



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ISABELA MANGERINO SICCHIERI

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS ADITIVOS NA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS, VEGETAIS E
RESÍDUOS DE GALINHA DE POSTURA VISANDO O
AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO**

Londrina
2021

ISABELA MANGERINO SICCHIERI

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS ADITIVOS NA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS, VEGETAIS E
RESÍDUOS DE GALINHA DE POSTURA VISANDO O
AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

S565 Mangerino Sicchieri, Isabela.

Aplicação de materiais aditivos na co-digestão anaeróbia de resíduos de frutas, vegetais e resíduos de galinha de postura visando o aumento da produção de metano / Isabela Mangerino Sicchieri. - Londrina, 2021. 152. f: il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021. Inclui bibliografia.

1. biocarvão - Tese. 2. carvão ativado - Tese. 3. inóculo - Tese. 4. zeólita - Tese. I. Kiyomi Kuroda, Emília . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

ISABELA MANGERINO SICCHIERI

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS ADITIVOS NA CO-DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS, VEGETAIS E
RESÍDUOS DE GALINHA DE POSTURA VISANDO O
AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Teixeira de Souza
Universidade do Oeste Paulista – UNIOESTE

Profa. Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça
Costa
Universidade Estadual do Oeste do Paraná –
UNIOESTE

Londrina, 22 de abril de 2021.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por estar presente em minha vida em todos os momentos, por me carregar no colo quando preciso, me consolar nos momentos difíceis, permitir e se alegrar com as minhas vitórias. És Tudo!

Agradeço em especial aos meus tesouros, meus pais, Vanderlei e Silene (saúde diária), por todo apoio emocional, psicológico e financeiro. Vocês são minha base, minha lição do que é amor e do quanto é importante. Sem vocês essa conquista não existiria. Agradeço também a toda a minha família por acreditar no meu potencial e sempre estar disponível para me escutar. A minha avó Maria, por todo amor e dedicação, todos os copos, guardanapos, vasilinhas, lanchinhos, pacotinhos com dedicatória e por não deixar o avô Anésio esquecer de mim. Minha madrinha Cristina (*in memoriam*), que sempre me incentivou a seguir essa carreira e minha avó Elza (*in memoriam*) que mesmo sem entender o que realmente eu fazia, sempre fez questão de me desejar bom estudo e dizer que a casa estava quieta demais sem mim.

Agradeço ao meu noivo Maurício, por ser meu alicerce nesses anos, entender e participar do meu processo de mudança, respeitar e acolher minhas lágrimas e principalmente ser capaz de transformá-las em sorrisos. Enfim, pelo companheirismo, dedicação, respeito, amor e apoio, estou disposta a enfrentar o mundo com você e evoluir ao seu lado.

Agradeço aos amigos que sempre me apoiaram e incentivaram, por todos os momentos inesquecíveis e mesmo longe, se fazerem presentes em meu coração (Arnaldo, Gabis, Jana, Jé, João Juninho, Letícia, Maiara, Tati). Ao grupo Nova Aliança, pelo auxílio na construção do meu relacionamento com Deus. Cada um de vocês é parte integrante de quem sou, da minha essência.

Agradeço em especial minha orientadora, Professora Doutora Emília Kiyomi Kuroda, pelas reuniões, orientações, paciência e disponibilidade. Pela confiança depositada no desenvolvimento desta etapa tão especial em minha vida. Do mesmo modo, agradeço ao Professor Doutor Fernando Fernandes pela colaboração.

Agradeço aos membros da banca pela especial colaboração e enriquecimento do trabalho, Professora Doutora Mônica Sarolli e Professor Doutor Alexandre Teixeira, o qual também participou do meu crescimento profissional e auxiliou em etapas importantes deste trabalho. Foi muito gratificante poder contar com a participação de profissionais tão gabaritados.

Agradeço também a todos os pós-graduandos que fizeram parte desses 2 anos de convivência, findando esse período com grandes amizades. Nominalmente os pós-graduandos Adriana, Amanda, Betina, Emily, Fernanda, Jessica, José Augusto, Lucas, Maurício, Marcos, Priscila, Rafael, Rafaela, Renan e Thainara.

Agradeço especialmente à minha dupla de pesquisa, Thainara, pela grande colaboração nesses anos, por todas as reuniões sem hora marcada para acabar, assim como as idas inesperadas para à UEL, pela força na necessidade de começar de novo os experimentos que deram errado, as análises fisicamente traumáticas e, mais do que qualquer coisa, pela amizade e acolhimento. Deus permite que as coisas aconteçam para nos fortalecer, ter você comigo nessa fase foi presente Dele.

Agradeço aos amigos de laboratório, Adriana, pelas conversas (especialmente os papos sobre Deus), trocas de experiência, jantãs e receitas. A “colega” Betina pelo auxílio nas disciplinas e no direito do consumidor, os papos sobre pesquisa e sobre a vida, as idas ao sítio (sinto muito pelo copo e o boné) e a amizade que cativamos até hoje. Ao Lucas, pelas conversas, confidências, abraços apertados, loucuras, encenações, danças, cantorias, dramas, idas à chácara, jantãs... enfim por se tornar um amigo da vida. Igualmente ao Renan, mesmo que nossa proximidade não foi repentina, nos descobrimos a tempo. Priscila, pelo auxílio e paciência logo no início, ensinando os procedimentos e análises do laboratório e pela doçura que sua presença traz. Ao Marcos, pela amizade, presença garantida nos eventos, churrascos e pela disposição de sempre ajudar.

Novamente ao meu noivo, Mauricio, dessa vez por todo suporte técnico, pelo companheirismo e preocupação, não só a mim, mas a minha pesquisa, TE AMO, você foi essencial nesse período. A ambos, agradeço pelas noites em restaurantes com chopp no preço de happy hour a noite toda (que cabe no orçamento do bolsista), as vergonhas alheias e às próprias, foi muito bom descontrair na presença de vocês, já que eu não posso ouvir um VAMO e eu e o Maurício somos um gasto só.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Enfim, o meu muito obrigado a todos que de um modo colaboraram no desenvolvimento desse trabalho.

“Só há duas maneiras de viver a vida: a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.”
Albert Einstein

SICCHIERI, Isabela Mangerino. **Aplicação de materiais aditivos na co-digestão anaeróbia de resíduos de frutas, vegetais e resíduos de galinha de postura visando o aumento da produção de metano.** 2021. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Processos de digestão anaeróbia têm sido usados mundialmente na conversão de resíduos orgânicos em energia. Cerca de 22% dos resíduos alimentares desperdiçados no mundo correspondem a frutas e vegetais - RFV, resíduos cujas características são favoráveis à digestão anaeróbia - DA. No entanto, a rápida degradação de açúcares presentes nos RFV pode causar o acúmulo de ácidos e desestabilizar o sistema, tornando a co-digestão anaeróbia - Co-DA com um resíduo que apresente elevados teores de alcalinidade, como os de galinha de postura – RGP, uma alternativa viável de equilíbrio. Assim, esta pesquisa buscou na Etapa I, avaliar e definir estratégias para aumentar o rendimento de metano e estabilizar a Co-DA de RFV e RGP, por meio da investigação da aptidão de inóculos, da melhor relação entre os co-substratos utilizados, e da utilização de materiais aditivos - MA em experimentos em escala de bancada, por meio de ensaios de potencial bioquímico metanogênico – BMP. A Etapa II foi conduzida em escala piloto, utilizando-se dois reatores (volume útil 50L) com e sem utilização de MA (RMA e RC, respectivamente), em regime de alimentação semi-contínua, aplicando as condições experimentais definidas na Etapa I. Os reatores foram operados por 90 dias, distribuídos em 3 TDH, nos quais foram empregados valores crescentes de COV de 0,35, 0,55 e 0,75 gSTV L⁻¹ d⁻¹ a cada TDH. Na Etapa I, o inóculo e a relação entre os co-substratos que proporcionaram maior produção de biogás (527 NmL gSTV⁻¹) e metano (262 NmL gSTV⁻¹) foram: originados de reatores anaeróbios que tratam resíduos bovinos, suínos e alimentares (em proporções igualitárias em função de STV) e substrato com 75% de RFV + 25% de RGP. Dentre os MA analisados o biocarvão de poda de resíduos vegetais pirolisado a 450°C – RPV450 apresentou o melhor resultado, com produção de metano 41% maior que a observada no controle (sem MA). Na Etapa II, durante todo o período de monitoramento dos reatores pilotos (RMA e RC) os parâmetros de controle se mantiveram estáveis. Considerando as condições de aplicação em escala real, optou-se pelo emprego de uma dosagem 10 vezes inferior do MA selecionado (1 g L⁻¹) e mesmo assim, foi possível obter para uma COV de 0,75 gSTV L⁻¹ d⁻¹, um aumento de 30 e 31% nos valores de produção específica acumulada de biogás e metano, respectivamente, em relação ao reator controle.

Palavras chave: biocarvão; carvão ativado; inóculo; zeólita.

SICCHIERI, Isabela Mangerino. **Application of additive materials in the anaerobic co-digestion of fruit, vegetable and poultry manure residues to increase methane production.** 2021. 148 p. Dissertation (Master in Civil Engineering) - State University of Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Anaerobic digestion processes have been used worldwide to convert organic waste into energy. About 22% of the food waste wasted in the world corresponds to fruits and vegetables - RFV, residues whose characteristics are favorable to anaerobic digestion - AD. However, the rapid degradation of sugars present in the RFV can cause the accumulation of acids and destabilize the system, making anaerobic co-digestion - Co-DA with a residue that presents high levels of alkalinity, such as poultry manure - RGP, a viable alternative of balance. Thus, this research sought in Step I, to evaluate and define strategies to increase the methane yield and stabilize the Co-DA of RFV and RGP, by investigating the suitability of inoculants, the best relationship between the co-substrates used, and of the use of additive materials - MA in bench scale experiments, through tests of methanogenic biochemical potential - BMP. Stage II was carried out on a pilot scale, using two reactors (useful volume 50L) with and without the use of MA (RMA and RC, respectively), in a regime of semi-continuous feeding, applying the experimental conditions defined in Stage I. The reactors were operated for 90 days, distributed in 3 TDH, in which increasing VOC values of 0.35, 0.55 and 0.75 gTVS L⁻¹ a each TDH were used. In Step I, the inoculum and the relationship between the co-substrates that provided the greatest production of biogas (527 NmL gTVS⁻¹) and methane (262 NmL gTVS⁻¹) were: originated from anaerobic reactors that treat bovine, swine and food waste (in equal proportions according to TVS) and substrate with 75% RFV + 25% RGP. Among the MAs analyzed, the pruning biochar of vegetable residues pyrolyzed at 450°C - RPV450 presented the best result, with methane production 41% higher than that observed in the control (without MA). In Stage II, throughout the monitoring period of the pilot reactors (RMA and RC) the control parameters remained stable. Considering the conditions of application in real scale, it was decided to use a dosage 10 times lower than the selected MA (1 g L⁻¹) and even so, it was possible to obtain for a VOC of 0.75 gTVS L⁻¹, an increase of 30 and 31% in the values of accumulated specific production of biogas and methane, respectively, in relation to the control reactor.

Keywords: activated charcoal; biochar; inoculum; zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diferenças regionais na gestão de RSU do Brasil	22
Figura 2 -	Composição dos RSU destinados a reciclagem coletados em 2017 e 2018	23
Figura 3 -	Participação dos estados e as principais hortaliças comercializadas em CEASA no ano de 2018.....	26
Figura 4 -	Fases da Digestão Anaeróbia	33
Figura 5 -	Fluxograma de delineamento experimental / Etapa I em escala de bancada	49
Figura 6 -	Contêineres com RS gerados na CEASA de Londrina – PR	51
Figura 7 -	Amostra de RFV coletados no CEASA de Londrina-PR	52
Figura 8 -	Composição gravimétrica da amostra de RFV coletada	52
Figura 9 -	Composição do RFV após trituração. A) Vegetais; B) Frutas; C) Legumes; D) Composição final	53
Figura 10 -	Características da granja. A) Disposição das gaiolas; B) Esteira de coleta de resíduos.	54
Figura 11 -	Galpão de armazenamento dos RGP	54
Figura 12 -	A) RFV após coleta; B) RFV após secagem em estufa; C) RGP após coleta; D) RGP após secagem em estufa	56
Figura 13 -	Composição dos RFV utilizada para a produção do BC	56
Figura 14 -	RPV após quebra manual	57
Figura 15 -	Moinho de facas usado para tritura das biomassas	57
Figura 16 -	Cápsula de porcelana com tampa utilizada para pirólise de BC	59
Figura 17 -	Resíduos antes e após pirólise. A) RFV; B) RPV; C) RGP; D) RFV450; E) RPV450; F) RGP450; G) RFV550; H) RPV550; I) RGP550	59
Figura 18 -	Reator utilizado nos ensaios de BMP. A) Frasco de vidro borossilicato; B) Tampa de nylon tecnil; C) Registro agulha e D) Manômetro	65
Figura 19 -	Analisador de gás portátil.....	68
Figura 20 -	Aspecto visual dos inóculos / Experimento A.....	69
Figura 21 -	Resíduo de galinha de postura. A) RPG após coleta; B) RPG após diluição	71

Figura 22 - Reator em escala piloto.....	75
Figura 23 - Ilustração do sistema de reatores em escala piloto	76
Figura 24 - Características da estrutura do Reator.....	76
Figura 25 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento A-1	81
Figura 26 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento A-2	84
Figura 27 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento B	91
Figura 28 - Produção específica acumulada de metano / Experimento B	93
Figura 29 - Controle de aptidão de inóculo para testes de BMP	97
Figura 30 - Abundância relativa de gênero das bactérias / Reator de inóculo	99
Figura 31 - Abundância relativa de gênero das arqueas / Reator de inóculo .	100
Figura 32 - Análise de TG e DSC das biomassas (RFV, RGP e RPV).....	103
Figura 33 - Produção específica acumulada de biogás e metano dos MA pulverizados	108
Figura 34 - Produção específica acumulada de biogás e metano dos MA granulares	110
Figura 35 - Composição gravimétrica de RFV / Segunda coleta	116
Figura 36 - Concentração dos gases constituintes do biogás referente aos reatores RMA e RC / Experimento D	120
Figura 37 - Parâmetros de controle: pH, AT e AGV / Experimento D.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição gravimétrica dos RSU	23
Tabela 2 - Análise gravimétrica dos resíduos da CEASA, unidade Londrina (média diária)	26
Tabela 3 - Estimativa de geração diária de dejetos por aves de postura	28
Tabela 4 - Compilado de estudos sobre DA com diferentes RSO e inóculos	41
Tabela 5 - Tipos de aditivos, exemplos e efeitos	43
Tabela 6 - Inóculos utilizados no presente estudo	50
Tabela 7 - Caracterização do CAG e CAP em relação à origem, ativação e matéria-prima	55
Tabela 8 - Parâmetros, referência, métodos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química das amostras do processo de Co-DA	63
Tabela 9 - Composição dos inóculos Mix 1 a 4	70
Tabela 10 - Condições experimentais / Experimento A	70
Tabela 11 - Condições experimentais / Experimento B	72
Tabela 12 - Condições experimentais / Experimento C	74
Tabela 13 - Caracterização físico-química dos inóculos / Experimento A-1	82
Tabela 14 - Caracterização físico-química dos inóculos padronizados e misturas / Experimento A-2	86
Tabela 15 - Caracterização dos inóculos e substratos empregados / Experimento B	87
Tabela 16 - Análise estatística da produção de metano / Experimento B	94
Tabela 17 - Parâmetros de controle operacional e de desempenho / Experimento B	95
Tabela 18 - Caracterização das zeólitas e CA em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro	101
Tabela 19 - Caracterização dos biocarvões	104
Tabela 20 - Produção específica acumulada de biogás e metano / Experimento C	112
Tabela 21 - Parâmetros de estabilidade e eficiência / Experimento C	113

Tabela 22 - Caracterização do inóculo e nova coleta de RFV / TDH II e III do Experimento D	117
Tabela 23 - Dados de produção de biogás e metano referentes aos reatores RMA e RC / Experimento D	118
Tabela 24 - Concentração de nitrogênio referente aos reatores RMA e RC / Experimento D	123
Tabela 25 - Concentrações e percentuais de remoção de STV e DQO referentes aos reatores RMA e RC / Experimento D	125

LISTA DE ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AGV	Ácidos graxos voláteis
Al	Alcalinidade intermediária
ANCAT	Associação Nacional dos Catadores e Catadoras de Materiais Recicláveis
AP	Alcalinidade parcial
AT	Alcalinidade total
BC	Biocarvão
BF	Dejeto de Bovino Fresco
BMP	Biochemical Methane Potential (Potencial Bioquímico de Metano)
C	Carbono
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CE	Condutividade Elétrica
CEASA	Centrais de Abastecimento Estaduais
CH ₄	Metano
CM	Celulose Microcristalina
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
Co-DA	Co-Digestão Anaeróbia
COT	Carbono Organico Total
COV	Carga orgânica volumétrica
DA	Digestão anaeróbia
DQO	Demanda química de oxigênio
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difração de Raios X
EB	Efluente de Reator Anaeróbio de Resíduos Bovinos
EMBRAPA	Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária
ETA	Estação de tratamento de água

ETE	Estação de tratamento de esgoto
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
H2	Hidrogênio
H2S	Sulfeto de Hidrogênio
I	Inóculo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LA	Lodo de Reator Anaeróbio de Resíduos Alimentares
LABTAR	Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos
LETE	Lodo de Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado de Esgoto Doméstico
LS	Lodo de Reator Anaeróbio de Resíduos Suínos
MA	Material Aditivo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiental
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
NKT	Nitrogênio Total Kjeldahl
NH3	Amônia
N-NH4	Nitrogênio Amoniacal
N	Nitrogênio
O2	Oxigênio
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ppmV	Partes por milhão em volume
PR	Paraná
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
PRORESIDUOS	Programa de Gerenciamento de Resíduos Biológicos, Químicos e Radioativos
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
RB	Rúmen Bovino
RC	Reator de Co-digestão Controle
RFV	Resíduos de Frutas e Vegetais
RG	Rendimento Gravimétrico
RGP	Resíduos de Galinha de Postura

RMA	Reator de Co-digestão com Material Aditivo
Rpm	Rotações por Minuto
RPV	Resíduos de Poda Vegetal
RS	Resíduos Sólidos
RSO	Resíduos Sólidos Orgânicos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S	Enxofre
S:I	Relação Substrato:Inóculo
SP	São Paulo
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TA	Análise Termogravimétrica
TC	Teor de Cinzas
TCF	Teor de Carbono Fixo
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TV	Teor de Voláteis
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator de Manta de Lodo Anaeróbico de Fluxo Ascendente)
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UNESP	Universidade Estadual Paulista
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
ZC	Zeólita Comercial
ZCm	Zeólita Comercial Magnética
Zmag	Zeólita Magnétizada
ZP	Zeólita Purificada
ZPm	Zeólita Purificada Magnética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	21
3.1.1	Resíduos Sólidos Urbanos - RSU	22
3.1.2	Resíduos Sólidos Orgânicos - RSO	24
3.1.2.1	Resíduos de frutas e vegetais	25
3.1.2.2	Resíduos agrossilvipastoris.....	27
3.1.2.2.1	<i>Resíduos de avicultura</i>	28
3.1.3	Aproveitamento da Fração Orgânica dos RSO	29
3.2	DIGESTÃO ANAERÓBIA - DA.....	30
3.2.1	Fases da Digestão Anaeróbia	31
3.2.2	Fatores que Interferem no Processo de DA	34
3.2.3	Co-digestão Anaeróbia – Co-DA	37
3.2.4	Potencial Bioquímico de Metano - BMP	38
3.2.5	Inóculo e Substratos.....	39
3.3	MATERIAIS ADITIVOS DO PROCESSO DE DA	42
3.3.1	Zeólita.....	43
3.3.2	Carvão Ativado Granular - CAG e Pulverizado - CAP	44
3.3.3	Biocarvão - BC	45
4	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	48
4.2	INÓCULOS	50
4.3	SUBSTRATOS.....	50
4.3.1	Resíduos de Frutas e Vegetais - RFV	51
4.3.2	Resíduos de Galinha de Postura - RGP	53
4.4	MATERIAIS ADITIVOS - MA	54

4.4.1	Zeólita.....	54
4.4.2	Carvão Ativado Granular - CAG e Pulverizado - CAP	55
4.4.3	Biocarvão - BC	55
4.4.3.1	Coleta e preparo das biomassas.....	55
4.4.3.2	Determinação da temperatura de pirólise.....	58
4.4.3.2.1	<i>Análise termogravimétrica - TA e de calorimetria diferencial de varredura - DSC</i>	58
4.4.3.3	Pirólise.....	58
4.4.3.4	Caracterização dos biocarvões	59
4.4.3.4.1	<i>pH e condutividade elétrica</i>	60
4.4.3.4.2	<i>Análises imediatas</i>	60
4.4.3.4.3	<i>Espectrometria de fluorescência de raios-X</i>	62
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DO PROCESSO DE CO-DA.....	62
4.6	ENSAIOS DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO - BMP	64
4.6.1	Aparato Experimental	64
4.6.2	Monitoramento Quantitativo do Biogás.....	65
4.6.3	Monitoramento Qualitativo do Biogás.....	67
4.7	EXPERIMENTOS DA ETAPA I EM ESCALA DE BANCADA	68
4.7.1	Experimento A - Seleção de Inóculos.....	68
4.7.2	Experimento B – Definição da Proporção Entre os Substratos RGP E RFV	70
4.7.3	Implantação e Manutenção de Reator de Inóculo	72
4.7.4	Experimento C - Seleção de Material Aditivo - MA.....	73
4.8	EXPERIMENTOS DA ETAPA II EM ESCALA PILOTO	74
4.8.1	Aparato Experimental	74
4.8.2	Monitoramento do Processo de Co-DA	77
4.8.3	Experimento D - Co-DA em Reator em Escala Piloto.....	77
4.9	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1	EXPERIMENTO A – SELEÇÃO DE INÓCULOS	80
5.1.1	Experimento A-1.....	80
5.1.2	Experimento A-2.....	83

5.2	EXPERIMENTO B - DEFINIÇÃO DA PROPORÇÃO ENTRE OS SUBSTRATOS RGP E RFV.....	87
5.2.1	Caracterização dos Inóculos e Substratos	87
5.2.2	Parâmetros de Desempenho e de Controle Operacional	90
5.2.3	Manutenção do Reator de Inóculo.....	97
5.3	EXPERIMENTO C - SELEÇÃO DE MATERIAL ADITIVO – MA.....	101
5.3.1	Caracterização do Inóculo, Substratos e Materiais Aditivos.....	101
5.3.2	Parâmetros de Desempenho e de Controle Operacional	107
5.4	EXPERIMENTO D – CO-DA EM REATOR EM ESCALA PILOTO	115
5.4.1	Caracterização dos Inóculos e Substratos	115
5.4.2	Parâmetros de Controle Operacional e de Desempenho	118
6	CONCLUSÕES	127
7	RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	128
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2019 foram gerados no Brasil cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos - RSU. Estima-se que o país gere, no ano de 2033, 100 milhões de toneladas. O percentual orgânico dos resíduos corresponde a 45% dos RSU coletados, os quais são, majoritariamente, enviados para disposição final e, logo, tornam-se fontes de emissões de gases de efeito estufa. Processos como a digestão anaeróbia - DA e a compostagem evitam emissões de metano - CH₄ (ABRELPE, 2020).

No processo de DA os microrganismos anaeróbios convertem a matéria orgânica – MO em biogás na ausência de oxigênio, gerando um efluente líquido com substâncias bioativas, macro e micronutrientes, o qual pode ser utilizado na agricultura. O biogás geralmente é composto, em sua maioria, por CH₄ (50-70%) e dióxido de carbono – CO₂ (30-50%), o que viabiliza a sua conversão em energia elétrica (MÖLLER e MÜLLER, 2012; ANGELIDAKI et al., 2018).

Cerca de 14% dos alimentos produzidos no mundo são desperdiçados, deste percentual 21,6% correspondem a frutas e vegetais. No Brasil, 90,7% dos resíduos de frutas e vegetais - RFV são perdidos na etapa de comercialização e somente 9,3% na etapa de consumo. A gestão adequada de estabelecimentos comerciais, enfatizando as centrais estaduais de abastecimento – CEASA, é de suma importância (FEHR e ROMÃO, 2001; FAO, 2019).

Os RFV possuem composição propícia à aplicação em sistemas de DA, com consequente valoração energética, como elevadas concentrações de sólidos orgânicos e umidade. No entanto, a rápida hidrólise dos elevados teores de açúcares presentes nos resíduos causa instabilidade à DA perante ao acúmulo de ácidos (HARTMANN e AHRING, 2006; KARLSSON et al., 2014; JI et al., 2017).

Resíduos de galinha de postura - RGP possuem características alcalinas devido principalmente à suplementação alimentar das aves com cálcio para produção de ovos. Tal característica os tornam úteis para a co-digestão – Co-DA com RFV, minimizando o impacto da formação de ácidos. Os RGP quando mono-digeridos estão sujeitos à inibição, especialmente com relação aos elevados teores de nitrogênio dos resíduos, podendo prejudicar a sucessão microbiana, necessária para a produção de CH₄. Por outro lado, o uso de tais resíduos pode contribuir para o equilíbrio nutricional

entre carbono e nitrogênio, visto que os RFV contêm elevados teores de carbono (ROSTAGNO et al., 2005; NIELSEN e ANGELIDAKI, 2008; BOUALLAGUI et al., 2009; BRES et al., 2018).

O equilíbrio alcançado na Co-DA pode não ser suficiente para substratos como RFV e RGP, com agravantes particulares ao desequilíbrio do sistema, o que torna a utilização de um inóculo com grande atividade microbiológica, essencial para o início do processo. A definição sobre sua composição e procedimento de partida é fundamental para garantir a estabilidade do processo de Co-DA. Compor uma mistura entre diferentes inóculos pode ser uma alternativa interessante para ampliar a gama de microrganismos disponíveis à metabolização dos substratos no processo anaeróbio (FORSTER-CARNEIRO, et al., 2008; SANTOS e DIAS, 2012; EDWIGES, 2017).

Processos de DA com resíduos de elevados teores de nitrogênio estão sendo estudados associados a materiais aditivos com capacidade adsorvente, como biocarvões – BC, carvões ativados – CA e zeólitas. Tais aditivos possuem características físico-químicas, como porosidade e composição elementar, que permitem a aderência dos microrganismos, formação de biofilme, transferência direta de elétrons entre espécies e equilíbrio elementar, auxiliando também na manutenção da estabilidade do sistema anaeróbio e na maior produção de CH₄ (ROMERO-GÜIZA, et al., 2016; ARIF, et al., 2018; YE, et al., 2018; WU, et al., 2020; ABBAS, et al., 2021).

Diante do exposto, esta pesquisa buscou investigar estratégias para melhorar o rendimento de CH₄ e estabilizar a Co-DA de RFV e RGP, por meio da investigação da melhor relação entre os substratos selecionados, os inóculos mais ativos, e a utilização de materiais aditivos no processo anaeróbio.

2 OBJETIVO

2.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de diferentes tipos de materiais aditivos e de inóculos na co-digestão anaeróbia - Co-DA de resíduos de frutas e vegetais – RFV e resíduos de galinha de postura - RGP, visando o aumento da produção de metano.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e selecionar diferentes tipos de inóculos e definir a proporção mais adequada entre os substratos em sistemas de Co-DA de RGP e RFV, em escala de bancada;
- Avaliar e selecionar diferentes tipos de materiais aditivos visando o aumento da produção de metano em sistemas de Co-DA de RFV e RGP, em escala de bancada;
- Avaliar a aplicação das condições experimentais selecionadas em relação ao tipo de inóculo, material aditivo e proporção entre os substratos RFV e RGP em sistemas de Co-DA em escala piloto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Resíduos sólidos - RS são materiais sólidos ou semissólidos provenientes de atividades antrópicas que, em muitos casos, podem ser considerados como subprodutos. E como tais, podem ser empregados na fabricação de novos produtos ou como fonte para a produção de energia. Os RS apresentam potencial para reuso, reciclagem, uso na compostagem e, ainda, como substrato na digestão anaeróbia – DA. O material que não possui capacidade de reaproveitamento, deve ser destinado à incineração ou a aterros sanitários, sendo considerado como rejeito (POLZER, 2017).

A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS. A referida lei trata como RS o material resultante de atividades humanas em sociedade em que se procede a destinação final. Objetiva a proteção da saúde pública e qualidade ambiental, a gestão integrada dos resíduos sólidos, partindo da não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, anterior à disposição final ambientalmente adequada para os rejeitos. A disposição final depende da classificação do resíduo, que é definida de acordo com sua origem e periculosidade (BRASIL, 2010).

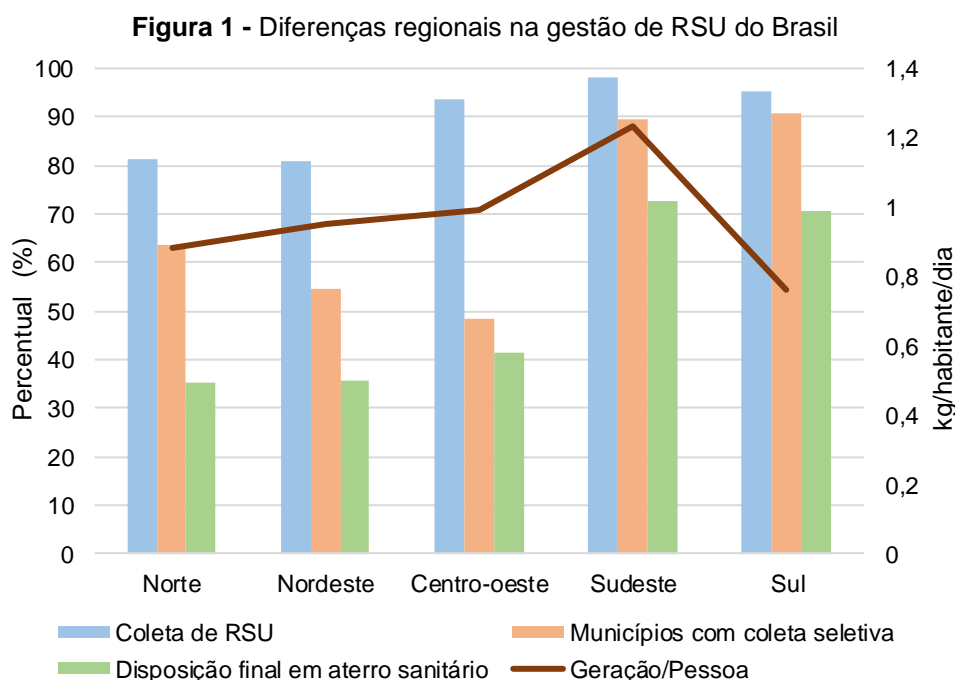
De acordo com Associação Brasileira De Normas Técnicas - ABNT NBR 10.004, os RS são classificados quanto a sua periculosidade ao meio ambiente ou a saúde pública como perigosos e não perigosos. Os resíduos perigosos apresentam características como: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Já os resíduos não perigosos são divididos em inertes (que não apresentam seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, quando amostrados em água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente) e não inertes (os quais podem apresentar biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água) (ABNT, 2004).

Quanto a origem, os RS são classificados pela PNRS, como resíduos sólidos urbanos (que englobam resíduos domiciliares e de limpeza urbana), de estabelecimentos comerciais, dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, da construção civil, agrossilvipastoris, resíduos de serviços de transportes e de mineração. A PNRS incentiva a adoção, desenvolvimento

e aprimoramento de tecnologias limpas, a integração de catadores e a reciclagem por meio de políticas públicas e benefícios para empresas. Propõe a gestão do RS com uma visão sistemática e responsabilidade compartilhada entre gerador e gestor, visando o desenvolvimento sustentável (BRASIL, 2010).

3.1.1 Resíduos Sólidos Urbanos - RSU

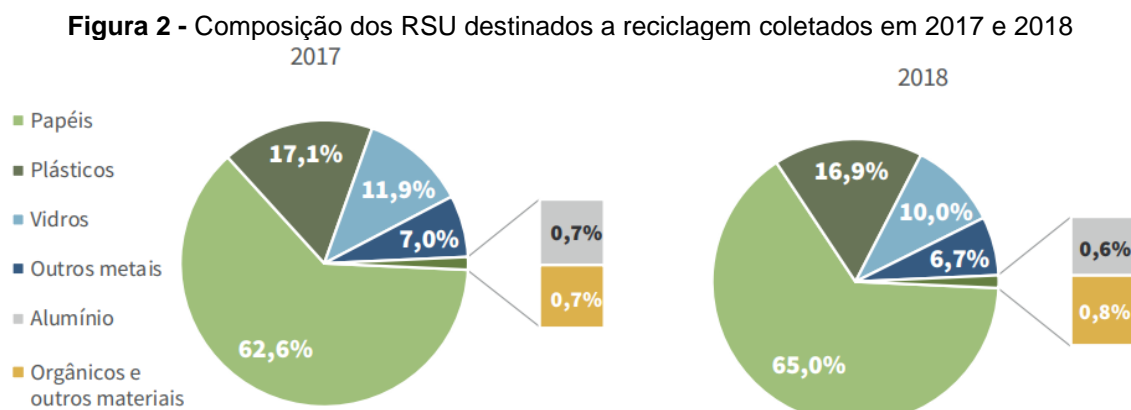
No ano de 2019 foram gerados no Brasil cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos - RSU, representando em média 379 kg de resíduo por pessoa ao ano. Do total gerado, 92% foi coletado, sendo que apenas 59,5% desse montante foi destinado a aterros sanitários. A destinação inadequada dos RSU representou 40,5% do total coletado, com a disposição realizada em lixões e aterros controlados. A porcentagem de RSU coletada no Brasil varia de acordo com as características de cada região, assim são verificadas variações dos percentuais de coleta seletiva, de disposição final em local adequado e da quantidade de resíduos gerados por habitante (Figura 1) (ABRELPE, 2020)



Fonte: Adaptado de ABRELPE (2020)

A gestão e quantificação dos resíduos recicláveis obtidos por meio da coleta seletiva e de catadores, é dificultada pela dispersão dos empreendimentos responsáveis pelos serviços de reciclagem. A Associação Nacional dos Catadores e

Catadoras de Materiais Recicláveis – ANCAT realizou em 2019 um compilado de dados das 270 cooperativas e associações de catadores que acompanha em todas as regiões do país. A Figura 2 representa a participação de cada material no volume total dos RSU que foram coletados e reciclados em 2017 e 2018.



Fonte: ANCAT (2019)

Fatores culturais, econômicos, hábito de consumo, padrão de vida e renda familiar influenciam diretamente na geração de resíduos. A quantidade de resíduos gerados em um determinado local e sua caracterização podem ser considerados indicadores socioeconômicos. Portanto, há necessidade de estudos em diferentes escalas, como domiciliar, municipal, estadual, nacional e global (BIDONE e POVINELLI, 1999; BEIGL et al., 2008). Com relação ao percentual de matéria orgânica - MO gerada pelo Brasil e os dados fornecidos pelo Banco Mundial, a categoria econômica que o país mais se aproxima é de renda média alta. As principais diferenças encontradas na gravimetria dos RSU coletados no mundo e no Brasil estão paragonadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição gravimétrica dos RSU

Resíduos	Brasil	Global	Países de baixa renda	Países de média alta renda	Países de alta renda
Matéria orgânica*	45%	46%	57%	55%	36%
Metal	2%	4%	2%	2%	6%
Papel e papelão	10%	17%	7%	12%	25%
Plástico	17%	12%	6%	11%	13%
Vidro	3%	5%	1%	4%	5%
Couro e borracha**	6%	2%	-	1%	4%
Outros	17%	14%	27%	15%	11%

*Sobras e perdas de alimentos, resíduos verdes e madeiras **No Brasil, abrange têxteis.

Fonte: Adaptado de ABRELPE (2020) e Kaza et al. (2018)

Os resíduos recicláveis secos do Brasil somam 35%, sendo compostos principalmente por plásticos (16,8%), papel e papelão (10,4%), vidros (2,7%), metais (2,3%), e embalagens multicamadas (1,4%). Dentre os RSU coletados no país, 45,3% são representados por materiais orgânicos, os resíduos sólidos orgânicos – RSO, os quais são destinados a aterros sanitários (ABRELPE, 2020).

A metodologia adotada em aterros sanitários é vantajosa principalmente pela redução de risco de contaminação à saúde pública e ao meio ambiente, se comparado aos aterros irregulares e aos lixões. No entanto o processo de tratamento do resíduo é lento, a redução do volume é baixa e o investimento para instalação e manutenção é elevado, devido a aquisição pública de locais grandes e distantes de áreas habitadas, o que aumenta os gastos com transportes (NASCIMENTO NETO e MOREIRA, 2012; TONETO JÚNIOR et al., 2014).

3.1.2 Resíduos Sólidos Orgânicos - RSO

Os resíduos sólidos orgânicos - RSO são compostos por materiais orgânicos derivados de diversas atividades, sejam estas realizadas em cidades ou na área rural. Resíduos oriundos da agricultura e da pecuária, como produção de ração, adubo, colheita de culturas diversas e excretas animais são alguns exemplos de RSO. Em áreas urbanas pode-se salientar, principalmente, atividades industriais na produção de alimentos, de saneamento básico em Estações de Tratamento de Água - ETA e de Estações de Tratamento de Esgoto – ETE, restos alimentares de residências e estabelecimentos comerciais (SILVA, 2009; BRASIL, 2020)

RSO são caracterizados como não inertes pela ABNT (2004) pois possuem biodegradabilidade elevada, teores de sólidos totais voláteis - STV acima de 80%, e teor de umidade entre 85 a 90%. Fatores que requerem gestão adequada para evitar possíveis impactos negativos devido à facilidade de decomposição no ambiente em áreas de disposição final inadequada. Tais características permitem o reaproveitamento de RSO em processos biológicos com reaproveitamento energético (MATA-ALVAREZ et al., 2000; ANGELIDAKI et al., 2009; MAGALHÃES, 2018).

A fração biodegradável e úmida dos RSO coletados em áreas urbanas é composta por uma mistura de resíduos de cozinha, jardins, frutas, verduras, vegetais, entre outros. A origem desses resíduos está ligada a atividades comerciais, como

centros de distribuição, feiras livres, mercados, estabelecimentos alimentares e de consumo em residências (LEITE et al., 2009; SILVA, 2009; DONG et al., 2010).

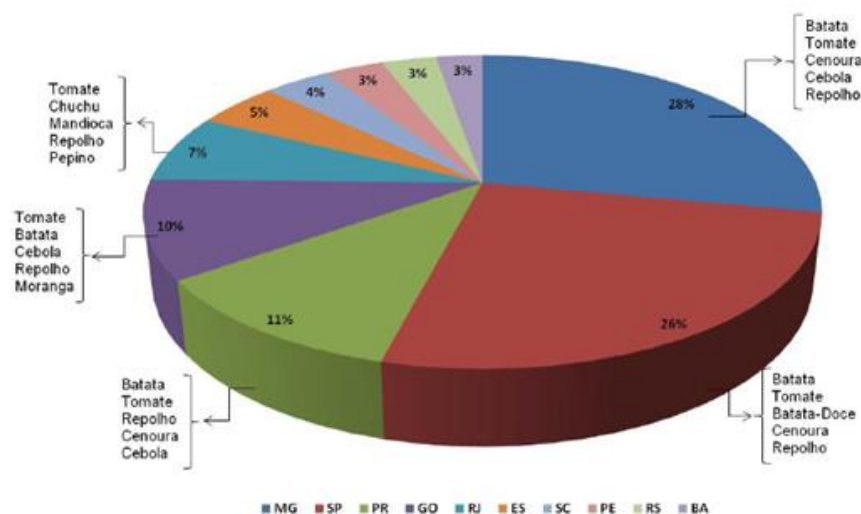
3.1.2.1 Resíduos de frutas e vegetais

Uma pesquisa realizada pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura – FAO detecta um índice de perda de 14% dos alimentos produzidos no mundo, nos processos de cultivo, transporte, comercialização e disposição final. Os tipos de resíduos alimentares com maior porcentagem de perda são as raízes, tubérculos e culturas oleaginosas, seguidos por frutas e vegetais, as quais representaram 21,6% do total desperdiçado no ano de 2016 (FAO, 2019).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas e o terceiro maior produtor americano de hortaliças (EDWIGES, 2017). O sistema de comercialização de hortifrutigranjeiros é realizado de forma atacadista em Centrais de Abastecimento Estaduais – CEASA. Os CEASA são empresas estatais ou de capital misto (público e privado), destinadas a aprimorar a comercialização e distribuição de produtos hortifrutigranjeiros, que são compostos basicamente por frutas, hortaliças, ovos, pescados, flores e plantas ornamentais. Estas centrais foram criadas para viabilizar a venda desses produtos devido ao grande crescimento de centros populacionais urbanos (CEASA, 2020).

Espalhadas por todo o território nacional, as CEASA foram responsáveis por comercializar 16,8 milhões de toneladas de hortaliças e frutas no ano de 2018. As unidades do estado do Paraná somam 11% do total de hortaliças comercializadas em CEASA no país, como demonstrado na Figura 3. A unidade de Londrina – PR, ocupa o décimo oitavo lugar no ranking nacional de comercialização, contribuindo com 195,6 mil toneladas (CONAB, 2018).

Figura 3 - Participação dos estados e as principais hortaliças comercializadas em CEASA no ano de 2018



Fonte: CONAB (2018)

No ano de 2013 foram gerados no Brasil aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de resíduos de frutas e hortaliças. As perdas de frutas e hortaliças podem chegar a 204 g/pessoa/dia, sendo que 90,7% é perdida na etapa de comercialização e somente 9,3% na etapa de consumo (FEHR e ROMÃO, 2001 EDWIGES, 2017). No ano de 2012 o Programa de Gerenciamento de Resíduos Biológicos, Químicos e Radioativos da UEM, realizou um plano de gestão integrada de resíduos da CEASA, unidade Londrina, em que foram avaliados 22 dias de funcionamento da central, no período de janeiro a fevereiro, e foi identificado um total diário de 9 toneladas de resíduos, composto majoritariamente por material orgânico. As porcentagens e os tipos de resíduos estão discriminados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise gravimétrica dos resíduos da CEASA, unidade Londrina (média diária)

Tipo de Resíduo	Média (%)	Quantidade (t/d)
Papel	2,91%	0,262
Papelão	2,89%	0,260
Plástico duro	1,59%	0,144
Plástico mole	1,29%	0,117
Mat. Ferrosos	1,37%	0,123
Alumínio	0,08%	0,007
Vidro	0,97%	0,087
Mat. Orgânico	86,33%	7,384
Rejeito	2,57%	0,231
TOTAL	100%	9,00

Fonte: Adaptado de PRORESIDUOS-UEM (2012)

Resíduos de frutas e vegetais - RFV apresentam elevada fração orgânica, 85% superior à sua composição, elevado teor de umidade, superior a 80% e teor de sólidos totais - ST inferior a 10%, fatores que os caracterizam como compostos de fácil biodegradação (APPELS et al., 2011; SCANO et al., 2014; WANG et al., 2014). Tais características são negativas para disposição final tradicional, que ocorre em aterros sanitários no Brasil, devido a emissões de gases de efeito estufa e produção elevada de lixiviados. Entretanto, esta composição é propícia a aplicação dos RFV em sistemas de DA, com consequente valoração energética (HARTMANN e AHRING, 2006; JI et al., 2017).

O potencial de produção de metano - CH₄ dos RFV varia de acordo com sua composição. Em sua pesquisa Edwiges et al., (2018) realizam um levantamento mensal, durante um ano, em uma CEASA e obteve percentuais de metano entre 58 e 76%, com média de 377 L de CH₄ kg⁻¹ de STV, com operação em batelada por cerca de 16 dias, inoculados com uma mistura de dejetos animais mantidos em laboratório.

3.1.2.2 Resíduos agrossilvipastoris

Segundo os Cadernos de Diagnóstico de resíduos disponibilizados pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA de 2011, os resíduos agrossilvipastoris podem ser divididos inicialmente em orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos são representados por embalagens de agrotóxicos, fertilizantes, insumos veterinários na pecuária e RS domésticos na zona rural. Já os orgânicos podem ser oriundos da agricultura, pecuária e silvicultura, cujas biomassas são passíveis ao reaproveitamento energético (SINIR, 2021).

No setor agrícola brasileiro destacam-se as culturas permanentes de café, cacau, banana, laranja, coco da baía, castanha de caju e uva, e as culturas temporárias de soja, milho, cana de açúcar, feijão, arroz, trigo e mandioca. No setor florestal destacam-se as espécies de Eucalipto, Pinus, Acácia, Seringueira, Paricá e Teca. A pecuária é destacada pela criação de aves, bovinos e suínos. Em 2009, as aves representaram 95,3% do número total de cabeças das criações pecuárias do país (IPEA, 2012).

3.1.2.2.1 Resíduos de avicultura

A nível nacional, o setor de avicultura é dedicado principalmente à produção de alimentos, carne e ovos, e têm se destacado na produção animal, na qual a espécie mais explorada é a galinha. O setor pode ser dividido em quatro segmentos: o primeiro é destinado à criação de aves de corte e postura de cunho comercial, para abastecer o mercado. O segundo segmento é destinado à outras espécies avícolas como peru, marreco, pato, ganso, codorna, galinha d'angola e avestruz. O terceiro seguimento destina-se à criação de frangos e galinhas de postura em fundo de quintais, para abastecimento de regiões próximas ou consumo próprio. O quarto segmento é destinado à criação de aves silvestres e ornamentais (MURAD e SILVA, 2014).

No ano de 2019 a avicultura industrial brasileira contou com 51,5 milhões de aves de corte, sendo o terceiro maior produtor mundial de frangos e o maior exportador, com 3,83 mil toneladas exportadas, que representam 32% do total produzido no país. A produção de ovos aumentou 10,26% com relação ao ano de 2018. O país atingiu 1,35 milhões de matrizes de postura e 49,05 bilhões de ovos produzidos, que abastecem prioritariamente o mercado interno. O estado do Paraná é o quarto maior produtor de ovos, representando 9,14% da produção total do país (EMBRAPA, 2020).

Com relação ao primeiro trimestre de 2020, os dados coletados demonstraram um aumento de 4,8% com relação ao abatimento de frangos, 3,3% do peso das carcaças em toneladas e 3,4% da produção de ovos equivalentes ao mesmo trimestre de 2019 (IBGE, 2020).

A quantidade de resíduo diário gerado por cada animal varia de acordo com a finalidade da criação. Segundo a American Society of Agricultural Engineers - ASAE, 2003, os frangos criados para abate geram em média 0,085kg dia⁻¹ de dejetos, já as galinhas de postura cerca de 0,064 kg dia⁻¹. Valores encontrados para geração de dejetos de galinha de postura estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativa de geração diária de dejetos por aves de postura

Autores	Kg de dejetos ave ⁻¹ dia ⁻¹
Coelho (1973)	0,11
Esteban (1978)	0,09
El Boushy (1994)	0,12
Augusto (2007) e Brumano (2008)	0,10

Fonte: A autora (2021)

Considerando os dados nacionais de animais produtores de ovos e a quantidade de resíduos gerados por dia de cada ave, o volume de resíduos produzidos por granjas industriais é alarmante, sendo assim necessário a destinação adequada para tal. Tendo em vistas as propriedades das excretas animais, uma alternativa eficiente é seu uso no aproveitamento energético por meio da DA.

Com relação às características deste resíduo tem-se que o percentual de umidade do dejetos fresco varia de 70 a 80% (MORENG e EVANS, 1990; BRUMANO, 2008) e o potencial de geração de biogás é em média 0,05 m³ de biogás por kg de dejetos e 0,014 m³ animal⁻¹ dia⁻¹, com taxa média de metano próxima a 60% (OLIVEIRA, 1993; KUNZ e OLIVEIRA, 2006). No entanto, o percentual de metano varia de acordo com as condições experimentais. Por exemplo, Steil (2001) obteve de 45,5 a 89,2% de metano em operação por 132 dias de sistema batelada com adição de 15% de inóculo.

3.1.3 Aproveitamento da Fração Orgânica dos RSO

Entre as formas de reaproveitamento da MO, a compostagem e a digestão anaeróbia podem ser ressaltadas. A compostagem é a forma mais usual de tratamento de RSO, por representar um processo de biodegradação e decomposição químico e biológico mais simples, capaz de reduzir o volume dos resíduos e eliminar microrganismos patogênicos. Porém, há algumas limitações de eficiência relacionadas ao tempo de degradação, à disponibilidade de nutrientes para determinados tipos de biomassa, e os custos de implantação e operação que podem inviabilizar o processo (TCHOBANOGLOUS e KREITH, 2002; PETRIC, et al., 2012).

A digestão anaeróbia – DA representa um processo mais complexo, com atividades biológicas específicas que exigem monitoramento e manejo de entrada de substrato e saída de efluente, e algumas necessidades, como aquecimento em locais de climas frios, para melhor eficiência do processo (TONETO, et al., 2014). A viabilidade se dá pelo aproveitamento dos produtos do processo, no qual o efluente pode ser aplicado como biofertilizante na agricultura, e o biogás, utilizado para conversão em energia, trazendo economia, reduzido impacto ambiental e redução da quantidade de resíduos que são encaminhadas a aterros, aumentando a vida útil dos mesmos (MATA-ALVAREZ, et al., 2000; WARD, et al., 2008).

3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA - DA

A DA é um processo que ocorre na ausência de oxigênio - O₂, em que há conversão de MO em biogás, composto predominantemente por metano e gás carbônico - CO₂. Os materiais orgânicos são encontrados em diversos lugares, mais frequentemente em lixões, aterros sanitários e lagoas de armazenamento de efluentes, passando por processos aeróbios nos locais que ficam em contato com o ar e por processos anaeróbios na ausência de O₂. Durante o processo anaeróbio, o material orgânico é digerido por bactérias fermentativas (REICHERT, 2005; SHAHRIARI et al., 2012; MARIANI, 2018; SANTOS et al., 2019).

O uso de digestores anaeróbios proporciona a tecnologia adequada no tratamento da matéria orgânica, com melhor e maior produção de biogás. O esgoto urbano, a fração orgânica do resíduo sólido urbano, dejetos da produção de suínos, aves, bovinos e efluentes de indústrias, como abatedouros de animais, fecularias, usinas de açúcar e etanol, são alguns exemplos de substratos para DA (LEITE et al., 2004; COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014; MARIANI, 2018).

A DA gera biogás e um efluente extremamente nutritivo. Segundo Angelidaki et al. (2018) o biogás gerado por um sistema eficiente é composto por metano (50-70%), dióxido de carbono (30-50%) e, em menores proporções, nitrogênio (0-3%), vapor de água (5-10%), oxigênio (0-1%) e sulfeto de hidrogênio (0-10000 ppmv), o que viabiliza a conversão em energia elétrica.

O efluente líquido do processo contém substâncias bioativas (como, fitohormônios, ácidos nucleicos, aminoácidos livres, vitaminas e ácidos fúlvicos), macronutrientes (como, nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio e cálcio) e micronutrientes (como, cobre, zinco, ferro e manganês) que atuam na tolerância de plantas ao estresse biótico e abiótico, contribuem para a melhoria da fertilidade do solo e facilitam o crescimento vegetal. O que viabiliza o uso desse efluente na agricultura, caracterizando-se como uma opção interessante de melhoria da qualidade do solo e de sistemas de cultivo (MÖLLER; MÜLLER., 2012).

Do ponto de vista social, a DA de resíduos orgânicos pode impulsionar a economia local. Processos anaeróbios demandam serviços de engenharia, instalação, manutenção e insumos, o que agrega à economia da região, seja por meio de empregos ou pela compra de insumos (BLEY, 2015).

Outro fator interessante sobre o processamento de resíduos orgânicos está no viés da qualidade de vida das populações do entorno da fonte geradora do resíduo. A disposição de resíduos orgânicos de forma inadequada pode ocasionar a criação de vetores, como moscas e ratos, e a emissão de odores desagradáveis ao entorno. Assim a DA permite a recuperação energética do resíduo e elimina o passivo ambiental causado pela disposição inadequada (DIVYA et al., 2015).

A DA pode ser realizada em grande ou pequena escala, seja para uso doméstico, industrial, urbano ou agrícola. Tal fato permite a produção de energia próxima ao seu consumo, o que aumenta a segurança, a qualidade e a eficiência energética pela produção distribuída, sendo que a demanda de energia pode ser suprida pela produção local (BLEY, 2015).

Processos anaeróbios apresentam algumas condições vantajosas para conversão da matéria orgânica quando comparados a processos aeróbios, principalmente com relação a recuperação energética em forma de biogás e a produção de fertilizante orgânico residual. Em contrapartida, apresentam etapas bioquímicas mais complexas, devido a variabilidade de bactérias envolvidas no processo e suas necessidades metabólicas específicas (KIM et al., 2006; CHERNICHARO, 2007; KHALID et al., 2011).

Ainda comparando os processos, em sistemas anaeróbios 70 a 90% do carbono presente no substrato é convertido em biogás. Sistemas aeróbios são capazes de transformar de 40 a 50% do carbono em CO₂, com um maior potencial de geração de lodo, podendo chegar a 60% da biomassa carbonácea, o que torna necessário maior investimento no tratamento residual (CHERNICHARO, 2007).

3.2.1 Fases da Digestão Anaeróbia

O processo anaeróbio pode ser dividido em quatro etapas de decomposição da matéria orgânica (Figura 4). A etapa inicial é chamada de hidrólise e é considerada uma etapa limitante, devido a formação de subprodutos tóxicos para as etapas subsequentes, como compostos heterocíclicos complexos e ácidos graxos de cadeia longa não desejáveis. Na hidrólise a matéria orgânica é quebrada em macromoléculas orgânicas, como carboidratos, proteínas e lipídios e, posteriormente, convertidas em monômeros com maior facilidade de dissolução, como açúcares, aminoácidos e gorduras de cadeia longa, pela ação de exoenzimas hidrolases, excretadas por

bactérias fermentativas (BATSTONE et al., 2002; MAO et al., 2015; YUAN e ZHU, 2016).

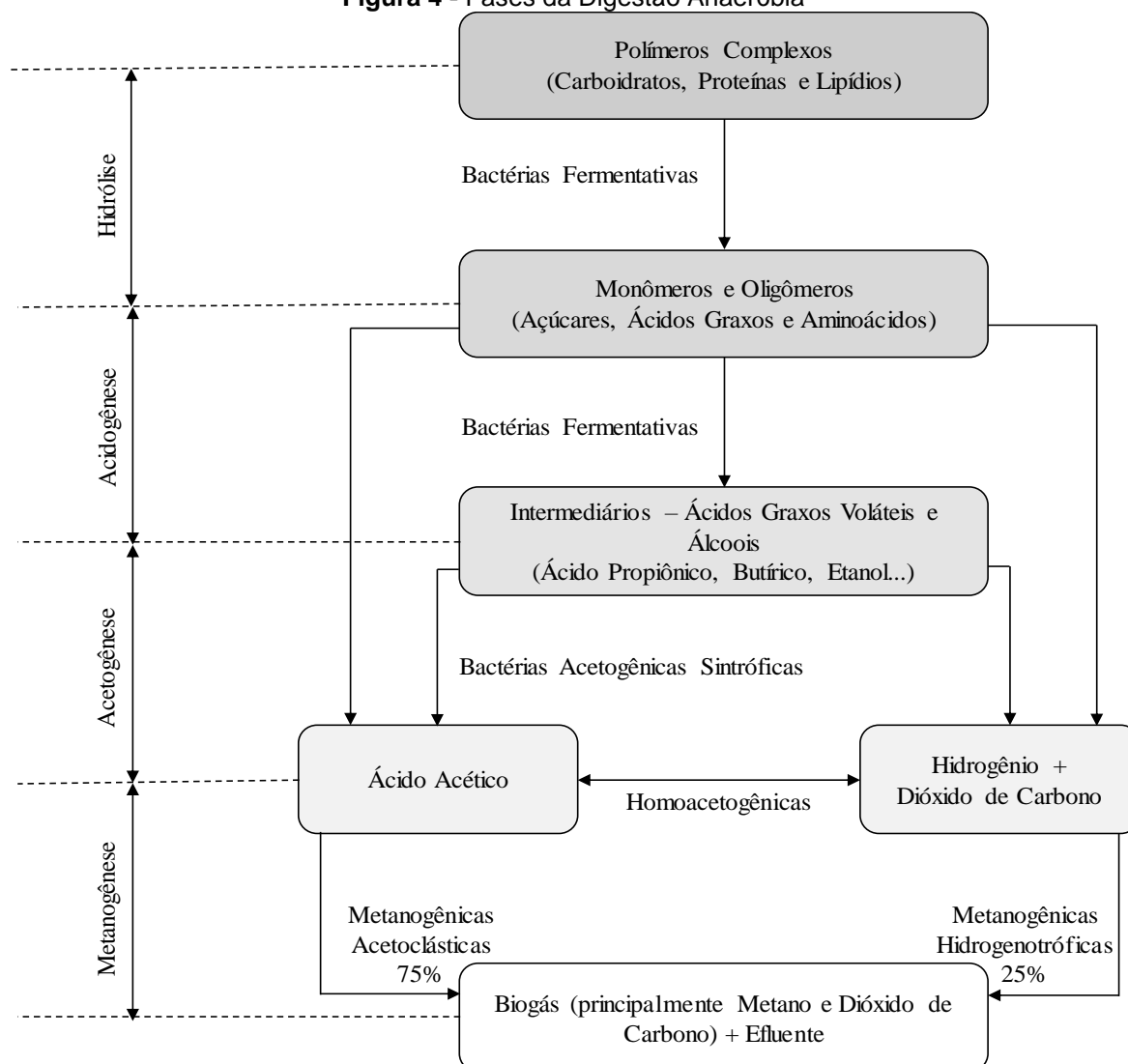
A segunda etapa é a acidogênese, em que as bactérias fermentativas acidogênicas anaeróbias obrigatórias ou facultativas metabolizam os compostos solúveis (monômeros e oligômeros) degradados na hidrólise, formando ácidos graxos voláteis - AGV (como ácido propiônico, butírico, láctico acético, fórmico e valérico), álcoois, CO₂, hidrogênio - H₂, amônia - NH₃ e sulfeto de hidrogênio - H₂S. (CHERNICHARO, 2007; ZHANG et al., 2014; KANDYLIS et al., 2016).

A acetogênese, terceira etapa do processo de DA, é caracterizada pela formação de acetato, seja por meio de bactérias acetogênicas sintróficas, as quais oxidam os AGV e álcoois formados na etapa de acidogênese, liberando H₂ e CO₂, ou pelas bactérias homoacetogênicas, consumidoras de H₂, que convertem H₂ e CO₂, em ácido acético (NIE et al., 2007; ZHANG et al., 2014).

Na acetogênese há grande produção de hidrogênio pelas bactérias acetogênicas, fator que pode gerar inibição à formação de acetato. Portanto, tal etapa deve ocorrer em associação com bactérias consumidoras de H₂, no caso, as metanogênicas hidrogenotróficas, representativas na última etapa da DA, a metanogênese (ANGELIDAKI e BATSTONE, 2010).

Na metanogênese alguns microrganismos desempenham papel primordial para a produção de metano e estabilidade do processo de DA. Denominadas Arqueas metanogênicas, são divididas em dois grupos principais, arqueas acetoclásticas, que utilizam o acetato como fonte de carbono para geração de metano e CO₂ e hidrogenotróficas, que utilizam H₂ e parte do CO₂ para formação de metano (ANGELIDAKI et al., 2011; CHERNICHARO, 2016).

Figura 4 - Fases da Digestão Anaeróbia



Fonte: Adaptado de Lyberatos e Skiadas (1999); Mao et al. (2015); Chen et al. (2016)

Na maioria dos processos anaeróbios as arqueas acetoclásticas são as responsáveis pela maior produção de metano, cerca de 60% a 75% (LYBERATOS e SKIADAS, 1999; CHERNICHARO, 2007). As arqueas hidrogenotróficas desempenham a manutenção da pressão parcial de H_2 , contribuem mais para a produção de metano em processos com alta carga orgânica, pois suportam elevadas concentrações de acetato e apresentam taxas superiores de crescimento específico em comparação às acetoclásticas (LIU et al., 2015).

Em alguns sistemas de DA alimentados com substratos à base de enxofre - S, pode ocorrer uma fase sulfetogênica, em que as bactérias que reduzem os compostos sulfurados em sulfetos, podem competir com os microrganismos hidrolíticos, acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis, como acetato, H_2 , álcoois, açúcares, aminoácidos (CHERNICHARO, 2016). A produção de

H₂S pode proporcionar toxicidade ao meio, mau cheiro, corrosão em metais e minimizar a produção de biogás e metano (POL et al., 1998; GODOI et al., 2015).

Para produção de um biogás de qualidade, com teores de metano acima de 50%, é necessário o equilíbrio do sistema anaeróbio e condições propícias ao desenvolvimento das bactérias metanogênicas, as quais possuem taxa de crescimento mais lenta comparada as bactérias formadoras de ácido e são sensíveis a fatores inibitórios, como acúmulo de componentes tóxicos, temperatura, pH, alcalinidade, carbono/nitrogênio – C/N, tempo de retenção e carga orgânica (CHEN et al., 2016; EDWIGES, 2017).

3.2.2 Fatores que Interferem no Processo de DA

O desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios responsáveis pelo processo de DA é diretamente afetado por algumas faixas de temperaturas, sendo que sua variação, mesmo que mínima, pode influenciar a produção de biogás. Deublein e Steinhäuser (2008) afirmam que uma variação de temperatura maior que 2°C pode acarretar em uma diminuição de até 30% da produção. As faixas mais indicadas para o melhor rendimento de biogás são a mesofílica (20°C - 45°C) e a termofílica (45°C - 60°C).

Em temperaturas inferiores a 20°C (faixa psicrófila) o desenvolvimento das bactérias é insatisfatório. Elevados rendimentos de produção de biogás foram encontrados em sistemas operados com temperaturas termofílicas, entretanto, tal faixa necessita de maior investimento financeiro e é mais suscetível a mudança de temperatura. Do mesmo modo, a comunidade bacteriana é mais sensível a componentes tóxicos na faixa termofílica, fatores que são minimizados em temperaturas mesofílicas, o que propicia seu emprego (GERARDI, 2003; CHERNICHARO, 2016).

As bactérias envolvidas no processo de DA são sensíveis a alterações de pH, sendo que a faixa para bactérias fermentativas varia de 4,0 a 8,5 indicando sua melhor adaptação a condições ácidas. Já para as bactérias metanogênicas, a faixa de pH considerada ótima varia de 6,5 a 7,2, em que um pH abaixo de 5,5 pode causar colapso do sistema (BRAGUGLIA et al., 2018). Chernicharo (2016) sugere uma faixa de pH mais ampla para a produção de metano, entre 6,0 e 8,0.

Appels et al. (2008) preconizam que o pH é influenciado pela concentração de CO_2 presente na fase gasosa e pela alcalinidade do sistema. A alcalinidade proporciona ao sistema anaeróbio melhor estabilidade quando encontrada na faixa de 2.500 a 5.000 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, auxiliando na manutenção do pH e no controle de AGV devido ao seu efeito tampão. É composta principalmente por carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos (RAPOSO et al., 2012).

Gerardi (2003), restringe a faixa de alcalinidade entre 1500 a 3000 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ devido a otimização das atividades das bactérias metanogênicas. Ripley et al. (1986), propõem a relação AI/AP (alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial) inferior a 0,3, em que a alcalinidade intermediária deriva dos ácidos voláteis, sendo que valores superiores a esse poderiam causar instabilidade ao sistema.

Altas cargas orgânicas podem acarretar em desequilíbrio do sistema, com aumento de AGV e diminuição do pH e da produção de biogás devido a ineficiência das bactérias metanogênicas em converter o AGV em metano (MAO et al., 2015; SIDDIQUE e WAHID, 2018). Algumas alternativas podem ajudar na manutenção de sistemas com tais cargas, como a recirculação do efluente, a operação em fase termofílica e o uso de reatores de duas fases (RINCÓN et al., 2008; SHEN et al., 2013).

A relação entre ácidos graxos voláteis e alcalinidade total - AGV/AT é utilizada como parâmetro de controle da qualidade e estabilidade da DA, em que, valores até 0,4 indicam estabilidade do sistema, de 0,4 a 0,8 podem representar alguma instabilidade e superiores a 0,8 sugerem instabilidade. Em caso de instabilidade do sistema, além da relação AGV/AT, outros fatores podem fortalecer a investigação de possíveis problemas, como aumento da concentração de CO_2 no biogás, redução quantitativa de gás produzido e queda brusca do pH (ZICKERFOOSE e HAYES, 1976; CALLAGHAN et al., 2002).

O tempo considerado de permanência do substrato no processo pode evitar a ocorrência de inibições metabólicas dos microrganismos. Em tempos de detenção hidráulica – TDH elevados, a quantidade de STV para serem metabolizados pode se exaurir, acarretando a mortalidade dos microrganismos por déficit nutricional. Em TDH curtos, o tempo pode não ser suficiente para garantir a taxa de reprodução microbiana adequada, além de ocasionar o carregamento de parte dos microrganismos pelo efluente, em processo com alimentação do sistema. Sendo assim, a adoção de um TDH adequado garante o tempo suficiente para a reprodução microbiológica, assim

como a garantia do fornecimento de nutrientes (CHERNICHARO, 2016; SIDDIQUE e WAHID, 2018).

As características dos substratos influenciam o funcionamento das etapas da DA. Cada tipo de substrato possui características distintas de umidade, sólidos, tamanho de partículas, biodegradabilidade (ligada à quantidade de carbono) e grande variabilidade na sua composição química, considerando as frações de carboidrato, lipídeo, proteína e fibras (ZHAO et al., 2010; RAPOSO et al., 2012; SIDDIQUE e WAHID, 2018).

Substratos com elevadas quantidades de açúcares tendem a realizar os processos metabólicos de hidrólise e fermentação com maior rapidez do que o habitual, o que pode trazer ao sistema um acúmulo indesejado de ácidos. As bactérias metanogênicas que convertem os AGV em metano trabalham de forma lenta e não são capazes de consumi-los eficientemente com relação a sua formação (KARLSSON et al, 2014; MAGALHÃES, 2018).

Os RSO em sua maioria, possuem os nutrientes necessários para o desenvolvimento dos microrganismos e ativação de enzimas, tais como, nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, magnésio, sódio, ferro, cromo, cobalto, cobre, manganês, molibdênio, níquel, selênio, vanádio e zinco. O níquel em especial é necessário para a ativação da enzima envolvida na metanogênese (ANGELIDAKI e BATSTONE, 2010).

Nutrientes e substâncias tóxicas em excesso, como amônia, sulfato, metais pesados e AGV podem causar inibição ao sistema. A amônia é benéfica para o sistema anaeróbico quando encontrada em concentrações menores que 200 mg L⁻¹. Em grandes quantidades a amônia pode aumentar a produção de AGV, reduzindo a atividade microbiana e a produção de metano, causando desequilíbrio de prótons e deficiência de potássio. Altas concentrações de AGV afetam a produção de metano pois interferem no processo de transporte metabólico criando uma barreira física (DAR et al., 2021).

Os microrganismos necessitam de fontes de carbono - C e de nitrogênio - N. As faixas de C/N para DA de resíduos sólidos orgânicos recomendadas por Wang et al. (2012) e Puyuelo et al. (2011) variam de 20/1 a 30/1. Substratos com alta C/N geralmente possuem baixo valor de pH, tendem ao acúmulo de AGV e a consumir rapidamente o nitrogênio disponível. Já os substratos com baixa C/N podem aumentar

a taxa de produção e nitrogênio amoniacal (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008; WANG et al., 2012).

3.2.3 Co-digestão Anaeróbia – Co-DA

A co-digestão anaeróbia - Co-DA é a combinação de dois ou mais tipos de substratos no processo de DA. Visando o aumento na produção de metano, o balanço de nutrientes essenciais ao processo e a promoção do sinergismo entre os microrganismos, a Co-DA é uma estratégia para estabilização do sistema anaeróbio. Além de atuar auxiliando no estabelecimento da umidade, aumento da carga biodegradável e diluição de possíveis elementos tóxicos (BOUALLAGUI et al., 2009; EL-MASHAD e ZHANG, 2010; BRAGUGLIA et al., 2018).

Os substratos mais usados nos processos de Co-DA são resíduos de animais, de alimentos, sólidos urbanos, industriais, agrícolas e lodos de esgoto (MATA-ALVAREZ et al., 2014). O balanço da C/N e do conteúdo nutricional, bem como, a capacidade de tamponamento do pH e a diminuição da inibição por amônia ou outro componente tóxico, pode ser favorecido de acordo com a proporção e o tipo de cada resíduo adicionado (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2014).

Vários estudos demonstram o aumento da produção de biogás em experimentos de Co-DA de resíduos orgânicos, como resíduos de frutas e vegetais e resíduos de carne (GARCIA-PEÑA et al., 2011), esterco de gado e resíduos de cozinha (LI et al., 2014), resíduos de cozinha, palha de milho e esterco de galinha (LI et al., 2013), desperdício de alimentos e poda vegetal (DRENNAN e DISTEFANO, 2014). Bres et al. (2018) obtiveram em seu experimento um aumento de 31 e 32% na produção de biogás e metano para a Co-DA de esterco de aves e RFV em comparação com a monodigestão de esterco de aves.

É importante ressaltar que a Co-DA também está sujeita aos mesmos desafios de estabilidade enfrentados pela monodigestão, intensificados pela complexidade do uso de mais de um substrato (COOK et al., 2017). Os parâmetros mais comuns para identificação de estabilidade do sistema são pH, AGV, alcalinidade, produção e composição do biogás gerado (SCHOEN et al., 2009). Várias estratégias são adotadas para certificação de que a Co-DA foi estável, uma delas é a realização de experimentos laboratoriais, em pequena escala, como os testes de potencial

bioquímico do metano – BMP (FERRER et al., 2014; PARAMESWARAN E RITTMANN, 2012).

3.2.4 Potencial Bioquímico de Metano - BMP

O ensaio de *biochemical potential of methane* – BMP, em português potencial bioquímico de metano, visa determinar o potencial de biodegradabilidade e geração de metano de diversos substratos, bem como a melhor produção de biogás e metano com relação entre substratos e inóculo, além do tempo necessário para completar a digestão anaeróbia e possíveis inibidores do processo (SIMÕES, 2017). O ensaio de BMP pode ser considerado um processo em batelada rápido, em condições de operação e degradação ótimas, como constância de temperatura, agitação e controle de substrato (GUERI, 2017).

Alguns fatores devem ser observados e aplicados para que ensaios de BMP sejam capazes de fornecer informações sobre o substrato ou combinações dos substratos testados. As partículas de substrato, por exemplo, devem ser inferiores a 10 mm, devidamente homogêneas e acondicionada em temperatura em torno de 4°C, caso não sejam utilizadas imediatamente. Além disso, o reator deve apresentar completa estanqueidade, o inóculo deve ser preferencialmente produzido em laboratório, com teor de STV superior a 50% e aclimatado em temperatura de teste, sem alimentação, anterior ao ensaio (VDI 4630, 2006; RAPOSO et al., 2012).

O teste do inóculo com um substrato de rendimento conhecido possibilita a verificação da sua atividade biológica, no qual o alcance de 80% do valor padrão de produção específica de biogás com o uso de celulose microcristalina ou acetato representa a eficácia do inóculo para o ensaio de BMP. O valor padrão de produção específica de biogás de tais substratos referência é de 740-750 NmL gSTV⁻¹. A razão entre substrato e inóculo com base em STV não deve ser maior que 0,5 e o valor total de ST da mistura não deve exceder 10% (VDI 4630, 2006; EDWIGES, 2017).

O inóculo deve apresentar características como pH entre 7,0 e 8,5, AGV menor que 1,0 g CH₃COOH L⁻¹, amônio menor que 2,5 g N-NH₄ L⁻¹ e alcalinidade superior a 3 gCaCO₃ L⁻¹. A produção de metano do reator contendo somente inóculo (controle) não deve exceder 20% (valor aproximadamente de 50 NLCH₄ kgSTV⁻¹) da produção obtida pelos reatores compostos por inóculo e substrato (ANGELIDAKI et al., 2009; HOLLIGER et al., 2016). Os tratamentos devem ser realizados no mínimo em

triplicata, sem data pré-determinada de duração, sendo encerrados quando a produção diária de metano durante três dias consecutivos for inferior a 1% do volume acumulado de metano (VDI 4630, 2006; HOLLIGER et al., 2016).

Ao se garantir as condições idênticas e adequadas aos inóculos, garante-se condições para comparação entre os rendimentos de biogás provenientes dos tratamentos. Variações como origem, métodos de enriquecimento e aclimação devem ser os mais padronizados possíveis para que os ensaios sejam reprodutíveis e rastreáveis (DIN, 1985; LI et al., 2013; VDI 4630, 2006).

Os volumes dos reatores para testes BMP usualmente variam de 100 mL a 2 L, dependendo da característica física da mistura, visto que reatores com misturas heterogêneas necessitam de volumes maiores. Em média os ensaios duram de 1 a 2 meses, com temperatura constante (mesofílica ou termofílica) e agitação mecânica contínua (orbital ou magnética) variando de 40 a 300 rpm, ou manual no mínimo uma vez ao dia para evitar o acúmulo de substrato e AGV (VDI 4630, 2006; ANGELIDAKI et al., 2009; RAPOSO et al., 2012).

3.2.5 Inóculo e Substratos

O processo de DA necessita de microrganismos anaeróbios capazes de converter sólidos orgânicos em biogás. O inóculo, utilizado comumente na partida da DA, é a fonte de microrganismos que inicia o processo de degradação dos substratos. O ecossistema anaeróbio necessita de um tempo para crescer e entrar em equilíbrio, se fazendo necessário propiciar o desenvolvimento de uma grande quantidade de biomassa microbiana com elevada atividade (CHERNICHARO, 1997; SOUTO, 2005).

O uso de inóculo na DA auxilia na aceleração do processo, equilíbrio do pH e aumento da produção de biogás (HARTMANN e AHRING, 2006). Além disso as fases iniciais da DA são caracterizadas pela grande formação de ácidos, principalmente em resíduos de fácil biodegradabilidade como os RFV, havendo necessidade de uma população de microrganismos metanogênicos já estabelecida nessa etapa para que o sistema não entre em colapso por acidificação (PINTO, 2000; BOUALLAGUI et al., 2004).

Normalmente são usados como inóculos: lodo mesofílico proveniente das estações de tratamento de esgotos; lodo de sistemas de tratamento de efluentes industriais e agrícolas; resíduos animais, como rúmen bovino, esterco bovino, suíno e

de frango; lixiviado e outros inóculos que possuam microrganismos anaeróbios capazes de acelerar o tempo de biodegradação da matéria orgânica (PINTO, 2000; SILVA, 2014).

A proporção adequada entre inóculo e substrato, assim como um inóculo adequado ao substrato a ser metabolizado são fatores importantes para um processo de DA equilibrado. Desse modo, é fundamental que o inóculo contenha os microrganismos necessários para que a degradação da matéria orgânica ocorra de forma acelerada. Sendo que, a proporção entre inóculo e substrato pode determinar o volume de biogás produzido, a remoção de DQO, N e a degradação final do substrato (FORSTER-CARNEIRO, et al., 2008; SANTOS e DIAS, 2012).

A produção de biogás e metano, e a estabilidade do processo também são afetadas pelo tipo de substrato utilizado. As características físico-químicas dos substratos, como percentual de STV, biodegradabilidade, umidade, tamanho das partículas, nutrientes, e sua estrutura em relação a carboidratos, lipídios e proteínas, principais constituintes dos materiais orgânicos degradados facilmente na ausência de O₂ interferem diretamente na operação e produtividade do processo (ZHANG et al., 2007; SIDDIQUE e WAHID, 2018).

RFV são considerados resíduos de fácil biodegradação. No entanto, a DA desses resíduos é dificultada devido à instabilidade ocasionada pela degradação de açúcares, acúmulo de AGV, queda do pH, e conseqüente acidificação do meio, inibindo a atividade de microrganismos metanogênicos. Estratégias como a Co-DA e uma maior variabilidade de RFV, podem ser adotadas para solucionar tais problemas, visando balancear o teor de nutrientes e garantindo estabilidade (BOUALLAGUI et al., 2009; EDWIGES, 2017).

A Co-DA de RFV e resíduos com elevado teor de N é uma solução viável para ajustar o teor de nutrientes deficitários, visto que os RFV são ricos em carbono (BOUALLAGUI et al., 2009). Os RGP são ricos em nitrogênio, e são considerados uma boa opção para a Co-DA com RFV (BRES et al., 2018). No entanto o excesso de amônia também pode inibir a sucessão microbiana necessária para a produção de metano (NIELSEN e ANGELIDAKI, 2008). Portanto, se faz necessário o estudo da relação ideal entre os substratos, visando a maior produção de biogás e metano, bem como a estabilidade adequada ao sistema.

A Tabela 4 apresentam alguns trabalhos da literatura que utilizam os resíduos estudados no presente trabalho, bem como a identificação de possíveis inóculos.

Tabela 4 - Compilado de estudos sobre DA com diferentes RSO e inóculos

Fonte	Temperatura (°C)	Tamanho útil do reator (L)	Inóculo			Substrato			Duração do experimento (d)	Entrada (gSTV L ⁻¹)	Produção de CH ₄ (NmL gSTV ⁻¹)
			Inóculo	ST (%)	STV (%)	Substrato	ST (%)	STV (%)			
Zhao et al. (2016)	35	2	Lodo de reator anaeróbico de dejetos suíno	5,1	85,4	Resíduos de Frutas	5,7 a 68,7	81,4 a 99,2	19 a 36	6	27,5 a 299,6
Bres et al. (2018)	34,5	19	Lodo de reator anaeróbico	-	-	Resíduos de Frutas, Vegetais e Esterco de Aves	17,9	74,2	80-114*	0,5 a 2 d ⁻¹	210
Edwiges et al. (2018)	37	0,2	Lodo de reator anaeróbico	3	64	Resíduos de Frutas e Vegetais	9,5	92	16	5	475
Conte (2019)	35	3	Lodo de reator UASB avícola	5	85,8	Resíduos Sólidos Urbanos	30,2	86,1	30	40,7	80,34
Pan et al. (2019)	35	0,4	Lodo de reator anaeróbico	7,39	60,8	Esterco de Aves (adição de biocarvão)	27,92	67,8	72	-	294
Santos et al. (2020)	37	0,2	Lodo de reator anaeróbico industrial	10,5	75,9	Bagaço de Laranja	19,2	-	60	-	128,6

* Produção de metano mensurada a partir do 80º dia de experimento (semicontínuo)

Fonte: A autora (2021)

3.3 MATERIAIS ADITIVOS DO PROCESSO DE DA

Como já citado, a DA é um processo complexo e enfrenta dificuldades principalmente relacionadas a estabilidade e produtividade do processo (SINGH e PRERNA, 2009). Vários autores têm buscado estratégias para minimizar as interferências no processo de DA e melhorar a qualidade do biogás gerado. Seja adotando pré-tratamentos nos substratos para facilitar a degradabilidade, e ou alterando padrões e configurações de reatores, e ou incorporando mais de um substrato ao processo (Co-DA), e ou balanceando a entrada de nutrientes, e ou, ainda, usando aditivos inorgânicos e biológicos (MATA-ALVAREZ, et al., 2014; CARRERE, et al., 2016; ROMERO-GÜIZA, et al., 2016; ARIF, et al., 2018)

Alguns aditivos podem ser considerados materiais condutores, pois proporcionam interações microbianas e transferências de elétrons, funcionando como meio suporte para aderência de microrganismos. Agregando funções de suplementação nutricional, absorção e, por consequência, minimização de inibidores tóxicos ao processo, estabilização dos parâmetros de controle e aumento da produção de metano (ROMERO-GÜIZA, et al., 2016; YE, et al., 2018; WU, et al., 2020; ABBAS, et al., 2021).

Exemplos de aditivos considerados materiais condutores são: zeólitas, carvões ativados e biocarvões (ARIF, et al., 2018). Cada tipo de aditivo apresenta um efeito diferente no processo de DA de acordo com suas características. A Tabela 5 apresenta alguns tipos de aditivos, seus exemplos e efeitos quando adicionados ao processo de DA.

Tabela 5 - Tipos de aditivos, exemplos e efeitos

Aditivo	Exemplos	Efeito
Micróbios	Bactéria hidrolítica	Aumenta a diversidade microbiana.
	Bactérias produtoras de ácido	Acelera a taxa de degradação da celulose.
	Metanógenos	Aumenta o número de microrganismos na fase metanogênica.
Enzimas	Celulose, Hemicelulose, Protease, Lipase, Amilase	A adição de enzimas pode facilitar a hidrólise dos compostos particulados.
Nutrientes	Azoto, Fósforo, Potássio, Cálcio	Requer três nutrientes essenciais, como C, N e P para o crescimento dos microrganismos.
Adsorventes	Carvão Ativado, Bentonita, Pectina, Pó de alumínio	Aumenta o conteúdo de biogás e metano, diminui a demanda química e biológica de oxigênio com o aumento da dose de adsorção.
Agentes espumantes	Antiespumante de poliéter e organossilício	Elimina a espuma durante a digestão anaeróbica.
Agentes quelantes	Ehime azul, Complexo Serina-Cobalto	Fonte de carbono, melhora a disponibilidade de nutrientes inorgânicos, aumentando a taxa de crescimento dos metanógenos, a estabilidade do sistema e a produção de gás.
Inibidor	Íons de metal pesado, Ácidos, Cianeto	Concentração muito alta causam inibições.
Acelerantes	(Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ , FeCl ₃ , FeCl ₂)	Aumenta o rendimento do biogás, reduz o tempo de digestão, e a demanda química de oxigênio.

Fonte: Adaptado de Abbas, et al. (2021)

3.3.1 Zeólita

As zeólitas naturais são encontradas em várias partes do mundo em rochas próximas a vulcões. Correspondem a aluminossilicatos hidratados cristalinos de cátions alcalinos e alcalino-terrosos, e consistem em estruturas tridimensionais de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} tetraedros ligados por meio de átomos de oxigênio compartilhados (GERRARD et al., 2004; GOTTARDI, 1989; MONTALVO et al., 2012).

Sua característica porosa lhes permite perder e ganhar água reversivelmente, adsorver moléculas e trocar cátions com facilidade. Fatores que possibilitam grande aplicabilidade em diversos setores, industrial, agrícola e de prevenção de

contaminação, por exemplo. Propriedades físicas e estruturais, como canal, diâmetro e cavidade de poros, área superficial, baixa densidade aparente, alta capacidade de troca de elétrons e adsorção, tornam as zeólitas ideais para uso em processos de purificação biológica de águas residuais (WONG e YEUNG, 2007; MONTALVO et al., 2012).

O uso de zeólitas associado a tratamentos biológicos tem sido estudado por diversos pesquisadores, principalmente na DA. Tendo em vista sua capacidade de meio suporte para a imobilização de microrganismos, adsorção de metais possivelmente tóxicos, especialmente evidenciado pela presença de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} cátions em sua estrutura cristalina, os quais possibilitam a troca de íons para remoção de amônia (CHEN et al., 2008; MONTALVO et al., 2012; KRAKAT et al., 2017).

Poirier et al. (2017) observaram aumento de 39% na produção de metano em processos anaeróbios inibidos por $19 \text{ g N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$, com o uso de zeólitas. Fato ligado a fase de adaptação, que teve 50% de redução após a adição do material, proporcionando a prevenção da Arquea *Methanosarcina* e o desenvolvimento de *Methanobacterium*.

3.3.2 Carvão Ativado Granular - CAG e Pulverizado - CAP

O carvão ativado - CA é um material sólido carbonáceo com alta porosidade, superfície específica, alta estabilidade físico-química, capacidade adsorptiva, resistência mecânica e grau de reatividade superficial (YAHYA et al., 2015; GAO, et al., 2020). Sua produção depende de dois processos básicos: carbonização e ativação.

A carbonização é realizada por meio da pirólise da matéria prima a temperatura de $300 - 900^\circ\text{C}$, gerando um carvão com alto teor de carbono fixo e porosidade primária. Já a ativação pode ser realizada principalmente de forma física, química ou ambas, permitindo a abertura de novos poros e o desenvolvimento dos poros existentes (KLESZYK et al., 2015; AYINLA et al., 2019; OGinni et al., 2019; GAO, et al., 2020).

Em decorrência de sua elevada capacidade de adsorção, o CA é utilizado como alvejante, purificador de ar, para desgaseificação, usos medicinais e também como fonte de carbono para fabricação de sulfeto, tetracloreto de carbono e cianeto

(RODRIGUES e BRAGHINI JR, 2019). Ainda devido a sua capacidade adsorptiva, em processos anaeróbios o CA pode auxiliar a diminuir o impacto de altas cargas orgânicas (AKTAŞ e ÇEÇEN, 2007).

Segundo Xu et al., (2015) o CA pode variar de acordo com o tamanho da partícula, granular ou pulverizado. No caso do uso como material aditivo - MA na DA tal característica interfere de forma diferente de acordo com o parâmetro de influência analisado. Ambos os tipos de CA apresentaram aumento na produção de biogás, teor de metano e resistência a altas cargas orgânicas. No entanto, quanto aderência de microrganismos específicos o CA pulverizado apresentou maior aderência de bactérias oxidantes de AGV.

Com relação a capacidade de transferência direta de elétrons entre espécies, diversos autores relatam o uso de CA granular como MA favorável, considerando sua eficiência como material condutor (LIU et al., 2012; LOVLEY, 2017; PARK et al., 2018; PARK et al., 2020; YIN et al., 2020). A instabilidade e ineficiência da DA e consequente baixa produção de metano estão intimamente ligadas a transferência de elétrons pelos microrganismos metanogênicos (LU et al., 2020). Assim, a utilização de CA da DA é atrativa, melhorando as transferências de elétrons e promovendo a estabilidade do processo.

3.3.3 Biocarvão - BC

O biocarvão - BC é um material sólido carbonáceo produto da pirólise, processo termoquímico que ocorre entre as temperaturas de 650 a 1100 K e ausência de oxigênio (TAN et al., 2017; PECCHI e BARATIERI, 2019). A biomassa submetida à pirólise pode ser proveniente de diferentes fontes, como resíduos agrícolas, de animais, madeira e lodo de esgoto (HOSSAIN et al., 2011; AHMAD et al., 2012; LIANG et al., 2014; DUGDUG et al., 2018).

Suas características físico-químicas podem variar de acordo com o tipo de biomassa e temperatura da pirólise (AHMAD et al., 2014). Destacam-se as características do BC como a elevada porosidade e área superficial, além da capacidade de troca catiônica e adsorção ou imobilização de relações simbióticas entre microrganismos, fatores que auxiliam da redução de efeitos tóxicos (SOHI et al., 2010; LIU e FAN, 2018; SANCHEZ-MONEDERO et al., 2018).

Devido a sua composição, características físico-químicas e baixo custo de produção o biocarvão pode ser empregado para correção de solo, remediação ambiental e gerenciamento de resíduos biológicos, como na compostagem e na DA (MALINOWSKI et al., 2019; LIU et al., 2019; QIU et al., 2019; WAN et al., 2020). A análise da aplicação de BC no processo de DA é recente. No entanto, tem sido aprimorada e fornecido resultados relevantes em diferentes estudos (WANG, et al., 2020).

Sabe-se que o uso de BC como MA no processo de DA promove diversos benefícios, como aumento da capacidade tampão do sistema, mitigação de fenômenos ou agentes de inibição, meio de suporte para imobilização de microrganismos, promoção de metabolismos sintróficos, melhoria da qualidade do efluente, limpeza e atualização do biogás proporcionando maiores níveis de metano (SHEN et al., 2017; CHIAPPERO, et al., 2020).

A capacidade do BC em tamponar o pH está ligada à sua natureza alcalina. Para resíduos de fácil degradação, como RFV, em altas cargas orgânicas, o BC pode ser capaz de neutralizar possíveis inibições ocasionadas pela produção de AGV em excesso (CHIAPPERO, et al., 2020). O teor de cinzas do BC pode aumentar a concentração de álcalis e metais traços, beneficiando os microrganismos (ROMERO-GÜEIZA et al., 2016). Ressaltando o cuidado a quantidade introduzida ao sistema para evitar inibição por metais alcalinos (CHEN et al., 2008).

A área superficial e a porosidade do BC estão intimamente ligadas a capacidade de proporcionar aos microrganismos o uso de tal material como meio suporte (SANCHEZ-MONEDERO et al., 2018), facilitando a transferência direta de elétrons entre espécies (LOVLEY, 2017). Sua porosidade, favorece a formação de biofilme, fornecendo proteção aos microrganismos aderidos ao BC sobre condições de estresse ácido (LUO et al., 2015). A eco compatibilidade atrelada a essa característica auxilia na adsorção de amônia e outros componentes tóxicos (AHMAD et al., 2014).

O BC em comparação com outros MA é vantajoso devido a capacidade de variação de suas propriedades físico-químicas, que ocorre, por exemplo, pelo controle da matéria prima, condições da pirólise (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de retenção) e processos de ativação. Fatores que permitem a produção de um material mais próximo ao adequado para necessidade a ser atendida (NANDA et al., 2016; CHIAPPERO et al., 2020).

Mesmo diante dos estudos realizados até o momento, a compreensão de como os MA influenciam o crescimento microbiano e a DA ainda está em desenvolvimento (ARIF, et al., 2018). Há necessidade de estudos mais específicos para avaliar os benefícios trazidos ao processo de DA por meio dos MA, analisando os efeitos da implementação dos materiais de forma conjunta e isolada para determinar padrões de estabilidade do sistema e aumento da produção de biogás e metano.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR da Universidade Estadual de Londrina – UEL.

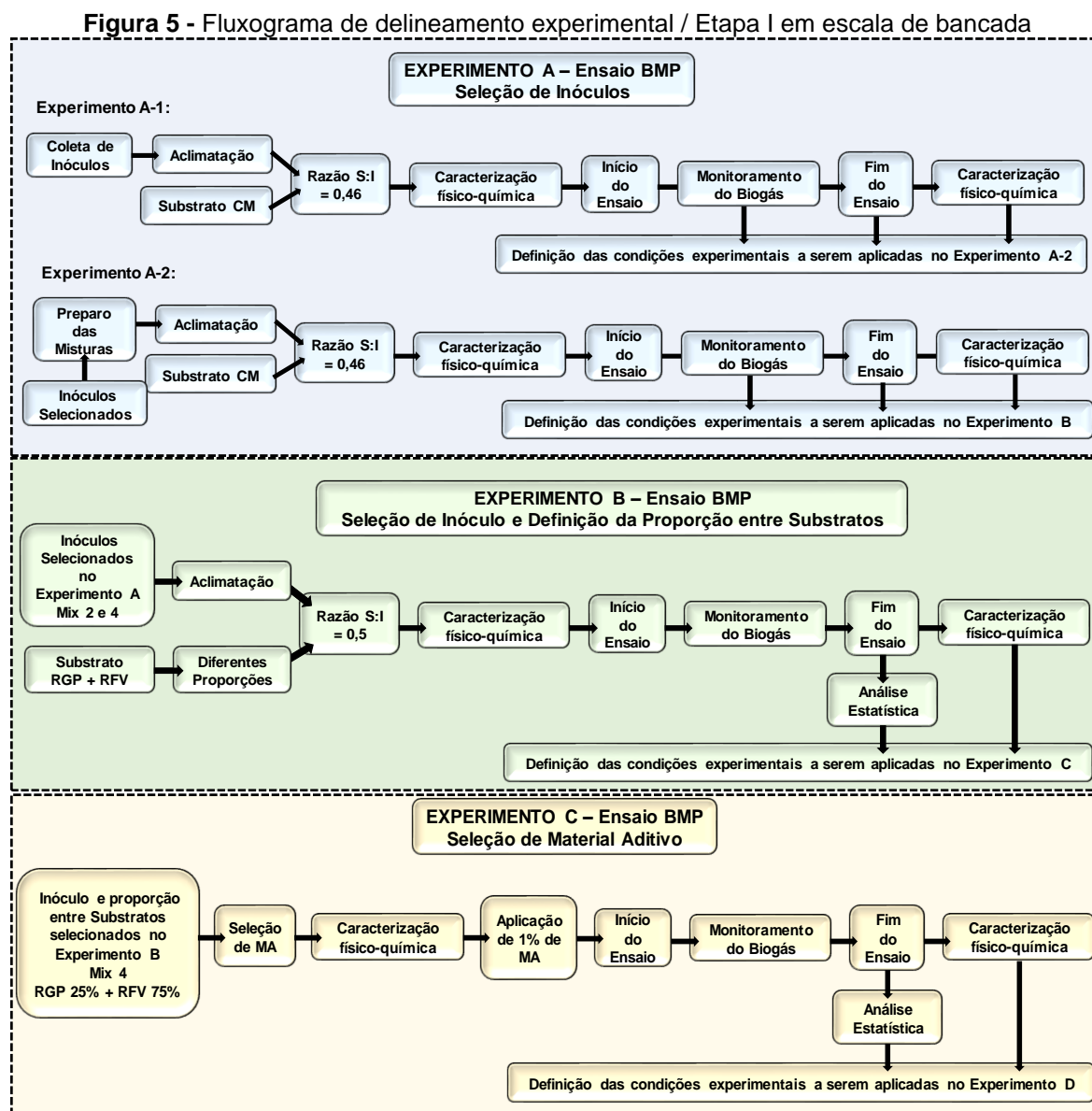
4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na Etapa I, em escala de bancada, foram conduzidos os Experimentos A, B e C realizados a fim de identificar as melhores condições experimentais a serem empregadas em seguida, no Experimento D da Etapa II, realizado em escala piloto.

Os experimentos da Etapa I foram realizados por meio de Ensaio de Potencial Bioquímico de Metano – BMP (*Biochemical Methane Potential*), conforme as orientações da norma VDI (*Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests*) 4630 (2006), com adaptações. São descritos a seguir os experimentos da Etapa I.

- **Experimento A:** realizado para avaliação e seleção de diferentes tipos de inóculo, o qual foi subdividido em dois Experimentos: A-1 e A-2. No Experimento A-1 foi realizada a seleção dos inóculos (6 tipos) utilizando sua composição original. No Experimento A-2 foram utilizados os inóculos (3 tipos) que apresentaram os melhores resultados em relação à produção de biogás e metano e as combinações destes (4 tipos) compoendo-se as misturas identificadas como Mix.
- **Experimento B:** realizado após seleção dos inóculos, para definir a proporção mais adequada entre os substratos RGP e RFV na Co-DA;
- **Experimento C:** realizado após seleção dos inóculos e definição da proporção mais adequada entre os substratos, para avaliar e selecionar diferentes tipos de materiais aditivos - MA na Co-DA.

Na Figura 5 é apresentado o delineamento experimental da pesquisa da Etapa I desenvolvida em escala de bancada.



CM: Celulose Microcristalina; S:I: Relação entre substrato e inóculo

Fonte: A autora (2021)

Após determinação das melhores condições experimentais em relação à produção de biogás e metano, estas foram aplicadas no Experimento D da Etapa II, descrito a seguir.

- **Experimento D:** realizado após avaliação e seleção do inóculo, do MA e definição da proporção mais adequada entre os substratos RGP e RFV, para avaliar a Co-DA em reator anaeróbio em escala piloto com volume útil de 50 L, operado com alimentação semi-contínua e carga orgânica volumétrica – COV crescente ao longo do tempo até estabilização do processo.

Ressalta-se que os experimentos foram realizados em parceria com o trabalho de doutorado da aluna Thainara Camila Fernandes de Quadros, vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, sob a mesma orientação, e por este motivo compartilham parcialmente dos mesmos dados.

4.2 INÓCULOS

No Experimento A-1 foram avaliados seis tipos de inóculos distintos, cujas siglas e fontes de coleta podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Inóculos utilizados no presente estudo

Tipo de inóculo	Sigla	Fonte
Efluente de reator anaeróbio de resíduos bovinos	EB	Fazenda Santa Alice, Leópolis – PR
Lodo de reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) de esgoto doméstico	LETE	Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, Unidade Sul, Londrina – PR
Lodo de reator anaeróbio de resíduos alimentares	LA	LABTAR da UEL, Londrina – PR
Lodo de reator anaeróbio de resíduos suínos	LS	Fazenda Escola da UEL, Londrina – PR
Dejeto de bovino fresco	BF	Fazenda Escola da UEL, Londrina – PR
Rúmen bovino	RB	Frigorífico Rio da Prata, Bela Vista do Paraíso – PR

Fonte: A autora (2021)

Após coleta, os inóculos foram incubados por uma semana, em temperatura de teste (36°C) e condições anaeróbias, como sugerido pela VDI 4630 (2006). Este período de aclimação foi realizado em frascos de borossilicato com capacidade volumétrica de 1 L, vedados e mantidos em estufa (Marconi - MA 033/288).

4.3 SUBSTRATOS

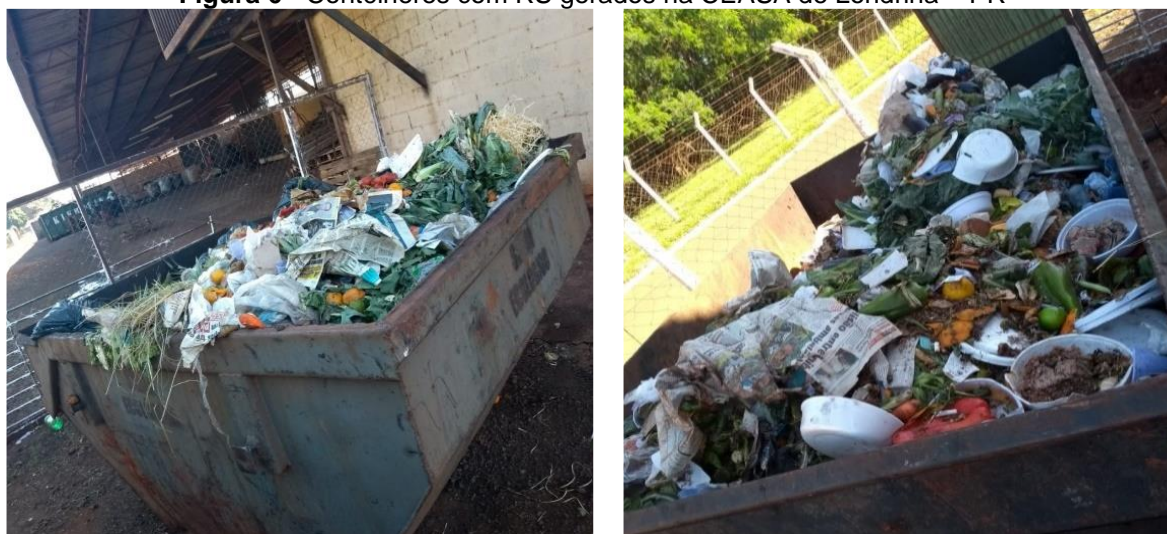
Os substratos selecionados para a co-digestão anaeróbia - Co-DA foram resíduos de frutas e vegetais - RFV e resíduos de galinhas de postura - RGP.

4.3.1 Resíduos de Frutas e Vegetais - RFV

Os resíduos de frutas e vegetais - RFV foram coletados na Central Abastecimento do Paraná - CEASA, unidade de Londrina - PR.

Os resíduos sólidos - RS gerados no local são acondicionados em contêineres até sua destinação final, a qual é realizada por empresa terceirizada. Entretanto, no local não é realizada a separação entre resíduos orgânicos, recicláveis e rejeitos conforme pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Contêineres com RS gerados na CEASA de Londrina – PR



Fonte: A autora (2021)

Assim, os RFV foram coletados de acordo com a sua disponibilidade no próprio pátio de comercialização, antes da varrição e destinação dos resíduos aos contêineres apresentados na Figura 6.

Em laboratório, as cascas mais grossas (tais como do abacaxi e melancia) e caules (como os de acelga, couve-flor e repolho), foram separados para serem utilizados posteriormente no Experimento C, como fonte para a produção de MA do processo de DA (Figura 7).

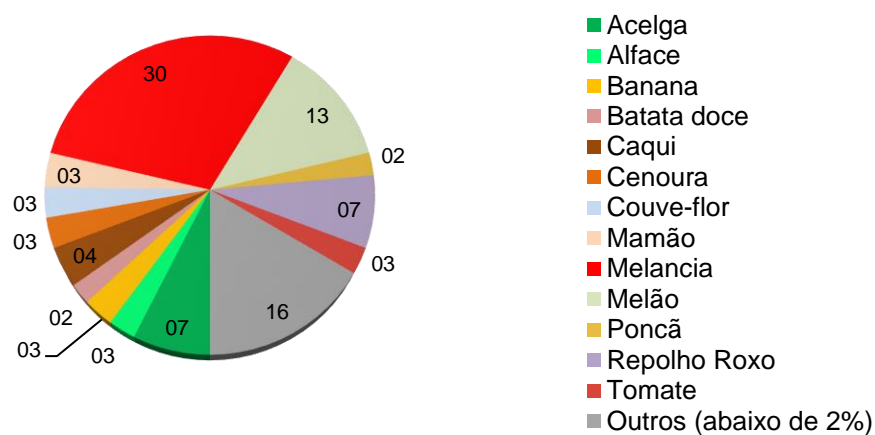
Figura 7 - Amostra de RFV coletados no CEASA de Londrina-PR



Fonte: A autora (2021)

Em seguida, os RFV foram pesados, apresentando a composição gravimétrica que pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 - Composição gravimétrica da amostra de RFV coletada



Fonte: A autora (2021)

Os RFV foram triturados em liquidificador, homogeneizados e peneirados (abertura média da malha de 5 mm) (Figura 9), conforme Norma VDI 4630 (2006) que sugere que o tamanho de partículas de substrato deve ser inferior a 10 mm para ensaios de BMP.

A composição final dos RFV foi realizada com 60% de vegetais, 30% de frutas e 10% de legumes, em volume. Para tal considerou-se a disponibilidade de resíduos

de cada categoria no momento da coleta e o levantamento realizado durante um ano por EDWIGES et al., (2018) em uma CEASA, unidade Foz do Iguaçu - PR.

Figura 9 - Composição do RFV após trituração. A) Vegetais; B) Frutas; C) Legumes; D) Composição final



Fonte: A autora (2021)

4.3.2 Resíduos de Galinha de Postura - RGP

Os resíduos de galinha de postura - RGP foram coletados em um galpão de armazenamento de uma granja localizada no município de Arapongas - PR, a qual aloja 40 mil aves. Na granja, as aves permanecem em gaiolas de confinamento vazadas (Figura 10A), com acesso a água e alimento. A gestão da granja é realizada de forma automatizada, contando com dois sistemas de esteiras: uma a frente das gaiolas, com o intuito de recolher os ovos, e outra abaixo das gaiolas (Figura 10B), destinada ao resíduo.

Figura 10 - Características da granja. A) Disposição das gaiolas; B) Esteira de coleta de resíduos.



Fonte: A autora (2021)

Os resíduos em questão são compostos basicamente pelos dejetos das galinhas de postura e baixo percentual de penas, representando uma geração média de cerca de 70 kg por dia. Os RGP são recolhidos e armazenados em um galpão coberto (Figura 11) com revolvimento diário, com o auxílio de uma retroescavadeira.

Figura 11 - Galpão de armazenamento dos RGP



Fonte: A autora (2021)

4.4 MATERIAIS ADITIVOS - MA

4.4.1 Zeólita

Foram utilizados como materiais aditivos - MA do processo de DA as zeólitas: Faujasita (de origem sintética e purificada) e Clinoptilonita (de origem industrial e não purificada) com e sem magnetização.

O processo de magnetização ocorreu por meio de nanopartículas super paramagnéticas, que foram preparadas por um método de decomposição térmica, dispersas em água e ligadas na superfície das zeólitas, gerando um material composto denominado Zmag (NOGUEIRA et al., 2020).

As zeólitas mencionadas (com e sem magnetização) foram fornecidas por colaborador externo da Universidade de São Paulo – USP.

4.4.2 Carvão Ativado Granular - CAG e Pulverizado - CAP

O carvão ativado granular - CAG e o carvão ativado pulverizado - CAP utilizados neste trabalho como MA no processo de DA foram obtidos comercialmente. Estes carvões foram selecionados em relação à capacidade de remoção de matéria e contaminantes orgânicos e caracterizados quanto sua origem, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas, em estudo realizado por Kawahigashi (2012) e Fukamoto (2020) (Tabela 7).

Tabela 7 - Caracterização do CAG e CAP em relação à origem, ativação e matéria-prima

Índice	Tipo	Origem	Ativação	Matéria-prima
CAG5	Granular	Vegetal	Física	Endocarpo coco
CAP5	Pulverizado	Vegetal	Física	Pinus

Fonte: Adaptado de Kawahigashi (2012) e Fukamoto (2020)

4.4.3 Biocarvão - BC

As propriedades do biocarvão - BC como MA no processo de DA estão intimamente ligadas ao tipo de matéria-prima empregada para a sua produção. No presente trabalho foram produzidos BC utilizando como matérias-primas três biomassas distintas: resíduos de galinha de postura - RGP, resíduos de frutas e vegetais - RFV; e resíduos de poda vegetal - RPV.

4.4.3.1 Coleta e Preparo das Biomassas

Para esta etapa do trabalho, foi utilizada a fração de menor biodegradabilidade dos RFV, representada pelas cascas mais grossas das frutas (tais como do abacaxi e melancia) e pelos caules dos vegetais (tais como os de acelga, couve-flor e repolho).

Os RFV, bem como os RGP foram acondicionados em câmara de refrigeração a -10°C , até sua utilização. Posteriormente os RFV e RGP, tiveram sua umidade reduzida em estufa (Marconi - MA 033/288) por 24 horas a 60°C (Figura 12).

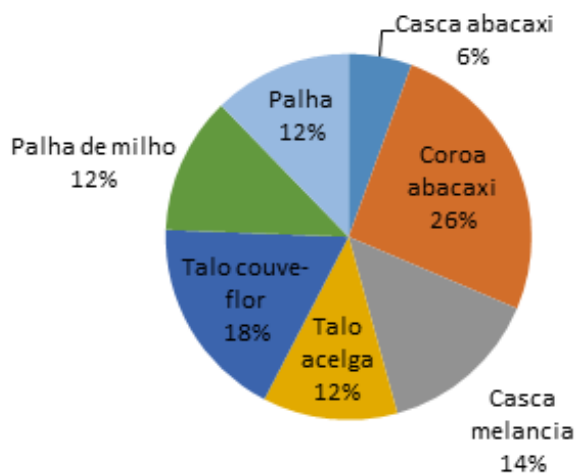
Figura 12 - A) RFV após coleta; B) RFV após secagem em estufa; C) RGP após coleta; D) RGP após secagem em estufa



Fonte: A autora (2021)

A composição gravimétrica da amostra de RFV seca, utilizada para a produção do BC, está representada na Figura 13.

Figura 13 - Composição dos RFV utilizada para a produção do BC



Fonte: A autora (2021)

Já os RPV utilizados correspondem ao material lenhoso resultante da poda de pitangueira (*Eugenia uniflora*), no campus da UEL. Devido ao aspecto seco do RPV coletado, não houve necessidade de redução da umidade. Sendo assim, os galhos coletados apenas tiveram seu tamanho reduzido manualmente (Figura 14).

Figura 14 - RPV após quebra manual



Fonte: A autora (2021)

Os três resíduos citados foram triturados em um moinho de facas (Marconi - MA 680) (Figura 15), e posteriormente foram peneirados e homogeneizados (abertura média da malha de 0,84 mm).

Figura 15 - Moinho de facas usado para tritura das biomassas



Fonte: A autora (2021)

4.4.3.2 Determinação da temperatura de pirólise

Para determinação da temperatura da pirólise para preparo dos BC as biomassas selecionadas, RGP, RFV e RPV, foram analisadas termicamente.

4.4.3.2.1 *Análise termogravimétrica - TA e de calorimetria diferencial de varredura - DSC*

As análises Termogravimétrica - TG e de Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC foram realizadas nos resíduos (RFV, RGP e RPV) após coleta.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos - LAMAC, do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente - SP, utilizando analisador termogravimétrico simultâneo (TA Instruments - DTA 1600), que viabiliza adicionalmente a curva TG e a curva de fluxo de calor DSC.

Foram utilizados 15 mg de amostra em pó em um cadinho de alumina, sob atmosfera oxidante (ar, câmara aberta), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com intervalo de 22°C a 1050°C .

4.4.3.3 Pirólise

A pirólise dos resíduos foi realizada em cadinhos de porcelana com tampa (Figura 16). Este procedimento foi realizado em forno mufla (Marconi – MA 383/3), em temperaturas de 450°C e 550°C , com taxa de aquecimento de $15,90 \text{ min}^{-1}$, ambas com tempo de permanência de 30 min.

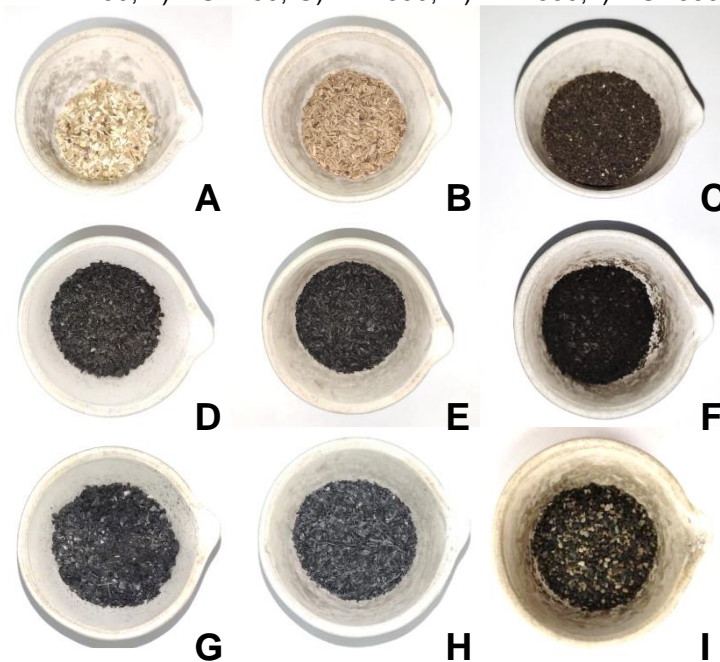
Figura 16 - Cápsula de porcelana com tampa utilizada para pirólise de BC



Fonte: A autora (2021)

Os BC produzidos a 450°C foram nomeados de RFV450, RGP450 e RPV450, já os que foram produzidos à temperatura de 550°C receberam as denominações de RFV550, RGP550 e RPV550 (Figura 17).

Figura 17 - Resíduos antes e após pirólise. A) RFV; B) RPV; C) RGP; D) RFV450; E) RPV450; F) RGP450; G) RFV550; H) RPV550; I) RGP550



Fonte: A autora (2021)

4.4.3.4 Caracterização dos biocarvões

Os parâmetros pH e condutividade elétrica - CE foram determinados conforme metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011). Já a porcentagem de umidade,

material volátil, cinzas e carbono fixo nas amostras de biocarvão foram determinados com base na norma ASTM D1762-84 (2013).

4.4.3.4.1 *pH e condutividade elétrica*

Pesou-se 1 g de cada BC em frascos de vidro borossilicato, nos quais foram adicionados 20 mL de água deionizada. Esta mistura permaneceu em agitadora orbital (NovaTécnica – Shaker NT714) a 100 rpm, durante 1,50 h.

Após a agitação, o pH das amostras de BC foi determinado utilizando pHmetro (Ohaus – Starter 3100), previamente calibrado com soluções tampão de 4,0 e 7,0.

Após esta determinação, as amostras permaneceram em repouso por aproximadamente 12 h. Passado este período foi determinada a CE utilizando condutímetro (Hach – HQ40d multi) previamente calibrado com solução padrão de 1,4 mS cm⁻¹.

4.4.3.4.2 *Análises imediatas*

- **Rendimento Gravimétrico**

Para a obtenção dos valores de rendimento gravimétrico - RG dos tratamentos, foi empregada a Equação 1.

$$RG = \frac{M1}{M2} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

RG: Percentual de rendimento gravimétrico da produção de BC;

M1: Massa de biocarvão formada (g);

M2: Massa seca (g).

- **Teor de Voláteis**

Pesou-se 1 g de BC em cadinho, este foi tampado e permaneceu em forno mufla (Marconi – MA 383/3) por 6 minutos, a 950°C.

Após este período e o total resfriamento do mesmo em dessecador, verificou-se a massa da amostra por meio da Equação 2:

$$TV = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

TV: teor de voláteis (%);

Mi: massa inicial (g);

Mf: massa final (g).

- Teor de Cinzas

Nesta análise empregou-se a técnica de gravimetria a partir do BC previamente calcinado para determinação do teor de voláteis. Dessa forma, 1 g do material calcinado foi submetida à combustão a 750°C por 6 horas, com cadinho aberto.

Após o tempo de carbonização e o total resfriamento do cadinho, verificou-se o teor de cinzas da amostra utilizando a Equação 3:

$$TC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

TC: teor de cinzas (%);

Mi: massa inicial (g);

Mf: massa final (g).

- Teor de Carbono Fixo

Para o cálculo dos teores de carbono fixo das amostras foi empregada a Equação 4:

$$TCF = 100 - (TV + TC) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

TCF: teor de carbono fixo (%);

TC: teor de cinzas (%);

TV: teor de voláteis (%).

4.4.3.4.3 *Espectrometria de fluorescência de raios-X*

A análise de espectrometria de fluorescência de raios-X - EDX foi realizada no LAMAC do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente – SP.

Amostras dos BC produzidos nas diferentes temperaturas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X (Shimadzu – EDX-7000) empregando as seguintes condições operacionais: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2°min^{-1} e faixa angular de varredura (2θ) de 3 a 80° .

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DO PROCESSO DE CO-DA

A caracterização físico-química das amostras de inóculos, substratos e misturas antes e após os experimentos, bem como do biogás gerado, foi realizada conforme parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros, referência, métodos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química das amostras do processo de Co-DA

Parâmetro	APHA, AWWA, WEF (2017)	Método	Equipamento (modelo/marca)
Temperatura (°C)	2550 B	-	Termômetro de sonda
pH (*)	Potenciométrico 4500	Potenciométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador: FISATOM 761 Eletrodo para gordura
Alcalinidade (gCaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B	Titulométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador FISATOM 761 Titulador Dosimat METROHM
AGV (mg CH ₃ COOH L ⁻¹)	Dilallo e Albertison (1961)	Titulométrico	pHmetro Ohaus Starter 3100 Agitador FISATOM 761 Titulador Dosimat METROHM
Série de sólidos * (mg L ⁻¹)	2540	Gravimétrico	Estufa 90 °C Marconi MA 033/288 Mufla 550 °C Marconi
DQO (*) (mg L ⁻¹)	5220 C Refluxo fechado	Espectrofotométrico	Bloco digestor COD Reactor HACH Espectrofotômetro MN Nanocolor Vis
Carbono orgânico total - COT (mg L ⁻¹)	Jiménez e Garcia (1991)	STV/1,8	-
Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK	Destilação Kjeldahl 4500	Titulométrico	Bloco digestor Buchi Destilador Buchi
Nitrogênio Amoniacal	4500 C	Titulométrico	Destilador Buchi
Proteína (mg L ⁻¹)	Instituto Adolfo Lutz (2008)	NTK x 6,25	-
Lipídeos (mg L ⁻¹)	Instituto Adolfo Lutz (2008)	Extração direta em Soxhlet**	Extrator Soxhlet
Carboidratos (mg L ⁻¹)	Instituto Adolfo Lutz (2008)	Diferença entre a soma de proteínas, lipídeos, água e cinzas**	-
Gases (CH ₄ , CO ₂ e H ₂ S) (% e ppmv)		Sensores catalíticos infravermelhos e detectores eletroquímicos	Analizador portátil de gases DRÄGER X-AM 7000 e Optima

*Método adaptado; **Análises realizadas em laboratório externo; pH: potencial hidrogeniônico; DQO: demanda química de oxigênio.

Fonte: A autora (2021)

No procedimento para a determinação dos sólidos totais (ST) a temperatura da estufa de secagem foi mantida a 90°C, diferente da temperatura de 105°C, recomendada pelo método convencional (APHA, AWWA, WEF, 2017), a fim de minimizar possíveis perdas de matéria orgânica volátil das amostras (ANGELIDAKI et al., 2009).

Para a determinação de proteína foi empregado o método do Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT) e, posteriormente, multiplicou-se o valor do NKT por 6,25. O valor empírico de 6,25 é empregado para a conversão da quantidade de nitrogênio em

proteína, tendo em vista que o conteúdo de nitrogênio a partir das proteínas é aproximadamente 16% (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Outra adaptação foi realizada quanto as análises de DQO, nas quais as amostras foram diluídas e depois sonicadas (sonicador ultrassônico Unique - UltraCleaner 7000), por 15 minutos, em frequência de 40 kHz e temperatura ambiente.

Já na determinação do carbono orgânico utilizou-se o método da mufla, no qual se considera que o teor de carbono fixo para resíduos sólidos orgânicos está entre 56% a 58% dos STV da amostra, dessa forma, divide-se o STV pelo fator 1,8 (PROSAB, 2003).

As análises de proteínas, lipídios e carboidratos foram realizadas apenas para a caracterização dos substratos estudados.

4.6 ENSAIOS DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO - BMP

Os ensaios de potencial bioquímico de metano - BMP foram conduzidos em batelada, utilizando reatores com volume útil de 120 mL, mantidos em câmara incubadora de agitação orbital (NovaTécnica - Shaker NT714), na ausência de luz, com temperatura mesofílica ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) e agitação controlada (120 rpm).

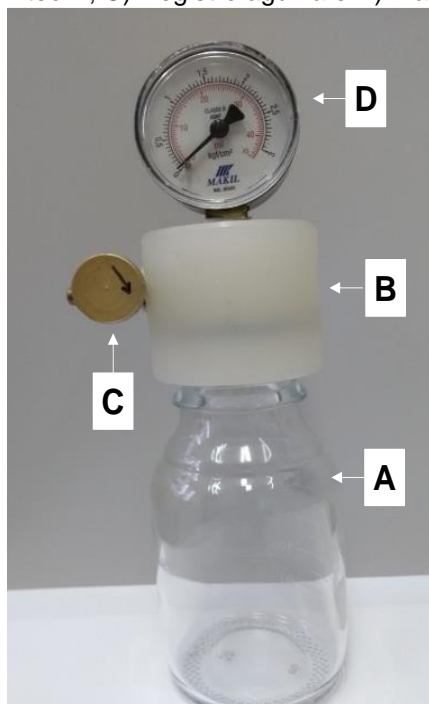
Quanto a utilização de gás inerte (nitrogênio) pra eliminar as concentrações de oxigênio presentes no *headspace* dos reatores antes da incubação dos mesmos, recomendada pela norma alemã VDI 4630 (2006), foram realizados testes preliminares, com e sem esse procedimento inicial, em que não foram verificadas diferenças representativas nos resultados. Por tanto, para os experimentos deste estudo foi realizada apenas uma purga inicial no primeiro dia de ensaio para retirada do oxigênio remanescente.

4.6.1 Aparato experimental

Os sistemas foram compostos por reatores de vidro borossilicato com 310 mL de volume total e 120 mL de volume útil. Os mesmos foram vedados com tampa de rosca usinada em Nylon Tecnil, esta foi adaptada com um registro agulha em latão para a purga do biogás e leitura de sua composição, além de um manômetro (pressão

máxima de 3 kgf cm⁻²) para monitoramento da pressão/volume de biogás gerado (Figura 18). Todos os reatores foram testados provando ser herméticos.

Figura 18 - Reator utilizado nos ensaios de BMP. A) Frasco de vidro borossilicato; B) Tampa de nylon tecnil; C) Registro agulha e D) Manômetro



Fonte: A autora (2021)

4.6.2 Monitoramento Quantitativo do Biogás

A pressão interna de cada reator foi monitorada, diariamente, por meio dos manômetros presentes na tampa do reator (descritos no item 0). Já os dados de pressão atmosférica local (mmHg) foram obtidos junto ao Sistema Meteorológico do Paraná – SIMEPAR, e foram, posteriormente, convertidos em mbar.

Para determinação do volume de biogás produzido no dia, utilizou-se a conversão da pressão interna do dia atual, subtraída da pressão do dia anterior, com base na lei dos gases ideais, conforme Clapeyron (MACIEL e JUCÁ, 2011; LABATUT et al., 2011) apresentada na Equação 5:

$$\text{Vol}_{\text{BIOGÁS}} = \frac{\text{PF} \times V_{\text{UF}} \times C}{R \times \text{TF}} \times 1000 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

Vol_{BIOGÁS}= volume de biogás produzido no dia atual (mL);

PF= pressão interna do frasco do dia atual subtraída do dia anterior (mbar);

V_{UF} = volume útil do frasco ocupado pelo gás, *headspace* (L);
 C = volume molar (22,41 L mol⁻¹);
 R = constante universal dos gases (83,14 L mbar mol⁻¹K⁻¹);
 TF = temperatura do frasco (K).

Para a correção do volume de biogás produzido às Condições Normais de Temperatura e Pressão – CNTP, a 0°C e 1 atm, de acordo com a equação de Clapeyron, foi necessário inicialmente a obtenção do valor da pressão do vapor d'água por meio da Equação 6, proposta por STRÖMBERG et al. (2014). Esta equação pode ser empregada em testes de digestão anaeróbia com condições condizentes com as do presente trabalho (pressão de 0,6 a 1,1 bar e temperatura de 10°C a 40°C), ressalta-se que o vapor d'água presente no gás produzido pode levar a uma superestimação de 2 a 8% do volume de biogás produzido na CNTP.

$$P_w = 10^{8,1962 - \frac{1730,63}{T_{GÁS} - 39,724}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

P_w = pressão do vapor d'água (mbar);

$T_{GÁS}$ = temperatura do gás (K).

O valor obtido para P_w foi de 62,6 mbar, devido à temperatura de 37°C, proposta pela norma VDI 4630 (2006), e que foi adotada nos ensaios BMP.

Para a obtenção do volume final de biogás na CNTP o valor de pressão atmosférica local foi subtraído de P_w , este cálculo por ser observado na Equação 7 (Adaptado de Strömberg et al., 2014):

$$Vol_{BIOGÁS\ CNTP} = Vol_{BIOGÁS} \times \frac{(P_{atm} - P_w)}{P_{cntp}} \times \frac{T_{cntp}}{TF} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$Vol_{BIOGÁS\ CNTP}$ = volume de biogás produzido no dia atual corrigido na CNTP (NmL);

$Vol_{BIOGÁS}$ = volume de biogás produzido no dia atual (mL);

P_{CNTP} = pressão atmosférica normal (CNTP=1013,25 mbar);

P_{ATM} = pressão diária local (variável – Londrina) (mbar);

P_w = pressão do vapor d'água (62,6 mbar);

T_{CNTP} = temperatura normal (CNTP = 273,15 K);

TF = temperatura de incubação do frasco (K).

Na determinação da produção específica de biogás e metano – CH₄ (Equação 8) os valores de STV iniciais da mistura presente em cada reator foram considerados (ANGELIDAKI et al., 2009; LABATUT et al., 2011).

$$\text{Vol}_{\text{GÁS STV}} = \left(\frac{\text{Volume gás}}{\text{mSTV}_{\text{adic.}}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

Vol GÁS STV = Volume da produção específica de biogás/CH₄ (NmL gSTV⁻¹);

Volume GÁS CNTP= Volume da produção de biogás/CH₄ o na CNTP (NmL);

mSTV_{adic}= massa de STV iniciais adicionados para cada tratamento (gSTV).

Os experimentos foram monitorados até atingirem a determinação proposta pela VDI 4630 (2006) (Equação 9), que sugere o encerramento do teste quando os tratamentos atingissem 1% do volume produzido diariamente, em relação à produção total acumulada no período de todo o teste. O volume total acumulado se deu pela soma de todos os volumes diários de biogás para cada reator.

$$\text{Taxa de geração de biogás} = \left(\frac{\text{Vol acumulado CNTP (NmL)}}{\text{Número de dias corridos}} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

Taxa de geração de biogás= percentual de produção de biogás diária (%);

Vol BIOGÁS = volume de biogás produzido no dia atual (NmL);

Vol ACUM= volume acumulado de biogás no período de teste (NmL).

4.6.3 Monitoramento Qualitativo do Biogás

A caracterização do biogás armazenado no *headspace* dos reatores foi realizada por meio de analisador portátil de gases com sensores catalíticos infravermelhos e detectores eletroquímicos (Dräger – X-AM 7000) (Figura 19). A capacidade de detecção do equipamento é de 0-100% para CH₄ e CO₂, de 0-25% para O₂ e de 0-5000 ppmv para H₂S. A purga dos tratamentos foi realizada com pressão interna mínima dos reatores, determinada pelo manômetro, entre 0,95 e 1,0 kgf cm⁻².

Figura 19 - Analisador de gás portátil

Fonte: A autora (2021)

A caracterização físico-química das amostras líquidas foi realizada no início e final de cada ensaio BMP. Para isto, cada tratamento composto por uma triplicata, foi analisado individualmente. Os parâmetros analisados correspondem a pH, alcalinidade - AT, AGV, série de sólidos (ST, STF e STV), carbono, DQO, NKT e N-NH₄. As metodologias adotadas para as análises destes parâmetros estão descritas na Tabela 8 (Item 0).

4.7 EXPERIMENTOS DA ETAPA I EM ESCALA DE BANCADA

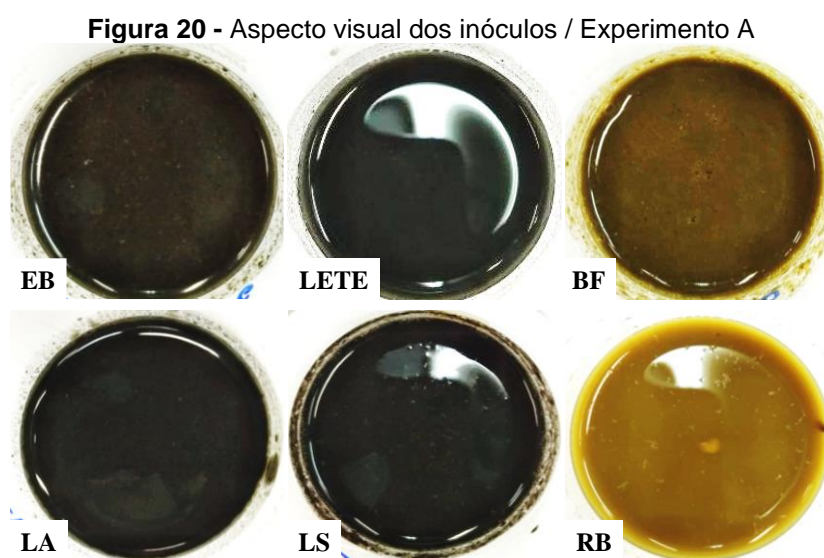
4.7.1 Experimento A - Seleção de Inóculos

O Experimento A foi dividido em dois experimentos: A-1 e A-2. A seleção dos inóculos foi realizada com o intuito de identificar a aptidão dos mesmos para serem utilizados em ensaios BMP, considerando a produção de biogás, conforme indicado pela norma VDI 4630 (2006).

No Experimento A-1 foi realizada a seleção de seis inóculos (Tabela 6) utilizando sua composição original. Já no Experimento A-2 foram avaliados os inóculos que apresentaram os melhores resultados em relação à produção de biogás e combinações entre eles, compondo-se as misturas identificadas como Mix (Tabela 9).

Para isto, em A-1 e A-2, utilizou-se como substrato de referência a celulose microcristalina – CM (VDI 4630, 2006). Em ambos foi utilizada uma razão substrato: inóculo - S:I de 0,46, o que está de acordo com a norma VDI 4630 (2006) que sugere que esta relação seja menor ou igual a 0,5.

A norma VDI 4630 (2006) recomenda que o teor de sólidos totais voláteis - STV do inóculo seja superior a 50% e que após mistura (inóculo + substrato), o teor de sólidos totais - ST não exceda 10% a fim de garantir desempenho satisfatório no processo de digestão anaeróbia - DA em ensaios de BMP. Assim, os inóculos BF e RB foram diluídos para atender às recomendações (Figura 20).



Fonte: A autora (2021)

Os inóculos selecionados em A-1 foram diluídos para a padronização da quantidade de STV no Experimento A-2, resultando nos teores de STV apresentados na Tabela 10. Isto foi realizado para evitar que esta característica dos inóculos fosse um interferente nos resultados de produção de biogás. Em seguida, foram realizadas composições, em partes iguais (% STV), entre os inóculos selecionados, formando assim as misturas de Mix 1 a 4 (Tabela 9). Este procedimento foi realizado visando obter uma maior variedade de microrganismos adaptados a diferentes substratos, considerando possíveis aplicações nos experimentos subsequentes.

Tabela 9 - Composição dos inóculos Mix 1 a 4

Inóculos	Composição (% STV)		
Mix 1	50% LA	50% LS	-
Mix 2	50% LA	50% EB	-
Mix 3	50% LS	50% EB	-
Mix 4	33,3% LA	33,3% LS	33,3% EB

LA: Lodo de reator anaeróbico de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbico de resíduos suínos; EB: Efluente de reator anaeróbico de resíduos bovinos.

Fonte: A autora (2021)

As condições experimentais empregadas no Experimento A estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições experimentais / Experimento A

A-1		A-2		
Inóculos	STV (%)	Inóculos	Composição	STV (%)
EB	3,83	EB	-	2,26
LETE	6,51	LA	-	2,21
LA	3,53	LS	-	2,39
LS	3,67	Mix 1	LA + LS	2,55
BF	5,40	Mix 2	LA + EB	1,87
RB	4,32	Mix 3	LS + EB	1,82
-	-	Mix 4	LA + LS + EB	2,10

EB: Efluente de reator anaeróbico de resíduos bovinos; LETE: Lodo de reator anaeróbico de leite fluidizado (RALF) de esgoto doméstico; LA: Lodo de reator anaeróbico de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbico de resíduos suínos; BF: Dejeito de bovinos fresco; RB: Rúmen bovino.

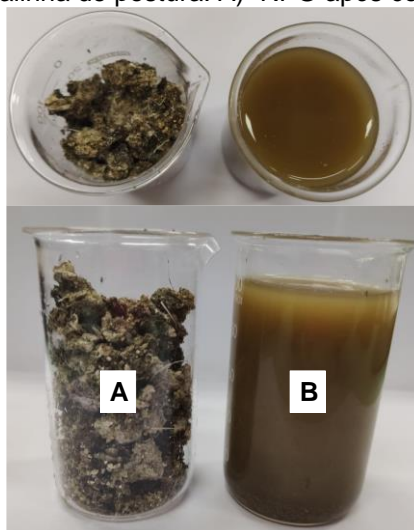
Fonte: A autora (2021)

Neste experimento o critério de aptidão aplicado para seleção dos inóculos foi o de maior produção de volume de biogás em ensaios BMP, utilizando como substrato CM, tendo como referência a indicação de produção específica acumulada de ao menos 592-600 NmL gSTV⁻¹, que corresponde a 80% da produção normal de biogás, de 740-750 NmL gSTV⁻¹ em testes com este substrato, e caracteriza o inóculo como apto para ensaios BMP, segundo a norma alemã VDI 4630 (2006).

4.7.2 Experimento B – Definição da Proporção Entre os Substratos RGP E RFV

Considerando o teor de STV dos RFV (aproximado de 3%), optou-se pela equalização deste parâmetro para os RGP por meio de diluição em água. Na Figura 21 é possível observar o RGP antes e após a sua diluição para posterior emprego nos ensaios BMP.

Figura 21 - Resíduo de galinha de postura. A) RPG após coleta; B) RPG após diluição



Fonte: A autora (2021)

Neste experimento foram avaliadas diferentes proporções (em função de STV %) dos resíduos de galinha de postura - RGP e de frutas e vegetais - RFV na Co-DA (Tabela 11). Considerando a possibilidade de adaptação dos inóculos pré-selecionados aos substratos em questão foram utilizados como inóculo os que apresentaram resultados mais satisfatórios no Experimento A (Mix 2 e Mix 4).

O ensaio foi realizado em triplicata, seguindo as recomendações da norma VDI 4630 (2006), conforme relatado no Experimento A. O valor de pH das misturas foi ajustado com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (concentração de 120 g L^{-1}), a fim de atingir o valor inicial de 8,0.

Tabela 11 - Condições experimentais / Experimento B

Inóculo	Substrato	Proporção (% STV)	STV (%)
	-	-	2,00
	RFV	100	2,21
Mix 2	RFV + RGP	75 + 25	2,25
	RFV + RGP	50 + 50	2,31
	RFV + RGP	25 + 75	2,31
	RGP	100	2,38
	-	-	2,05
	RFV	100	2,25
Mix 4	RFV + RGP	75 + 25	2,25
	RFV + RGP	50 + 50	2,28
	RFV + RGP	25 + 75	2,32
	RGP	100	2,75

RFV: Resíduo de frutas e vegetais; RGP: Resíduo de galinha de postura; Mix 2: LA+EB; Mix 4: LA+LS + EB; EB: Efluente de reator anaeróbio de resíduos bovinos; LS: Lodo de reator anaeróbio de resíduos suínos; LA: Lodo de reator anaeróbio de resíduos alimentares.

Fonte: A autora (2021)

4.7.3 Implantação e Manutenção de Reator de Inóculo

Nesta etapa do trabalho, considerou-se a necessidade de se garantir características as mais similares possíveis entre os inóculos empregados em diferentes experimentos, a fim de possibilitar uma análise comparativa entre variáveis experimentais e rendimentos de biogás provenientes dos tratamentos. Condições de origem, métodos de enriquecimento e aclimação devem ser os mais padronizados possíveis para que os ensaios sejam reprodutíveis e rastreáveis (DIN, 1985; LI et al., 2013; VDI 4630, 2006).

Conforme a norma VDI 4630 (2006), o tipo de inóculo mais apropriado para ensaios BMP provém de um processo anaeróbio mantido e controlado em laboratório. Dessa forma, considerando futuras investigações, decidiu-se pela instalação de um reator exclusivo para manutenção de um inóculo com base nos resultados obtidos no Experimento A e Experimento B.

No Experimento A os inóculos foram submetidos à DA com um substrato referência (CM). No Experimento B a adaptação dos inóculos selecionados aos substratos (RGP e RFV) foi novamente testada, tendo em vista que a produção de

biogás e metano pode variar de acordo com os inóculos e substratos utilizados no processo anaeróbio.

A proporção de mistura para a preparação do inóculo em questão foi de 1:1:1, em teor de STV para EB: LA: LS (Mix4). Este inóculo foi mantido em reator (Item 0) com volume operacional de 45 L, agitação (50 rpm) e temperatura (37 ± 1 °C) controladas.

A manutenção do inóculo foi realizada utilizando composto nutricional (Adaptado de STEINMETZ et al., 2016), estratégia também adotada pelo Centro Internacional de Energias Renováveis - CIBiogás.

A manutenção foi realizada com adição de leite em pó (20%), proteína de soja (17%), farinha de milho (21%), grama seca (26%) e óleo vegetal (16%), com frequência de alimentação duas vezes por semana, determinada após testes preliminares. Este procedimento visa manter o inóculo adaptado às diversas composições de substratos ao longo do tempo.

Além disso, uma vez por semana, o reator recebe um incremento, composto por 33% de LA, 33% de LS, 17% de EB e 17% de BF (em volume), com o propósito de manter e renovar a comunidade microbiana presente no reator.

A qualidade e estabilidade do inóculo do reator foi monitorada por meio de ensaio BMP com base nas orientações da norma VDI 4630 (2006), utilizando celulose microcristalina – CM como substrato de referência. Para tal, foram coletadas amostras efluentes do reator e realizado o ensaio semanalmente.

Após definição da constituição do inóculo e da forma de manutenção do mesmo em laboratório, este foi empregado nos experimentos subsequentes.

Adicionalmente, após estabilização do reator de inóculo, uma amostra efluente do reator foi submetida ao sequenciamento genético, em laboratório externo (NGS Soluções Genômicas, Piracicaba-SP). A amostra foi coletada em frasco cônico de 15 mL (livres de DNAses, RNAses e pirogênicos), congelada a -20 °C e enviada ao laboratório em caixa térmica contendo placas de gelo em gel.

4.7.4 Experimento C - Seleção de Material Aditivo - MA

Neste experimento avaliou-se a adição de 10 g L^{-1} de diferentes MA do processo de Co-DA (item 0) à condição selecionada que apresentou o melhor desempenho no Experimento B (item 0).

Para isto foi conduzido um ensaio BMP (item 0), no qual foi avaliada a influência das características dos MA e seus efeitos na produção e qualidade do biogás, além do controle e ou redução de substâncias prejudiciais ao processo de Co-DA. As condições experimentais podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições experimentais / Experimento C

Inóculo	Substrato (%STV)	Materiais Aditivos	Sigla
	—	—	I
		—	Co-DA
		Zeólita purificada	ZP
		Zeólita purificada magnetizada	ZPm
		Zeólita comercial	ZC
		Zeólita comercial magnetizada	ZCm
		CAP comercial	CAP
Mix 4	RFV 75 + RGP 25	CAG comercial	CAG
		Biocarvão de RGP – 550°C	RGP550
		Biocarvão de RGP – 450°C	RGP450
		Biocarvão de RFV – 550°C	RFV550
		Biocarvão de RFV – 450°C	RFV450
		Biocarvão de RPV – 550°C	RPV550
		Biocarvão de RPV – 450°C	RPV450
	Celulose Microcristalina	—	—

CAP: Carvão ativado pulverizado; CAG: Carvão ativado granular; RGP: Resíduos de galinha de postura; RFV: Resíduos de frutas e vegetais; RPV: Resíduos de poda vegetal.

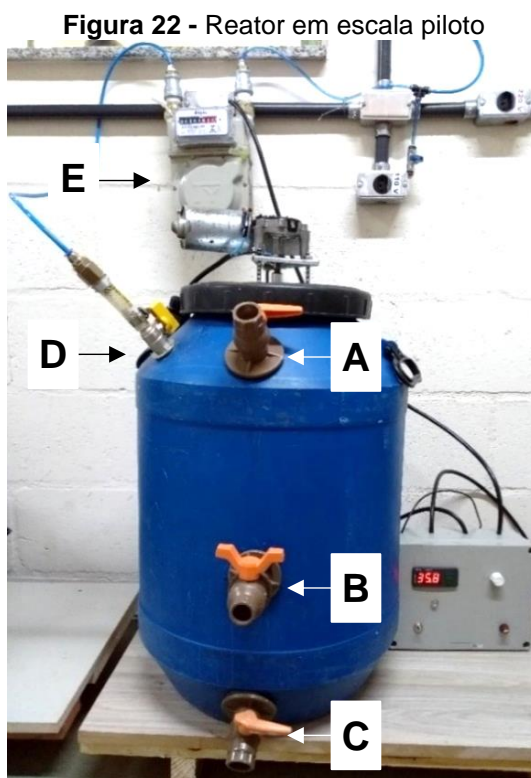
Fonte: A autora (2021)

4.8 EXPERIMENTOS DA ETAPA II EM ESCALA PILOTO

4.8.1 Aparato Experimental

Nesta etapa foram utilizados dois reatores, confeccionados com tambores de polietileno de alta densidade – PEAD, com volume total de 60 L, útil de 50 L e

dimensões de 60 cm de altura e 40 cm de diâmetro, cada. As tampas dos reatores tiveram a estrutura reforçada com chapa metálica na parte superior (Figura 22).

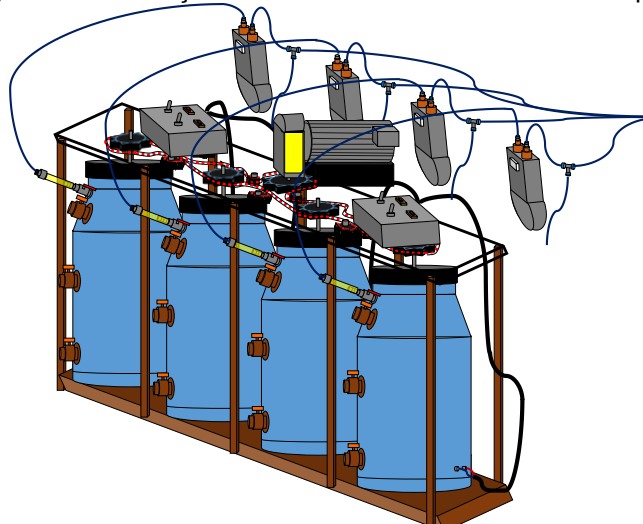


Fonte: A autora (2021)

O aparato possui três registros que correspondem a: (A) entrada (afogada) do afluente; (B) retirada do efluente e (C) dreno para esgotamento do reator. Além disso, próximo à tampa do reator há um registro destinado à saída de gás (D), no qual uma mangueira foi encaixada a fim de encaminhar o gás ao medidor de vazão (E) (AÉPIO - G1.0) (Figura 22).

Os 2 reatores foram acoplados a uma estrutura que comporta 4 reatores, os quais contam com controle de temperatura e agitação (Figura 23).

Figura 23 - Ilustração do sistema de reatores em escala piloto

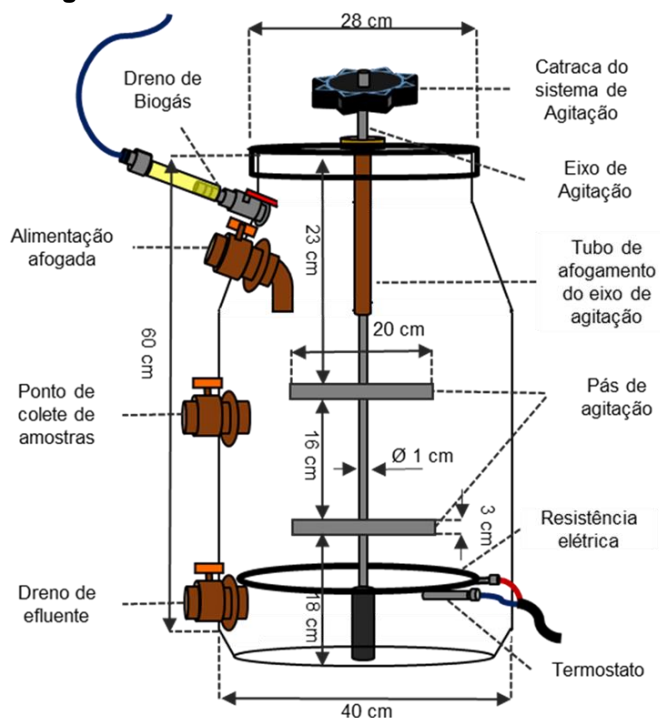


Fonte: A autora (2021)

Um único motor, acoplado a um sistema de engrenagens e correia dentada, permite que a agitação do conjunto de reatores ocorra de forma uniforme e simultânea. Por meio deste sistema, hastes verticais com pás horizontais são movimentadas para garantir a mesma homogeneização da mistura.

Na parte inferior interna de cada reator há uma resistência para controle de temperatura. As características da estrutura do reator piloto estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Características da estrutura do Reator



Fonte: A autora (2021)

4.8.2 Monitoramento do Processo de Co-DA

Amostras dos afluentes e efluentes foram analisadas por meio dos parâmetros: pH, AT, AGV, série de sólidos (ST, STF e STV), carbono - C, DQO, nitrogênio total Kjeldahl e amoniacal (NKT e N-NH₄). As metodologias adotadas para as análises destes parâmetros foram descritas na Tabela 8 (Item 0).

Também foram utilizadas como parâmetros de controle operacional as relações entre os AGV e AT, e entre a alcalinidade intermediária - AI (equivalente à alcalinidade bicarbonato quantificada em pH de 4,3) e a alcalinidade parcial - AP (equivalente à alcalinidade dos ácidos orgânicos quantificada em pH de 5,75).

A produção do biogás gerado pelos reatores foi monitorada utilizando medidor de vazão (AÉPIO - G1.0), já a qualidade do biogás foi identificada por meio de analisador portátil (MRU Instruments® - Optima 7), obtendo-se as porcentagens dos gases CH₄ (0 - 100%), CO₂ (0 - 100%), O₂ (0 - 25%) e H₂S em partes por milhão em volume - ppmv (0-5000 ppmv).

4.8.3 Experimento D - Co-DA em Reator em Escala Piloto

Neste experimento foram operados dois reatores em escala piloto (volume útil de 50 L), com sistema de alimentação semi-contínua:

- Reator de Co-digestão Controle - RC: Co-digestão de RFV e RGP;
- Reator de Co-digestão com Material Aditivo - RMA: Co-digestão de RFV e RGP, com o acréscimo de MA do processo de Co-DA.

4.8.3.1 Partida dos reatores de escala piloto

Para a partida dos reatores foram coletados os inóculos conforme item 0

O volume útil dos reatores (50 L) foi preenchido com a composição dos inóculos, permanecendo em temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$, sem alimentação pelo período de uma semana para consumo da matéria orgânica remanescente. Após esse período foi iniciada a alimentação do reator, de forma semi-contínua, três vezes por semana.

4.8.3.2 Operação dos reatores em sistema de alimentação semi-contínua

No planejamento experimental foi adotado um TDH de 30 dias, com alimentação semi-contínua realizada três vezes por semana. A COV foi incrementada ao longo do monitoramento, variando entre 0,35, 0,55 e 0,75 gSTV L⁻¹ d⁻¹, correspondendo aos TDH I, II e III, respectivamente.

A adição do BC foi reduzida para 1 g L⁻¹ tendo em vista à viabilidade de aplicação do MA em escala real.

A fim de atender o volume de vazão necessário e a COV determinada, nas primeiras duas alimentações foi realizada a adição de água desclorada. Após este período a água foi substituída pelo efluente clarificado proveniente de seus respectivos reatores.

Denomina-se de efluente clarificado o sobrenadante obtido por meio da sedimentação do efluente retirado dos reatores a cada alimentação. A utilização do mesmo visou manter as condições de estabilidade do sistema, além da possibilidade de inserir microrganismos ativos e, conseqüentemente, propiciar maior rendimento de metano.

Os reatores foram mantidos em temperatura mesofílica (37 ± 1°C) e agitação (50 rpm) controladas.

4.8.3.3 Cálculos para determinação da alimentação dos reatores

Para verificar o conteúdo de STV a ser adicionado ao reator em cada alimentação, utiliza-se à COV adotada. Inicialmente a COV foi de 0,35 gSTV L⁻¹ d⁻¹. Dessa forma, o conteúdo de massa de STV a ser adicionado foi calculado por meio das Equações 10 e 11.

$$Q = \frac{V}{\text{TDH}} \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{COV} = \frac{\text{Conc. STV} \times Q}{V} \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

Conc. STV= quantidade de STV adicionados por litro de reator durante o TDH adotado (gSTV L⁻¹)

COV= carga orgânica volumétrica (gSTV L⁻¹ d⁻¹);

V= volume útil do reator (L);

Q= vazão diária (L d⁻¹)

TDH = Tempo de detenção hidráulica (dias)

Ressalta-se que as COVs empregadas durante a operação dos reatores foram calculadas considerando o sistema de alimentação semi-contínua realizado, no qual os reatores foram alimentados somente três vezes semanais. Dessa forma, as vazões efluentes e afluentes foram ajustadas para compensar os dias em que o reator não foi alimentado.

O cálculo da concentração de STV a ser adicionada em função da frequência de alimentação de três vezes por semana, pode ser observado na Equação 12.

$$\text{Conc. STV alim. adap.} = \frac{Q \times 7}{3} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

Conc.STValim.adap= quantidade de STV adicionados para adaptação da alimentação três vezes por semana (kgSTV L⁻¹);

Q= vazão diária (L d⁻¹)

Obs: Os valores 7 e 3 equivalem ao total de dias da semana e a frequência de alimentação, respectivamente.

4.9 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas em Software R (R CORE TEAM, 2016). Por meio dos testes de Shapiro-Wilk (1965) e Breusch-Pagan (1979) foram avaliados a normalidade de resíduos e homogeneidade de variância, respectivamente. As médias foram comparadas utilizando o teste de Tukey e Duncan ao nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

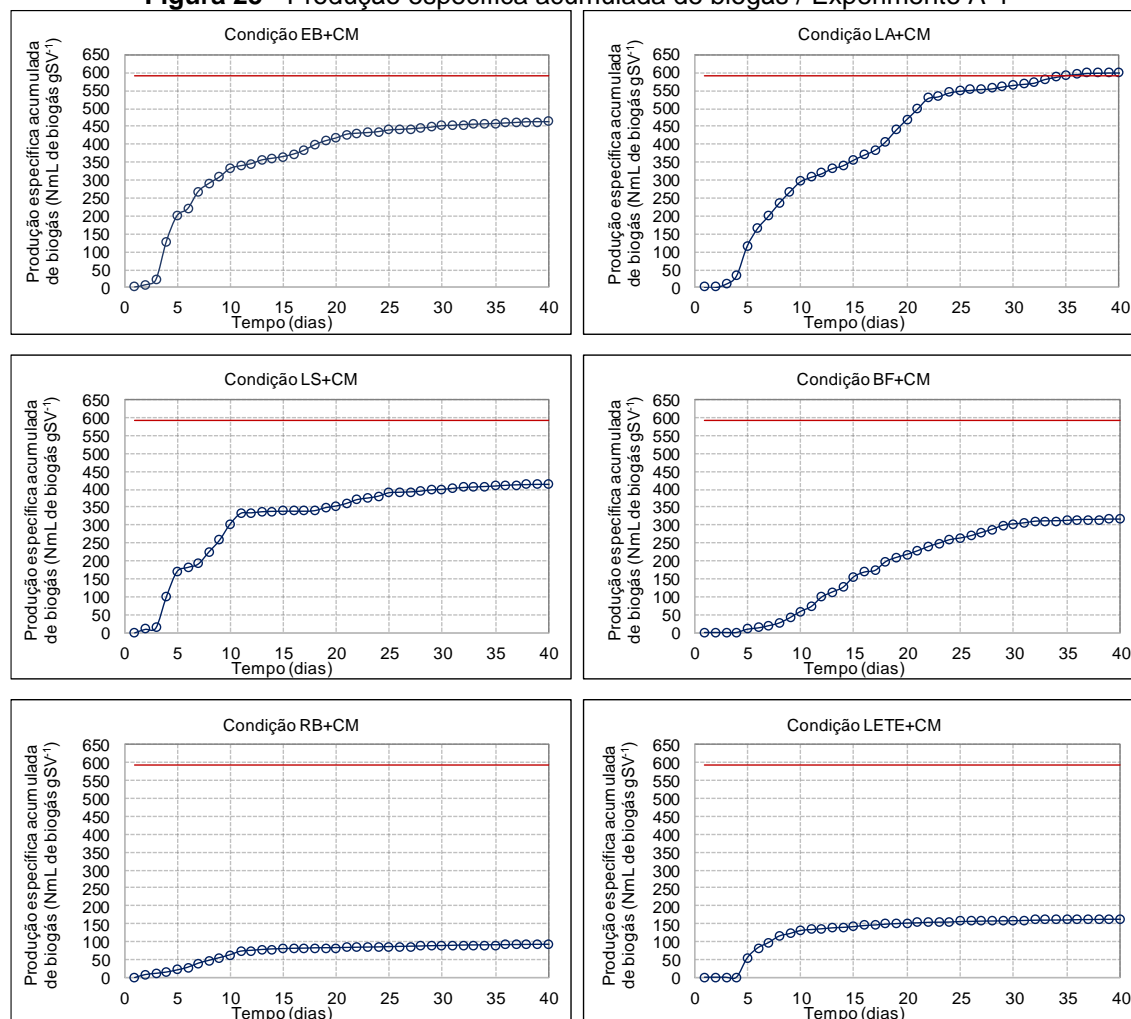
É importante ressaltar que as Fases Experimentais das Etapa I e II foram realizadas em parceria com o trabalho de doutorado da aluna Thainara Camila Fernandes de Quadros, vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, sob a mesma orientação, e por este motivo compartilham parcialmente dos mesmos dados.

5.1 EXPERIMENTO A – SELEÇÃO DE INÓCULOS

5.1.1 Experimento A-1

A Figura 25 apresenta o resultado da seleção de inóculos quanto à produção específica acumulada de biogás.

Figura 25 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento A-1



-----: produção mínima estabelecida para atender ao critério de aptidão; LA: Lodo de reator anaeróbico de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbico de resíduos suínos; EB: Efluente de reator anaeróbico de resíduos bovinos; LETE: Lodo de reator anaeróbico de leite fluidizado (RALF) de esgoto doméstico; BF: Dejeito de bovino fresco; RB: Rúmen bovino.

Fonte: A autora (2021)

A produção de biogás mais expressiva foi observada para o LA, que foi de 596 NmL gSTV⁻¹. Os demais inóculos provenientes de processos anaeróbios também apresentaram produções satisfatórias de biogás, no entanto, abaixo do limite definido para ensaios com substrato de referência (VDI 4630, 2006).

Os volumes de biogás gerados no início do processo foram baixos, verificando-se uma elevação significativa após aproximadamente 5 dias de incubação, indicando o fim da fase de adaptação. O inóculo BF apresentou elevação na produção de biogás mais tardia, após 10 dias de incubação.

Acredita-se que o aumento representativo na produção de biogás notado para o inóculo BF foi ocasionado devido ao processo de decomposição anaeróbia da matéria orgânica fresca presente em sua composição. Conforme Raposo et al. (2011),

parte do alto valor de STV presente no BF corresponde à lignocelulose recalcitrante, e não somente aos microrganismos. Fato que não permite identificar qual a real produção de gás provida da CM.

Apesar do inóculo LETE ser originado de um processo biológico, tal inóculo não demonstrou grande produção de biogás. Santos et al. (2019) analisaram o comportamento de diferentes inóculos, utilizando como substrato de referência o acetato. Em seu estudo constatou-se maior atividade metanogênica para o lodo do reator anaeróbio de resíduos de aves, seguido por lixiviado e LETE. Os autores analisaram ainda BF, o qual apresentou resposta negativa ao ensaio. Os dados apresentados pelos autores corroboram com os do presente estudo, em que lodos provenientes de reatores anaeróbios apresentaram maior produção específica acumulada de biogás, quando comparados com LETE e BF, provavelmente devido à prévia adaptação dos microrganismos ao processo de DA e ou mesmo ao tipo de substrato.

O inóculo RB além de apresentar produção de biogás inferior aos demais inóculos testados, ao fim da incubação foi o inóculo que apresentou menor valor de pH, 5,0, característico de acidificação do processo. Os demais inóculos apresentaram valores de pH superiores a 6, o que indicou que o processo não apresentou inibição por formação de AGV. A caracterização físico-química dos inóculos utilizados no Experimento A-1 são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Caracterização físico-química dos inóculos / Experimento A-1

Parâmetro	Unidade	Inóculos					
		EB	LETE	LA	LS	BF	RB
pH	-	7,68	7,66	7,71	7,06	5,74	6,16
AT	mg L-1	6.202,1	6.565,1	14.848	3.248,2	1.665,5	791,3
Al/AP	-	0,5	0,4	0,3	0,9	-	7,9
AGV	mg L-1	234,0	147,6	152,6	187,2	3.178,8	1.597,2
AGV/AT	-	0,04	0,02	0,01	0,06	1,91	2,02
ST	g L-1	50,300	79,916	45,100	56,750	64,630	53,833
STV	g L-1	33,833	65,100	35,266	36,700	54,030	43,183
STF	g L-1	16,467	14,816	9,834	20,050	10,600	10,650
STV/ST	%	0,67	0,81	0,78	0,65	0,84	0,80

AT: Alcalinidade total; Al/AP: Alcalinidade intermediária/parcial; AGV: Ácidos graxos voláteis; ST: Sólidos totais; STV: Sólidos totais voláteis; STF: Sólidos totais fixos; LA: Lodo de reator anaeróbio de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbio de resíduos suínos; EB: Efluente de reator anaeróbio de resíduos bovinos; LETE: Lodo de reator anaeróbio de leite fluidizado (RALF) de esgoto doméstico; BF: Dejeito de bovino fresco; RB: Rúmen bovino

Fonte: A autora (2021)

Dentre os inóculos selecionados, apenas o BF apresentou pH abaixo da faixa indicada para produção de metano - CH₄ de 6,0 a 8,0, sugerida por Chernicharo (2016). Inóculos com pH próximos à neutralidade são indicados para garantir a ausência de distúrbios ao processo na partida do sistema (GUERI, 2017).

Os inóculos provenientes de processos anaeróbios, EB, LETE, LA e LS apresentaram Alcalinidade Total - AT acima de 3000 mg L⁻¹, AGV abaixo de 1000 mg L⁻¹ e pH entre 7,0 e 8,5, características consideradas por Holliger et al. (2016) como adequadas para um inóculo aplicável a processos anaeróbios. Suas relações AGV/AT foram inferiores a 0,4, fator que indica estabilidade ao sistema (CALLAGHAN et al., 2002).

O inóculo LA foi o único apresentar valor de AI/AP, de 0,3, em conformidade com o parâmetro de estabilidade proposta por Ripley et al. (1986), além disso este inóculo apresentou a maior AT, em relação aos demais inóculos testados.

Somente em LS foi verificada AT dentro da faixa indicada por Raposo et al. (2012), que é de 2,5 a 5,0 gCaCO₃ L⁻¹. No entanto, um inóculo com AT superior à faixa indicada pode compensar a falta de AT do substrato a ser introduzido.

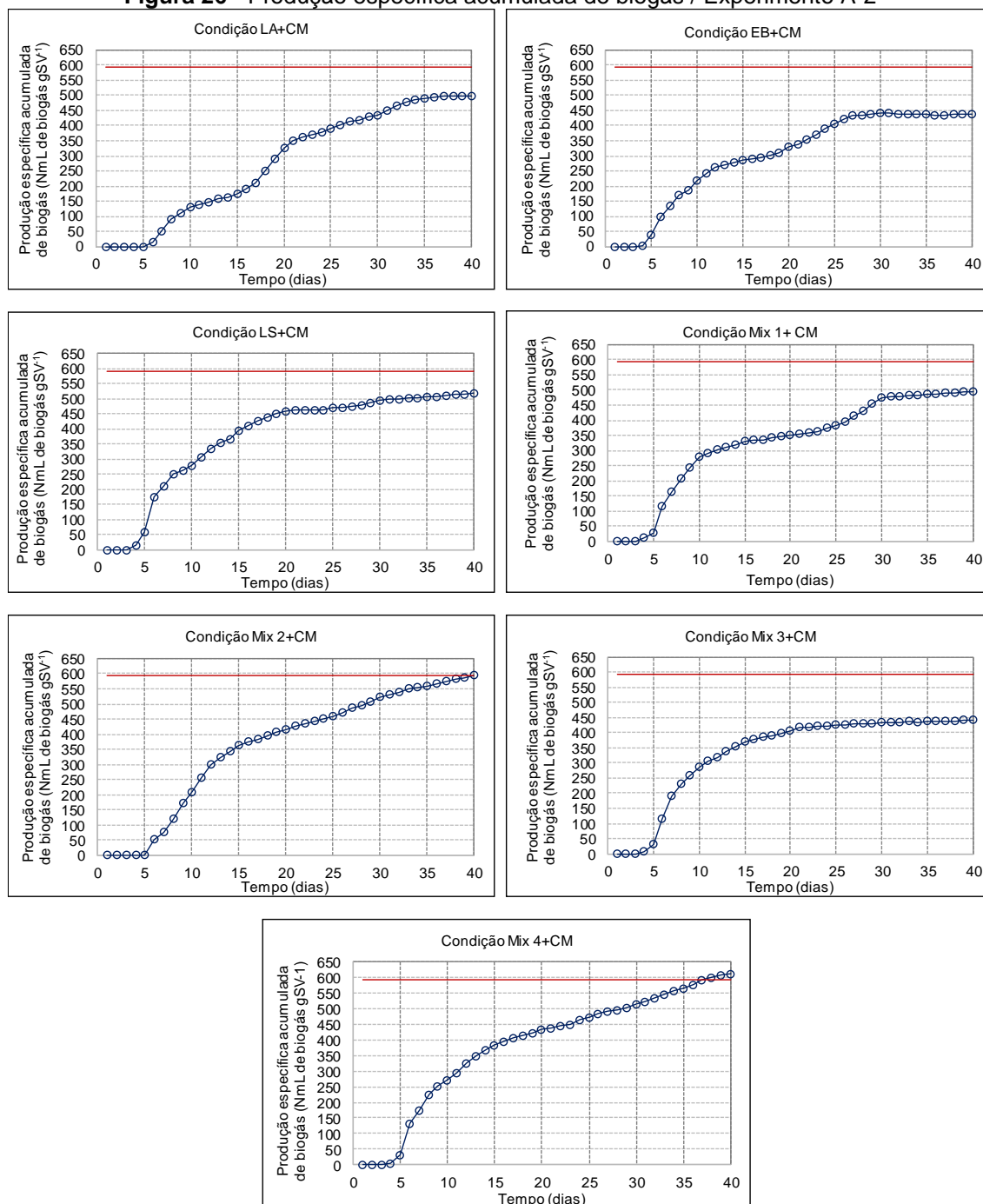
Os inóculos BF e RB não passaram por processos de DA antes do presente estudo. Dessa forma, suas características foram as que menos se aproximaram dos parâmetros considerados ideais pela literatura, o que explica porque não foram tão benéficos à produção de biogás quanto os demais inóculos avaliados e por isso não foram selecionados para Experimento A-2.

Como já mencionado, apenas a produção de biogás do LA atingiu o volume indicado pela norma alemã VDI 4630 (592-600 NmL gSTV⁻¹), sendo confirmada sua aptidão como fonte de microrganismos para processos anaeróbios. Seguidos do LA, os inóculos que apresentaram as maiores produções de biogás e características adequadas para um inóculo aplicável a processos anaeróbios foram o EB e o LS. Dessa forma, estes três inóculos foram submetidos a um novo ensaio BMP (Experimento A-2), em que a combinação entre os mesmos foi testada.

5.1.2 Experimento A-2

Os valores da produção específica acumulada de biogás referentes às condições testadas na seleção de inóculos em condições padronizadas no Experimento A-2 são apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento A-2



-----: produção mínima estabelecida para atender ao critério de aptidão; LA: Lodo de reator anaeróbico de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbico de resíduos suínos; EB: Efluente de reator anaeróbico de resíduos bovinos; Mix 1: LA + LS; Mix 2: LA + EB; Mix 3: LS + EB; Mix 4: LA + LS + EB; CM: Celulose Microcristalina

Fonte: A autora (2021)

As maiores produções de biogás foram de 614 e 595 NmL gSTV⁻¹ verificadas para os inóculos Mix 4 e Mix 2, referentes as misturas entre LA+LS+EB e LA+EB, respectivamente. O inóculo EB apresentou a menor geração de biogás do ensaio, que foi de 438 NmL gSTV⁻¹.

Em ambos os Experimentos, A-1 e A-2, observou-se um período de adaptação, que ocorreu, em geral, do início da incubação, até o 5º dia. Tal fato é ressaltado por Silveira (2017), que atribui este comportamento ao tempo necessário para adaptação ao substrato celulósico e a formação de enzimas necessárias à hidrólise. Após o 5º dia verificou-se elevação na geração de biogás, indicando o fim da fase de adaptação e início da degradação da CM com conseqüente geração de biogás.

Devido à geração de biogás apresentada pelos inóculos Mix 2 e Mix 4 (Figura 26) constatou-se a aptidão de ambos para serem utilizados em testes de BMP, segundo a norma alemã VDI 4630 (2006), atingindo em 40 dias 80,3 e 82,9% do valor indicado de produção específica acumulada padrão, respectivamente.

Também verificando a aptidão de inóculos para posterior utilização em DA, Bortolini (2016) utilizou uma mistura de lodo anaeróbio de reator UASB alimentado com dejetos de suínos, lodo anaeróbio de reator UASB de indústria de alimentos e esterco bovino. A autora atingiu 97,2% da produção de biogás referência (VDI 4630, 2006) em 30 dias de teste.

Já Edwiges et al. (2018) utilizando como inóculo um Mix, composto por efluente de uma usina de biogás que processa esterco suíno, efluente de uma usina de biogás que processa esterco bovino e esterco bovino fresco, atingiram 80% do valor indicado pela norma VDI 4630 (2006) em 10 dias, também utilizando CM como substrato de referência.

Mallmann (2019) utilizou uma mistura de inóculos provenientes de reatores anaeróbios de resíduos agroindustriais e obteve em 12 dias, o valor de 80,7% do valor indicado para degradação de CM.

Apesar dos inóculos Mix 2 e Mix 4 testados com CM necessitarem de um período maior, em comparação com os autores citados, para atingir os valores de produção de biogás indicados pela VDI 4630 (2006), apresentaram produções que atenderam às indicações da norma, conferindo aos inóculos aptidão para utilização como fonte de microrganismos a serem aplicados na partida de sistemas anaeróbios.

A caracterização físico-química dos inóculos e suas composições estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 - Caracterização físico-química dos inóculos padronizados e misturas / Experimento A-2

Parâmetro	Unidade	Inóculos						
		EB	LA	LS	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4
pH	-	7,48	7,83	7,55	7,95	7,72	7,54	7,65
AT	mg L ⁻¹	7.470,1	8.317,1	2.872,3	5.829,1	6.323,3	3.928,3	4.984,3
Al/AP	-	0,3	0,5	0,8	0,6	0,4	0,5	0,5
AGV	mg L ⁻¹	1.086,3	1.476,1	465,7	746,2	997,0	667,3	811,8
AGV/AT	-	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
ST	g L ⁻¹	33,375	33,425	35,650	38,525	28,200	27,375	31,475
STV	g L ⁻¹	22,575	22,050	23,925	25,475	18,725	18,175	21,000
STF	g L ⁻¹	10,800	11,375	11,725	13,050	9,475	9,200	10,475
STV/ST	%	0,68	0,66	0,67	0,66	0,66	0,66	0,67

AT: Alcalinidade total; Al/AP: Alcalinidade intermediária/parcial; AGV: Ácidos graxos voláteis; ST: Sólidos totais; STV: Sólidos totais voláteis; STF: Sólidos totais fixos; LA: Lodo de reator anaeróbico de resíduos alimentares; LS: Lodo de reator anaeróbico de resíduos suínos; EB: Efluente de reator anaeróbico de resíduos bovinos; Mix 1: LA + LS; Mix 2: LA + EB; Mix 3: LS + EB; Mix 4: LA + LS + EB

Fonte: A autora (2021)

O LA coletado para A-2 (Tabela 14) apresentou menor AT e maior AGV em relação ao mesmo inóculo coletado para A-1 (Tabela 13), o que pode ter causado inibições quanto à produção de biogás, pois para o Experimento A-1, o inóculo LA foi o único que atendeu ao critério de aptidão (VDI 4630, 2006), entretanto, no Experimento A-2, após nova coleta na mesma fonte, o inóculo LA não atingiu tal produção de biogás. Este fato pode ser justificado por diferenças em sua composição microbiológica que independem do nosso controle ou mesmo nas características físico-químicas observadas neste inóculo nas diferentes coletas. Estes dados evidenciam a necessidade de se padronizar as características do inóculo a ser utilizado em experimentos dessa natureza.

De acordo com Kunz et al. (2019), os inóculos devem conter uma concentração de STV maior que 50% em relação aos ST. Para os inóculos caracterizados, os percentuais variaram entre 66 e 68%, como indicado pela relação entre STV/ST. Assim verificou-se que os inóculos utilizados atenderam a esse requisito.

Todos os inóculos testados em A-2 apresentaram condições favoráveis à estabilidade dos processos anaeróbios, como pH próximo a neutralidade (CHERNICHARO, 2016), concentrações de AT e AGV próximos ou dentro das faixas sugeridas por Raposo et al. (2012) e Holliger et al. (2016). As relações AGV/AT também foram verificadas dentro das faixas sugeridas para processos estáveis, ou seja, menores que 0,4 (CALLAGHAN et al., 2002). Por tanto, o critério de aptidão

sugerido pela norma alemã VDI 4630 (2006) foi utilizado para selecionar os inóculos Mix 2 e Mix 4 para compor o Experimento B.

5.2 EXPERIMENTO B - DEFINIÇÃO DA PROPORÇÃO ENTRE OS SUBSTRATOS RGP E RFV

Este experimento teve duração total de 42 dias, nos quais foram avaliadas diferentes proporções entre os substratos de RFV e RGP na Co-DA, empregando como inóculos o Mix 2 e o Mix 4, pré-selecionados no Experimento A-2 (item 0).

5.2.1 Caracterização dos Inóculos e Substratos

A Tabela 15 apresenta a caracterização dos inóculos e dos substratos utilizados neste experimento.

Tabela 15 - Caracterização dos inóculos e substratos empregados / Experimento B

Parâmetros	Unidade	Substratos		Inóculos	
		RFV	RPG	Mix 2	Mix 4
pH	-	3,85	8,02	7,79	7,80
AT	g L ⁻¹	-	9,9	6,9	7,1
AGV	g L ⁻¹	2,3	6,6	0,3	0,2
ST	g L ⁻¹	35,1	52,2	27,3	30,3
STV	g L ⁻¹	32,1	32,1	20,0	20,5
STF	g L ⁻¹	2,9	2,0	7,4	9,7
STV/ST	%	92	61	73	68
Umidade	%	96	95	97	97
DQO	g L ⁻¹	41,2	47,0	30,4	31,5
NKT	g L ⁻¹	0,9	3,8	2,3	2,4
N-NH ₄	g L ⁻¹	0,3	1,9	1,0	1,1
COT	g L ⁻¹	17,9	17,8	11,1	11,4
C/N	-	20	5	5	5
Proteínas	%	16	45,4	-	-
Lipídeos	%	2,4	0,7	-	-
Carboidratos	%	81,3	52,3	-	-
Cinzas	%	0,3	1,6	-	-

RFV: Resíduos de frutas e vegetais; RPG: Resíduos de galinha de postura; AT: Alcalinidade total; AGV: Ácidos graxos voláteis; ST: Sólidos totais; STV: Sólidos totais voláteis; STF: Sólidos totais fixos; DQO: Demanda química de oxigênio; NKT: Nitrogênio total; N-NH₄: Nitrogênio amoniacal; COT: Carbono orgânico total; C/N: Relação entre COT e NKT.

Fonte: A autora (2021)

O teor de ST dos RFV utilizados no presente experimento foi aproximadamente de 3,5%, valor inferior ao obtido por Alino (2020), que foi de 8% ao avaliar a DA de RFV provenientes de CEASA. Ressalta-se que foi necessária a adição

de água para a trituração destes resíduos no presente experimento, o que alterou o teor de umidade original dos mesmos.

Além disso, conforme Edwiges et al. (2018) os RFV estão sujeitos a alterações em sua composição, bem como em suas características físico-químicas.

Conforme norma VDI 4630 (2006), um inóculo com conteúdo de STV superior a 50% em relação ao teor de ST é considerado adequado para sistemas de DA. Neste experimento foram observados os valores de STV, em relação aos de ST, de 73 e 68% nos inóculos Mix 2 e 4, respectivamente, mostrando que os mesmos se enquadram nas recomendações da norma citada.

Observa-se que os inóculos apresentaram valores de pH próximos à neutralidade e AT de 6,9 e 7,1 g L⁻¹, para Mix 2 e 4 respectivamente. Já o substrato RGP, apresentou AT de 9,9 g L⁻¹, fato que ressalta a importância da Co-DA de RFV (com AT indetectável devido ao baixo pH) e RGP, levando em consideração o equilíbrio de tal parâmetro, já que segundo Raposo et al. (2012) para garantir adequada capacidade tampão durante o processo de Co-DA, a AT deve estar compreendida entre 2,5 e 5,0 gCaCO₃ L⁻¹. Além disso, a faixa de pH entre 6 e 8 viabiliza que os microrganismos metanogênicos atuem na formação de metano (CHERNICHARO, 2016).

Os RGP possuem elevados teores de alcalinidade oriundos da alimentação típica das aves. Levando em consideração a produção dos ovos, as galinhas de postura necessitam de mais cálcio que os francos de corte, por tanto, sua alimentação deve conter aproximadamente 350% a mais do nutriente (ROSTAGNO et al., 2005).

Em contrapartida, o substrato RFV apresentou pH de 3,85, resultado semelhante ao obtido por Edwiges et al. (2018) estudando o emprego de RFV provenientes de CEASA em sistemas de DA. Os autores caracterizaram físico-quimicamente os resíduos pelo período de um ano, obtendo o valor médio de pH de 4,2, o que indica que a acidez é uma característica inerente a este tipo de resíduo. Outra característica deste resíduo é a reduzida AT (FISGATIVA et al., 2016; SANTOS et al., 2020), também observada neste trabalho.

Conforme Magalhães (2018) valores de pH ácidos, como os observados para RFV, são característicos de resíduos orgânicos recém-gerados, já valores de pH mais elevados estão relacionados aos processos de decomposição mais avançados, como os observados para o RGP e os inóculos.

Conforme Li et al. (2013) a relação STV/ST está relacionada ao conteúdo orgânico presente no substrato, quanto maior o valor obtido por meio desta relação, maior é a biodegradabilidade do material. Ressalta-se que os substratos RFV e RGP apresentaram valores da relação citada de 92 e 61%, respectivamente, indicando condições favoráveis à biodegradação devido ao conteúdo orgânico presente nos substratos (GUELFO et al., 2011).

Os carboidratos, proteínas e lipídios presentes em resíduos orgânicos contribuem de forma essencial para a produção de metano a partir deste tipo de resíduo (NIU et al., 2014).

A composição química do resíduo RFV apresentou 81,3% de carboidratos totais, 16,0% de proteína, 2,3% de lipídeo e 0,3 % de cinzas (Tabela 15). Em caracterização físico-química de amostras de RFV, geradas durante um ano em uma CEASA, Edwiges et al. (2018) obtiveram os valores médios de 73 ± 12 , 16 ± 5 e 4 ± 6 % de carboidratos totais, proteína e lipídeo, respectivamente. Cabbai et al. (2013) analisando resíduos de RFV observaram os percentuais de 34 ± 2 , 14 ± 1 e 6 ± 1 % de carboidratos totais, proteína e lipídeo, respectivamente. Desta forma, observa-se que os valores obtidos no presente estudo estão coerentes com os obtidos pelos autores e, portanto, são representativos da composição dos RFV.

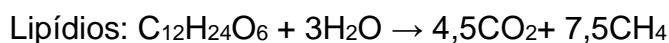
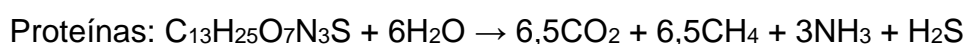
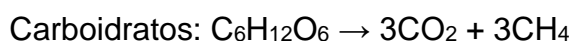
Já quanto à composição química do RGP utilizado neste estudo, pode-se observar na Tabela 15 teores de 52,3, 45,4, 0,7 e 1,6 % de carboidratos totais, proteína, lipídio e cinzas, respectivamente. Em estudo realizado por Kafle e Chen (2016), visando o emprego de dejetos de galinhas em sistema de DA, foram obtidos os valores de 43,2, 27,0 e 1,0 % de carboidratos totais, proteínas e lipídios, respectivamente.

Conforme Kelleher, et al. (2002) dejetos de galinhas apresentam elevados níveis de proteínas. Oliveira et al. (1995) atribuem os níveis de proteína dos RGP ao residual não absorvido pelas aves proveniente da alimentação dos animais. Astals et al. (2018) alertam que o elevado teor de proteína não digerida é decomposto em amônia livre e íon amônio, os quais, em grandes concentrações são prejudiciais ao sistema anaeróbio, principalmente na fase metanogênica.

O elevado teor de carboidratos observado no RFV é benéfico ao tratamento dos resíduos por DA. Entretanto, os mesmos são degradados de forma rápida, podendo acarretar na formação de ácidos orgânicos que, por sua vez, dependendo da concentração, podem também inibir o processo de DA (EDWIGES, 2017).

Os RFV e os RGP apresentaram baixas concentrações de lipídio, característica já esperada para os resíduos estudados. Cabbai et al. (2013) afirmam que um incremento nas concentrações de lipídios poderia aumentar a produção de metano devido à sua composição macromolecular. No entanto, Chen et al. (2008) ressaltam os efeitos inibitórios que podem ser causados pelas cadeias longas de ácidos graxos e amônia decorrentes da hidrólise lipídica.

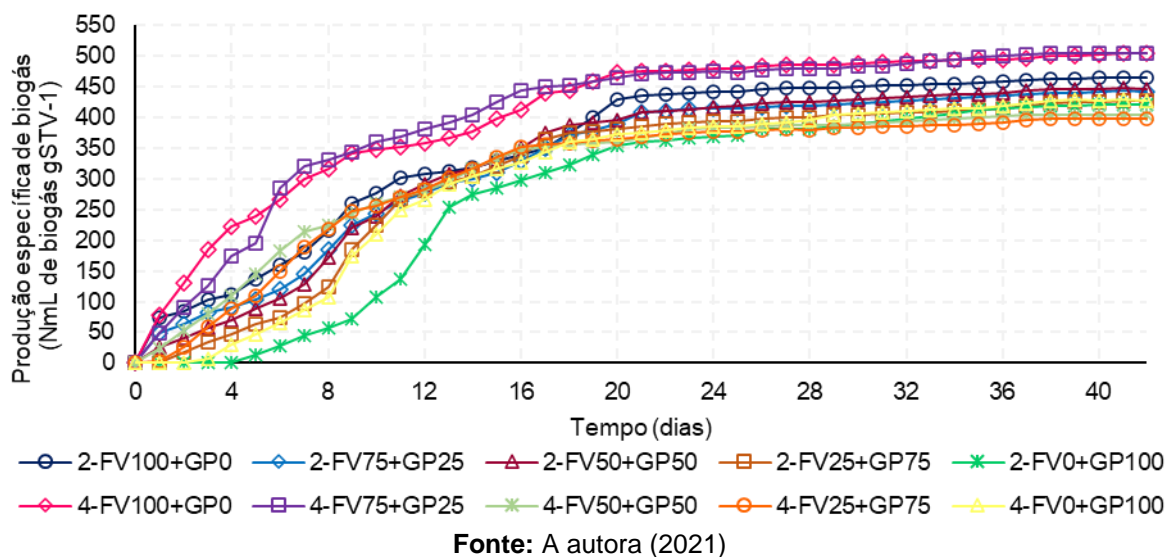
Deublein e Steinhauser (2008) afirmam com base nas equações químicas de conversão elementar, que a composição química dos substratos influencia na qualidade do biogás produzido e destaca uma produção equilibrada entre metano – CH₄ e dióxido de carbono - CO₂ para os carboidratos e proteínas e uma maior produção de metano para os lipídios nas reações:



Desta forma observa-se que a co-digestão entre RFV e RGP também pode ser benéfica por promover maior equilíbrio em relação à composição e reação química citada.

5.2.2 Parâmetros de Desempenho e de Controle Operacional

Na Figura 27 é possível observar a produção específica acumulada de biogás. Ressalta-se que estes valores foram obtidos após a subtração da produção específica acumulada de biogás produzida pelos inóculos.

Figura 27 - Produção específica acumulada de biogás / Experimento B

A condição que apresentou a maior produção específica acumulada de biogás foi a co-digestão RFV 75 + RGP 25, utilizando como inóculo o Mix 4, com 527 NmL gSTV⁻¹, seguida pela monodigestão de RFV utilizando também como inóculo o Mix 4, que apresentou a produção de 525 NmL gSTV⁻¹. Acredita-se que o elevado rendimento de biogás observado nestas condições está relacionado à maior biodegradabilidade do substrato RFV, em comparação ao RGP (Tabela 15).

Molinuevo-Salces et al. (2013) avaliaram diferentes proporções dos substratos (% STV) na co-digestão entre RFV e RGP, pelo período de 80 dias e obtiveram valores inferiores aos deste estudo. Os autores utilizaram frascos de 500 mL, incubados com temperatura e agitação controladas. Ao final do experimento, a proporção de RFV 75 + RGP 25 apresentou a produção específica acumulada de biogás de 287 NmL gSTV⁻¹. Já a condição caracterizada pela monodigestão de RFV apresentou a produção de biogás de 143 NmL gSTV⁻¹. Ressalta-se que neste estudo os autores utilizaram lodo de ETE como inóculo.

Os valores superiores obtidos no presente estudo estão provavelmente, associados ao tipo de inóculo utilizado, Mix 4, que comprovou sua aptidão à utilização no experimento, atendendo à produção de biogás estabelecida pela norma VDI 4630 (2006) em teste preliminar com substrato de referência no Experimento A. Tal teste pode indicar que os microrganismos contidos no inóculo são adequados à degradação da matéria orgânica presente nos substratos.

Resultado semelhante ao obtido no presente estudo foi observado por Alino (2020), realizando a monodigestão de RFV em frascos de 125 mL, em sistema de

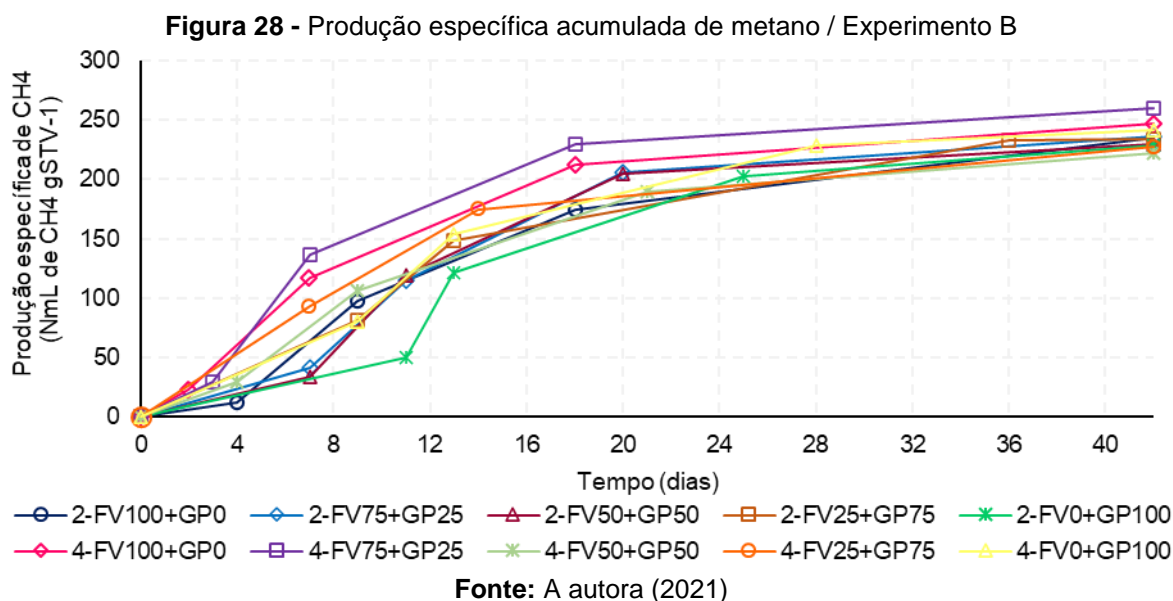
batelada com temperatura e agitação controladas. O autor observou a produção de biogás de 486 NmL gSTV⁻¹ após 30 dias de experimento.

Ressalta-se que o inóculo utilizado no trabalho acima citado foi produzido a partir da mistura de dejetos bovinos e efluentes de biodigestor suíno e biodigestor bovino na proporção de 2/1/1 v/v. Além disso, as estratégias citadas pelo autor de manutenção, em temperatura mesofílica, e a aclimação, empregando uma alimentação semanal, são semelhantes as adotadas no presente trabalho. Conforme Edwiges et al. (2018), estas estratégias têm o intuito de manter a atividade microbiana, viabilizando a aclimação adequada e o consumo otimizado de todos os componentes presentes nos substratos.

Utilizando o Mix 2 como inóculo, observou-se que as diferentes proporções da co-digestão entre RFV e RGP apresentaram produção de biogás superior à monodigestão de RGP, e inferior à monodigestão de RFV. Já com o Mix 4 como inóculo, a co-digestão do substrato na proporção RFV 75 + RGP 25 foi superior à todas as demais condições (Figura 27).

Em trabalho realizado por Bres et al. (2018) operando em sistema semi-contínuo com reatores de 19 L, os autores empregaram 50% de cada substrato para compor a co-digestão entre RFV e RGP. Ao comparar a produção de biogás com a obtida pela monodigestão de RFV, após 120 dias de operação, os autores observaram que a mesma foi 30% superior. De acordo com os autores isto se deve ao efeito sinérgico da composição de nutrientes de RFV e RGP.

Na Figura 28 é apresentada a produção específica acumulada de metano.



De modo geral, os percentuais médios de metano de todas as condições variaram de 47 a 52%. Na Figura 28 observa-se que, após os 42 dias de experimento, a condição RFV 75 + RGP 25, com Mix 4, apresentou a produção de 262 NmL gSTV⁻¹, demonstrando resultado satisfatório em relação às demais proporções avaliadas, além disso, o percentual de metano desta condição foi de 50%.

Em trabalho realizado por Molinuevo-Salces et al. (2013) a co-digestão na proporção RFV 75 + RGP 25, utilizando como inóculo lodo de ETE, apresentou percentual de metano de 64% com uma produção de metano de 223 NmL gSTV⁻¹.

Bres et al. (2018) obtiveram percentual de metano de 62% durante o período estacionário da operação de um reator de 19 L, alimentado de forma semicontínua com a proporção de substrato de RFV 50 + RGP 50.

O percentual de metano apresentado no presente estudo pela condição RFV 75 + RGP 25, com Mix 4, encontra-se de acordo com a literatura, em que este gás representa de 50 a 75% da composição média do biogás. Além disso, este gás é suscetível às variações de acordo com as condições experimentais empregadas (PROBIOGÁS, 2010; SURENDRA et al., 2014; KUNZ, et al., 2019).

Na Tabela 16 são apresentados os resultados após análise estatística da produção específica acumulada de metano para as condições estudadas. A fim de explorar melhor os resultados obtidos, avaliou-se a interação entre os inóculos e as proporções dos substratos na co-digestão.

Tabela 16 - Análise estatística da produção de metano / Experimento B

Co-digestão		Produção específica acumulada de CH ₄ (NmL gSTV ⁻¹)			
RFV (% STV)	RGP (% STV)	Mix 2		Mix 4	
100	0	235,2	A b	247,2	B a
75	25	236,5	A b	262,0	A a
50	50	230,4	A a	222,1	C a
25	75	234,8	A a	227,7	C a
0	100	229,8	A b	242,2	B a

Letras maiúsculas na coluna representam interação da co-digestão dentro do nível inóculo; Letras minúsculas na linha correspondem a interação do inóculo dentro do nível co-digestão. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: A autora (2021)

Conforme Tabela 16, a maioria das proporções de co-digestão avaliadas apresentaram produção de metano superior quando empregado o Mix 4 como inóculo, com exceção das proporções RFV 50 + RGP 50 e RFV 25 + RGP 75, as quais não apresentaram diferença entre os inóculos avaliados.

Dessa forma é possível inferir que o Mix 4 viabilizou melhores condições para produção de metano na co-digestão dos substratos em questão. Conforme citado anteriormente o Mix 2 é composto pelos efluentes de reatores de dejetos bovinos e resíduos alimentares. Já o Mix 4, além dos efluentes acima citados também contém o efluente de um reator de dejetos suínos. Por ser composto por uma maior diversidade de fontes, este inóculo pode conter uma gama mais diversa de microrganismos adaptados à diferentes substratos. O que pode ter beneficiado a Co-DA entre RFV e RGP.

De acordo com a Tabela 16 as diferentes proporções não apresentaram diferença estatística dentro do fator Mix 2. Entretanto, dentro no fator Mix 4 a condição com a proporção RFV 75 + RGP 25 foi superior estatisticamente às demais.

Edwiges (2017) avaliou a DA de RFV provenientes de CEASA e após caracterização físico-química destes resíduos pelo período de um ano, o autor concluiu que cerca de 73% da composição química de RFV é representada por carboidratos totais, o que é benéfico para o tratamento dos resíduos por DA. O autor ressalta que a rápida degradação dos carboidratos resulta na produção de ácidos orgânicos que, podem inibir o processo de digestão, dependendo da concentração. Por outro lado, os RGP apresentam altas concentrações de AT (Tabela 15), que podem ser benéficas para neutralização dos ácidos.

Dessa forma a Co-DA de RFV com RGP, pode balancear as concentrações de AT presente na mistura e auxiliar no equilíbrio do sistema. A condição RFV 75 + RGP

25, com Mix 4, foi a que apresentou produção mais satisfatória em termos de biogás (Figura 27) e de metano (Figura 28) e devido a isso, esta condição foi selecionada para as etapas subsequentes do trabalho. Da mesma forma, a composição de inóculos Mix 4 foi a empregada e mantida no reator piloto de inóculo do laboratório.

Para o controle operacional e avaliação de desempenho da Co-DA no ensaio BMP foram considerados os valores obtidos para os parâmetros pH, AT, AGV e N-NH₄, além da remoção de DQO e STV (Tabela 17).

Tabela 17 - Parâmetros de controle operacional e de desempenho / Experimento B

Proporção dos substratos		I	pH _i	pH _f	AT _i (g L ⁻¹)	AT _f (g L ⁻¹)	AGV _i (g L ⁻¹)	AGV _f (g L ⁻¹)	N-NH _{4i} (g L ⁻¹)	N-NH _{4f} (g L ⁻¹)	DQO _r (%)	STV _r (%)
RFV (% STV)	RGP (% STV)											
100	0		8,51	7,57	7,7	10,0	1,2	0,6	0,87	1,05	25	24
75	25		8,47	7,58	7,9	10,5	1,3	0,9	1,23	1,29	22	21
50	50	Mix 2	8,56	7,61	8,8	10,3	1,5	1,1	1,34	1,36	24	22
25	75		8,50	7,59	9,0	12,1	2,1	1,0	1,47	1,67	24	21
0	100		8,52	7,67	10,0	13,4	3,2	1,2	1,63	1,74	20	15
100	0		8,55	7,42	7,2	10,6	1,0	0,7	0,93	1,25	26	26
75	25		8,50	7,45	7,1	10,0	1,2	0,9	1,10	1,37	27	28
50	50	Mix 4	8,57	7,52	7,6	11,2	1,5	0,9	1,31	1,47	25	18
25	75		8,51	7,48	8,4	12,1	2,0	0,9	1,39	1,53	25	19
0	100		8,51	7,49	9,2	12,3	2,5	1,0	1,57	1,63	22	20

RFV: Resíduos de frutas e vegetais; RPG: Resíduos de galinha de postura; I: Inóculo; AT_i e _f: Alcalinidade total inicial e final; AGV_i e _f: Ácidos graxos voláteis iniciais e finais; N-NH_{4i} e _f: Nitrogênio amoniacal inicial e final; DQO_r: % da Demanda química de oxigênio removida no processo; STV_r: % dos Sólidos totais voláteis removidos no processo.

Fonte: A autora (2021)

Após a composição das condições estudadas em seus respectivos reatores, constatou-se que os valores iniciais de pH ficaram próximos ao limite mínimo considerado ideal para o processo de Co-DA, conforme dados da literatura que indicam a faixa de 6,0 a 8,0 (RAPOSO et al., 2012; CHERNICHARO, 2016). Tendo em vista que a redução do pH pode ocorrer durante a DA destes resíduos (BRES, et al., 2018; ALINO, 2020), optou-se pela adição de solução tampão composta por Na₂CO₃ (concentração de 120 g L⁻¹), até que o pH inicial das condições se aproximasse de 8,0.

Sendo assim, o pH inicial em torno de 8,5 observado para todas as condições, deve-se à adição de tampão. Consequentemente, os valores finais de pH resultaram próximos à neutralidade, com valores mínimo e máximo de 7,42 e 7,67, respectivamente.

Em relação à AT, observa-se aumento em todas as condições ao final do experimento. Conforme Silva e Leite (2015) o aumento da alcalinidade pode estar associado ao processo de amonificação. Paredes et al. (2007) definem amonificação como a reação de mineralização ou hidrólise do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, na qual libera alcalinidade ao meio.

O aumento citado pode ter contribuído para a manutenção da estabilidade do pH e manutenção da concentração de AGV em níveis favoráveis ao processo. Valores de pH próximos à neutralidade representam a estabilidade do processo de Co-DA e a ausência de processos inibitórios decorrentes da acidificação (MATA-ALVAREZ, 2003; ZHANG et al., 2013).

Conforme Callaghan et al. (2002), Brown e Li (2013) valores da relação AGV/AT inferiores a 0,4 são considerados ótimos para a DA e valores superiores a 0,6 indicam sobrecarga de alimentação. No início do experimento os valores obtidos por meio da relação acima citada foram de 0,14 a 0,32, indicando estabilidade das condições avaliadas.

Ao término do experimento, os valores desta relação reduziram em todas as condições, provavelmente em decorrência do equilíbrio no processo de Co-DA, no qual houve consumo e, conseqüente, redução dos AGV, conforme pode ser observado na Tabela 17.

De acordo com a Tabela 17, nas condições avaliadas a faixa de remoção de STV foi de 18 a 28%. Resultados semelhantes foram obtidos por Kuczman et al. (2018), avaliando a DA de resíduos orgânicos provenientes de restaurante. Os autores realizaram ensaio BMP utilizando reatores de 250 mL, e após 30 dias observaram uma remoção média de STV de 24%.

Cabbai et al. (2013) encontraram valores ligeiramente superiores ao presente trabalho ao avaliarem, por meio de ensaio BMP, a DA de resíduos orgânicos de restaurantes, supermercados, padarias, além de frutas e verduras. Após 30 dias de teste os autores obtiveram uma remoção média do STV de 33%.

As maiores remoções de DQO e de STV, de 27 e 28%, respectivamente, foram obtidas na condição RFV75 + RGP25, utilizando como inóculo o Mix 4.

A relação C/N da condição RFV 75 + RGP 25, com maior rendimento de biogás e metano, resultou em 11/1, enquanto os valores ideais reportados pela literatura variam entre 20 e 30/1 (PUYUELO et al., 2011; WANG et al., 2012). As concentrações de N aumentaram progressivamente com relação ao aumento do

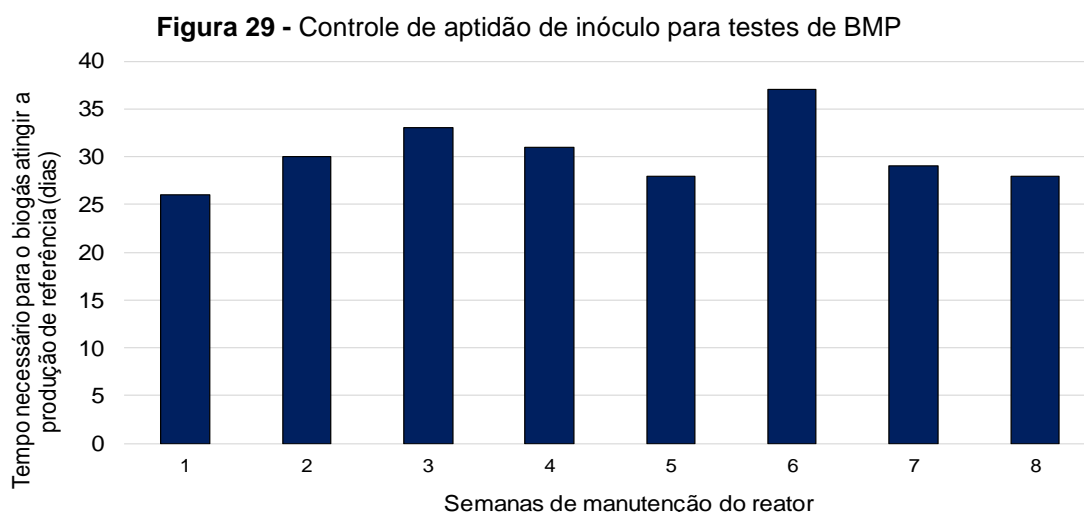
percentual de RGP. Os resultados refletem a elevada concentração de N característica do substrato utilizado (Tabela 15).

Com relação ao nitrogênio amoniacal - N-NH_4 , observou-se aumento em todas as condições após o término do experimento, devido provavelmente, à ocorrência de amonificação. Entretanto, a maior concentração foi de $1,74 \text{ g L}^{-1}$, valor inferior à concentração considerada inibidora ao processo de Co-DA $> 3,5 \text{ g L}^{-1}$ de N-NH_4 ($\text{pH} = 7,0$) (PROBIOGAS, 2010; KUNZ, et al., 2019).

5.2.3 Manutenção do Reator de Inóculo

A eficiência do inóculo mantido em laboratório para emprego em ensaios de BMP e outros experimentos foi monitorada por meio do teste com substrato de referência CM. Os testes foram realizados com os efluentes retirados do reator semanalmente, antes da adição do afluente caracterizado pelo incremento e interrompidos quando o valor mínimo de aptidão de $592\text{-}600 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ era alcançado.

Os testes foram realizados desde a implantação do reator até a utilização do inóculo para o Experimento C deste trabalho (item 0). Os resultados das oito semanas de avaliação da produção de biogás do inóculo com substrato CM são apresentados na Figura 29.



Fonte: A autora (2021)

Verifica-se que no início da manutenção do reator o tempo necessário para o inóculo cultivado atingir o valor de referência da geração de biogás foi menor (26 dias), apresentando elevação na 2ª e 3ª semanas (30 e 33, respectivamente).

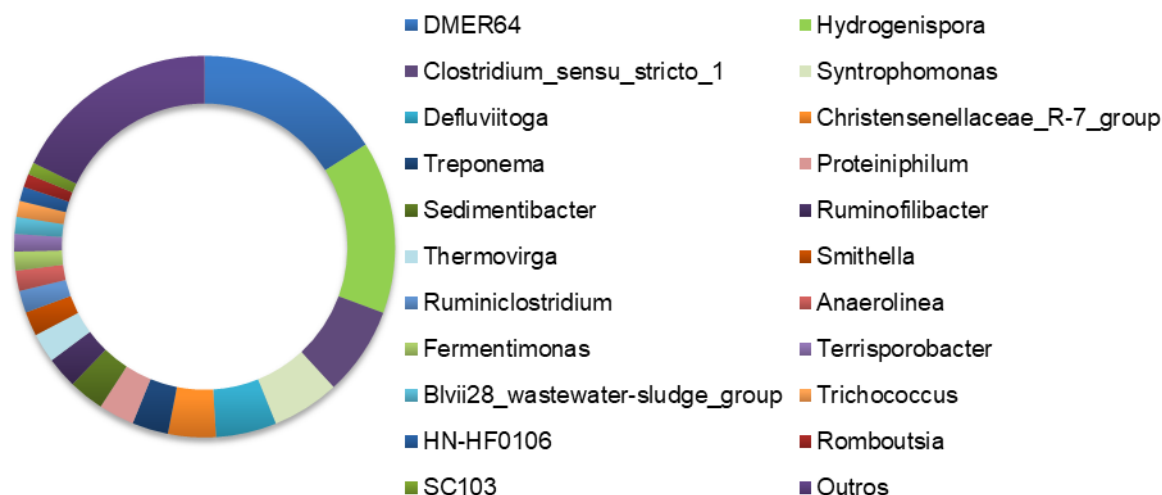
Este fato pode sugerir a adaptação e proliferação das comunidades microbiológicas no reator. Nas semanas 4 e 5 de manutenção notou-se uma tendência de retomada do período inicial necessário para que fosse atingido o volume de referência da geração de biogás (31 e 28 dias, respectivamente), fato verificado na 7ª e 8ª semanas (29 e 28 dias, respectivamente), o que indicava a estabilização do sistema biológico.

De Bona et al. (2015) analisaram a implantação de um reator laboratorial de inóculo, utilizando efluente de processos de digestão anaeróbia de resíduos suínos e bovinos. Para identificar a aplicabilidade do inóculo produzido em novos testes de digestão anaeróbia – DA foi utilizado como substrato CM em ensaios de 40 dias. Os resultados encontrados pelos autores apresentaram eficiência a partir do segundo lote teste e a maior produção atingiu 82,3% do valor de referência.

No presente estudo os ensaios foram interrompidos assim que a produção de biogás atingiu o valor sugerido como adequado pela norma alemã. Dessa forma atingindo 80% da produção, no entanto a quantidade de dias necessárias para isso não ultrapassou 40 dias, sendo majoritariamente inferior a 30 dias.

O período inicial de adaptação observado na utilização de CM como substrato na DA relatado por Silveira (2017) e já mencionado neste trabalho foi característico nas oito semanas testadas, variando de 2 a 4 dias.

A amostra selecionada para o sequenciamento genético é referente a 8ª semana de monitoramento. A abundância relativa dos gêneros das bactérias e das arqueas está apresentada na Figura 30 e na Figura 31, respectivamente.

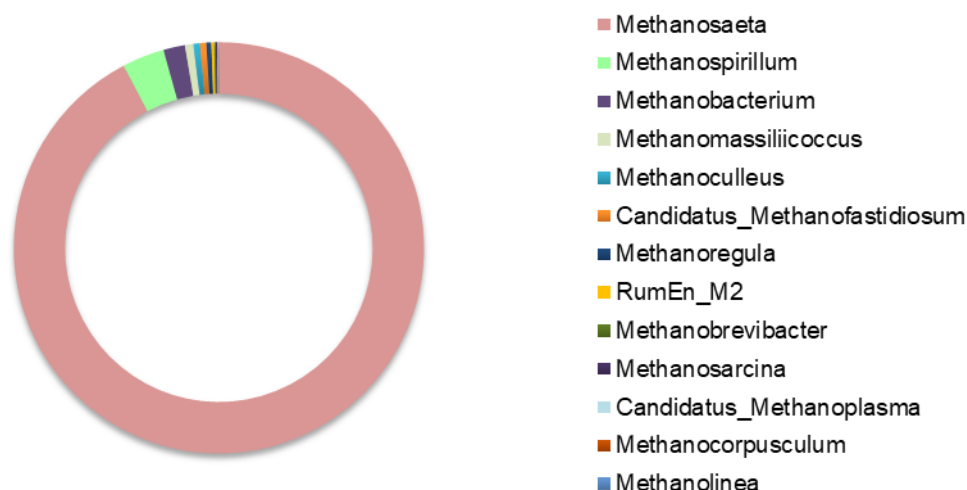
Figura 30 - Abundância relativa de gênero das bactérias / Reator de inóculo

Fonte: A autora (2021)

Os gêneros de bactérias com percentuais inferiores a 1%, somados correspondem a 17,6% do total analisado, os quais foram indicados na Figura 30 como outros.

O gênero de bactérias com maior percentual encontrado no reator de inóculo foi DMER64 (15,9%). Tal gênero é membro ativo da comunidade bacteriana em sistemas de DA (LEE et al., 2019). As bactérias pertencentes a este gênero são produtoras de H₂ (GUO et al., 2020). De acordo com Luo et al. (2020) o gênero de DMER64 pode estabelecer transferência direta de elétrons - DIET, mediada por material aditivo, com metanógenos durante o processo de degradação de AGVs.

O segundo maior percentual foi observado para o gênero Hydrogenispora, com 14,5%. O gênero Hydrogenispora é composto por bactérias produtoras de hidrogênio e formadoras de esporos (LIU et al., 2014). Este gênero pertence ao filo bacteriano Firmicutes, o qual atua de modo essencial na biodegradação e no ciclo do carbono na natureza (LUDWIG et al., 2009). Diversos membros deste filo são bactérias sintróficas responsáveis pela degradação de AGVs, tais como o ácido propiônico e butírico em ácido acético e H₂, que são os principais precursores de CH₄ em sistemas de DA (VANWONTERGHEM et al., 2014).

Figura 31 – Abundância relativa de gênero das arqueas / Reator de inóculo

Fonte: A autora (2021)

O gênero *Methanosaeta* foi o mais abundante entre as arqueas presente do reator de inóculo, corresponde a 92,3% do total. As *Methanosaetas* são metanogênicas acetoclásticas, capazes de converter o acetato em metano, cuja presença em processos de DA é bastante comum (CHEN et al., 2019; PASALARI et al., 2021).

Os maiores percentuais seguintes são de 3,3 e 1,7 e correspondem aos gêneros *Methanospirillum* e *Methanobacterium*, respectivamente. Ambos os gêneros são representantes de arqueas metanogênicas hidrogenotróficas comumente encontradas em processos de digestão anaeróbia, as quais são capazes de produzir metano através da redução do CO₂ como fonte de carbono e energia na presença de H₂ (LECLERC et al., 2004; LI et al., 2015; VENTORINO et al., 2018).

A análise microbiológica apresentada comprova a abundância de microrganismos comuns ao processo de DA, com abundância de bactérias fermentativas responsáveis pelas fases iniciais do processo, assim como abundância de Arqueas responsáveis pela metanogênese, capazes de converter os produtos gerados nas fases anteriores (acetato e H₂), comprovando assim, que o inóculo presente no reator laboratorial e utilizado no Experimento C estava bastante ativo e adequado.

5.3 EXPERIMENTO C - SELEÇÃO DE MATERIAL ADITIVO – MA

As condições experimentais do Experimento C estão descritas na Tabela 12 no item 0. A influência dos MA (zeólitas, carvões ativados e biocarvões) na DA foi analisada e comparada com uma condição controle, que corresponde a Co-Da RFV75 + RGP25.

5.3.1 Caracterização do Inóculo, Substratos e Materiais Aditivos

Para o Experimento C foram utilizados os mesmos substratos do Experimento B, os quais permaneceram armazenados a -10°C até utilização. A caracterização físico-química dos substratos foi apresentada na Tabela 15, item 0.

O inóculo utilizado foi proveniente da saída semanal do reator de inóculo mantido em laboratório (item 0). Como características, o inóculo utilizado apresentou pH de 7,72, AT de $6,05\text{ g L}^{-1}$, AGV de $0,87\text{ g L}^{-1}$, NKT e N-NH_4 de 2,03 e $1,70\text{ g L}^{-1}$, respectivamente. O inóculo alcançou produção de biogás de 600 NmL gSTV^{-1} em 28 dias com a utilização do substrato de referência CM, indicando aptidão para o uso em ensaios de BMP, segundo a norma alemã VDI 4630 (2006).

Dentre os materiais aditivos - MA utilizados nesse experimento, as zeólitas foram cedidas por pesquisadores externos para utilização nesse estudo e os carvões foram amostrados e selecionados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de tratamento de águas e resíduos – LABTAR da UEL. As características destes MA foram fornecidas pelos mesmos, estando descritas na Tabela 18.

Tabela 18 - Caracterização das zeólitas e CA em função da área superficial BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAP	CAG	ZP	ZPm
Área de superfície específica BET ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	Total	874,7	1021,0	715,0	603,7
Volume específico em função do tamanho do poro ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	Microporos	0,250	0,341	-	-
	Mesoporos	0,297	0,201	-	-
	Total	0,547	0,554	0,010	0,029

CAP: Carvão ativado pulverizado; CAG: Carvão ativado granular; ZP: Zeólita purificada; ZPm: Zeólita purificada magnetizada

Fonte: Adaptado de Fukumoto e Kuroda (2019)

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, os poros dos carvões são classificados de acordo com o tamanho médio do diâmetro.

Macroporos possuem diâmetro > 50 nm, servem como meio de transporte para moléculas gasosas, sua função adsortiva normalmente é desconsiderada. Mesoporos possuem diâmetro de 2 a 50 nm, adsorvem moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para impregnação. Microporos possuem diâmetro > 2 nm e alta capacidade adsortiva de moléculas pequenas (IUPAC, 1985).

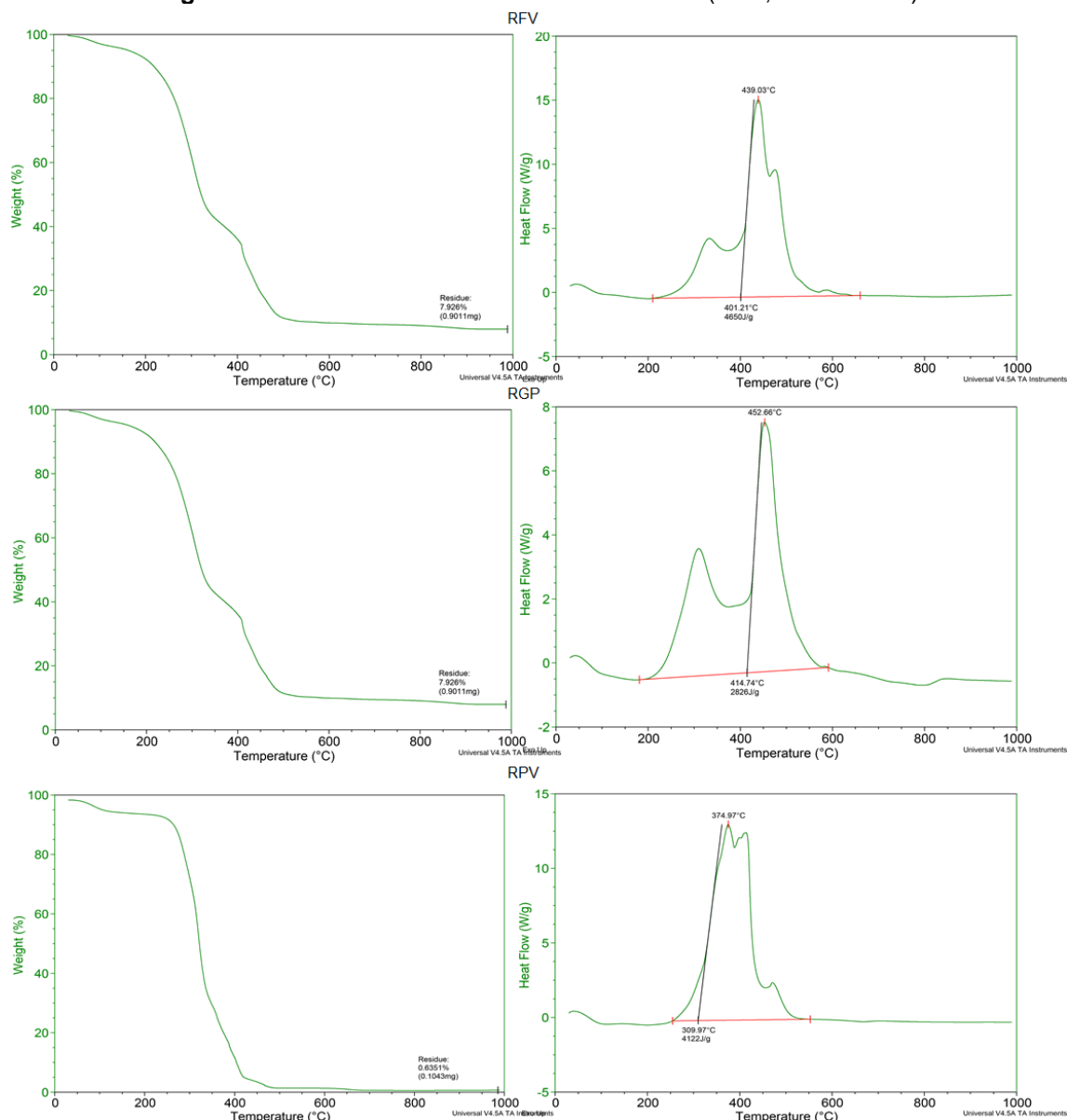
Ambos os carvões analisados apresentaram micro e mesoporosidade desenvolvida segundo a análise de distribuição de volume de poros, indicando a capacidade adsortiva do CAP e CAG utilizados no estudo, o que contribui para adsorção de substâncias inibidoras ao processo de DA, tais como amônia e AGV (JOHNRAVINDAR et al., 2020). As zeólitas analisadas apresentaram poros de diâmetro de 1,7 a 300 nm, o que determina a predominância de macro e mesoporos.

Tendo em vista que a porosidade do MA contribui para a colonização microbiana (FAGBOHUNGBE et al., 2016), as características estruturais dos carvões podem beneficiar mais esta atividade do que das zeólitas, sendo, a estrutura porosa do CAG a que fornece uma área de superfície específica maior, $1021 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Segundo Johnravindar et al. (2020) tal característica viabiliza o crescimento e a proliferação de bactérias metanogênicas e facilita a transferência de elétrons entre microrganismos distintos.

As biomassas dos MA fabricados neste estudo foram analisadas antes do processo de pirólise por meio das análises de termogravimetria - TG e de calorimetria diferencial de Varredura - DSC para identificação das temperaturas de pirólises mais adequadas. A análise de TG apresenta a curva de degradação da biomassa em função da temperatura, em que as inflexões correspondem aos eventos de degradação do material analisado (BOTTOM, 2008).

Por meio da análise de DSC foi possível identificar com maior precisão os estágios da decomposição térmica. O primeiro estágio está relacionado à perda da umidade, o segundo à combustão primária do material e perda do material volátil (decomposição de hemicelulose, celulose e lignina) e o terceiro à oxidação do carbono fixo e formação de biocarvão (CHEN et al., 1996; MARINOV et al., 2010; WANG et al., 2015; RIBEIRO, 2017). A Figura 32 ilustra os resultados das análises de TG e DSC para as biomassas utilizadas na pirólise dos BC (RFV, RGP e RPV).

Figura 32 - Análise de TG e DSC das biomassas (RFV, RGP e RPV)



Fonte: A autora (2021)

As análises de TG indicaram o período de estabilidade na degradação dos elementos constituintes do BC sob temperaturas superiores a 400°C e inferiores a 600°C indicando o fim da matéria a ser volatilizada. A ocorrência do terceiro estágio de decomposição térmica nas análises de DSC também foi indicada nessa faixa de temperatura. A partir desses resultados optou-se pela utilização das temperaturas aplicadas (450 e 550 °C) devido a faixa de temperatura do terceiro estágio de degradação da biomassa e consequente formação do biocarvão estar entre 400 e 600°C para ambas biomassas estudadas.

De acordo Ahmad et al. (2014) quanto mais elevada a temperatura utilizada para a pirólise, > 450 °C, mais adequado é o BC para a adsorção de contaminantes

orgânicos. Os autores justificam que isto está relacionado a área de superfície melhorada, o aumento da distribuição de microporos e o nível hidrofobicidade mais elevado.

Os BC produzidos para o experimento foram caracterizados segundo a metodologia apresentada no item 0 e os resultados são indicados na Tabela 19.

Tabela 19 - Caracterização dos biocarvões

Parâmetro	Unidade	Biocarvão					
		RGP550	RGP450	RFV550	RFV450	RPV550	RPV450
pH		10,4	10,7	11,3	11,5	9,2	9,0
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	3,5	4,0	16,6	13,8	0,6	0,4
Rendimento Gravimétrico	%	62,16	62,53	23,64	30,33	24,13	29,43
Teor de Voláteis	%	1,2	1,4	0,8	1,3	1,1	1,8
Teor de Cinzas	%	93,3	88,1	30,6	30,1	15,1	14,5
Teor de Carbono Fixo	%	5,5	10,5	68,6	68,6	83,7	83,8
Carbono	%	77,06	90,35	19,14	33,36	86,30	89,02
Sódio	%	8,75	-	31,44	25,04	-	-
Potássio	%	2,28	1,55	30,35	21,34	1,17	1,18
Silício	%	0,87	0,79	4,50	6,42	0,44	0,38
Cálcio	%	5,49	3,12	5,08	3,88	10,68	9,00
Cloro	%	-	-	6,56	5,00	-	-
Magnésio	%	0,75	0,47	-	2,31	0,84	-
Fósforo	%	1,85	1,20	1,38	1,35	0,06	0,01
Enxofre	%	0,45	0,30	1,11	0,91	0,25	0,26
Alumínio	%	1,18	1,05	-	-	-	-
Ferro	%	1,04	0,92	0,11	0,12	0,12	0,05

RGP550: Biocarvão de resíduos de galinha de postura pirolisado a 550 °C; RGP450: Biocarvão de resíduos de galinha de postura pirolisado a 450 °C; RFV550: Biocarvão de frutas e vegetais pirolisado a 550 °C; RFV450: Biocarvão de frutas e vegetais pirolisado a 450 °C; RPV 550: Biocarvão de resíduo de poda vegetal pirolisado a 550 °C; RPV 450: Biocarvão de resíduo de poda vegetal pirolisado a 450 °C.

Fonte: A autora (2021)

No presente estudo os valores de pH variaram entre 9 e 11,5, representados por RPV450 e RFV450, respectivamente (Tabela 19), o que corrobora com a literatura, na qual informa que o pH dos BC tendem a ser básicos (CHIAPERRO et al., 2020). Os elevados valores de pH identificados para os BC podem auxiliar na elevação do pH da mistura. Mesmo que o efeito da adição não seja imediato, ao longo do processo, os elevados valores de pH podem auxiliar na neutralização dos AGV formados nas fases iniciais do processo.

Os valores de pH obtidos no presente estudo corroboram com os observados por Pan et al. (2019). Os autores constataram os valores de pH de 9,5 e 10 para BC produzido com resíduos de madeira de árvore frutífera nas temperaturas de 450 e 550 °C, respectivamente. Já de BC produzido a partir de dejetos de galinhas foram obtidos os valores de pH de 10,0 e 10,2 para as temperaturas de pirólise de 450 e 550 °C, respectivamente.

Conforme literatura o valor do pH tende a aumentar com o aumento da temperatura de pirólise (PAN et al., 2019; CHIAPERRO et al., 2020). Entretanto, não foram observadas neste trabalho, mudanças expressivas nos valores de pH entre as mesmas biomassas nas diferentes temperaturas avaliadas.

Os BC produtos da pirólise de frutas e vegetais apresentaram os maiores valores de CE, os quais foram de 16,6 e 13,8 para os BC produzidos nas temperaturas de 550 e 450 °C, respectivamente. De acordo com Ma et al. (2018), nos processos de DA, a CE pode ser utilizada como parâmetro indicativo do teor de sal solúvel. Tal parâmetro deve ser controlado e mantido em níveis moderados, caso contrário pode ocorrer processos de desidratação e inativação das arqueias metanogênicas, além da inibição do transporte de nutrientes e metabolitos, e conseqüentemente, a redução da produção de metano.

Os menores valores de CE correspondem ao RPV450, de 0,4 mS cm⁻¹, e RPV550, de 0,6 mS cm⁻¹. Viggi, et al. (2020) constataram valores similares (0,5 mS cm⁻¹) quando analisaram BC produzidos a partir de resíduos de poda de pomar.

Cantrell et al. (2012) ao analisarem a CE de BC produzido a partir do resíduo de cama de frango encontraram valores de 2,22 e 1,40 mS cm⁻¹ para pirólises de 700 e 350 °C, respectivamente, De acordo com os autores, os valores elevados são decorrentes da assimilação incompleta de nutrientes pelas aves. No presente estudo, o RGP não abrange a cama de aviário, e apresentou os valores de CE superiores aos obtidos pelos autores acima citados, os quais foram de 3,5 e 4,0 mS cm⁻¹ para pirolises de 550 e 450 °C.

Os resultados obtidos com relação ao rendimento gravimétrico - RG corroboram com literatura que expõe que o rendimento do BC diminui à medida que a temperatura de pirólise aumenta. Isto, porque ocorre o aumento da remoção de matéria volátil com o aumento da temperatura, resultando em carbono estável e fixo (CANTRELL et al., 2012; PAN et al., 2019). A Tabela 19 apresenta os teores de

voláteis, sendo que, os BC pirolisados em temperatura de 450°C possuem percentuais maiores que os BC pirolisados a 550°C.

O RG dos BC de RGP não apresentou grande variação entre as temperaturas de pirólise, sendo de 62,53 para 450°C e 62,16 para 550°C, ambos obtiveram os maiores percentuais entre os BC testados. Os percentuais de RG analisados no presente estudo são compatíveis com os encontrados por Pan et al. (2019). Os autores atribuíram os valores de RG do RGP a um possível maior percentual de material mineral inorgânico e menor teor de material volátil. Fato que é comprovado neste trabalho pelos elevados percentuais de cinzas dos BC de RGP (93,3 para RGP550 e 88,1% para RGP450).

O BC que melhor proporcionou o rendimento de biogás e metano como MA foi o RPV450, o qual, entre os BC testados, possui o maior percentual de carbono fixo (83,8%) e menor percentual de cinzas (14,5%), características também observadas por Indren et al. (2020) em sua pesquisa. Os autores sugerem que elevados teores de cinzas podem causar inibições na produção de metano do sistema, ocasionadas pela introdução de elementos inorgânicos ao conteúdo do reator.

A composição química dos BC apresentada na Tabela 19 foi identificada por meio da análise de espectrometria de fluorescência de raios-X - EDX. Os dados apresentados correspondem a elementos que apresentaram percentuais maiores que 1% para ao menos um BC analisado.

A composição química é determinada pela faixa de temperatura pirolítica empregada, bem como pela composição química da biomassa utilizada para a produção do BC (AHMAD et al., 2012). O que justifica a diferença observada na Tabela 19, entre as diferentes biomassas utilizadas, bem como entre as diferentes temperaturas testadas para a mesma biomassa.

A composição predominante de carbono - C foi observada nos biocarvões produzidos com resíduos de galinha de postura e madeira de árvore frutífera, o que indica carbonização suficiente em altas temperaturas (AHMAD et al., 2014). Cantrell, et al. (2012) destacam maiores concentrações de carbono em BC produzidos com esterco animal, assim como este estudo. Os BC pirolisados a partir de resíduos de frutas e vegetais dividiram a predominância entre C, sódio - Na e potássio - K.

Em revisão bibliográfica sobre as propriedades de biocarvões e seu papel em processos de DA, Masebinu et al. (2019) expõem que MA com predominância de

carbono têm sido empregados visando acelerar e estabilizar a conversão de resíduos sólidos orgânicos - RSO em metano.

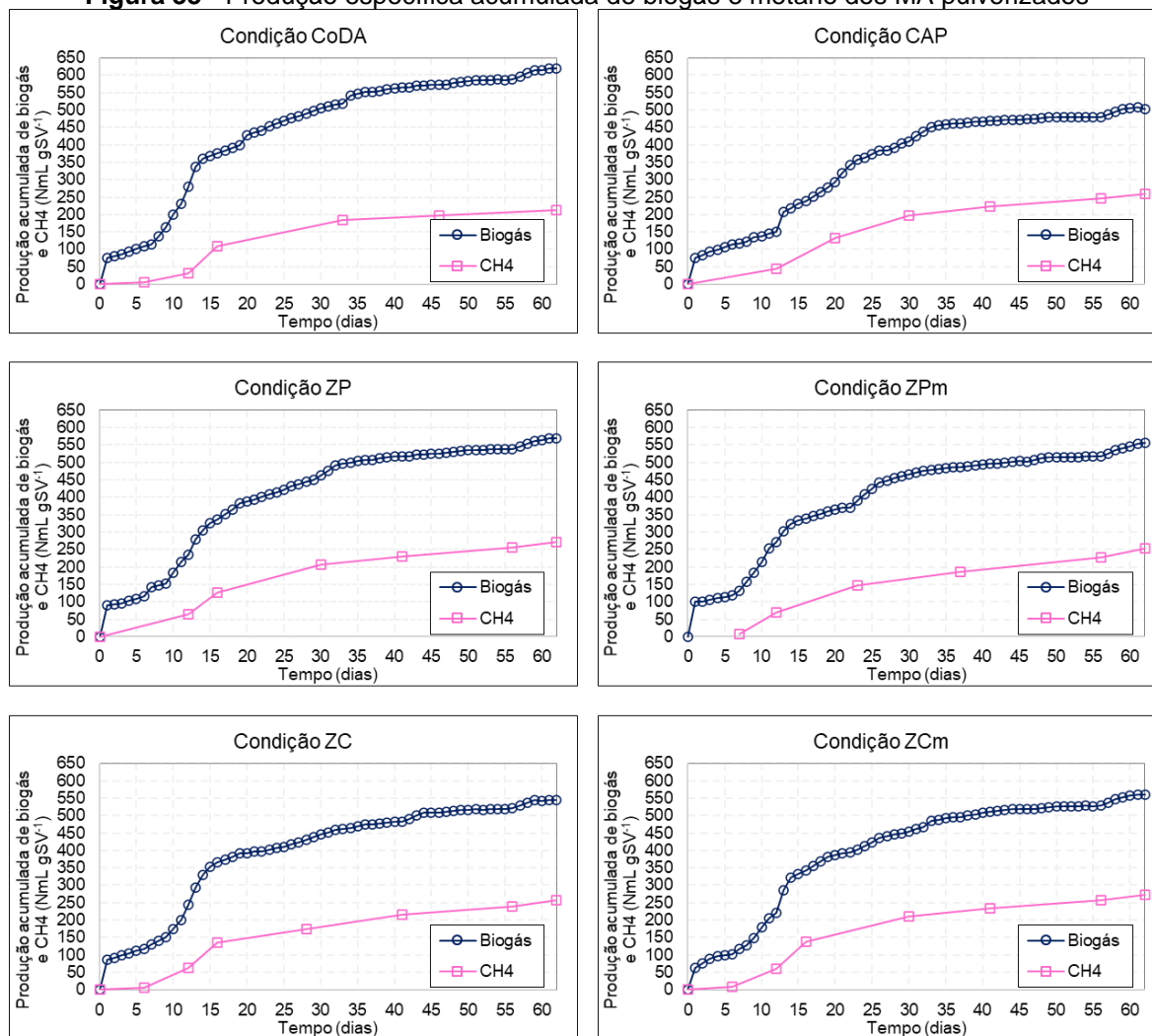
Os biocarvões produzidos nesse estudo apresentaram macro-nutrientes como C, fósforo - P, K e Cálcio - Ca, os quais são descritos por Romero-Güiza et al. (2016) como capazes de fornecer AT ao processo de DA, agindo como agente tampão, além de serem indispensáveis aos microrganismos. Além disso, BC podem contribuir para o balanceamento de macro e micronutrientes no digestato (SHEN et al., 2017).

O BC RPV450 foi selecionado como MA para ser utilizado no experimento subsequente de Co-DA em escala piloto (Experimento D), considerando os seguintes aspectos: ser a condição que propiciou a maior produção de biogás e metano (Tabela 20), a manutenção dos parâmetros de controle operacional do sistema (AT, AGV e pH) ou de estabilidade do processo e a maior capacidade adsortiva de N-NH₄ (Tabela 21), ter o maior percentual de carbono fixo e o menor gasto energético na produção por requerer a menor temperatura de pirólise dentre os MA destacados quanto a produção de metano.

5.3.2 Parâmetros de Desempenho e de Controle Operacional

Os gráficos de produção de biogás e metano do Experimento C foram apresentados em duas figuras, levando em consideração a granulometria dos MA.

A Figura 33 corresponde as produções das condições com o uso de MA pulverizados (zeólitas e CAP) e a Figura 34 aos MA granulares (BC e CAG). Como condição controle considerou-se a Co-DA sem adição de MA.

Figura 33 - Produção específica acumulada de biogás e metano dos MA pulverizados

Co-DA: Co-digestão anaeróbia; CAP: Carvão ativado comercial pulverizado; ZC: Zeólita comercial; ZCm: Zeólita comercial magnetizada; ZP: Zeólita purificada; ZPm: Zeólita purificada magnetizada.

Fonte: A autora (2021)

Os gráficos da Figura 33 mostram as curvas das produções específicas acumuladas de biogás e metano das condições contendo zeólitas e CAP como MA. Dentre os MA pulverizados, a adição de CAP apresentou menor rendimento de biogás acumulado, $503,8 \text{ NmL gSTV}^{-1}$, quando comparado aos resultados obtidos com a adição de zeólitas, os quais variam de $569,4$ a $544,7 \text{ NmL gSTV}^{-1}$ e não apresentaram grandes variações de produção entre si.

A maior geração de biogás foi verificada na condição controle (Co-DA), com $606,5 \text{ NmL gSTV}^{-1}$. Contudo, a qualidade do biogás analisado demonstrou menores rendimentos de metano para Co-DA, $235,2 \text{ NmL gSTV}^{-1}$, sendo ZCm, a condição com maior geração ($270,5 \text{ NmL gSTV}^{-1}$). Assim, além da melhora verificada nos parâmetros de controle operacional e desempenho do processo (Tabela 21), a utilização desse tipo de MA pode ainda aumentar o desempenho na DA.

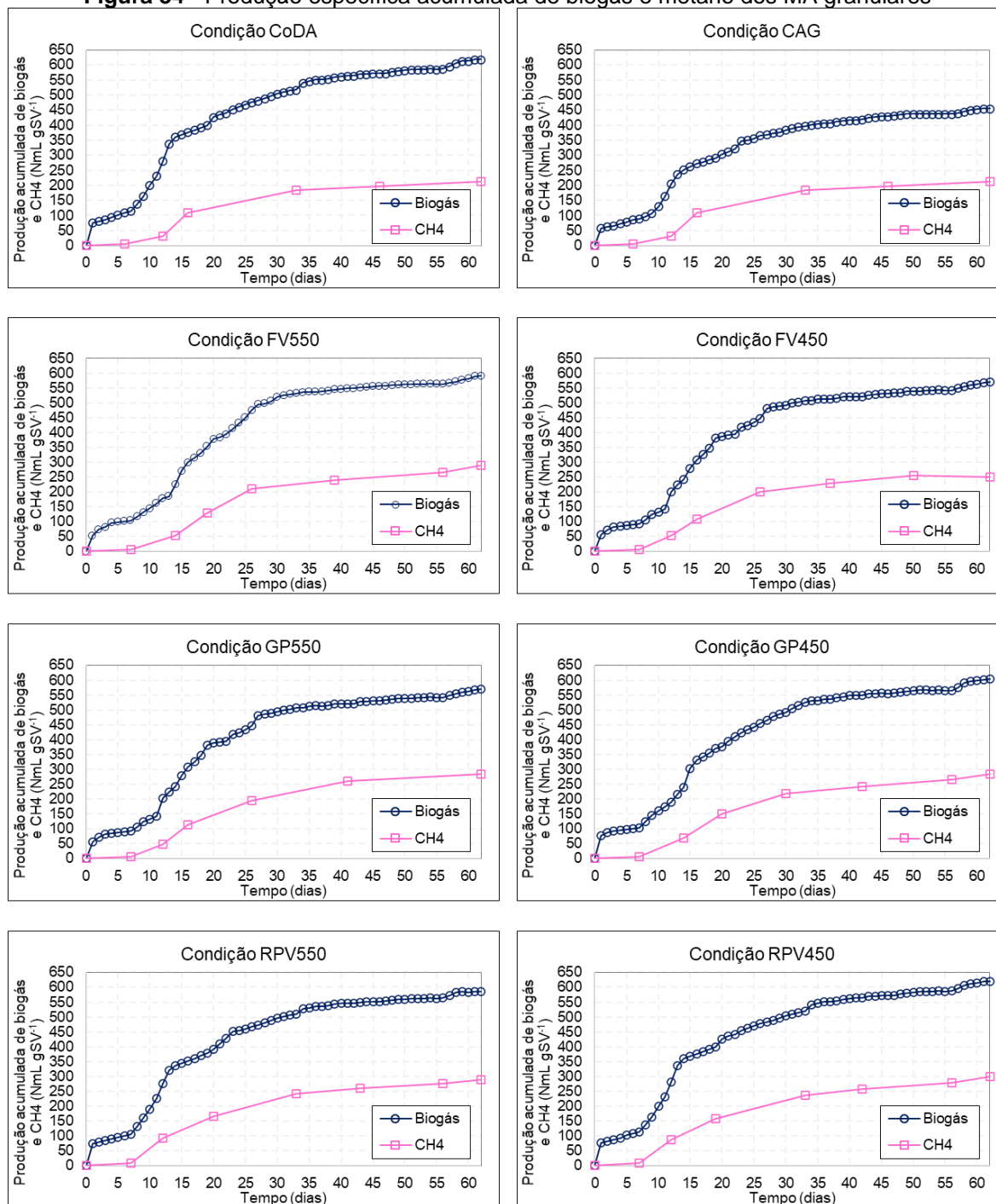
Tada et al. (2005), contrastando com este trabalho, não obtiveram aumento na produção de metano por meio da DA de lodo orgânico com uso de diferentes zeólitas, sendo uma delas ZC, em concentrações 100% superiores às testadas no atual estudo. Tais autores, no entanto, confirmam a capacidade adsorvedora do MA.

Analisando diferentes concentrações de aplicação de zeólitas na DA de resíduos de suínos, Milán et al. (2001), identificaram aumento na produção de metano com doses de 2 a 4 g L⁻¹ de MA. Kotsopoulos et al. (2008) também utilizaram zeólitas na DA de resíduos suínos e encontraram maior produção de metano com doses de 8 e 12 g L⁻¹ de MA, quantidades compatíveis às aplicadas neste trabalho.

Mesmo identificando que o uso de zeólitas e CAP como MA proporcionou em relação ao controle, aumento na produção de metano de 19 a 29%, nas condições ZP e ZCm respectivamente, ressalta-se que os maiores percentuais de aumento foram verificados com o uso de BC (Figura 34).

Os gráficos da Figura 34 mostram as curvas das produções específicas acumuladas de biogás e metano das condições contendo BC e CAG como MA. Dentre estas condições o menor rendimento de biogás de 471,8 NmL gSTV⁻¹ foi obtido com o emprego do CAG. O aumento obtido com o uso de BC variou de 41%, para RPV450, a 29%, para RFV450.

Figura 34 - Produção específica acumulada de biogás e metano dos MA granulares



Co-DA: Co-digestão anaeróbia; CAG: Carvão ativado comercial granular; GP550: Biocarvão de resíduos de galinha de postura pirolisado a 550 °C; GP450: Biocarvão de resíduos de galinha de postura pirolisado a 450 °C; FV550: Biocarvão de frutas e vegetais pirolisado a 550 °C; FV450: Biocarvão de frutas e vegetais pirolisado a 450 °C; RPV 550: Biocarvão de resíduo de poda vegetal pirolisado a 550 °C; RPV 450: Biocarvão de resíduo de poda vegetal pirolisado a 450 °C

Fonte: A autora (2021)

As produções de biogás utilizando BC variaram de 619,7 NmL gSTV⁻¹, para RPV450, a 574,5 NmL gSTV⁻¹, para RGP550. Contudo, a produção específica do

biogás entre as condições com BC e em relação ao controle, não foram significantes ($p > 0,05$) (Tabela 20).

A produção de metano da condição CAG foi semelhante à observada para a condição controle, 227,0 e 235,2 NmL gSTV⁻¹, respectivamente. Tal fato sugere a não viabilidade do uso deste material como MA na DA.

Johnravindar et al. (2020) analisaram a adição de 15 g L⁻¹ de CAG no processo de DA de lodo ativado de resíduos de cervejaria e resíduos alimentares, obtendo aumento de 45% na produção de metano comparado ao controle sem MA, o que não foi verificado no presente estudo provavelmente por interferência dos substratos utilizados ou a menor quantidade de adição de CAG empregada no presente estudo, que foi de 10 g L⁻¹.

Os MA que mais propiciaram o aumento na produção de metano foram os BC, com resultados mais expressivos nas condições RPV450, RFV550 e RPV550 (41, 36 e 36% respectivamente). Valor inferior foi obtido por Fagbohunge et al. (2016) na DA dos substratos de cascas de frutas cítricas utilizando BC de madeira pirolisado a 450°C. Os autores justificam este resultado devido às características dos substratos, considerados pelos autores como recalcitrantes, lignocelulósicos e inibitórios.

Pan et al. (2019) obtiveram resultados similares ao presente trabalho analisando o uso de BC pirolisados a 350, 450 e 550°C. Os autores utilizaram como biomassas resíduos de galinha, palha de trigo e madeira de árvore frutífera, sendo o último, após pirólise a 550°C, o que apresentou melhor resultado e atingiu produção específica acumulada de metano de 294 NmL gSTV⁻¹ na DA de resíduos de galinha. Os autores ainda, corroboram com Zhang et al. (2018) na atribuição deste resultado ao BC proporcionar aceleração das fases de hidrólise, acidogênese e acetogênese, além de melhorar o crescimento e enriquecimento da atividade celular.

As biomassas pirolisadas no presente estudo, assim como os resultados obtidos, são semelhantes aos analisadas por Indren et al. (2020), que compararam a adição de diferentes biomassas pirolisadas, BC de madeira de pellets, palha de trigo e esterco de ovelhas, como MA na DA de resíduos de cama de aviário. Os autores obtiveram melhor resultado com o BC de madeira, com aumento de 32% na produção de metano comparado ao controle.

Na Tabela 20 é possível identificar as diferenças estatisticamente significativas a nível de 5% quanto às produções específicas acumuladas de biogás e metano para

todos os MA estudados, como o percentual de aumento de metano em relação à condição controle.

Tabela 20 - Produção específica acumulada de biogás e metano / Experimento C

Materiais aditivos	Biogás (NmL gSTV ⁻¹)	Metano (NmL gSTV ⁻¹)	% de aumento de CH ₄ em relação a Co-DA
Co-DA	606,5 ab	235,2 F	-
ZP	569,4 cdef	270,4 CD	27
ZPm	555,0 ef	253,0 E	19
ZC	544,7 f	256,3 DE	21
ZCm	559,8 def	270,5 CD	29
CAP	503,8 g	258,5 DE	22
CAG	471,8 h	227,0 F	3
RGP550	574,5 bcdef	283,2 BC	33
RGP450	603,3 abc	282,6 BC	33
RFV550	590,5 abcd	289,6 AB	36
RFV450	587,6 abcde	274,6 BC	29
RPV550	585,4 abcde	289,5 AB	36
RPV450	619,7 a	299,5 A	41

Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com teste de Duncan.

Fonte: A autora (2021)

A análise estatística da produção específica acumulada de biogás e metano identificou normalidade e homogeneidade nos dados do Experimento C, o que permite a utilização do teste de Duncan.

Sendo assim, as maiores produções específicas acumuladas de biogás ocorreram na condição sem MA e para as condições utilizando BC como MA, excetuando o RGP550. As menores produções específicas acumuladas de biogás foram observadas para os carvões ativados, CAG e CAP.

Com relação análise estatística da produção de metano, observa-se que todas as condições com MA propiciaram aumento na produção deste gás (Tabela 20). Dentre as condições experimentais analisadas três tipos de BC se destacaram como MA pela maior taxa de acréscimo da produção de metano: RPV 450, RPV 550 e RFV 550. Acredita-se que a granulometria teve principal influência nesse aspecto, propiciando melhor aderência dos microrganismos nos BC, comparando aos demais MA estudados.

A condição que apresentou maior rendimento de metano e maior aumento percentual de produção comparado ao controle foi RPV450, com produção específica acumulada de metano de 299,5 NmL gSTV⁻¹ e 41% de aumento.

Para o controle operacional e avaliação de desempenho das condições analisados no ensaio BMP foram considerados os valores obtidos para os parâmetros pH, AT, AGV e N-NH₄, além da remoção de DQO e STV (Tabela 21).

Tabela 21 - Parâmetros de estabilidade e eficiência / Experimento C

Materiais Aditivos	pH _i	pH _f	AT _i (g L ⁻¹)	AT _f (g L ⁻¹)	AGV _i (g L ⁻¹)	AGV _f (g L ⁻¹)	STV _r (%)	NKTr (%)	N-NH _{4r} (%)	DQOr (%)
Co-DA	7,47	7,45	5,2	6,0	0,7	0,3	74	14,8	-	48
ZP	7,49	7,46	5,2	6,4	0,7	0,3	69	21,4	19,7	62
ZPm	7,48	7,47	5,2	6,1	0,7	0,2	69	19,0	19,4	62
ZC	7,50	7,34	5,2	6,4	0,7	0,4	68	23,0	10,9	52
ZCm	7,56	7,47	5,2	6,6	0,7	0,4	60	24,7	8,2	63
CAP	7,57	7,50	5,2	6,6	0,7	0,4	58	19,4	18,4	50
CAG	7,72	7,35	5,2	5,8	0,7	0,4	50	21,4	19,4	64
RGP550	7,70	7,48	5,2	6,8	0,7	0,4	71	20,7	16,7	70
RGP450	7,73	7,41	5,2	6,9	0,7	0,4	71	19,8	17,7	65
RFV550	8,05	7,56	5,2	7,5	0,7	0,3	70	20,7	16,7	69
RFV450	7,89	7,50	5,2	7,2	0,7	0,4	68	21,9	20,0	56
RPV550	7,66	7,34	5,2	6,1	0,7	0,3	75	22,2	14,3	65
RPV450	7,61	7,42	5,2	6,5	0,7	0,4	74	22,8	24,1	64

AT_i e _f: Alcalinidade total inicial e final; AGV_i e _f: Ácidos graxos voláteis iniciais e finais; STV_r: % dos Sólidos totais voláteis removidos no processo; NKTr: % de Nitrogênio total de Kjeldahl removido no processo; N-NH_{4r}: % de Nitrogênio amoniacal removido no processo; DQOr: % da Demanda química de oxigênio removida no processo.

Fonte: A autora (2021)

Observa-se que a adição de MA contribuiu para o aumento do pH em todas as condições avaliadas (Tabela 21). O aumento foi menos expressivo nas condições com zeólitas e maior nas condições nas quais foram utilizados BC. O menor valor de pH verificado foi para a condição ZPm (7,48) e o maior para a condição RFV550 (8,05).

Com o fim do ensaio os valores de pH das condições apresentaram leves decréscimos. Todavia, mantiveram-se próximos a neutralidade, fator de estabilidade indicado por Chernicharo (2016). Os menores valores finais de pH foram para a condição RPV550, inicialmente com pH de 7,66, e final de 7,34, juntamente com a condição ZC, de pH inicial em 7,50 para pH final também de 7,34.

Com relação a AT e ao AGV é possível afirmar que o processo se manteve estável, sem grandes variações entre as condições. As concentrações iniciais de AT de todas as condições estudadas foram acrescidas com o ensaio permanecendo

superiores a $5,8 \text{ g L}^{-1}$, enquanto as concentrações iniciais de AGV apresentaram queda e não ultrapassaram $0,4 \text{ g L}^{-1}$.

Os menores valores de AT após o fim do ensaio correspondem as condições Co-DA e CAG. Estas mesmas condições apresentaram os piores desempenhos na produção de metano, sugerindo que a condição CAG foi pouco influenciada pelo MA (Tabela 20).

O maior valor de STVr foi observado para condição RPV550, 75%, seguida por RPV450 e Co-DA, com 74%. Ambas condições citadas apresentaram elevado rendimento de biogás, no entanto, a Co-DA obteve baixa produção de metano (Tabela 20). Sugerindo assim, que a remoção de STV pode ser relacionada à produção de biogás.

O processo de DA de RGP sofre consideravelmente com inibições causadas pela amônia (Wang et al., 2018). Os benefícios fornecidos pela presença de N-NH_4 , como o fornecimento de alcalinidade parcial ao sistema e nutrientes aos microrganismos, contrapõem as instabilidades causadas por concentrações excessivas (YUAN e ZHU, 2016). A utilização de MA com capacidade adsorvente fornece a DA maior segurança de estabilidade como observado na Tabela 21.

Todos os MA estudados apresentaram percentual de remoção de N-NH_4 , e a única condição com ausência de MA, Co-DA, teve aumento de 12,9% de N-NH_4 comparado ao início do ensaio. O maior percentual de remoção foi referente a condição RPV450, com remoção de N-NH_4 de 24,1% comparado à concentração inicial.

A condição ZCm demonstrou, dentre as zeólitas testadas, menor redução de N-NH_4 (8,2%) e de STV (60%). Kotsopoulos et al. (2008) associam a remoção de sólidos e DQO com a capacidade adsorvedora e tamponante das zeólitas, o que ordena os dados encontrados no presente trabalho.

Tais autores utilizaram zeólitas como MA na DA de resíduos suínos, obtendo uma remoção de STV de 70% na aplicação de 12 g L^{-1} . Quanto a remoção de N-NH_4 , a condição de adição de 12 g L^{-1} apresentou melhor resultados do que as demais, com concentrações de aplicação menores, contudo, não conferiu resultado significativo a remoção da concentração inicial de N-NH_4 da mistura estudada.

Niu et al. (2013) constataram a possibilidade do uso de RGP com concentrações de N-NH_4 inferiores a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ na DA. Pan et al. (2019) trabalharam com RGP em concentrações de N-NH_4 até $4,6 \text{ g L}^{-1}$ sem grandes perdas de produção

de metano. Utilizando BC de resíduos de madeira de árvore frutífera alcançou uma concentração média de N-NH_4 25% menor que a do controle. Neste estudo as concentrações de N-NH_4 foram menores, em que a maior foi de $1,7 \text{ g L}^{-1}$ para condição controle no final do ensaio. No entanto o maior percentual de remoção de N-NH_4 comparado ao controle foi de 49%, observado na condição com a utilização de BC também de madeira de árvore frutífera.

No presente estudo a condição com menor concentração de N-NH_4 , RPV450, foi também a que obteve maior produção de metano (Figura 34). Os dados investigados fortalecem a afirmação de Pan et al. (2019), na qual, os autores sugerem que uma concentração menor de N-NH_4 , em uma faixa apropriada a DA pode ser benéfica à produção de metano.

McCarty (1964) e Gerardi (2003) sugerem concentrações de N-NH_4 inferiores a 1500 mg L^{-1} para DA. No presente estudo tal valor foi ultrapassado somente para condição controle.

5.4 EXPERIMENTO D – CO-DA EM REATOR EM ESCALA PILOTO

O experimento D foi conduzido utilizando dois reatores em escala piloto que foram operados de forma semi-contínua:

- Reator de co-digestão com material aditivo – RMA, o qual recebeu adição do biocarvão - BC RPV450 (selecionado no Experimento C);
- Reator de co-digestão controle – RC, sem adição de BC para verificação da influência do MA.

A proporção entre os substratos e a composição de inóculos utilizadas foram selecionadas no Experimento B.

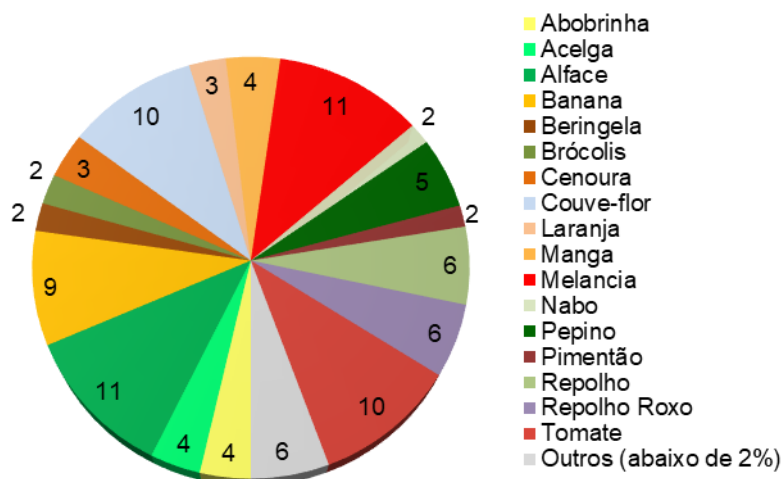
5.4.1 Caracterização dos Inóculos e Substratos

Os substratos utilizados no Experimento D foram coletados para o Experimento B e acondicionados à temperatura de -10°C até sua utilização (Item 0). Para o TDH I da Etapa II, foram utilizados os RFV da primeira coleta. No entanto devido à maior demanda de substrato, para os TDH 2 e 3 foi realizada uma nova coleta de RFV na fonte já citada, em que os resíduos foram selecionados para que as composições de

ambas as coletas fossem semelhantes quanto a caracterização gravimétrica (Figura 8).

A composição gravimétrica de RFV referente a segunda coleta é apresentada na Figura 35.

Figura 35 - Composição gravimétrica de RFV / Segunda coleta



Fonte: A autora (2021)

Os resultados da caracterização dos RFV da primeira coleta e dos RGP estão apresentados na Tabela 15 e os do BC (RPV450), na Tabela 19. A caracterização dos RFV utilizados nos TDH II e III, assim como a caracterização do inóculo utilizado nesta etapa está apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Caracterização do inóculo e nova coleta de RFV / TDH II e III do Experimento D

Parâmetros	Unidade	RFV	Inóculo
Ph	-	4,21	7,51
AT	g L ⁻¹	-	4,19
AGV	g L ⁻¹	2,1	0,20
ST	g L ⁻¹	41,2	22,2
STV	g L ⁻¹	37,6	15,9
STF	g L ⁻¹	3,6	6,3
STV/ST	%	91,2	72
Umidade	%	95,5	98
DQO	g L ⁻¹	47,1	31,8
NKT	g L ⁻¹	0,82	1,97
N-NH ₄	g L ⁻¹	0,15	0,8
COT	g L ⁻¹	20,9	8,8
C/N	-	25,5	4,5
Proteínas	%	12,4	-
Lipídeos	%	3,1	-
Carboidratos	%	84,1	-
Cinzas	%	0,4	-

RFV: Resíduos de frutas e vegetais; RPG: Resíduos de galinha de postura; AT: Alcalinidade total; AGV: Ácidos graxos voláteis; ST: Sólidos totais; STV: Sólidos totais voláteis; STF: Sólidos totais fixos; DQO: Demanda química de oxigênio; NKT: Nitrogênio total; N-NH₄: Nitrogênio amoniacal; COT: Carbono orgânico total; C/N: Relação entre COT e NKT.

Fonte: A autora (2021)

Os teores de ST e STV dos RFV preparados após a segunda coleta foram propositalmente maiores que os da coleta inicial, utilizando no momento da tritura, menor volume de água desclorada, a fim de possibilitar sua utilização nos próximos períodos de alimentação com COV mais elevadas. Ainda assim, os valores foram inferiores aos encontrados por Edwiges et. al. (2018) com 9,5 % de ST. Tal fato pode ser explicado pelo mecanismo de tritura adotado nesse trabalho necessitar da adição de água para eficiência.

A elevada relação STV/ST é favorável à biodegradação devido ao conteúdo orgânico presente nos substratos (GUELFO et al., 2011). O valor de pH dos RFV é condizente ao valor médio observado por Edwiges et al. (2018), 4,2. Comparado à coleta anterior sofreu uma pequena elevação, no entanto, apresenta ainda alcalinidade indetectável e elevada concentração de AGV, características do resíduo.

Os percentuais de carboidratos, proteínas e lipídios apresentaram baixa variação comparados à coleta anterior, apresentando anteriormente 81,3% de carboidratos totais, 16,0% de proteína, 2,3% de lipídeo e 0,3 % de cinzas e para segunda coleta 84,1% de carboidratos totais, 12,4% de proteína, 3,1% de lipídeo e 0,4% de cinzas.

O valor de STV/ST da composição de inóculos utilizada é considerado adequado para sistemas de DA conforme norma VDI 4630 (2006) (STV superior a

50%). Bem como, os valores de pH, AT, AGV e N-NH₄ listados por Holliger et al. (2016) (pH entre 7,0 e 8,5, alcalinidade superior a 3 gCaCO₃ L⁻¹, AGV menor que 1,0 gCH₃COOH L⁻¹ e amônio menor que 2,5 gN-NH₄ L⁻¹).

5.4.2 Parâmetros de Controle Operacional e de Desempenho

A alimentação dos reatores foi realizada em regime semi-contínuo, como já mencionado. No entanto, a operação no TDH I ocorreu no período de recesso acadêmico no final de ano, portanto, neste período, os reatores foram alimentados duas vezes por semana. Nos TDH II e III os reatores passaram a ser alimentados 3 vezes por semana.

Devido a complicações operacionais relacionadas à estanqueidade gasosa não foi possível computar os dados do RC com relação à produção de biogás nos TDH I e II. Dessa forma serão apresentados somente os dados obtidos a partir do TDH III, quando o RC passou a funcionar adequadamente e estanque.

A Tabela 23 apresenta os dados médios de produção de biogás e metano, para os TDH I, II e III. Os dados detalhados obtidos neste estudo são apresentados no Apêndice A.

Tabela 23 - Dados de produção de biogás e metano referentes aos reatores RMA e RC / Experimento D

TDH	COV (gSTV L ⁻¹ d ⁻¹)	Produção média diária de biogás (L d ⁻¹)	Teor médio diário de metano no biogás (%)	Produção específica acumulada de biogás (Lbiogás kgSTV ⁻¹)	Produção específica acumulada de metano (LCH ₄ kgSTV ⁻¹)
Reator de co-digestão com material aditivo – RMA					
I	0,35	14,9	54,9	991,8	536,6
II	0,55	22,6	54,7	780,3	522,4
III	0,75	28,7	55,4	877,8	521,6
Reator de co-digestão controle – RC					
III	0,75	22,3	54,9	673,7	398,5

Fonte: A autora (2021)

A produção de biogás e metano do TDH I do RMA, com COV de 0,35 gSTV L⁻¹ d⁻¹, foi contabilizada já a partir da primeira alimentação. Esta foi a fase em que se observou maior produção específica acumulada entre as testadas. Acredita-se que tal fato se dá pela grande quantidade de microrganismos presentes no reator piloto, oriundos do processo de inoculação. Já nos TDH II e III nota-se que os valores de

produção específica acumulada de biogás e de metano apresentaram tendência à estabilidade.

No TDH III, foi possível comparar os sistemas com e sem adição de 1 g L⁻¹ de BC no processo de Co-DA quanto a produção de biogás e metano, em que o RMA apresentou produção de biogás (30%) e de metano (31%) superior ao RC.

Edwiges (2017) desenvolveu sua pesquisa em um reator de 4 L alimentado diariamente com RFV e obteve a produção específica acumulada de metano de 151 LCH₄ kgSTV⁻¹ com COV de 0,5 gSTV L⁻¹ d⁻¹ e 214 LCH₄ kgSTV⁻¹ com COV de 1,0 gSTV L⁻¹ d⁻¹. Já Bres et al. (2018), por sua vez, realizaram a Co-DA de RFV (50%) com RGP (50%) em um reator de 19 L com alimentação em regime semi-contínuo e obtiveram produção média específica acumulada de metano de 210 LCH₄ kgSTV⁻¹ utilizando COV de 2 gSTV L⁻¹ d⁻¹. Comparando-se com os valores obtidos por ambos os autores, pode-se notar que os valores de produção específica acumulada de metano deste trabalho resultaram superiores mesmo para o RC (398,5 CH₄ kgSTV⁻¹), provavelmente, devido à etapa de investigação da melhor proporção na co-digestão e o uso de um inóculo específico mantido em laboratório.

Com relação ao emprego de MA, Yu et al. (2021) utilizaram um reator de 2L, com os co-substratos palha de milho e esterco de galinha. Além disso os autores adicionaram 10 g L⁻¹ de biocarvão produzido a partir de casca de arroz pirolisado a 550 °C, com granulometria inferior a 0,425 mm. Os autores obtiveram produção específica acumulada de metano de 513 LCH₄ kgSTV⁻¹ com COV de 2,1 gSTV L⁻¹ d⁻¹, valores similares aos observado neste trabalho para o RMA com adição 1 g L⁻¹ de BC.

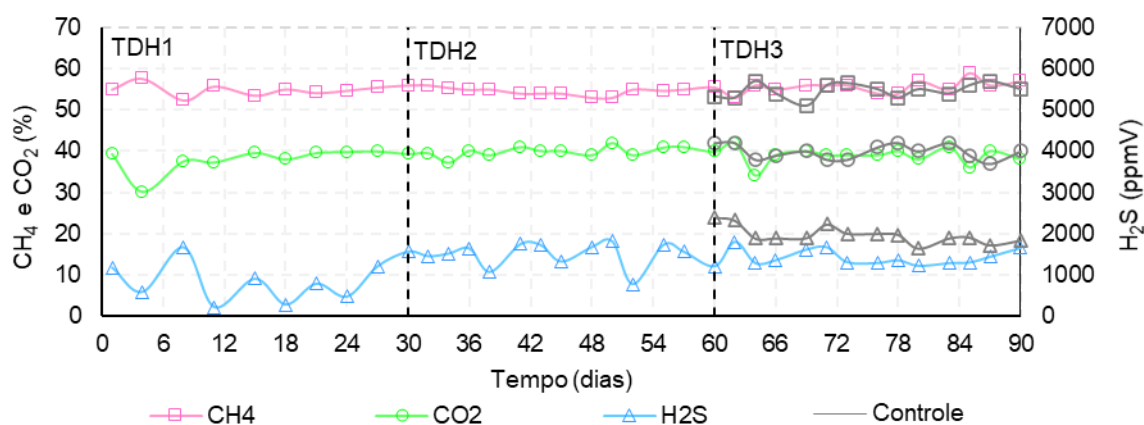
Shen et al. (2020) obtiveram apenas 13% de aumento na produção de metano comparado ao controle, sem MA (319,44 e 282,77 LCH₄ kgSTV⁻¹, respectivamente). Os autores adicionaram 2 g L⁻¹ de BC, produzidos a partir de biomassa de casca de coco, aos reatores de 450 mL com Co-DA de palha de milho (90%) e esterco bovino (10%). Observaram ainda que o aumento para 4 g L⁻¹ de BC não aumentou a produção de metano.

Analisando os dados obtidos por Yu et al. (2021) e Shen et al. (2020) foi possível notar que a quantidade de BC utilizada pelos autores foi bem maior que a empregada nesse trabalho, no entanto, os valores de produção específica acumulada de metano foram semelhantes. Tal fato sugere a necessidade de um estudo mais

aprofundado em relação ao tipo de biomassa empregado bem como de suas características e dosagem de BC em processos de Co-DA.

As concentrações de metano – CH₄, dióxido de carbono – CO₂ e sulfeto de hidrogênio – H₂S no biogás durante o monitoramento do RMA e RC foram analisadas e estão representadas na Figura 36, sendo que os valores obtidos para o RC foram apresentados apenas para o TDH III na cor cinza.

Figura 36 - Concentração dos gases constituintes do biogás referente aos reatores RMA e RC / Experimento D



Fonte: A autora (2021)

Os percentuais de metano do RMA apresentaram pequena instabilidade no TDH I, o que era esperado devido à fase de adaptação inicial e permaneceram mais estáveis durante todo o monitoramento, variando de 53 a 59%, com valor médio de 55%. Já os percentuais de dióxido de carbono variaram de 30 a 41%, com valor médio de 39% e as concentrações de sulfeto de hidrogênio mantiveram-se entre 209 e 1804 ppmV, com valor médio de 1289 ppmV. Tais percentuais se enquadram aos característicos de um processo típico de digestão anaeróbia estável e eficiente para conversão em energia elétrica, segundo Angelidaki et al. (2018).

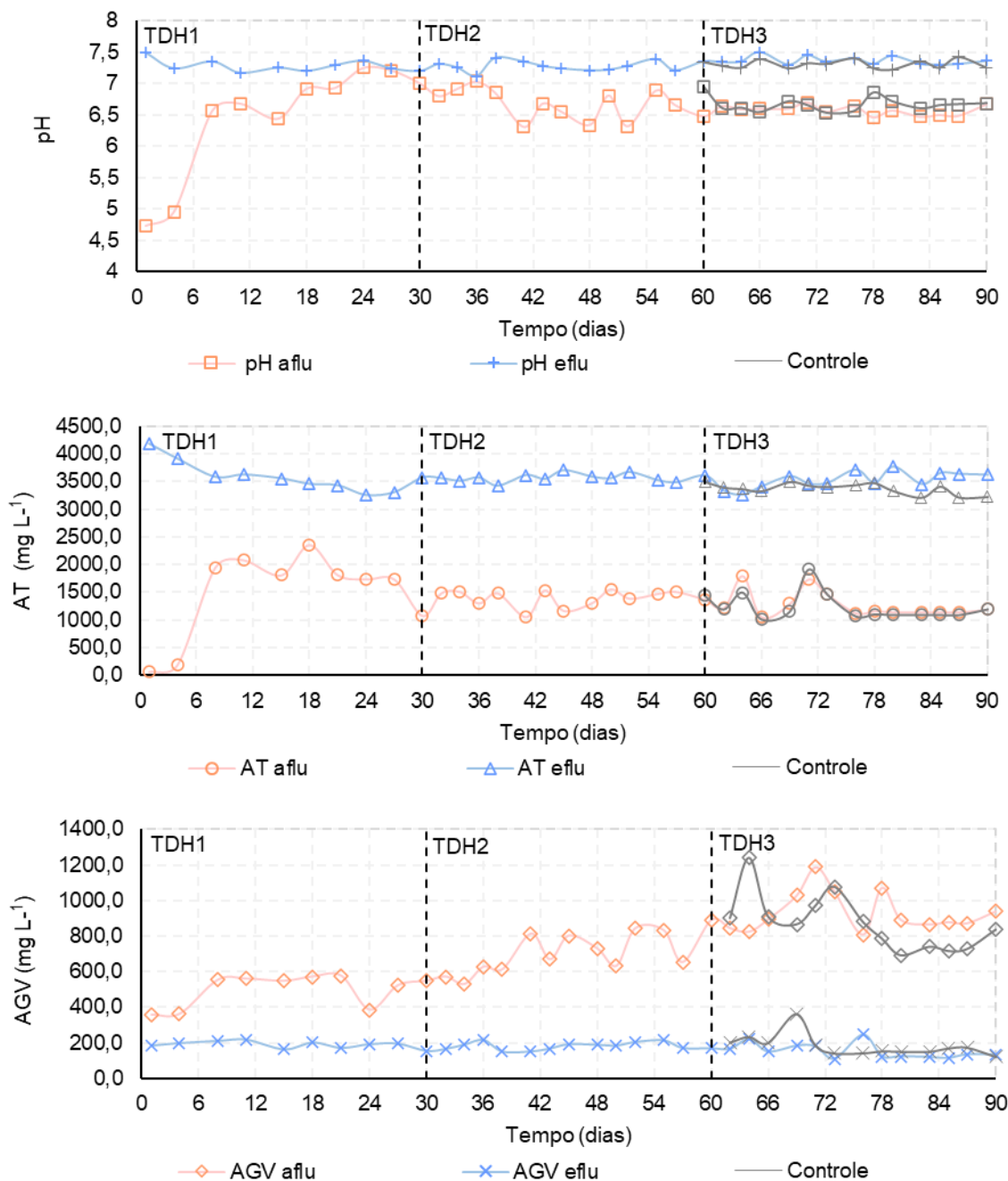
No TDH III, os percentuais de CH₄ e CO₂ do RC em comparação com o RMA não apresentaram grandes variações. No entanto, as concentrações de H₂S para o RC resultaram maiores durante todo o período, conforme Figura 36, variando de 1630 a 2396 ppmV.

Gueri (2017) encontrou concentrações de gases constituintes do biogás semelhantes ao deste trabalho, na DA de resíduos alimentares em sistema semi-contínuo com reator de 408 L, com concentrações de metano, dióxido de carbono e

sulfeto de hidrogênio, em média, de 58,86 %, 40,73 % e 835,25 ppmV, respectivamente.

A Figura 37 apresenta os valores obtidos para os parâmetros pH, AT e AGV nos dias de monitoramento do RMA e RC, sendo que os valores obtidos no RC foram apresentados apenas para o TDH III na cor cinza.

Figura 37 - Parâmetros de controle: pH, AT e AGV / Experimento D



TDH: Tempo de detenção hidráulica; AT: Alcalinidade total; AGV: Ácidos graxos voláteis; aflu: Afluente; eflu: Efluente.

Fonte: A autora (2021)

No afluente do RMA foi possível observar rápida alteração dos valores apresentados para os parâmetros (pH, AT e AGV) após a segunda alimentação (após o 6º dia), devido o emprego do efluente clarificado no processo de diluição da COV. Observa-se que o uso do efluente clarificado contribuiu de forma positiva na manutenção da estabilidade do processo pois promoveu elevação dos valores de pH, que eram inferiores a 5 nas duas primeiras alimentações, para 6,56 na terceira alimentação e dos valores de AT, que eram inferiores a 1 g L^{-1} , passaram a ser superiores a 2 g L^{-1} .

Para os TDH II e III, em que foram empregadas as COV de 0,55 e 0,75 gSTV $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, os valores médios de AGV do afluente foram de 708,7 mg L^{-1} e de 935,3 mg L^{-1} , respectivamente. No entanto, o aumento observado não chegou a prejudicar a estabilidade do sistema, tendo em vista o aumento exponencial da AT e a manutenção dos valores médios do efluente em 182,7 e 155,1 mg L^{-1} de AGV e relações AGV/AT bastante reduzidas e de 0,05 e 0,04 para os TDH II e III, respectivamente.

Os parâmetros de controle para o efluente de ambos os reatores (RMA e RC) apresentaram pequena variabilidade, com relação AI/AP próxima a 0,3 e AGV/AT menor ou igual a 0,1. Durante todo o monitoramento os valores de pH e as concentrações/relações entre AT e AGV e relação AI/AP permaneceram próximas as faixas indicadas pela literatura (AT entre 2,5 e 5 $\text{gCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ sugerido Raposo et al. (2012), AI/AP inferiores a 0,3 proposto por Ripley et al. (1986) e AGV/AT inferior a 0,4 proposto por Callaghan et al. (2002)), comprovando a estabilidade do sistema.

A Tabela 24 traz as concentrações de NKT e N-NH_4 observados nos TDH I, II e III do RMA e no TDH III do RC.

Tabela 24 - Concentração de nitrogênio referente aos reatores RMA e RC / Experimento D
Reator de co-digestão com material aditivo – RMA

TDH (30 d)	NKT			N-NH ₄								
	Afluente (g L ⁻¹)		Efluente (g L ⁻¹)	Afluente (g L ⁻¹)		Efluente (g L ⁻¹)						
I	N1	1,97	N1	1,97	N1	0,80						
	N2	1,38	1,49 ^(*)	N2	1,53	1,61 ^(*)	N2	0,63	0,67 ^(*)	N2	0,69	0,70 ^(*)
	N3	1,11	N3	1,32	N3	0,59	N3	0,63				
II	N1	1,09	N1	1,42	N1	0,52	N1	0,64				
	N2	1,09	1,09 ^(*)	N2	1,37	1,36 ^(*)	N2	0,52	0,52 ^(*)	N2	0,64	0,66 ^(*)
	N3	1,09	N3	1,27	N3	0,51	N3	0,68				
III	N1	1,01	N1	1,04	N1	0,43	N1	0,64				
	N2	0,97	0,94 ^(*)	N2	1,09	1,08 ^(*)	N2	0,36	0,40 ^(*)	N2	0,66	0,64 ^(*)
	N3	0,86	N3	1,11	N3	0,41	N3	0,61				
Reator de co-digestão controle – RC												
III	N1	1,30	N1	1,27	N1	0,44	N1	0,64				
	N2	1,34	1,22 ^(*)	N2	1,26	1,26 ^(*)	N2	0,43	0,43 ^(*)	N2	0,68	0,65 ^(*)
	N3	1,03	N3	1,24	N3	0,40	N3	0,63				

TDH: Tempo de detenção hidráulica; NKT: Nitrogênio total; N-NH₄: Nitrogênio amoniacal; N1, N2 e N3: amostragens realizadas no período inicial, intermediário e final de cada TDH; (*): Valor médio do TDH.

Fonte: A autora (2021)

As concentrações de N1 do TDH I, para NKT e N-NH₄, são referentes ao conteúdo presente no reator na partida do sistema. Devido aos reatores terem sido inoculados com volume útil total, tais concentrações correspondem aos níveis de nitrogênio presente na composição de inóculos empregada, resultando nos maiores valores observados durante o período de estudo, com 1,97 g L⁻¹ e 0,8 g L⁻¹ para NKT e N-NH₄, respectivamente.

Para os TDH II e III, as concentrações de NKT nos afluentes foram similares e apresentaram valores de 1,09 e 0,94 g L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, o efeito da elevação da COV, com conseqüente aumento do volume de substrato adicionado, foi atenuado pela redução da concentração resultante deste parâmetro no efluente, uma vez que este foi clarificado e posteriormente utilizado para diluição do substrato na alimentação. Tal fato contrapõe a investigação de Kobayashi et al. (2012), na qual os autores compararam sistemas de DA de resíduos alimentares com e sem recirculação de efluente clarificado, observando que a recirculação do efluente eleva a concentração de N no sistema.

Quanto às concentrações de NKT dos efluentes, observou-se que ocorreu decréscimo dos valores no TDH II, no entanto, menor que o observado no TDH

anterior, tendendo à estabilidade alcançada no TDH III quando as concentrações se mantiveram próximas, indicando maior estabilidade do parâmetro.

O valor médio de NKT efluente observado no TDH III do RMA foi 16 % maior comparado ao do RC, o que pode sugerir que o uso de BC auxiliou, mesmo que minimamente, na redução desse parâmetro.

De modo geral, nos TDH II e III, as concentrações de N-NH₄ efluente do RMA mantiveram-se estáveis, variando de 0,61 a 0,68 g L⁻¹. Com relação ao TDH III do RC, os valores foram similares e variaram entre 0,63 e 0,68 g L⁻¹.

Bres et al. (2018), utilizando RGP e RFV, sem adição de MA obtiveram concentrações de N-NH₄ de 2,68 g L⁻¹, bem maiores que as observadas no presente estudo. No entanto, a concentração de N-NH₄ deve ser monitorada, uma vez que em sistemas com pH acima de 7, concentrações entre 1,5 e 3 g L⁻¹ podem ser inibitórias, e valores superiores são considerados tóxicos. Já concentrações de N-NH₄ próximas a 0,2 g L⁻¹ são considerados benéficos (GERARDI, 2003; McCARTY, 1964). Assim, as concentrações de N-NH₄ efluente observadas neste trabalho podem ser consideradas adequadas ao processo de Co-DA.

As taxas de remoção de sólidos totais voláteis – STV e de demanda química de oxigênio – DQO foram calculadas levando em consideração o balanço de massa, o qual consiste na soma das massas adicionadas (substrato e efluente clarificado) e da massa existente no sistema no início do período analisado, subtraído das somas das massas retiradas e da massa remanescente no sistema no fim do período analisado (Tabela 25).

Tabela 25 – Concentrações e percentuais de remoção de STV e DQO referentes aos reatores RMA e RC / Experimento D

Reator de co-digestão com material aditivo – RMA										
TDH	STV			DQO						
	Afluente (g L ⁻¹)	Efluente (g L ⁻¹)		Rem. (%)	Afluente (g L ⁻¹)	Efluente (g L ⁻¹)		Rem. (%)		
I	15,9	15,9		35	31,8	31,8		33		
	7,8	11,6 ^(*)	7,6		10,3 ^(*)	16,1	20,9 ^(*)		18,0	21,2 ^(*)
	11,1		7,4			14,8			13,8	
II	15,3	9,2		47	18,3	13,4		38		
	15,0	16,1 ^(*)	7,6		7,1 ^(*)	18,2	18,3 ^(*)		12,8	12,2 ^(*)
	18,0		4,5			18,4			10,3	
III	22,6	4,6		66	36,1	10,9		55		
	21,8	22,7 ^(*)	5,9		5,1 ^(*)	36,4	36,4 ^(*)		10,7	11,0 ^(*)
	23,8		4,9			36,8			11,3	
Reator de co-digestão controle – RC										
III	21,5	5,2		61	21,3	11,8		31		
	21,8	21,7 ^(*)	5,3		5,3 ^(*)	21,4	21,7 ^(*)		11,2	11,3 ^(*)
	21,9		5,5			22,3			11,0	

STV: Sólidos totais voláteis; DQO: Demanda química de oxigênio; (*): Valor médio do TDH.

Fonte: A autora (2021)

As concentrações médias de STV do afluente foram acrescidas proporcionalmente com a elevação da COV para os diferentes TDH, uma vez que nos TDH II e III as COV foram aumentadas de 1,6 e 2,1 vezes e as concentrações médias de STV correspondentes aumentaram 1,4 e 2,0 vezes. Por outro lado, as concentrações médias do efluente foram reduzidas, o que corrobora com o aumento na remoção média resultante observada, passando de 47% no TDH II para 66% no TDH III.

Para o TDH III, verificou-se a maior remoção média de STV no RMA, sendo de 66%, levemente superior à remoção verificada no RC, com 61%. Este dado concorda com o aumento da produção específica acumulada observada para o período, de 877,8 e 673,7 L biogás kgSTV⁻¹, para o RMA e RC, respectivamente.

Edwiges (2017) obteve remoção de STV de 51% na DA de RFV, com COV de 0,5 gSTV L⁻¹ d⁻¹. Em COV de 1,0 gSTV L⁻¹ d⁻¹, o autor obteve remoção de 79% de STV. De forma similar, o presente estudo, apresentou remoções de STV superiores para COV mais elevadas.

As concentrações médias de DQO do afluente não foram acrescidas proporcionalmente com a elevação da COV para os diferentes TDH, uma vez que nos TDH II e III as COV foram aumentadas de 1,6 e 2,1 vezes e as concentrações médias de DQO correspondentes diminuiriam 1,1 e 0,5 vezes. As concentrações médias do

efluente também foram reduzidas, o que corrobora com o aumento na remoção média resultante observada, passando de 38% no TDH II para 55% no TDH III.

Para o TDH III, o RMA apresentou maior remoção de DQO em comparação ao RC, 55% e 31%, respectivamente. Assim como na remoção de STV, para a remoção de DQO a maior conversão em biogás no RMA explica a diferença entre as remoções do parâmetro.

As remoções de DQO verificadas no atual trabalho são maiores que a verificada por Conti (2019), onde a autora obteve remoção de 10,4% de DQO na DA de resíduos sólidos urbanos em reator de 5 L, modo batelada, com temperatura mesofílica de 35°C. Apesar das remoções de DQO do atual estudo serem relativamente baixas, a boa conversão do material orgânico em metano, demonstra que o processo foi eficiente, principalmente quanto a utilização de RPV450 no RMA, a qual propiciou elevação de 31% na produção de metano quando comparado ao RC.

6 CONCLUSÕES

Para as condições de estudo deste trabalho, foi possível concluir que em relação:

Aos experimentos em escala de bancada realizados na Etapa I:

- A mistura de diferentes tipos de inóculos provenientes de sistemas de tratamento de resíduos animais por processos anaeróbios apresentou maior produção específica acumulada de biogás;
- A co-digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais com resíduos de galinha de postura na proporção de 75 e 25 (em %STV) respectivamente, apresentou maior produção de metano;
- O uso de materiais aditivos como zeólitas, carvões ativados e principalmente biocarvões contribuíram para a estabilidade da Co-DA, proporcionaram a adsorção de $N-NH_4$ e aumentaram a produção de metano;
- O biocarvão originado de resíduos de poda vegetal pirolisado a $450^{\circ}C$ foi o selecionado por possibilitar o aumento da produção de biogás e metano, além de apresentar a maior capacidade adsortiva, e consumir menos energia no processo de fabricação.

Aos experimentos em escala piloto realizados na Etapa II:

- A co-digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais com resíduos de galinha de postura, na proporção de 75 e 25 (em %STV) respectivamente, em sistema semi-contínuo com adição de 1 g L^{-1} de biocarvão, produzido a partir de resíduos de poda vegetal e pirolisado a $450^{\circ}C$, promoveu aumento da ordem de 30% na produção específica acumulada de metano, comparado ao controle sem biocarvão;
- A inoculação com volume útil total do reator e composição de inóculos previamente selecionados proporcionou estabilidade ao processo de co-DA em ambos os reatores avaliados.
- Considerando as condições de aplicação em escala real, optou-se pelo emprego de uma dosagem inferior do BC selecionado de 1 g L^{-1} e mesmo assim, foi possível obter para uma COV de $0,75\text{ gSTV L}^{-1}$, um aumento de 30 e 31% nas produções específicas acumuladas de biogás e de metano, respectivamente, em relação ao reator controle.

7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

- Avaliação do desempenho do sistema por um período mais prolongado a fim de se comprovar a estabilidade do processo de Co-DA e valores limites de COV passíveis de aplicação;
- Estudo mais detalhado dos mecanismos dos materiais aditivos que contribuem efetivamente para o melhor desempenho da Co-DA em relação à produção de metano;
- Avaliação da viabilidade econômica do sistema aplicada em escala real;
- Investigação de outros materiais alternativos e sustentáveis visando a aplicação em escala real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, Y.; YUN, S.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; WANG, K. Recent advances in bio-based carbon materials for anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 135, p. 110378. 2021.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**. v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X. M.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**. v. 118, p. 536-544, 2012.
- AKTAŞ, Ö.; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 59, n. 4, p. 257-272, 2007.
- ALINO, J. H. L. **Codigestão de resíduos de apra de grama resíduos de frutas e vegetais e esgoto sanitário: efeito do pré-tratamento e reutilização do digestato**. Dissertação de Mestrado em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, p. 84, 2020.
- AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS - ASAE. **Manure Production and Characteristics**. St Joseph: ASAE, 2003.
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; LIER, J. B. VAN. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technol**. v.59, p. 927-934, 2009.
- ANGELIDAKI, I.; BATSTONE, D. J. Anaerobic Digestion: Process. In: **Solid Waste Technology & Management**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. p. 583–600, 2010.
- ANGELIDAKI, I.; KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D. J.; PLUGGE, C. M.; STAMS, A. J. Biomethanation and its potential. **Methods in enzymology**. v. 494, p. 327-351, 2011.
- ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; LUO, G.; CAMPANARO, S.; WENZEL, H.; KOUGIAS, P. G. Biogas upgrade and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, p. 452–466, 2018.
- APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver. e. 23, 2017.
- APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J. e DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 34, p. 755–781 2008.

APPELS, L.; LAUWERS, J.; DEGRÈVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15 n. 9, p. 4295-4301, 2011.

ARIF, S.; LIAQUAT, R.; ADIL, M. Applications of materials as additives in anaerobic digestion technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 97, p. 354-366, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA – ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2012**. São Paulo, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA – ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020**. São Paulo, 2020.

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

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS CATADORES E CATADORAS DE MATERIAIS RECICLÁVEIS – ANCAT. **Anuário da Reciclagem 2017-2018**. 2019

ASTALS, S.; PECES, M.; BATSTONE, D. J.; JENSEN, P. D.; TAIT, S. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems. **Water Research**. v. 143, p. 127-135, 2018.

ASTM Standard D1762 – 84. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 2013.

AUGUSTO, K. V. Z. **Caracterização quantitativa e qualitativa dos resíduos em sistemas de produção de ovos: compostagem e biodigestão anaeróbia**. Dissertação de Mestrado em Zootecnia. Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, p. 131, 2007.

AYINLA, R. T.; DENNIS, J. O.; ZAID, H. M.; SANUSI, Y. K.; USMAN, F.; ADEBAYO, L. L. A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage. **Journal of cleaner production**. v. 229, p. 1427-1442, 2019.

BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S.V.; PAVLOSTATHIS, S.G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVLIN, V.A. The anaerobic digestion model n° 1 (ADM1). **Water Science and technology**. v. 45, p. 65-73, 2002.

BEIGL, P.; LEBERSORGER, S.; SALHOFER, S. Modelling municipal solid waste generation: A review. **Waste management**. v. 28 n. 1, p. 200-214, 2008.

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC; USP, 1999.

BLEY, C. **Biogás: A energia invisível**. CIBiogás-ER., n. 12232131, p. 48–50, 2015.

BONA, E.; Steinmetz, R. L.; MILANI, L. D. M.; Somer, J. G.; Menegol, T.; Trindade, E. M.; Kunz, A. Produção e aclimatização de inóculo para ensaio PME. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAS - SICERA, 2015, Rio de Janeiro, RJ. Brasília: Embrapa, 2015.

BORTOLINI, J. Uso de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da cama de aviário. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, p. 108, 2016.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Singapura: Blackwell, c. 3, p. 88-118, 2008.

BOUALLAGUI, H.; LAHDHEB, H.; ROMDAN, E. BEN; RACHDI, B.; HAMDI, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1844–1849, 2009.

BOUALLAGUI, H.; HAOUARI, O.; TOUHAMI, Y.; BEN CHEIKH, R.; MAROUANI, L.; HAMDI, M. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2143-2148, 2004.

BRAGUGLIA, C. M.; GALLIPOLI, A.; GIANICO, A.; PAGLIACCIA, P. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 37–56, 2018.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 10/01/2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Gestão de Resíduos Orgânicos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/item/10615.html#o-que-sao-residuos-organicos>>. Acesso em: 29 Jan. 2020.

BRES, P.; BEILY, M. E.; YOUNG, B. J.; GASULLA, J.; BUTTI, M.; CRESPO, D.; CANDAL, R.; KOMILIS, D. Performance of semi-continuous anaerobic co-digestion of poultry manure with fruit and vegetable waste and analysis of digestate quality: A bench scale study. **Waste management**, v. 82, p. 276-284, 2018.

BREUSCH, T. S.; PAGAN, A. R. A Simple Test for Heteroscedasticity and Random Coefficient Variation. **Econometrica**, v. 47, n. 5, p. 1287-1294, 1979.

BROWN, D.; LI, Y. Solid state anaerobic co-digestion of Yard waste and food waste for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 275-280, 2013.

BRUMANO, G. Mercado de carbono e os impactos da avicultura ao meio ambiente. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 5, n. 6, p. 722-741, 2008.

CABBAI, V.; BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. **Waste management**, v. 33, n. 7, p. 1626-1632, 2013.

CALLAGHAN, F. J.; WASE, D. A. J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C. F. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. **Biomass and Bioenergy**. v. 27, p. 71-77, 2002.

CARRERE, H.; ANTONOPOULOU, G.; AFFES, R.; PASSOS, F.; BATTIMELLI, A.; LYBERATOS, G.; FERRER, I. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: from lab-scale research to full-scale application. **Bioresource Technology**. v. 199, p. 386-397, 2016.

Centrais Estaduais de Abastecimento – CEASA/PR. **Centrais Estaduais de abastecimento**. Disponível em: <<http://www.ceasa.pr.gov.br/>>. Acesso em: 12/04/2020.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA DA BIOMASSA - CENBIO. **Atlas de Bioenergia do Brasil**. São Paulo, 2008.

CHEN, C.; GUO, W.; NGO, H. H.; LEE, D.; TUNG, K.; JIN, P.; WANG, J.; WU, Y. Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors. **Renewable Energy**. v. 98, p. 120-134, 2016.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHEN, Y.; MORI, S.; PAN, W. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TGDTA. **Thermochimica Acta**. v. 275, p. 149–158, 1996.

CHEN, Y.; ZHU, R.; JIANG, Q.; SUN, T.; LI, M.; SHI, J.; CHAI, H.; GU, L.; AI, H.; HE Q. Effects of green waste participation on the co-digestion of residual sludge and kitchen waste: A preliminary study. **Science of the Total Environment**. v. 671, p. 838-849, 2019.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. v. 5., e. 2 ed. ampl. e atual. Belo Horizonte: UFMG, p. 379, 2016.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2ª Ed. Belo Horizonte: UFMG, p. 380, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, p. 246, 1997.

CHIAPPERO, M.; NOROUZI, O.; HU, M.; DEMICHELIS, F.; BERRUTI, F.; DI MARIA, F.; MASEK, O. FIORE, S. Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 131, p. 110037, 2020.

CIBIOGÁS. **Curso de Fundamentos do Biogás: Produção e uso energético do biogás**. Foz do Iguaçu, 2018.

COELHO, F. S.; VERLENGIA, F. **Fertilidade do solo**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. v. 2, p. 384, 1973.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; JÚNIOR, C. B.; FRIGO, E. P., FRIGO, M. S.; ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: Production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 40, p. 826-839, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Centrais de Abastecimento: Comercialização Total de Frutas e Hortaliças**. Brasília, v. 2, 2018.

CONTE, G. G. **Comparação entre os processos mesofílico e termofílico para digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU)**. 144 p. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 144, 2019.

COOK, S. M.; SKERLOS, S.J.; RASKIN, L.; LOVE, N.G. A stability assessment tool for anaerobic co-digestion. **Water Research**, v. 112, p. 19-28, 2017.

DANG, Y., SUN, D., WOODARD, T. L., WANG, L. Y., NEVIN, K. P.; HOLMES, D. E. Stimulation of the anaerobic digestion of the dry organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with carbon-based conductive materials. **Bioresource Technology**. v. 238, p. 30-38, 2017.

DAR, R. A.; PARMAR, M.; DAR, E. A.; SANI, R. K.; PHUTELA, U. G. Biomethanation of agricultural residues: Potential, limitations and possible solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135. 2021.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**. Weinheim: Wiley-VCH. p. 450, 2008.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN. **DIN 384140-8 German standard method for the examination of water, waste water and sludge**. Sludge and sediment (group S). Determination of amenability to anaerobic digestion (S8), 1985.

DI MARCOBERARDINO, G.; FORESTI, S.; BINOTTI, M.; MANZOLINI, G. Potentiality of a biogas membrane reformer for decentralized hydrogen production. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**. v. 129, p. 131-141, 2018.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; MERLIN CHRISTY, P. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 690–699, 2015.

DONG, L.; ZHENHONG, Y; YONGMING, S. Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2722–2728, 2010.

DRENNAN, M. F.; DISTEFANO, T. D. High solids co-digestion of food and landscape waste and the potential for ammonia toxicity. **Waste management**. v. 34, n. 7, p. 1289-1298, 2014.

DUGDUG, A. A.; CHANG, S. X.; OK, Y. S.; RAJAPAKSHA, A. U.; ANYIA, A. Phosphorus sorption capacity of biochars varies with biochar type and salinity level. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 25, n. 26, p. 25799-25812, 2018.

EDWIGES, T. **Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento**. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, p. 81, 2017.

EDWIGES, T., FRARE, L., MAYER, B., LINS, L., TRIOLO, J. M., FLOTATS, X.; DE MENDONÇA COSTA, M. S. S. Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**. v. 71, p. 618-625, 2018.

EL BOUSHY, A. R. Y.; VAN DER POEL, A. F. B. Poultry feed from waste: processing and use. **Chapman & Hall**. p. 438, 1994.

ELBESHISHYA, E., NAKHLA, G., HAFEZ, H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. **Bioresource Technology**. v. 110, p. 18-25, 2012.

EL-MASHAD, H. M.; ZHANG, R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. **Bioresource technology**. v.101, n. 11, p. 4021-4028, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Central de inteligência de aves e suínos. Estatísticas e desempenho da produção**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>>. Acesso em: 20/05/2020.

ESTEBAN, J. M. L. **Manual de Avicultura**. Litexa, Portugal: Editorial Aedos. p. 384, 1978.

FAGBOHUNGBE, M. O.; HERBERT, B. M.; HURST, L.; LI, H.; USMANI, S. Q.; SEMPLE, K. T. Impact of biochar on the anaerobic digestion of citrus peel waste. **Bioresource Technology**. v. 216, p. 142-149, 2016.

FEHR, M.; ROMÃO, D. C. Resíduos sólidos resultantes da comercialização de frutas e hortaliças. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. p. 1-9, 2001.

FERRER, P.; CAMBRA-LÓPEZ, M.; CERISUELO, A.; PEÑARANDA, D. S.; MOSET, V. The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level. **Waste Management**. v. 34, n. 1, p. 196-203, 2014.

FISGATIVA, H.; TREMIER, A.; DABERT, P. Characterizing the variability of food waste quality: a need for efficient valorisation through anaerobic digestion. **Waste Management**. v. 50, p. 264-274, 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **The State of Food and Agriculture: Moving Forward on Food Loss and Waste Reduction**, 2019.

FORSTER-CARNEIRO, T; PÉREZ, M; ROMERO, L. I. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. **Bioresource Technolog**. v. 99, n. 15, p. 6994-7002, 2008.

FUKUMOTO, A. A. F.; KURODA, E. K. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v. 24, n. 2, p. 295-304, 2019.

GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of The Total Environment**. v. 746. p. 141094, 2020.

GARCIA-PEÑA, E. I.; PARAMESWARAN, P.; KANG, D. W.; CANUL-CHAN, M.; KRAJMALNIK-BROWN, R. Anaerobic digestion and co-digestion processes of vegetable and fruit residues: process and microbial ecology. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 20, p. 9447-9455, 2011.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003.

GERRARD, L. A., HENRY, P. F., WELLER, M. T.; AHMED, A. Structure and ion exchange properties of the natural zeolites edingtonite and goosecreekite. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 154, p. 1341-1348, 2004.

GODOI, L. A. G.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Sulfidogenesis interference on methane production from carbohydrate-rich wastewater. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 9, p. 1644-1652, 2015.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, p. 479-488, 1989.

GUELFO, F.L.A.; ÁLVAREZ, C.; SALES, D.; GARCÍA, L.I. Determination of critical and optimum conditions for biomethanization of OFMSW in a semi-continuous stirred tank reactor. **Journal Chemical Engineering**. v.171, p. 418– 424, 2011.

GÜELFO, L. A. F.; GALEGO, C. A.; MÁRQUEZ, D. S.; GARCÍA, R. L.I. Biological pretreatment applied to industrial organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW): Effect on anaerobic digestion. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 321-325, 2011.

GUERI, M.V.D. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares em reatores batelada e semi-contínuo**. 2017. Dissertação de em Bioenergia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2017.

GUO, X.; SUN, C.; LIN, R.; XIA, A.; HUANG, Y.; ZHU, X.; MURPHY, J. D. Effects of foam nickel supplementation on anaerobic digestion: Direct interspecies electron transfer. **Journal of Hazardous Materials**. v. 399, p. 122830, 2020.

HARTMANN, H.; AHRING, B. K. 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.

HOLLIGER, C.; ALVES, M.; ANDRADE, D.; ANGELIDAKI, I.; ASTALS, S.; BAIER, U.; BOUGRIER, C.; BUFFIERE, P.; CARBALLA, M.; DE WILDE, V.; EBERTSEDER, F.; FERNANDEZ, B.; FICARA, E.; FOTIDIS, I.; FRIGON, J.-C.; DE LACLOS, H.F.; GHASIMI, D.S.M.; HACK, G.; HARTEL, M.; HEERENKLAGE, J.; HORVATH, I.S.; JENICEK, P.; KOCH, K.; KRAUTWALD, J.; LIZASOAIN, J.; LIU, J.; MOSBERGER, L.; NISTOR, M.; OECHSNER, H.; OLIVEIRA, J.V.; PATERSON, M.; PAUSS, A.; POMMIER, S.; PORQUEDDU, I.; RAPOSO, F.; RIBEIRO, T.; RUSCH PFUND, F.; STROMBERG, S.; TORRIJOS, M.; VAN EEKERT, M.; VAN LIER, J.; WEDWITSCHKA, H.; WIERINCK, I.; Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**. v.74. p. 2515-2522, 2016.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A; NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**. v. 92, n.1, p. 223-228, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Estatística da Produção Pecuária: Primeiros resultados**. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, 2020.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Brasília, 2012.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JI, C.; KONG, C.; MEI, Z.; LI, J. A Review of the Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Waste. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 183, n. 3, p. 906-922, 2017.

JOHNRAVINDAR, D., LIANG, B., FU, R., LUO, G., MERUVU, H., YANG, S.; YUAN B.; FEI, Q. Supplementing granular activated carbon for enhanced methane production in anaerobic co-digestion of post-consumer substrates. **Biomass and Bioenergy**. v. 136, p. 105543, 2020.

KAFLE, G. K.; CHEN, L. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. **Waste Management**. v. 48, p. 492-502, 2016.

KANDYLIS, P.; BEKATOROU, A.; PISSARIDI, K.; LAPPA, K.; DIMA, A.; KANELLAKI, M.; KOUTINAS, A. Acidogenesis of cellulosic hydrolysates for new generation biofuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 210-216, 2016.

KARLSSON, T.; KONRAD, O.; LUMI, M.; SCHMEIER, N. P.; MARDER, M.; CASARIL, C. E.; KOCH, F. F.; PEDROSO, A. G. **Manual Básico de Biogás**. Lajeado: Editora Univates. e.1, 2014.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, p. 157, 2012.

KAZA, S.; YAO, L.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. **What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050.** World Bank Publications. 2018.

KELLEHER, B. P.; LEAHY, J. J.; HENIHAN, A. M., O'DWYER, T. F.; SUTTON, D.; LEAHY, M. J. Advances in poultry litter disposal technology—a review. **Bioresource Technology.** v. 83, n. 1, p. 27-36, 2002.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management,** v. 31, p. 1737-1744, 2011.

KIM, J. K.; Oh, B. R.; CHUN, Y. N.; KIM, S. W. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** v. 102, p. 328-332, 2006.

KLESZYK, P.; RATAJCZAK, P.; SKOWRON, P.; JAGIELLO, J.; ABBAS, Q.; FRĄCKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors. **Carbon.** v. 81, p. 148-157, 2015.

KOBAYASHI, T.; XU, K. Q.; LI, Y. Y.; INAMORI, Y. Effect of sludge recirculation on characteristics of hydrogen production in a two-stage hydrogen–methane fermentation process treating food wastes. **International Journal of Hydrogen Energy.** v. 37, p. 5602-5611. 2012.

KOTSOPOULOS, T. A.; KARAMANLIS, X.; DOTAS, D.; MARTZOPOULOS, G. G. The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste. **Biosystems engineering.** v. 99 n. 1, 105-111, 2008.

KRAKAT, N.; DEMIREL, B.; ANJUM, R.; DIETZ, D. Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review. **Water Science and Technology,** v. 76, n. 8, p. 1925-1938, 2017.

KUCZMAN, O.; GUERI, M. V. D.; DE SOUZA, S. N. M.; SCHIRMER, W. N.; ALVES, H. J.; SECCO, D.; BURATTO, W. G.; RIBEIRO, C. B.; HERNANDES, F. B. Food waste anaerobic digestion of a popular restaurant in Southern Brazil. **Journal of Cleaner Production.** v. 196, p. 382-389, 2018.

KUNZ, A.; OLIVEIRA P. A. V. Aproveitamento de Dejetos de Animais para Geração de Biogás. **Revista de Política Agrícola.** v. 15, n. 3, 2006.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato.** Concórdia: Sbera. Embrapa suínos e aves. p. 209, 2019.

LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 3, p. 2255–2264, 2011.

LECLERC, M.; DELGÈNES, J.P.; GODON, J.J. Diversity of the archaeal community in 44 anaerobic digesters as determined by single strand conformation polymorphism analysis and 16S rDNA sequencing. **Environmental Microbiology**. v. 6, n. 8, p. 809-819, 2004.

LEE, J.; KOO, T.; YULISA, A.; HWANG, S. Magnetite as an enhancer in methanogenic degradation of volatile fatty acids under ammonia-stressed condition. **Journal of Environmental Management**. v. 241, 418-426, 2019.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n.4, p. 280-284, 2004.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S.; SILVA, S.A. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.13, n.2, p.190-196, 2009.

LI, H. L.; GUO, X. L.; CAO, F. F.; WANG, Y. Process evolution of dry anaerobic co-digestion of cattle manure with kitchen waste. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**. v. 28, n.1, p. 161-166, 2014.

LI, L.; HE, Q.; MA, Y.; WANG, X.; PENG, X. Dynamics of microbial community in a mesophilic anaerobic digester treating food waste: Relationship between community structure and process stability. **Bioresource Technology**. v. 189, p. 113–120, 2015.

LI, Y., ZHANG; R., LIU, X.; CHEN, C.; XIAO, X.; FENG, L.; HE, Y. LIU, G. Evaluating methane production from anaerobic mono-and co-digestion of kitchen waste, corn stover, and chicken manure. **Energy & Fuels**. v. 27, n. 4, p. 2085-2091, 2013.

LI, Y.; ZHANG, R.; LIU, X.; CHEN, C.; XIAO,X.; FENG,L.; HE, Y.; LIU, G. Evaluating Methane Production from Anaerobic Mono - and Co - digestion of Kitchen Waste, Corn Stover, and Chicken Manure. **Energy & Fuels**. v. 27, p. 2085-2091, 2013.

LIANG, Y.; CAO, X. D.; ZHAO, L.; XU, X. Y.; HARRIS, W. Phosphorus release from dairy manure, the manure-derived biochar, and their amended soil: effects of phosphorus nature and soil property. **Journal of Environmental Quality**. v. 43, n. 4, p. 1504-1509, 2014.

LIU, F.; ROTARU, A. E.; SHRESTHA, P. M.; MALVANKAR, N. S.; NEVIN, K. P.; LOVLEY, D. R. Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon. **Energy & Environmental Science**. v. 5, n. 10, p. 8982-8989, 2012.

LIU, L.; FAN, S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 9, p. 8688-8700, 2018.

- LIU, L.; ZHANG, T.; WAN, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; YANG, G.; REN, G. Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite. **Energy Conversion and Management**. v. 97, p. 132-139, 2015.
- LIU, W.J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. **Energy & Environmental Science**. v. 12 n.6, p. 1751-1779, 2019.
- LIU, Y.; QIAO, J. T.; YUAN, X. Z.; GUO, R. B.; QIU, Y. L. *Hydrogenispora ethanolica* gen. nov., sp. nov., an anaerobic carbohydrate-fermenting bacterium from anaerobic sludge. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**. v. 64, p. 1756-1762, 2014.
- LOVLEY, D. R. Syntrophy goes electric: direct interspecies electron transfer. **Annual review of microbiology**. v. 71, p. 643-664, 2017.
- LOVLEY, D.R. Happy together: microbial communities that hook up to swap electrons. **Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology**. v. 11 n.2, p. 327-336, 2017.
- LU, J. S.; CHANG, J. S.; LEE, D. J. Adding carbon-based materials on anaerobic digestion performance: A mini-review. **Bioresource technology**. v. 300, p. 122696, 2020.
- LUDWIG, Wolfgang; SCHLEIFER, Karl-Heinz; WHITMAN, William B. Roteiro revisado para o filo Firmicutes. In: **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology**. Springer, New York, NY. p. 1-13, 2009.
- LUO, C.; LU, F., SHAO, L.; HE, P. Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes. **Water research**. v. 68, p. 710-718, 2015.
- LUO, J.; LI, J.; ZHANG, L.; LI, N.; WACHEMO, A. C.; LIU, C.; LI, X. Effects of different potassium and nitrogen pretreatment strategies on anaerobic digestion performance of rice straw. **RSC Advances**. v. 10, p. 25547-25556, 2020
- LYBERATOS, G.; SKIADAS, I.V. Modelling of anaerobic digestion - a review. **Global Nest**. v. 1, n. 2, p. 63-76. 1999.
- MA, J.; BASHIR, M. A.; PAN, J.; QIU, L.; LIU, H.; ZHAI, L.; REHIM, A. Enhancing performance and stability of anaerobic digestion of chicken manure using thermally modified bentonite. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p.11-19, 2018.
- MACIEL, F. J.; JUCÁ, J. F. T. Evaluation of landfill gas production and emissions in a MSW large-scale Experimental Cell in Brazil. **Waste Management**. v. 31, p. 966-977, 2011.
- MAGALHÃES, G. V. V. **Avaliação da Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Orgânicos: Ensaio de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) e Projeto Piloto de um Biodigestor em Escala Real**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 131, 2018.

MALINOWSKI, M.; WOLNY-KOŁADKA, K.; VAVERKOVÁ, M. D. Effect of biochar addition on the OFMSW composting process under real conditions. **Waste Management**. v. 84, p. 364-372, 2019.

Mallmann, P. S. Avaliação do potencial metanogênico na codigestão do pó de tabaco com dejetos suínos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, p. 101, 2019.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 45, p. 540-555, 2015.

MARIANI, L. **Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil**. Tese de Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2018.

MARINOV, S. P.; GONSALVES, L.; STEFANOVA, M., YPERMAN, J.; CARLEER, R.; REGGERS, G.; YURUM, Y.; GROUDEVA, V.; GADJANOV, P. Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA. **Thermochimica Acta**. v. 497 n. 1-2, p. 46-51, 2010.

MASEBINU, S. O.; AKINLABI, E. T.; MUZENDA, E.; ABOYADE, A. O. A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 103, p. 291-307, 2019.

MATA-ALVAREZ, J. Biomethanization of organic fraction of municipal solid waste. **IWA Publishing**. London, UK. p. 356, 2003.

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GÜIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and sustainable energy reviews**. v. 36, p. 412-427, 2014.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**. v. 74, n. 1, p. 3-16, 2000.

MILÁN, Z.; SÁNCHEZ, E.; WEILAND, P.; BORJA, R.; MARTIN, A.; ILANGOVAN, K. Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste. **Bioresource Technology**. v. 80, n. 1, p. 37-43, 2001.

MOLINUEVO-SALCES, B.; GÓMEZ, X.; MORÁN, A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability. **Waste Management**. v. 33, n. 6, p. 1332-1338, 2013.

MÖLLER, K.; MÜLLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review. **Engineering in Life Sciences**. v. 12, n. 3, p. 239-251, 2012.

MONTALVO, S.; GUERRERO, L.; BORJA, R.; SÁNCHEZ, E.; MILÁN, Z.; CORTÉS, I.; DE LA LA RUBIA, M. A. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. **Applied Clay Science**. v. 58, p. 125-133, 2012.

MORENG, R. E.; EVANS, J. S. **Ciência e produção de aves: aquecimento, criação, alojamento, equipamentos e produção de aves**. São Paulo: Roca, p. 143-178, 1990.

MURAD, J. C. B.; SILVA, B. C. **Animais de Pequeno Porte I**. NT Editora. Brasília, p. 241, 2014.

NANDA, S.; DALAI, A. K.; BERRUTI, F.; KOZINSKI, J. A. Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. **Waste and Biomass Valorization**. v. 7, p. 201-235, 2016.

NASCIMENTO NETO, P.; MOREIRA, T. A. Consórcio intermunicipal como instrumento de gestão de resíduos sólidos urbanos em regiões metropolitanas: reflexões teórico-conceituais. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 8, p. 240-282, 2012.

NIE, Y.; LIU, H.; DU, G.; CHEN, J. Enhancement of acetate production by a novel coupled syntrophic acetogenesis with homoacetogenesis process. **Process Biochemistry**. v. 42, p. 599-605, 2007.

NIELSEN, H. B; ANGELIDAKI, I. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 17, p. 7995– 8001, 2008.

NIU, Q.; HOJO, T.; QIAO, W.; QIANG, H.; LI, Y. Y. Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure. **Chemical Engineering Journal**. v. 244, p. 587-596, 2014.

NIU, Q.; QIAO, W.; QIANG, H.; HOJO, T.; LI, Y. Y. Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery. **Bioresource Technology**. v. 137, p. 358-367, 2013.

NOGUEIRA, H. P.; TOMA, S. H.; SILVEIRA JR, A. T.; ARAKI, K. Zeolite-SPION Nanocomposite for Ammonium and Heavy Metals Removal from Wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 31, n.11, p. 2342-2350, 2020.

OGINNI, O.; SINGH, K.; OPORTO; G., DAWSON-ANDOH, B.; MCDONALD, L.; SABOLSKY, E. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. **Bioresource Technology Reports**. v. 7, p. 100266, 2019.

OLIVEIRA, M. D. S.; VIEIRA, P. F.; BANZATTO, D. A. Efeito do tempo de estocagem sobre a composição bromatológica das fezes de galinhas poedeiras. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 30, n. 7, p. 999-1002, 1995.

OLIVEIRA, P. A. **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. n. 27 p. 188, 1993.

PAN, J., MA, J.; LIU, X.; ZHAI, L.; OUYANG, X.; LIU, H. Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure. **Bioresource technology**. v. 275, p. 258-265, 2019.

- PARAMESWARAN, P.; RITTMANN, B.E. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. **Bioresource Technology**. v. 124, p. 163-168, 2012.
- PAREDES, D.; KUSCHK, P.; MBWETTE, T. S. A.; STANGE, F.; MÜLLER, R. A.; KÖSER, H. New Aspects of Microbial Nitrogen Transformations in the Context of Wastewater Treatment - A Review. **Engineering in Life Sciences**. v. 7, n. 1, p. 13-25, 2007.
- PARK, J. H.; PARK, J. H.; SEONG, H. J.; SUL, W. J.; JIN, K. H.; PARK, H. D. Metagenomic insight into methanogenic reactors promoting direct interspecies electron transfer via granular activated carbon. **Bioresource technology**, v. 259, p. 414-422, 2018.
- PARK, J. H.; PARK, J. H.; LEE, S. H.; JUNG, S. P.; KIM, S. H. Enhancing anaerobic digestion for rural wastewater treatment with granular activated carbon (GAC) supplementation. **Bioresource Technology**. v. 315, p. 123890, 2020.
- PASALARI, H.; GHOLAMI, M.; REZAAE, A.; ESRAFILI, A.; FARZADKIA, M. Perspectives on microbial community in anaerobic digestion with emphasis on environmental parameters: A systematic review. **Chemosphere**. v. 270, p. 128618, 2021.
- PECCHI, M.; BARATIERI, M. Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**. v. 105, p. 462-475, 2019.
- PETRIC, I.; HELIC, A.; AVDIC, E. Evolution of process parameters and determination of kinetics for co-composting of organic fraction of municipal solid waste with poultry manure. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 107-116, 2012
- PINTO, D. M. C. L. **Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 175, 2000.
- POIRIER, S.; MADIGOU, C.; BOUCHEZ, T.; CHAPLEUR, O. Improving anaerobic digestion with support media: Mitigation of ammonia inhibition and effect on microbial communities. **Bioresource technology**. v. 235, p. 229-239, 2017.
- POL, L. W. H.; LENS, P. N.; STAMS, A. J.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**. v. 9, n. 3-4, p. 213-224, 1998.
- POLZER, V. R. **Desafios e perspectivas rumo ao gerenciamento integrado de resíduos sólidos nas cidades brasileiras: contribuições a partir de estudos de caso europeus**. Tese de Doutorado em Arquitetura e Urbanismo. Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, p. 416, 2017.
- PROGRAMA DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS BIOLÓGICOS, QUÍMICOS E RADIOATIVOS DA UEM - PRORESIDUOS-UEM. **Plano de Gestão Integrada de Resíduos da Unidade da CEASA de Londrina**. Londrina, 2012.

PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO - PROSAB. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro, ABES. p. 294, 2003.

PROJETO BRASIL ALEMANHA DE FOMENTO AO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS - PROBIOGAS. **Guia prático do Biogás: Geração e utilização**. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, p. 236, 2010.

PUYUELO, B.; PONSÁ, S.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**. v. 85, p. 653–659, 2011.

QIU, L.; DENG, Y.; WANG, F.; DAVARITOUCHAE, M.; YAO, Y. A review on biochar-mediated anaerobic digestion with enhanced methane recovery. **Renewable Sustainable Energy Reviews**. v. 115, a. 109373, 2019

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A.R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**. v. 48, p. 271-284, 2011.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 861-887, 2012.

RAPOSO, F.; LA RUBIA, M. A. DE; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 861–877, 2011.

REICHERT, G. A. **Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 23, Campo Grande/MT. Anais. Campo Grande: ABES, 2005.

RIBEIRO, N. D. S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas carvão mineral-biomassa**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, p. 97, 2017.

RINCÓN, B.; BORJA, R.; GONZÁLEZ, J. M.; PORTILLO, M. C.; SÁIZ-JIMÉNEZ, C. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue. **Biochemical Engineering Journal**. v. 40, p. 861-887, 2008.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**. v. 58, n.5, p. 406- 411. 1986.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JR, A. Charcoal: A discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 143, p. 104670, 2019.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M.; ASTALS, S. The role of additives on anaerobic digestion: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 1486-1499, 2016.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M.; ASTALS, S. The role of additives on anaerobic digestion: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 1486-1499, 2016.

ROSTAGNO, H. S.; ALBINO, L. F. T.; DONZELE, J. L.; GOMES, P. C.; OLIVEIRA, R. D.; LOPES, D. C.; FERREIRA, A. S.; EUCLIDES, R. F. Composição de alimentos e exigências nutricionais. **Tabelas brasileiras para aves e suínos**, v. 2, p. 186, 2005.

SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; CAYUELA, M.L.; ROIG, K. JINDO, A.; MONDINI, C.; BOLAN, N. Role of biochar as an additive in organic waste composting. **Bioresource Technology**. v. 247, p. 1155-1164, 2018.

SANTOS, L. A. dos; VALENÇA, R.B.; SILVA, L.C.S. da; HOLANDA H.B.; SILVA, A.F.V. da; JUCÁ, J.F.T.; SANTOS, A. F. M. S. Methane generation potential through anaerobic digestion of fruit waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120389, 2020.

SANTOS, M. C. L.; DIAS, S. L. F. G. **Resíduos Sólidos Urbanos e seus Impactos Socioambientais**. São Paulo: IEE-USP, 2012.

SANTOS, R. E.; SANTOS I. F. S.; BARROS, R. M.; BERNAL, A. P.; TIAGO-FILHO G.L.; SILVA, F. G. B. Generating electrical energy through urban solid waste in Brazil: An economic and energy comparative analysis. **Journal of Environmental Management**. v. 231, p. 198-206, 2019.

SCANO, E. A.; ASQUER, C.; PISTIS, A.; ORTU, L.; DEMONTIS, V.; COCCO, D. 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.

SCHOEN, M. A.; SPERL, D.; GADERMAIER, M.; GOBERNA, M.; FRANKE-WHITTLE, I.; INSAM, H.; ABLINGER, J.; WETT, B. Population dynamics at digester overload conditions. **Bioresource technology**. v. 100, n. 23, p. 5648-5655, 2009.

SHAHRIARI, H.; WARITH, M.; HAMODA, M.; KENNEDY, K. J. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. **Waste Management**, v.32, p.41–52, 2012.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**. p. 591-611, 1965.

SHEN, F.; YUAN, H.; PANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, B.; ZOU, D.; LIU, Y.; MA, J.; YU, L.; LI, X. Performances of anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste (FVW) and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 80-85, 2013.

SHEN, R.; JING, Y.; FENG, J.; LUO, J.; YU, J.; ZHAO, L. Performance of enhanced anaerobic digestion with different pyrolysis biochars and microbial communities. **Bioresource technology**. v. 296, p. 122354, 2020.

SHEN, Y.; FORRESTER, S.; KOVAL, J.; URGUN-DEMIRTAS, M. Yearlong semi-continuous operation of thermophilic two-stage anaerobic digesters amended with biochar for enhanced biomethane production. **Journal of Cleaner Production**. v. 167, p. 863-874, 2017.

SIDDIQUE, M.N.I.; WAHID, Z.A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. **Journal of Cleaner Production**. v.194, p.359-371, 2018.

SILVA, M. C. P. **Avaliação de lodo anaeróbio e dejetos bovinos como potenciais inóculos para partida de digestores anaeróbios de resíduos alimentares**. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 115, 2014.

SILVA, R. B.; LEITE, V. D. Tratamento conjugado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico por processo anaeróbio seguido de aeróbio. **Revista DAE**. 2015.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 201, 2009.

SILVEIRA, M. R. D. R. Potencial de produção de biogás da codigestão anaeróbia termofílica de resíduos de frutas e verduras e lodo de esgoto primário. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 92, 2017

SIMÕES, A. L. G. **Estudo da aclimação de lodos anaeróbios como estratégia de inoculação para partida de biometanizadores alimentados com fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 288, 2017.

SINGH, S.; PRERNA, P. Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 1569-1575, 2009.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS - SINIR. **Cadernos de Diagnóstico - Resíduos sólidos**. Disponível em: <<https://sinir.gov.br/documentos>>. Acesso em: 29 Jan. 2021.

SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. **Advances in Agronomy**. v. 105, p. 47-82, 2010.

SOUTO, G. D. B. **Efeito da variação gradual da taxa de recirculação do lixiviado em reatores anaeróbios híbridos na digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 91, 2005.

STEIL L. **Avaliação do uso de inóculos na biodigestão anaeróbia de resíduos de aves de postura, frangos de corte e suínos**. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p. 108, 2001.

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

SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; HASHIMOTO, A. G.; KHANAL, S. K. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 846-859, 2014.

TADA, C., YANG, Y., HANAOKA, T., SONODA, A., OOI, K.; SAWAYAMA, S. Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge. **Bioresource technology**. v. 96, n. 4, p. 459-464, 2005.

TAN, X. F.; LIU, S. B.; LIU, Y. G.; GU, Y. L.; ZENG, G. M.; HUA, X. J.; WANG, X.; LIU, S.H.; JIANG, L.H. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**. v. 227, p. 359-372, 2017.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of solid waste management**. United States of America: McGraw-Hill, e. 2, 2002.

TONETO JÚNIOR, R.; SAIANI, C. C. S.; DOURADO, J. **Resíduos sólidos no Brasil: Oportunidades e desafios da Lei Federal N° 12.305**. Barueri: Manole, p. 423, 2014.

VANWONTERGHEM, I.; JENSEN, P. D.; HO, D. P.; BATSTONE, D. J.; TYSON, G. W. Linking microbial community structure, interactions and function in anaerobic digesters using new molecular techniques. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 27, p. 55-64, 2014.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630: Fermentation of organic materials characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests**. Düsseldorf. p. 92, 2006.

VIGGI, C. C.; SIMONETTI, S.; PALMA, E.; PAGLIACCIA, P.; BRAGUGLIA, C.; FAZI, S.; BARONTI, S.; NAVARRA, M. A.; PETTITI, I.; KOCK, C.; HARNISCH, F.; AULENTA, F. Enhancing methane production from food waste fermentate using biochar: the added value of electrochemical testing in pre-selecting the most effective type of biochar. **Biotechnology for Biofuels**. v. 10, n. 1, p. 1-13, 2017.

WAN, Z.; SUN, Y.; TSANG, D.C.W.; HOU, D.; CAO, X.; ZHANG, S.; GAO, B.; OK, Y.S. Sustainable remediation with electroactive biochar system: mechanisms and Perspectives. **Green Chemistry**. 2020.

WANG, G.; LI, Y.; SHENG, L.; XING, Y.; LIU, G.; YAO, G.; NGO, H. H.; LI, Q.; WANG, X. C.; LI, Y. Y.; CHEN, R. A review on facilitating bio-wastes degradation and energy recovery efficiencies in anaerobic digestion systems with biochar amendment. **Bioresource technology**. v. 314, p. 123777, 2020.

WANG, L.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; LI, X. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. **Waste management**. v. 34, p. 2627-2633, 2014.

- WANG, X.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon – nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**. v. 120, p. 78-83, 2012.
- WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; WANG, L.; XIAO, H.; DENG, S. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)- involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄), nitrate (NO₃), and phosphate (PO₄⁻³). **Chemosphere**. v. 119, p. 646-653, 2015.
- WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 7928-7940, 2008.
- WONG, L. W.; YEUNG, K. L. Biological applications of zeolite microspheres. **Studies in surface science and catalysis**. v. 170, p. 1508-1513, 2007.
- WU, Y.; WANG, S.; LIANG, D.; LI, N. Conductive materials in anaerobic digestion: From mechanism to application. **Bioresource technology**. v. 298, p. 122403, 2020.
- XU, S.; HE, C.; LUO, L.; LÜ, F.; HE, P.; CUI, L. Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester. **Bioresource technology**. v. 196, p. 606-612, 2015.
- YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 46, p.218-235, 2015.
- YE, M.; LIU, J.; MA, C.; LI, Y. Y.; ZOU, L.; QIAN, G.; XU, Z. P. Improving the stability and efficiency of anaerobic digestion of food waste using additives: a critical review. **Journal of Cleaner Production**. v. 192 p. 316-326, 2018.
- YIN, Q.; GU, M.; HERMANOWICZ, S. W.; HU, H.; WU, G. Potential interactions between syntrophic bacteria and methanogens via type IV pili and quorum-sensing systems. **Environment International**. v. 138, p. 105650, 2020.
- YUAN, H.; ZHU, N. Progress in inhibition mechanisms and process control of intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy**. v. 58, p. 429-438, 2016.
- ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 38, p. 383–392, 2014.
- ZHANG, J.; ZHAO, W.; ZHANG, H.; WANG, Z.; FAN, C.; ZANG, L. Recent achievements in enhancing anaerobic digestion with carbon-based functional materials. **Bioresource technology**. v. 266, p. 555-567, 2018.
- ZHANG, L.; LEE, Y. W.; JAHNG, D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 8, p. 5048–5059, 2011.

ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; HARTMAN, K.; WANG, F.; LIU, G.; CHOATE, C. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**. v. 98, n. 4, p. 929-935, 2007.

ZHANG, T.; LIU, L.; SONG, Z.; REN, G.; FENG, Y.; HAN, X.; YANG, G. Biogas production by co-digestion of goat manure with three crop residues. **Plos one**. v. 8, n. 6, p. e66845, 2013.

ZHAO, Y.; WANG, A.; REN, N. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 2952-2959, 2010.

ZHAO, Z.; ZHANG, Y.; HOLMES, D. E.; DANG, Y.; WOODARD, T. L.; NEVIN, K. P.; LOVLEY, D. R. Potential enhancement of direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with biochar in up-flow anaerobic sludge blanket reactors. **Bioresource Technology**. v. 209, p. 148-156, 2016.

ZICKERFOOSE, C.; HAYES, R.B.J. **Anaerobic sludge digestion: operations manual**. EPA 430/9-76-001, US National Technical Information Service, Springfield, VA, Washington, 1976.