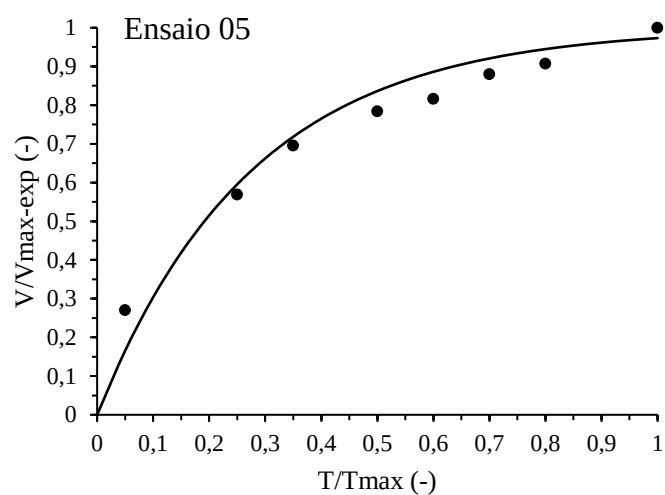
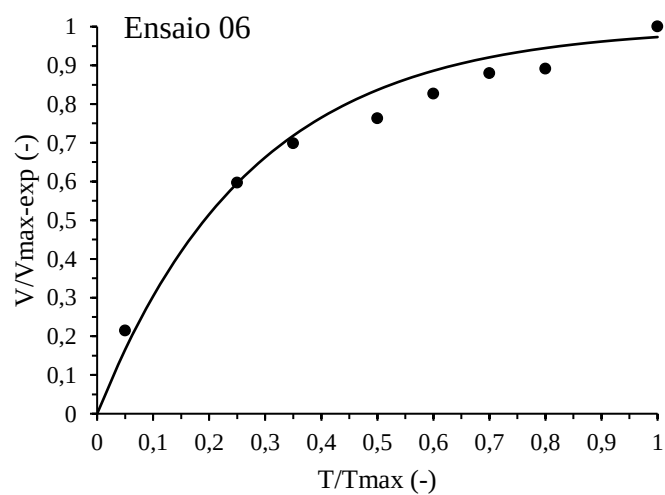
Figura 17. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 04**Figura 18.** Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 05**Figura 19.** Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 06

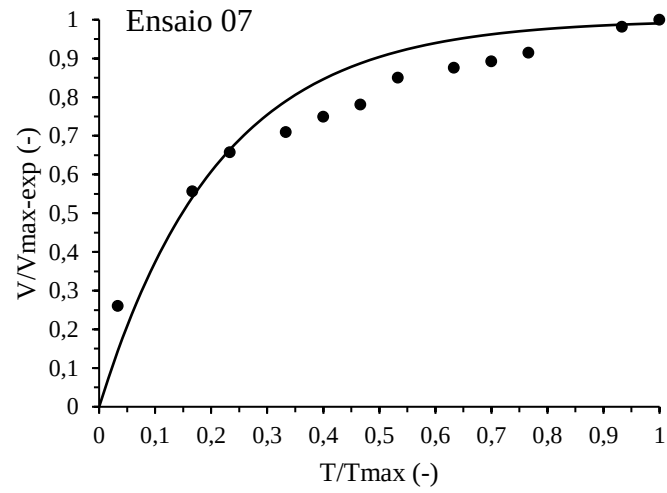
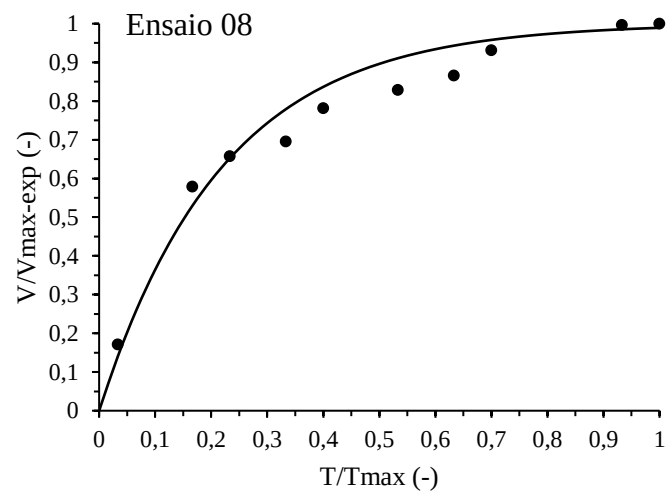
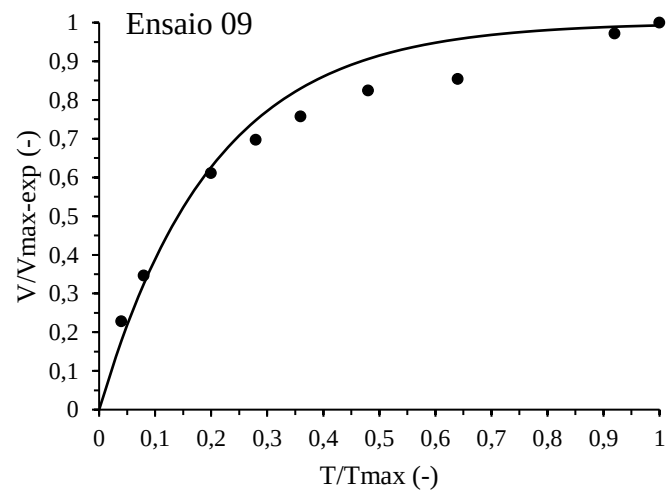
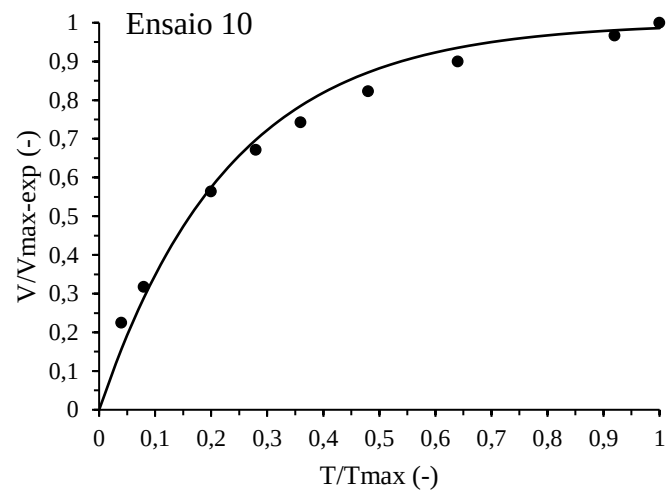
Figura 20. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 07**Figura 21.** Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 08**Figura 22.** Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 09

Figura 23. Ajuste do modelo proposto aos dados cinéticos do ensaio 10



6. CONCLUSÃO

- A caracterização dos substratos mostrou concentrações de sólidos totais e sólidos voláteis totais abaixo dos valores médios encontrados na literatura;
- A relação inóculo substrato utilizada foi considerada adequada, uma vez que não foi observada fase *lag* em nenhuma das condições testadas experimentalmente, não ocorrendo atraso para o início imediato da produção de gás.
- Foi possível desenvolver um modelo matemático simples e robusto para a descrição do comportamento cinético da acumulação de metano durante o bioprocessamento de digestão anaeróbia.
- Para as condições de realização dos ensaios e com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a relação DLS:RH é o fator mais significativo na produção volumétrica de metano, enquanto que o TRH não exerce efeito significativo no intervalo investigado e a temperatura apresenta apenas significância marginal, sendo seu aumento positivo para a formação de biogás.
- Os rendimentos de metano entre 232 e 455 NmL/g SVT foram compatíveis com aqueles apresentados na literatura para a codigestão de RH, DLS e outros cosubstratos similares.
- A adição de RH como cosubstrato à biodigestores existentes que operam com DLS é uma alternativa viável para o aumento da produção de metano, uma vez que esta produção é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica adicionada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Foi possível identificar algumas sugestões para trabalhos futuros, tais como:

- Caracterização físico-química mais detalhada dos substratos, incluindo teores de carbono, nitrogênio e outros nutrientes como enxofre, fósforo e potássio;
- Ensaio de monodigestão para investigação da produção de metano de cada resíduo isoladamente e comparação com resultados de ensaios de codigestão;
- Investigação da influência de parâmetros como relação carbono/nitrogênio, concentração de sais e adição de micronutrientes na produção de metano;
- Investigação da produção de contaminantes no biogás, como o sulfeto de hidrogênio e amônia;
- Aplicação das condições estudadas nos testes em batelada em biodigestor contínuo;
- Viabilização de produção em maiores escalas e análise de custo da implementação prática da codigestão de ambos substratos.

REFERÊNCIAS

- ABIOGÁS. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO BIOGÁS. Avanços e expectativas do biogás no Brasil. In: Fórum do Biogás, 5., 2018, São Paulo, **Anais...**2018.
- ABOUDI, K.; ÁLVAREZ-GALLEGO, C.; ROMERO-GARCÍA, L. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. **Bioresource technology**, v. 194, p. 283–90, 2015.
- AGUILAR-AGUILAR, F. *et al.* Study of Anaerobic Co-Digestion of Crude Glycerol and Swine Manure for the Production of Biogas. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, p. 2383–2403, 2017.
- AICHINGER, P. *et al.* Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. **Water Research**, v. 87, p. 416–423, 2015.
- ALHRAISHAWI, A.; ALANI, W. The Co-fermentation of Organic Substrates: A Review Performance of Biogas Production under Different Salt Content. **Journal of Physics**, v. 1032, n. 012041, 2018.
- ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.
- ANSPACH, V.; MÖLLER, D. Konzepte und Strategien der Biogaserzeugung im Ökologischen Landbau. **Agrartechnik und Bioenergie**, v. 1, p. 390-393, 2009.
- ANZER, T. *et al.* Erfahrungen bei der thermophilen Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen und Substraten mit hohem Stickstoffgehalt. **Biogas Journal**, n. 2, p. 10–12, 2003.
- ASTALS, S. *et al.* Anaerobic co-digestion of pig manure and algae: impact of intracellular algal products recovery on co-digestion performance. **Bioresource technology**, v. 181, p. 97–104, 2015.
- BACKES, G. M. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) - Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, 2011.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

BASTAM, C. **Einfluss der Nährstoffkonzentrationen im Gärsubstrat landwirtschaftlicher Biogasanlagen auf die Prozessstabilität und den Maximal realisierbaren Gasertrag**. Master-Thesis Hohenheim University, 2008.

BATSTONE, D. J. *et al.* Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: Parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 1, p. 75–85, 2000.

BAUER, C. *et al.* Methanogens in biogas production from renewable resources - a novel molecular population analysis approach. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 7, p. 1433–9, 2008.

BAUER, C.; LEBUHN, M.; GRONAUER, A. Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. **Schriftenreihe Der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft**, n. 12, p. 10-38, 2009.

BELLI FILHO, P. **Stockage et odeurs des dejections animales cas du lisier de porc**. Univesrsité de Rennes, Université de Rennes I, Rennes, França, 2015.

BISCHOFBERGER, W. *et al.* **Anaerobtechnik**. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 2005.

BÖHM, R. Die Bewertung von mesophilen und thermophilen Kofermentationsanlagen aus der Sicht der Hygiene. In: MÄRKEL, H.; STEGMANN, R.(Hrsg). **Technik Anaerober Prozesse**. Frankfurt: DECHEMA, 1998. p. 215–230.

BÜHRING, G. M. B.; SILVEIRA, V. C. P. O biogás e a produção de suínos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 2, p. 222–237, 2016.

CARDOSO, L. S. Na medida certa: pesquisas e novas tecnologias reduziram em 50% o consumo de água na suinocultura. **Ciência para a Vida**, p. 27–28, 2014.

CASTANHO, D. S.; ARRUDA, H. J. DE. Biodigestores. In: SEMANA DE TECNOLOGIA EM ALIMENTOS, 6., 2008, Ponta Grossa. **Anais...** Universidade Tecnológica Federal do

Paraná, Ponta Grossa, v. 2, n. 21, p.7, 2008.

CHENG, X. *et al.* Effects of feed to inoculum ratio, co-digestion, and pretreatment on biogas production from anaerobic digestion of cotton stalk. **Energy Fuels**, v. 28, p. 3157–66, 2014.

CHERNICHARO, C. DE L. **Reatores Anaeróbios**. 2 ed ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1997.

CIBIOGÁS, CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS-BIOGÁS. **Panorama do biogás no Brasil em 2018**. Disponível em: <<https://www.duasrodas.com/blog/tendencias/o-panorama-do-mercado-de-alimentos-no-brasil-em-2018/>>.

CNI, CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Diversificação e Diferenciais Sustentáveis da Matriz Elétrica Brasileira**. Encontro da Indústria para a Sustentabilidade. **Anais...**2012. Disponível em: <https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/d8/eb/d8eb772c-0d0f-4bc7-91c6-268b9562f624/20131003103926617105u.pdf>

CUETOS, M.; GOMES, X. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 1, p. 99–106, 2008.

CYSNEIROS, D. *et al.* **Temperature effects on the trophic stages of perennial rye grass anaerobic digestion**. Progress in Biogas II. **Anais...**2011

DECHRUGSA, S.; KANTACHOTE, D.; CHAIPRAPAT, S. Effects of inoculum to substrate ratio, substrate mix ratio and inoculum source on batch co-digestion of grass and pig manure. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 101–108, 2013.

DEMIRER, G.; CHEN, S. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 79, p. 1381–1387, 2004.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources - an Introduction**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

EBNER, J. H. *et al.* Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. **Waste Management**, v. 52, p. 286–294, 2016.

EDER, B.; KRIEG, A. **Biogas Praxis - Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit und Umwelt**. 5. Aufl. Staufen bei Freiburg: Ökobuch, 2012.

EDWIGES, T. *et al.* Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**, v. 71, p. 618–625, 2018.

ERBR, ERBR Soluções em Energia e Biometano. **Apresentação ERBR: Biogás e Casos de Sucesso**, Londrina, PR, 2018.

ESPOSITO, G. *et al.* BMP tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. **Open Environmental Engineering Journal**, v. 5, p. 1–8, 2012.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAO statistical yearbook 2014: Latin America and the Caribbean food and agriculture**. Santiago: FAO, 2014. E-ISBN 978-92-5-108150-1.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food wastage footprint: food cost-accounting**. FAO, 2014. E-ISBN 978-92-5-108513-4.

FEHRENBACH, H. *et al.* Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Maßstab. **UBA-Forschungsbericht**, v. 206, n. 206, p. 41–112, 2008.

FERNANDES, D. **Biomassa e Biogás na Suinocultura**. Cascavel: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Cascavel, 2012.

FERRY, J.; LESSNER, D. Methanogenesis in marine sediments. **Annals of the New York Academy of Sciences**, n. 1125, p. 147–157, 2008.

FISCHER, T.; KRIEGER, A. Praxisbeispiele für Anlagen zur Vergärung von Gras und nachwachsenden Rohstoffen. **Biogas Journal**, n. 2, p. 28–30, 2005.

FITAMO, T. *et al.* Rapid biochemical methane potential prediction of urban organic waste with near-infrared reflectance spectroscopy. **Water Research**, v. 119, p. 242–251, 2017.

FNR, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. **Biogas - eine Einführung**. 3. Aufl. Rostck, De: FNR, 2009.

FNR, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. **Leitfaden Biogas**. Gülzow-Prüzen: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 9. Aufl. Rostck, De: FNR, 2013a.

FNR, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. **Biogas**. Gülzow-Prüzen: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Rostock, De: FNR, 2013b.

FRANKE, M.; WEGER, A.; FAULSTICH, M. **Prozessregelung von Vergärungsanlagen mit Hilfe des Parameters Wasserstoff**. Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gülzower Fachgespräche. **Anais...**2008

FROMENT, G.; DEWILDE, J.; KENNETH, B. **Chemical reactor analysis and design**. 3rd ed. ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2010. ISBN-13: 978-0470565414.

FUQING, X. *et al.* Anaerobic digestion of food waste - Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1047–1058, 2018.

GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D.; IANNOTTI, E. Buffer stability in manure digester. **Agricultural Wastes**, v. 4, n. 6, p. 427–441, 1982.

GERARDI, M. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2003.

GÖRISCH, U.; HELM, M. (Hrsg). **Biogasanlagen: Planung, Errichtung und Betrieb von landwirtschaftlichen und industriellen Biogasanlagen**. 3. Aufl. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer, 2014.

HAANDEL, A. VAN; LETTINGA, G. **Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate**. Wageningen: Wiley, 1994. ISBN-13: 978-0471951216.

HAN, M.; BEHERA, S.; PARK, H. Anaerobic co-digestion of food waste leachate and piggery wastewater for methane production: statistical optimization of key process parameters. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 11, 2012.

HARTMANN, H.; AHRING, B. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. **Water Science and Technology**, v. 53, p. 7–22, 2006.

HEIERMANN, M.; SCHELLE, H.; PLÖCHL, M. Biogaspotenziale pflanzlicher Kosubstrate. In: HEIERMANN, M; PLÖCHL, M. (Ed.). Tagungsband: Biogas und Energielandwirtschaft – Potenzial, Nutzung, Grünes GasTM, Ökologie und Ökonomie. 18.-19. November 2002. **Bornimer Agrartechnische Berichte**, v. 32, n.2, p. 19–26, 2002.

HELFFRICH, D.; OECHSNER, H. Hohenheimer Biogasertragstest. **Agrartechnische Forschung**, n. 9, p. 27–30, 2003.

HEO, N. et al. Single-stage anaerobic codigestion for mixture wastes of simulated Korean food waste and waste activated sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, n. 105–108, p. 567–579, 2003.

HÖLKER, U. Rindergülle zeigt positive Einflüsse. **Biogas Journal**, n. 4, p. 68–71, 2009.

HÖLKER, U. **Auswertung, Interpretation und Qualität von Messdaten/Analysen in der Anlagenpraxis**. 20. Jahrestagung Des Fachverband Biogas - Workshop 6.

HWANG, M. *et al.* Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. **Journal of Biotechnology**, v. 111, n. 3, p. 297–309, 2004.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Pecuária**. Brasília: IBGE, 2017.

IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**. Paris: IEA, 2017. Disponível em: <http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/results.html>.

IPEA, INSTITUTO DE PESQUISA ECONOMICA APLICADA. **Caderno diagnóstico - resíduos sólidos urbanos**. Brasília, DF: IPEA, 2011.

JIMÉNEZ, J. *et al.* Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 703–14, 2015.

KAFLE, G. *et al.* Effect of feed to microbe ratios on anaerobic digestion of Chinese cabbage waste under mesophilic and thermophilic conditions: biogas potential and kinetic study. **Journal of Environmental Management**, v. 133, n. 293–301, 2014.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. **Energie aus Biomasse**. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2001.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. **Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren**. 2. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2009.

KÄMPFER, P.; WEISSENFELS, W. **Biologische Behandlung Organischer Abfälle**. Berlin: Springer Verlag, 2001.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D.; ANGELIDAKI, I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. **Applied and Environmental Microbiology** v. 2, n. 71, p. 331–338, 2005.

KASTNER, V.; SCHNITZHOFER, W. Anaerobic Fermentation of Food Waste: Comparison of two Bioreactor Systems. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 959–964, 2011.

KEYMER, U. **Wirtschaftlicher Vergleich von Nachwachsenden Rohstoffen**. In: Biogas-Energieträger der Zukunft. VDI-Beirichte 1872, Düsseldorf, 2005. S63-76.

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

KLOCKE, M. **Monitoring Microbial Communities in Biogas Plants**. In: Proceedings of the First International Conference on Biogas Microbiology: 14–16 September 2011; **Anais...** Leipzig: UFZ Press, 2011. p. 47.

KÖTTNER, M. Wenn die Biogasanlage plötzlich streikt. Biogas. **Top Agrar Extra**, p. 64–66, 2000.

KRAUSE, L. *et al.* Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor. **Journal of Biotechnology**, p. 91–101, 2008.

KTBL, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft. **Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen**. 1st. Aufl. Darmstadt, Hessen: KTBL, 2005. (Reihe: KTBL-Heft 50). ISBN: 978-3-939371-17-5.

KTBL, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V.. **Faustzahlen Biogas**. 3. Aufl. Darmstadt, Hessen: KTBL, 2013. ISBN: 978-3-941583-85-6.

LABATUT, R.; ANGENENT, L.; SCOTT, N. Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: a trade-off between performance and stability? **Water Research**, v. 53, p. 249–258, 2014.

LEBUHN, M.; BAUER, C.; GRONAUER, A. Probleme der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen im Langezeitbetrieb und molekularbiologische Analytik. In: Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (Hrsg.). **Erhöhte Biomassenachfrage - eine neue Herausforderung für die Landwirtschaft**. 2. Aufl. Darmstadt, Hessen: VDLUFA-Verlag, 2008. p. 118–125, (Reihe: VDLUFA-Schriftenreihe Bd. 64). ISBN 978-3-941273-05-4.

LFU, BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT. **Biogashandbuch Bayern**. München, 2007.

LIEBENEINER, R.; LUTHARDT-BEHLE, T.; THEILEN, U. Trockenfermentation: Thermophil versus mesophil. **Biogas Journal**, n. 3 / 08, p. 38–39, 2008.

LIN, L. *et al.* Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and compostin. **Renew Sustain Energy Review**, v. 89, p. 151–167, 2018.

LINDORFER, H. *et al.* New data on temperature optimum and temperature changes in energy crop digesters. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7011-7019, 2008.

LOPEZ, V. M.; DE LA CRUZ, F. B.; BARLAZ, M. A. Chemical composition and methane potential of commercial food wastes. **Waste Management**, v. 56, p. 477–490, 2016.

MADIGAN, M. *et al.* **Brock Mikrobiologie**. 13. Auflag. München, De: Pearson Deutschland GmbH, 2013.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Suinocultura de baixa emissão de carbono na pecuária**. Brasília, DF: MAPA, 2016.

MATA-ALVAREZ, J. *et al.* A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renew and Sust Energy Reviews**, v. 36, p. 412–427, 2014.

MEYER, B.; RIBEIRO, J.; POMBO, V. **Análise de viabilidade técnica de um sistema de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de dejetos suínos**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

MIYAZAWA, M.; BARBOSA, G. M. DE C. **Dejeto líquido de suíno como fertilizante orgânico: método simplificado**. Londrina: IAPAR, 2015. (Boletim Técnico, n. 84)

NAJAFPOUR, G. D. *et al.* Bioconversion of cheese whey to methane in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 24, n. 1, p. 111–117, 2010.

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. July 2016, p. 308–322, 2017.

NETTMANN, E.; BERGMANN, I.; KLOCKE, M. Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *In: INTERNATIONALE WISSENSCHAFTSTAGUNG*

- BIOGAS SCIENCE, Band 2. 2009. Erding. **Kongressverfahren**. [...]. Erding: Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, 2009. p. 303-318.

OECHSNER, H.; LEMMER, A. Gras vergären: Eine Alternative für Restgrünland? *In: TOP AGRAR FACHBUCH*, (Hersg). **Biogas - Strom Aus Gülle und Biomasse**. Münster: Landwirtschaftsvlg Münster, 2002. p. 92-96,

OECHSNER, H.; LEMMER, A. **Gras ist nicht gleich Gras beim Einsatz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen**. *In: THÜRINGER BIOENERGIETAG*, 9. 2003, Thüringen. **Kongressverfahren**. [...].Thüringer, 2003, p. 45-51.

OLIVEIRA, P. A. V. DE; HIRAGASHI, M. M. Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos. **Documentos / Embrapa**, v. 115, p. 42, 2006.

PATIL, V.; DESHMUKH, H. A review on codigestion of vegetable waste with organic wastes for energy generation. **Int. Research Journal of Bio. Sciences**, v. 4, n. 6, p. 83–86, 2015.

PELLERA, F. M.; GIDARAKOS, E. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3217–3229, 2016.

PIND, P.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. Dynamics of the anaerobic process: effects of volatile fatty acids. **Biotechnol Bioeng**, v. 82, n. 7, p. 791–801, 2003.

PINTO, L. P. *et al.* Levantamento de dados sobre os dejetos suínos e suas características. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 179–187, 2014.

POULSEN, T. Anaerobic Digestion. *In: POULSEN, T.G. Solid Waste Management*. Denmark: Aalborg University, 2003. Chapter 5, p. 93-115. Disponível em: http://agrienvarchive.ca/bioenergy/download/intwastech5_poulsen_2003.pdf.

REN, N.; WANG, B.; HUANG, J. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 54, n. 5, p. 428–433, 1997.

RIÑÓ, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Greenhouse gas emissions of an on-farm swine manure treatment plant - Comparison with conventional storage in anaerobic tanks. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 542–548, 2015.

RODRIGUEZ, J. *et al.* Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 93, n. 3, p. 592–606, 2006.

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

SCHATTAUER, A.; WEILAND, P. Grundlagen der Anaeroben Fermentation. In: **Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung**. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2004. Chapter 2, p. 25-35.

SCHATTNER, S.; GRONAUER, A. **Methanbildung verschiedener Substrate - Kenntnisstand und offene Fragen**. Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial. **Anais...**Weimar: 2000

SCHERER, P. Verfahren der Vergärung. In: **Biologische Abfallbehandlung - Enzyklopädie der Kreislaufwirtschaft**. 1995. p. 373–403.

SCHERER, P. *et al.* Development of a methanogenic process to degrade exhaustively the organic fraction of municipal “grey waste” under thermophilic and hyperthermophilic conditions. **Water Science and Technology**, n. 41, p. 83–91, 2000.

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. **Microbiology and molecular biology reviews : MMBR**, v. 61, n. 2, p. 262–280, 1997.

SCHNEICHEL, H. **Rechtliche Anforderungen für Kofermentationsanlagen**. 20. Jahrestagung Des Fachverband Biogas. **Anais...**2011. *Workshop 1*.

SCHNÜRER, A.; ZELLNER, G.; SVENSSON, B. H. Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 29, n. 3, p. 249–261, 1999.

SEIGNER, L. *et al.* Hygienisierungspotenzial des Biogasprozesses - Ergebnisse aus einem Forschungsprojekt. **Schriftenreihe Der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft**, v.9, n. 34, 2010.

SOARES, C. **Estudo da Produção de Biogás em Escala Real a partir de Dejetos Suínos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Fronteira do Sul, Erechin, 2016. 71 p.

STAMS, A. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. **Antonie van Leeuwenhoek**, n. 66, p. 271–294, 1994.

TAMBONE, F. *et al.* Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. **Chemosphere**, v. 81, p. 577–83, 2010.

TOMOTO, A. *et al.* Uso de reator uasb tratando água residuária da suinocultura. **Revista Acta Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 117-127, 2017.

TOTZKE, D. Tapping the Potential of Codigestion. **BioCycle Magazine**, v. 50, n. 6, p. 32, 2009.

VALERO, D. *et al.* Influence of headspace pressure on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 48, p. 193–198, 2016.

VDI, VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests**. Berlin: Verlag des Vereins Deutscher, 2016.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, A. S. Biochemical methane potential test for pulp and paper mill sludge with different food / microorganisms ratios and its kinetics. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 117, p. 197–204, 2017.

WANG, B. *et al.* Evaluating the influences of mixing strategies on the Biochemical Methane Potential test. **Journal of Environmental Management**, v. 185, p. 54–59, 2017.

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

WEISSBACH, F. Gasbildungspotential nachwachsender Rohstoffe. **Biogas Journal**, v. 4, p. 84–90, 2010.

WU, J. *et al.* Effects of thermal treatment on high solid anaerobic digestion of swine manure: Enhancement assessment and kinetic analysis. **Waste Management**, v. 62, p. 69–75, 2017.

YANG, D. *et al.* Separation of swine wastewater into different concentration fractions and its contribution to combined anaerobic-aerobic process. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 87–93, 2016.

YOU, Z.; WEI, T.; CHENG, J. Improving anaerobic codigestion of corn stover using sodium hydroxide pretreatment. **Energy Fuels**, v. 28, p. 549–54, 2013.

ZAK, M. **Einfluss pflanzlicher Biofilmträger auf die Vergärung von Speiseresten**.

Dissertation zur (Erlangung des Doktorgrades) Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm, Institut für Systematische Botanik und Ökologie, Ulm, 2012.

ZAMANZADEH, M. *et al.* Biogas production from food waste via co-digestion and digestion-effects on performance and microbial ecology. **Nature Scientific Reports**, v. 7, n. 17664, about 12 p. 2017. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-15784-w.pdf>.

ZHANG, R. *et al.* Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. **Bioresource technology**, v. 98, p. 297–305, 2007.

ZHANG, W. *et al.* Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions. **Applied Energy**, v. 128, p. 175–183, 2014.