



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Daniela dos Santos Santana

**O MÉTODO SIMPLEX PARA PLANEJAMENTO DE SUBSTRATO-INÓCULO
PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DOS
RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS**

Recife

2023

Daniela dos Santos Santana

**O MÉTODO SIMPLEX PARA PLANEJAMENTO DE SUBSTRATO-INÓCULO
PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DOS
RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS**

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

Área de Concentração: Geotecnia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Odete Holanda Mariano

Recife

2023

Catálogo na fonte

Bibliotecária Rosineide Mesquita Gonçalves da Luz, CRB-4 / 1361

S232m

Santana, Daniela dos Santos

O método simplex para planejamento de substrato-inóculo para otimização da produção de biometano a partir dos resíduos de frutas e verduras / Daniela dos Santos Santana. – 2022.

78 f.: il., figs., tabs. e siglas.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Odete Holanda Mariano.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Digestão anaeróbia. 3. Rúmen bovino. 4. Biossólidos de efluentes. 5. Resíduos frutas. 6. Verduras e legumes (RFV). 7. Desenho de misturas. 8. Gráficos de efeito. I. Mariano, Maria Odete Holanda (Orientadora). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 53

DANIELA DOS SANTOS SANTANA

**O MÉTODO SIMPLEX PARA PLANEJAMENTO DE SUBSTRATO-INÓCULO
PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DOS
RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Geotecnia.

Aprovada em 09/02/2023

BANCA EXAMINADORA

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Maria Odete Holanda Mariano (orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Laís Roberta Galdino de Oliveira (examinadora externa)
Universidade Federal de Goiás

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Alessandra Lee Barbosa Firmo (examinadora externa)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

participação por videoconferência
Dr.^a Liliana Andréa dos Santos (examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora por todas as bênçãos e por permitir que mais um objetivo fosse atingido em minha vida.

Aos meus pais (Célia e José Alves), meu irmão Jose Anderson que iniciou essa caminhada na área da engenharia e sempre incentivando/apoiando em todas as situações adversas. As minhas sobrinhas Isabella e Alinne pelos sorrisos e força para continuar essa caminhada.

À Jonathan Texeira, meu namorado, amigo, cúmplice e companheiro em todos os momentos, pela força, incentivo nos momentos de dificuldades, os quais não foram poucos, e principalmente por sempre me mostrar que posso me superar, confiando no meu potencial.

A minha orientadora professora Maria Odete Mariano por acreditar e incentivar a não desistir desta caminhada.

Ao professor Fernando Jucá, por sua amizade pela confiança depositada.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pelo apoio desta pesquisa.

Ao Engenheiro Antônio Brito pela sua amizade, ajuda e conselhos nos nossos momentos do café da tarde.

Aos amigos de todas as horas: Lais e Derovil (eterno chefia, piada interna), pelas conversas e compreensões.

Ao Grupo de Resíduos Sólidos (GRS), Ericka, Talita, Sávio pelo companheirismo e troca de conhecimento.

A Finep e a CEASA-PE, pelo apoio financeiro e fornecimento de resíduos orgânicos para o desenvolvimento da pesquisa e que possibilitou a realização deste trabalho, respectivamente.

“Só existem dois dias no ano que nada pode ser feito. Um se chama ontem e o outro se chama amanhã, portanto hoje é o dia certo para amar, acreditar, fazer e principalmente viver”. BSTAN-VDZIN-RGYA-MTSHO; KAMALAŚĪLA (2001).

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) é uma das tecnologias de bioconversão mais utilizadas para a produção de energia renovável a partir de resíduos orgânicos devido à sua capacidade de converter carbono orgânico em metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Portanto, o objetivo do presente trabalho foi investigar quantitativamente a influência da mistura de inóculos na digestão de resíduos de frutas e hortaliças (FVW) para o aumento da produção de biometano. Um modelo de design de mistura (Método Simplex) foi ajustado aos dados para avaliar interações sinérgicas e antagônicas. A mistura de todos os inóculos consistiu em digestato, biofertilizante líquido, rúmen e lodo doméstico anaeróbio. Os resultados mostram que a digestão de FVW com uma relação de inóculo de 25%:75% de biofertilizante líquido e rúmen, respectivamente, é ótima para aumentar a produção de biometano (453,12 Nml/gSV), sendo 4,16 vezes a mais que o controle positivo (celulose microcristalina), enquanto a digestão com uma proporção de 25%:75% de biofertilizante líquido e digestato resultou na menor produção de biometano (256,7 Nml/gSV) em apenas 2,43 vezes a mais que o controle positivo. Os resultados gerais indicam que a presença de líquido ruminal, na proporção estudada da mistura de inóculos teve um efeito positivo no aumento da produção de biometano e biodegradabilidade anaeróbia da FVW e, portanto, pode contribuir para uma maior eficiência na DA. A utilização *método simplex centroide* juntamente com o método das superfícies de resposta provou ser uma ferramenta promissora para a previsão da razão de mistura ótima para os inóculos em ensaios nos reatores, uma vez que permitiu analisar, de forma compacta todas as possíveis combinações dos inóculos e uma visão holística da influência de cada inóculo em termos de produção do biometano.

Palavras-chave: digestão anaeróbia; rúmen bovino; biossólidos de efluentes; resíduos frutas; verduras e legumes (RFV); desenho de misturas; gráficos de efeito.

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is one of the most widely used bioconversion technologies for the production of renewable energy from organic waste, due to its ability to convert organic carbon into methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂). Therefore, the objective of the present work was to quantitatively investigate the influence of inoculum mixing on the fermentation of fruit and vegetable (FVW) waste in order to increase biomethane production. A mixture design model (simplex method) was fitted to the data to evaluate synergistic and antagonistic interactions. The mixture of all inocula consisted of digestate, liquid biofertilizer, rumen, and anaerobic domestic sludge. The results show that the fermentation of VWF with an inoculum ratio of 25%:75% of liquid biofertilizer and rumen, respectively, is optimal for increasing biomethane production (453.12 Nml/gSV), the lowest biomethane production (256.7 Nml/gSV) was obtained with a 25%:75% ratio of liquid biofertilizer and digestate, which is only 2.43 times more than the positive control (microcrystalline cellulose). Overall, the results indicate that the presence of rumen fluid in the studied proportion of the inoculum mixture had a positive effect on increasing biomethane production and anaerobic biodegradability of VWF, and therefore may contribute to greater efficiency in AD. The use of the centroid simplex method in conjunction with the response surface method proved to be a promising tool for predicting the optimal mixing ratio for inoculum in reactor tests, as it allowed a compact analysis of all possible inoculum combinations and a holistic view of the influence of each inoculum in relation to biomethane production.

Keywords: anaerobic digestion; cattle rumen content; wastewater biosolids; fruit and vegetable waste; mixture design; effect plots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Matriz Energética Mundial 2020	17
Figura 2 –	Matriz Energética Brasileira 2021	18
Figura 3 –	Emissões de CO ₂ X Recuperação de metano CH ₄	19
Figura 4–	Plantas em operação no Brasil em 2021	19
Figura 5 –	Fontes de substratos	20
Figura 6 –	Mapa Geral da CEASA-PE	22
Figura 7 –	Composição Gravimétrica anual, referente à 2018	23
Figura 8 –	Conversão biológica em sistemas anaeróbios	25
Figura 9 –	Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia	26
Figura 10 –	Sistema de coordenadas simplex com três componentes.....	37
Figura 11 –	Fluxograma da análise de potencial de biometano.....	39
Figura 12 –	Localização do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco.....	40
Figura 13 –	Localização da Estação de Tratamento de Esgoto Mangueira.....	42
Figura 14 –	Localização do Abatedouro Regional de Paudalho Pernambuco.....	43
Figura 15 –	Reator de Metanização “Digestato (R3)”	44
Figura 16 –	Biofertilizante (BIO)	44
Figura 17 –	Equipamentos instalados no laboratório Grupo de Resíduos Sólidos /UFPE.....	45
Figura 18 –	Configuração experimental dos pontos nas coordenadas Simplex com três componentes	47
Figura 19 –	Configuração experimental dos pontos nas coordenadas Simplex com três componentes	56
Figura 20 –	Produção Acumulada de Biometano nos reatores	57
Figura 21 –	Modelos cinéticos configurações estudadas: Misturas (inóculos + substrato)	60
Figura 22 –	Gráficos dos resíduos e valores preditos pelos modelos.....	64
Figura 23 –	Gráficos de contorno do Design de Misturas	67
Figura 24 –	Gráficos de efeito	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	TOP 10 das comercializações dos produtos Hortigranjeiros CONAB 2021	21
Tabela 2 –	Intervalo de temperatura da digestão anaeróbia	29
Tabela 3 –	Estudos sobre DA dos resíduos orgânicos e diferentes inóculos.....	33
Tabela 4–	Revisão de estudos de DA utilizando diferentes tipos de inóculos resíduos de frutas e verduras	34
Tabela 5 –	Quilometragem média para cada um dos cinco experimentos	36
Tabela 6 –	Composição do substrato	41
Tabela 7 –	Resumo da caracterização físico-química dos substratos e Inóculos	45
Tabela 8 –	Configurações das Misturas dos inóculos	47
Tabela 9 –	Configurações dos pontos para pré-incubação	49
Tabela 10 –	Configurações Experimentais do AMPTS II	50
Tabela 11 –	Caracterização dos inóculos utilizados	53
Tabela 12 –	Caracterização dos inóculos e substrato após da Digestão Anaeróbia.....	55
Tabela 13 –	Produção acumulada de biometano experimental.....	56
Tabela 14 –	Ajuste de Curva dos Reatores– Modelos Cinéticos.....	59
Tabela 15 –	Estatísticas de resumo dos modelos.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácidos graxos voláteis
AMPTS II	<i>Automatic methane potential test system</i>
AT	Alcalinidade total
BIO	Biofertilizante líquido
BMP	Biochemical methane potential
CEASAS	Centrais de Abastecimentos
CH ₄	Gás metano
CIBIOGAS	Centro Internacional de Energias Renováveis
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DA	Digestão anaeróbia
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de Tratamento
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
H ₂	Hidrogênio
LE	Lodo esgoto
MDE	Projeto de experimentos de misturas
PH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
R^2	Coefficientes de regressão linear
R3	Digestato
<i>RMSE</i>	Raiz quadrada do erro médio
ROs	Resíduos orgânicos
RU	Rúmen
SF	Sólidos fixos
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
VFAS	Análise de ácidos graxos voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA DOS RESÍDUOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DO CENTRO DE ABASTECIMENTO E LOGÍSTICA	17
3.2	PANORAMA DE GERAÇÃO DE BIOMETANO NO BRASIL	19
3.3	DIGESTÃO ANAERÓBIA E ETAPAS	24
3.3.1	Fatores que influenciam a digestão anaeróbia	28
3.4	ENSAIOS EXPERIMENTAIS DO POTENCIAL DE BIOMETANO E NORMATIVAS	31
3.4.1	Norma DIN 38414-8 - Determination of amenability to anaerobic digestion	31
3.4.2	Norma VDI 4630 - Fermentation of organic materials: Characterization of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests	32
3.5	INFLUÊNCIA DO INÓCULO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA	32
3.6	PROJETO DE EXPERIMENTOS DE MISTURAS	35
4	METODOLOGIA E ESTRUTURA EXPERIMENTAL	39
4.1	COLETA DE AMOSTRAS – SUBSTRATO E INÓCULOS	39
4.1.1	Resíduos Orgânicos - CEASA – PE	40
4.1.2	Inóculos	41
4.1.2.1	Inóculo da ETE Mangueira – Lodo de esgoto (LE)	41
4.1.2.2	Inóculo do Abatedouro de Paudalho – Rumén (RU)	42
4.1.2.3	Biodigestor – CEASA: Digestato (R3) e Biofertilizante (BIO)	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E DOS INÓCULOS	44
4.3	AValiação DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO	46
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL - DESIGN DAS MISTURAS	47
4.5	ENSAIOS EXPERIMENTAIS DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE BIOMETANO (BMP)	48
4.5.1	Configuração experimental	49
4.5	MODELOS CINÉTICOS	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS	53

5.2	ANÁLISE DE REGRESSÃO DOS MODELOS CINÉTICOS	57
5.3	DESENHO EXPERIMENTAL DAS MISTURAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
6.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O aumento constante do aquecimento global ocorrido após meados do século XX e intensificado por ações antrópicas baseadas na emissão gases de efeito estufa, como o metano, é uma realidade que preocupa não só pelo danos danosos ao meio ambiente e à qualidade de vida dos seres humanos, mas também para a preservação das gerações futuras (SILVA;PAULA, 2015). A fim de evitar danos desmedidos à existência dos seres humanos, estudos recentes realizados pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) examinaram a necessidade de limitar o aquecimento global pós época pré-industrial a 1,5 °C ao invés de 2 °C, conforme era previsto anteriormente pelo Acordo Climático de Paris, firmado em 2015.

Devido a rápida urbanização e o crescimento populacional aumentou a necessidade de uma gestão adequada dos resíduos sólidos em todo o mundo. Assim a produção de resíduos orgânicos pode ser pensada como parte integrante de uma sociedade. Os resíduos orgânicos são gerados a partir da agricultura, processamento de alimentos, residências domésticas, etc. (ANHURADHA; ARRRIVUKKARASAN, 2020).

No Brasil, a atividade agrícola resulta em aproximadamente 25,5 % do produto interno bruto – PIB (CNA, 2022), sendo assim um dos maiores produtores mundiais de produtos agrícolas e o terceiro maior exportador mundial. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura estima-se que, todos os anos, 1,3 bilhão de toneladas de alimentos são perdidos e desperdiçados mundialmente, que representa cerca de 33% de tudo que é produzido (FAO, 2018).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010) traz dentre os objetivos é a destinação final ecologicamente adequada de rejeitos a fim de melhorar a eficiência da gestão de resíduos sólidos no país. Por aqui, a política reforça o tratamento como uma de suas prioridades e enfatiza o apoio desenvolvimento de sistemas de gestão com foco na recuperação e aproveitamento energético. Os tratamentos disponíveis incluem a digestão anaeróbica descrito como uma abordagem promissora, principalmente porque

representa uma oportunidade reduzir a poluição ambiental, minimizando os efeitos da crise energética.

Uma alternativa sustentável para destinação dos resíduos de alimentos, como frutas, verduras e legumes (RFV) descartados em “packing houses” e Centrais de Abastecimentos (Ceasas) é o uso da digestão anaeróbia (DA) para produção de biogás (energia) e fertilizante (composto orgânico). O Brasil não tem dados precisos sobre a quantidade de resíduos orgânicos provenientes de perdas e desperdício de alimentos, mas há estimativa que esse valor possa ser da ordem de 42% da produção total de alimentos no Brasil, sendo que as “packing houses” e Ceasas são os principais geradores (DAL’ MAGRO; TALAMINI, 2019).

Após os processos da digestão anaeróbia (DA), o biogás pode ser convertido para biometano, que é considerado uma alternativa atraente de energia renovável ao gás natural. A conversão do biogás para biometano pode ajudar a atingir os objetivos atuais de políticas energéticas, ambientais e de gestão de resíduos. Hoje, o biometano é normalmente usado como combustível no setor de transporte ou injetado na rede de gás, economizando toneladas de emissões equivalentes a CO₂ (IGLESIAS *et al.*, 2021).

Existem diferentes critérios para avaliar o desempenho dos processos de DA, no entanto, o mais bem aceito e comumente usado é o procedimento de potencial bioquímico de metano (BMP). O BMP é definido como a capacidade de um substrato ser convertido em metano e dióxido de carbono. A determinação de BMP é o primeiro passo na avaliação da digestibilidade ou aplicabilidade de substrato. O parâmetro BMP fornece informações valiosas sobre degradabilidade, rendimento de biogás e de metano, potencial energético que pode também subsidiar a avaliação econômica de novas usinas de biogás. O BMP é geralmente determinado empregando ensaio de fermentação anaeróbia em lote. Este método é confiável, direto e evita inconsistências nos dados coletados. (PAGES-DIAZ *et al.*, 2018).

Inicialmente, ainda em escala de laboratório, deve-se avaliar o design da mistura, pois este é um método considerado importante para determinar as proporções ideais de componentes em uma mistura. Para tanto, avalia-se várias

proporções (denominadas de misturas) entre o substrato (material a ser biodegradado) e o inóculo (função de otimizar a geração de biogás e metano no ensaio BMP, devido ao seu maior percentual de nutrientes, micro-organismos e teor de umidade). A quantidade total de material deve ser mantida constante em um experimento de projeto de mistura. Isso permite a análise da dependência do componente proporções sem confundir a variabilidade devido a mudanças na quantidade total da mistura. A análise de projeto de mistura fornece informações valiosas sobre as interações entre fatores independentes. Também fornece uma melhor compreensão da resposta variáveis (BURUK SAHIN; AKTAR DEMIRTAŞ; BURNAK, 2016; CORNELL, 2011; MLAİK *et al.*, 2022).

Esta pesquisa gerou dados experimentais para otimização nas etapas de “*start*” e manutenção dos biodigestores, através do planejamento das misturas. O efeito das misturas entre resíduos frutas, verduras e legumes (RFV) (substrato) com lodo de esgoto (LE), rúmen (RU), digestato (R3), biofertilizante (BIO) (inóculo) pela condução do potencial bioquímico de biometano (BMP).

A estrutura da dissertação está dividida da seguinte forma. Na sessão 2 os objetivos geral e específicos, na sessão 3 a fundamentação teórica e sessão 4, apresenta-se o material e métodos, descrevendo a coleta e preparação de matéria-prima e inóculo, e as configurações do desenho experimental. Na sessão 5, discute-se os resultados, modelos cinéticos e efeitos da composição da mistura no planejamento experimental realizado. E por fim na sessão 6, apresentase algumas conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

2 OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos gerais e específicos desse estudo.

2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo geral otimizar o planejamento de experimentos envolvendo misturas de inóculos para a produção de biometano em reatores anaeróbicos, de laboratório, a partir de resíduos frutas e vegetais oriundos do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA/PE).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o potencial de biometanização dos resíduos, em escala laboratorial;
- Realizar o estudo da otimização das misturas de inóculos disponíveis na CEASA/PE para serem utilizados em biodigestores para “start” e manutenção de biodigestores;
- Realizar análise cinética utilizando os modelos de primeira ordem, função Logística e Gompertz modificado baseado nos potenciais metano dos resíduos e inóculos;
- Avaliar a melhor sinergia entre os inóculos e os resíduos de frutas e verduras através do planejamento experimental.

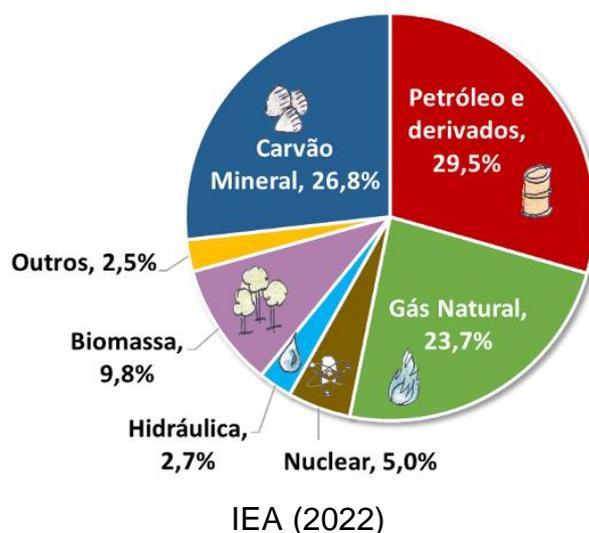
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA DOS RESÍDUOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DO CENTRO DE ABASTECIMENTO E LOGÍSTICA

O crescente desenvolvimento econômico global e o aumento populacional durante as últimas décadas acarretaram o aumento da geração de resíduos. O gerenciamento ineficaz dos resíduos sólidos é um problema atual que potencializa a poluição ambiental. Ao mesmo tempo, a demanda crescente de energia e a exploração de combustíveis fósseis são desafios enfrentados mundialmente (MEHARIYA *et al.*, 2018; RODRIGUEZ *et al.*, 2018). Com o objetivo de superar essas adversidades, pesquisadores têm buscado abordagens que consigam integrar a gestão de resíduos orgânicos à produção de energia limpa (MEHARIYA *et al.*, 2018).

Pode-se observar que a matriz energética mundial é baseada em combustíveis não renováveis como carvão (26,8%), petróleo (29,5%) e gás natural (23,7%), segundo o Balanço Energético Nacional, divulgado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Figura 1.

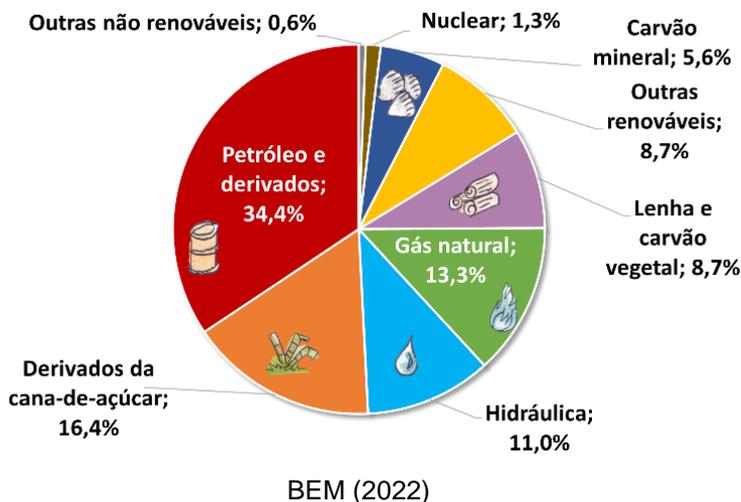
Figura 1 – Matriz Energética Mundial 2020



A matriz energética brasileira é muito diferente da mundial. No Brasil, apesar do consumo de energia de fontes não renováveis ser maior do que o de

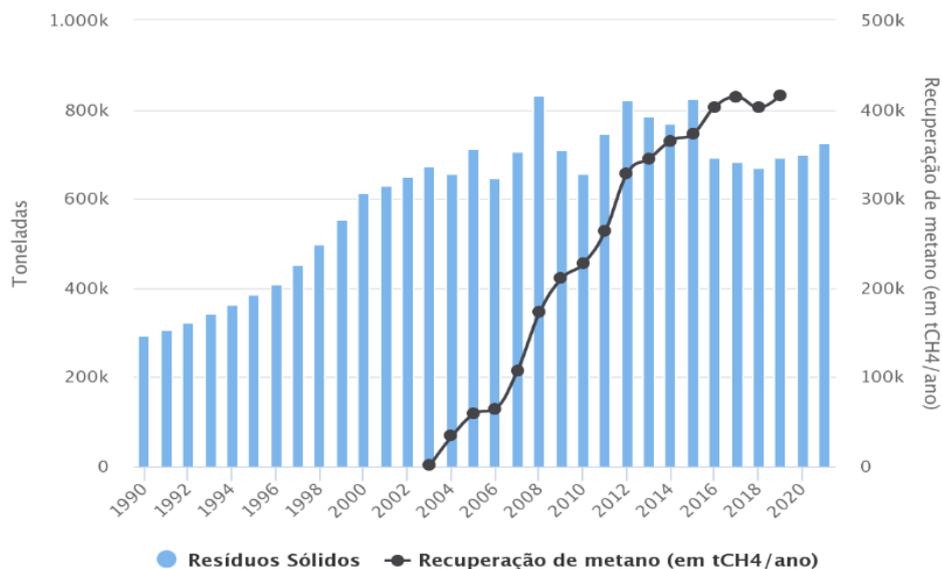
renováveis, usamos mais fontes renováveis que no resto do mundo. Somando lenha e carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana e outras renováveis, nossas renováveis totalizam 44,8%, quase metade da nossa matriz energética, conforme mostrado Figura 2.

Figura 2 – Matriz Energética Brasileira 2021



Muitas das tecnologias de energia verde e de baixa emissão dos gases que causam o efeito estufa existem hoje, mas precisam ser desenvolvidas e expandidas ainda mais. Além de reduzir a grande maioria de suas emissões, os países também poderiam reduzir o uso de recursos essenciais como petróleo e gás, matérias-primas, terra e água. O desafio com o surgimento das energias renováveis é sua intermitência, incerteza e incapacidade de garantir uma produção estável. Apesar da sua importância no processo de transição energética, a variabilidade destas fontes revela grandes preocupações quanto à sua fiabilidade e ao custo da sua implementação na matriz energética.

Em visto disso, o Brasil apresenta uma elevada capacidade de geração de biogás para fins energéticos através dos resíduos orgânicos. O uso desta biomassa para fins energéticos, conforme ilustrado na Figura 3, vem crescendo ao longo da última década, devido a diversos fatores, entre eles destacam-se os avanços tecnológicos, a escassez de recursos naturais e a elevação dos custos de geração de energia. Estes fatores contribuem para a viabilidade técnica e econômica de novos empreendimentos para recuperação energética dos resíduos sólidos orgânicos. Neste cenário, destaca-se o processo de digestão anaeróbia da ROs para produção de metano (Karagiannidis 2012).

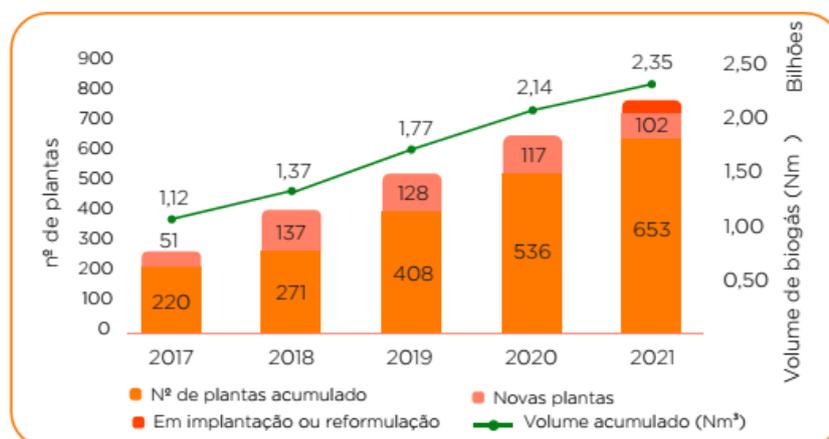
Figura 3 – Emissões de CO₂ X Recuperação de metano CH₄

Fonte: SEEG (2022)

3.2 PANORAMA DE GERAÇÃO DE BIOMETANO NO BRASIL

O levantamento realizado pela plataforma da CIBIOGÁS em 2021, o Brasil gerou 2,35 bi Nm³/ano de biogás, nas 811 plantas de biogás em operação, conforme ilustrado na Figura 4. As fontes dos substratos utilizados nas plantas de biogás podem ser divididas em 03 categorias, conforme Figura 5.

Figura 4 – Plantas em operação no Brasil em 2021



Fonte: CIBIOGÁS (2021)

Figura 5 – Fontes de substratos

FONTE	DESCRIÇÃO	SUBSTRATO
Agropecuária	Envolve atividades de criação animal (aves, bovinos, caprinos, suínos, entre outros).	Esterco animal, efluente proveniente do manejo dos dejetos (urina, fezes, água de lavagem etc.), restos de ração, carcaça de animais mortos não abatidos, entre outros.
Indústria (agroindústrias)	Contempla abatedouros e frigoríficos, usinas de açúcar e etanol, fecularias e amidonarias, cervejarias, indústrias de óleo vegetal, gelatina, entre outras	Efluente industrial e demais resíduos orgânicos provenientes do processo industrial.
Saneamento	Contempla os aterros sanitários (RSU), as usinas de tratamento de resíduos orgânicos e as estações de tratamento de esgoto (ETE).	Resíduos sólidos urbanos (RSU) depositado em aterro sanitário, RSU segregado na fonte (fração orgânica), resíduos de frutas e vegetais (CEASA), restos alimentares (restaurantes, supermercado), esgoto sanitário

Fonte: CIBILOGÁS (2021)

No Brasil, a alta atividade agrícola e as densidades urbanas levam à geração de grandes quantidades de resíduos, que poderiam ser tratados por digestão anaeróbia e produzir grandes quantidades de biogás. Todos os resíduos orgânicos, como restos de alimentos, frutas, verduras, resíduos industriais de origem animal e vegetal, esterco animal e também o esgoto, sofrem ações de bactérias que na ausência de oxigênio decompõem esses materiais e geram gases principalmente dióxido de carbono e metano. Quando esses gases não são utilizados são lançados no meio ambiente, contribuindo para o aumento dos índices de emissão de gases de efeito estufa (FERREIRA, L. R. A. *et al.*, 2018).

A intensificação da produção de alimentos (frutas e verduras) e sua distribuição sem planejamento adequado podem ocasionar uma série de impactos ao meio ambiente através da geração de resíduos, e estes, tem se tornado um desafio a ser enfrentado pela sociedade. A concentração física de uma apreciável parte da produção agrícola brasileira de frutas e verduras para a distribuição, comercialização e abastecimento da população ocorre nas Centrais de Abastecimento (CEASA), supermercados e feiras livres que correspondem a geradores de consideráveis quantidades de resíduos sólidos orgânicos(SILVEIRA, 2017).

Atualmente, o Brasil ocupa o ranking dos 10 países que mais perdem alimentos no mundo, com cerca de 35% da produção sendo desperdiçada todos

os anos (SANTOS, K. L. Dos *et al.*, 2020). Segundo o relatório de comercialização anual disponibilizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), em 2021, foram comercializados aproximadamente 17,5 milhões de toneladas hortifrutigranjeiros no país. A Tabela 1 apresenta os 10 maiores Centro de Abastecimento de Produtos hortigranjeiros do Brasil.

Tabela 1 – TOP 10 das comercializações dos produtos Hortigranjeiros CONAB 2021

CEASAS	Quantidade (T) 2021	Ranking
CEAGESP - São Paulo	3.054.856	1º
CEASA/MG - Grande BH	1.462.413	2º
Autarquia Municipal de Abastecimento - Juazeiro/BA	1.427.574	3º
CEASA/RJ - Rio de Janeiro	1.338.263	4º
CEASA/PR – Curitiba	855.172	5º
CEASA/GO – Goiânia	850.012	6º
CEASA/PE – Recife	696.261	7º
CEASA CAMPINAS - SP*	627.285	8º
CEASA/RS - Porto Alegre	611.064	9º
CEASA/BA – Salvador	508.894	10º

Fonte: CONAB (2022)

Avaliando o Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA-PE), o qual encontra-se em 2021 no 7º Ranking, podemos observar na Tabela 1. Segundo o CEASA-PE (2021), a média da geração de resíduos é de 1.100 t/mês de resíduos sólidos, dos quais 90% são orgânicos CEASA-PE, (2021).

Brito (2023) realizou visitas in loco em todos os galpões geradores de resíduos (no total de 48), conforme apresentado na Figura 6 com a finalidade de identificar os galpões que mais descartam resíduo orgânico (RO) desta forma foram realizadas as composições gravimétricas, Figura 7. Conforme definido por Brito (2021), os galpões que apresentam a maior geração de resíduos orgânicos: LP1, LP2, LP3 e PRONAF (Programa Nacional de Alimentação Familiar).

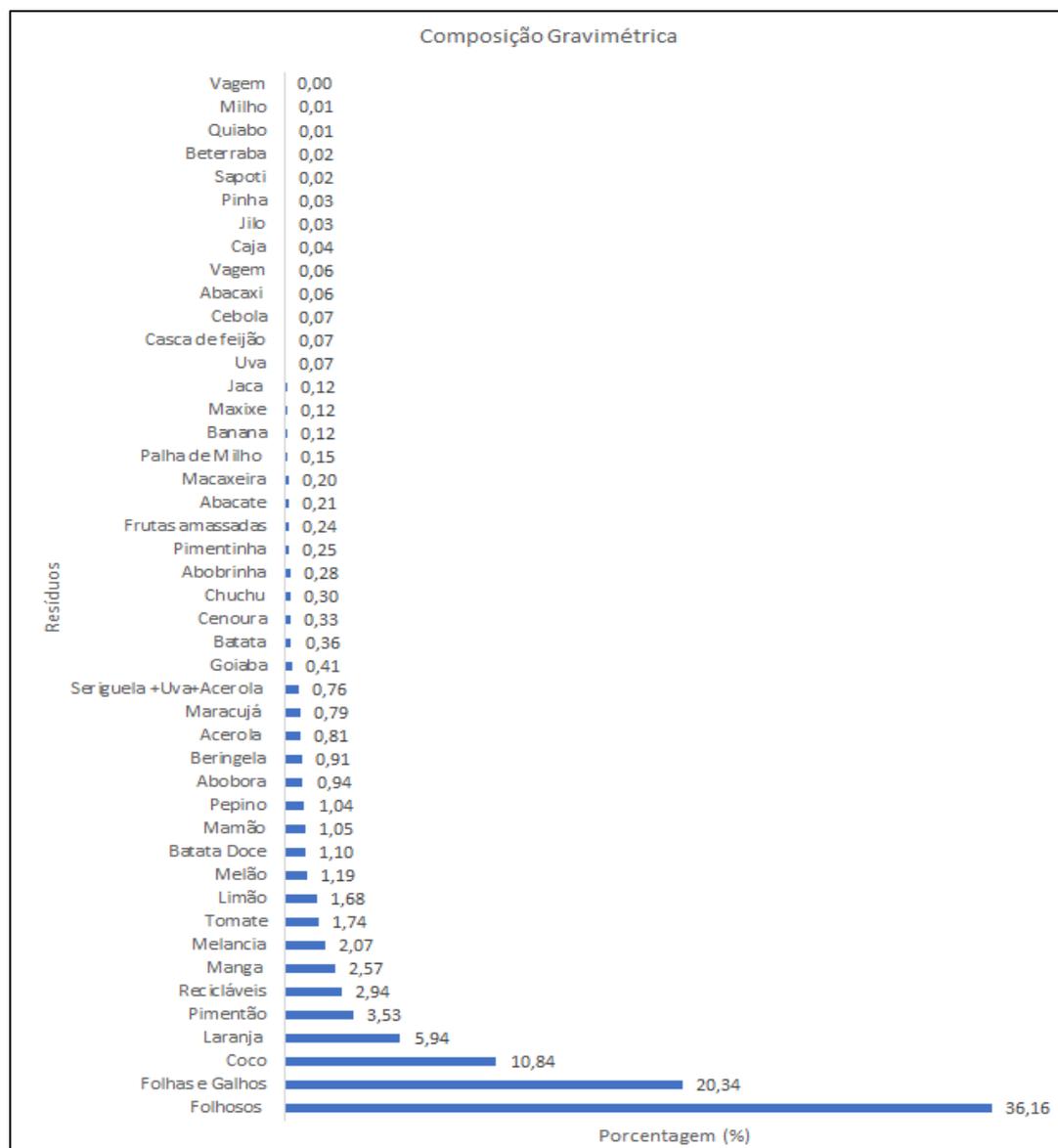
Figura 6 – Mapa Geral da CEASA-PE



Fonte: Brito (2023)

A análise de composição gravimétrica possibilita determinar o percentual dos diferentes materiais que compõem os resíduos em termos de massa, visando à diversificação de seu tratamento, através da valorização dos materiais, em forma de reciclagem, compostagem e de seu potencial energético.

Figura 7. Composição Gravimétrica anual, referente à 2018



Fonte: Brito (2023)

Os resíduos orgânicos (Ros) são uma biomassa que podem servir como matéria-prima para produção de biocombustíveis ou produção de novos produtos a partir de diferentes rotas de conversão, sejam elas termoquímicas ou bioquímicas (COLLING *et al.*, 2016).

O conceito de biomassa pode ser definido como qualquer recurso renovável obtido a partir de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, cuja existência seja natural ou pela atividade humana ou animal, como os subprodutos da atividade agrícola e industrial (FERREIRA. *et al.*, 2018).

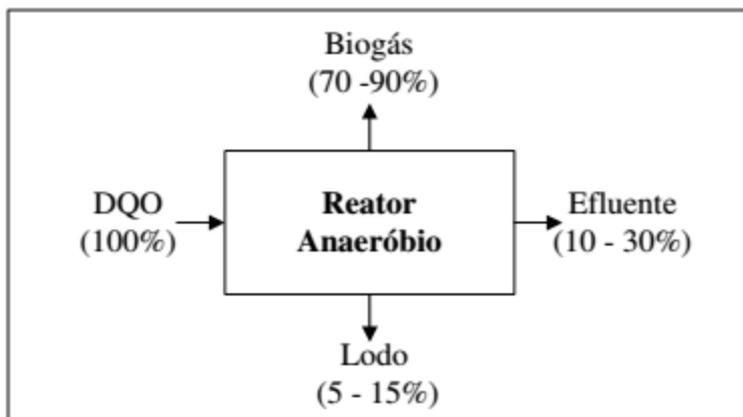
A digestão anaeróbia (DA) foi estabelecida como uma abordagem sustentável para a recuperação de energia renovável de vários tipos de correntes orgânicas. DA é considerado um processo confiável devido à viabilidade econômica e técnica em comparação com outras abordagens disponíveis, como pirólise, torrefação, incineração, gaseificação e método de compostagem. Além disso, DA tem menos impacto na qualidade do ar do que os processos dependentes de combustão e ajuda a minimizar as emissões de carbono ao gerar energia para substituir o combustível fóssil (FERREIRA. *et al.*, 2018; IGLESIAS *et al.*, 2021; ZAMRI *et al.*, 2021).

3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA E ETAPAS

Os processos anaeróbios são definidos como processos biológicos onde a matéria orgânica é metabolizada em ambiente livre de oxigênio ou seus precursores. Os processos anaeróbios podem ser classificados entre fermentação anaeróbia e respiração anaeróbia, dependendo da via metabólica utilizada pelo microrganismo e do tipo de acceptor de elétrons envolvido. A digestão anaeróbia é um processo no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, que realizam fermentação e respiração anaeróbia por interações simbióticas, promove a transformação da matéria orgânica em uma mistura gasosa denominada biogás (CHERNICHARO, C. A. De L., 1997; STEINMETZ, 2016), podemos observar o processo na Figura 6.

A maior parte do material orgânico biodegradável é convertida em biogás (70 a 90%) nos processos anaeróbios. Apenas uma pequena parcela do material orgânico é convertida em biomassa microbiana (5 a 15%), vindo a se constituir no lodo excedente do sistema. O material não convertido em biogás ou em biomassa deixa o reator como material não degradado (10 a 30%), conforme ilustrado na Figura 8. (RIZK; BERGAMASCO, 2009).

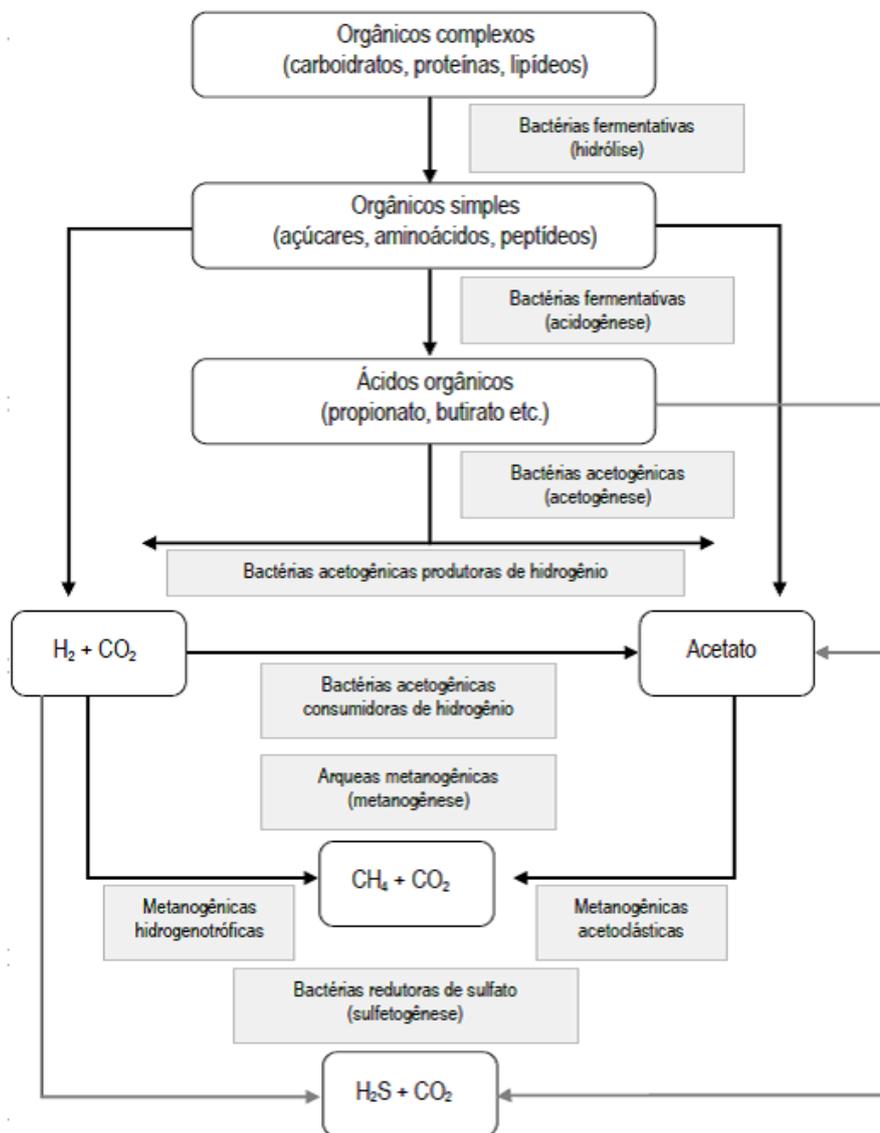
Figura 8 – Conversão biológica em sistemas anaeróbios



Fonte: CHERNICHARO (1997)

O processo biológico de degradação anaeróbia da matéria orgânica é composto por um sensível ecossistema microbiológico, de processos metabólicos complexos. Um consórcio de microrganismos, interdependentes, busca o equilíbrio ambiental da biocenose anaeróbia, de maneira sintrófica e dinâmica. Como esquematizado Figura 9, três grupos fisiológicos de microrganismos fundamentais para o processo de DA: as bactérias fermentativas (ou acidogênicas), as bactérias sintróficas (ou acetogênicas) e as arqueias metanogênicas (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; FERREIRA, B. O., 2015; KREITH; TCHOBANOGLOUS, 2002).

Figura 9 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: Chernicharo (2007)

O material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular por meio de exoenzimas, que são excretadas por bactérias fermentativas, também denominadas bactérias hidrolíticas. A hidrólise é a etapa limitante na DA de resíduos sólidos orgânicos, uma vez que a quebra das macromoléculas sólidas, pelas exoenzimas hidrolíticas liberadas para a acidogênese, é mais lenta, em virtude da menor superfície de contato, se comparada às partículas sólidas presentes no esgoto

doméstico(CHERNICHARO, C. A. De L., 1997; FERREIRA, B. O., 2015; RAPOSO *et al.*, 2012; ZHANG, R. *et al.*, 2007).

A principal dificuldade para difundir esta tecnologia deve-se à menor degradação biológica dos resíduos sólidos em comparação com os resíduos líquidos, devido à composição química e estrutura lignocelulósica dos resíduos sólidos. Sabe-se que a etapa limitante no processo de digestão anaeróbia de resíduos com alto teor de matéria seca é a etapa de hidrólise da matéria orgânica complexa, que é convertida em compostos solúveis.(KAMPERIDOU; TERZOPOULOU, 2021; RAPOSO *et al.*, 2012).

A primeira fase (ou etapa) no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Essa conversão é realizada através da ação de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. As proteínas degradam-se em aminoácidos, os carboidratos em açúcares e os lipídeos em ácidos graxos(CHERNICHARO, C. A. De L., 1997).

Na acidogênese, os produtos oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas e convertidos em compostos simples, que podem ser excretados pelas células. Os compostos produzidos incluem ácidos orgânicos de cadeia curta , alcoóis, gás carbônico, hidrogênio, amônia, além de novas células. A etapa de acidogênese é realizada por um diversificado grupo de bactérias fermentativas, como o da espécie *Clostridium*, que forma esporos e pode sobreviver em ambientes totalmente adversos, e da espécie *Bacteroides*, normalmente presentes nos tratamentos digestivos. A maioria das bactérias acidogênicas é anaeróbia estrita, porém, algumas espécies são facultativas, podendo metabolizar o material orgânico pela via oxidativa, utilizando o oxigênio eventualmente presente no meio e que pode tornar-se tóxico às anaeróbias estritas (KUNZ; STEINMETZ, 2019; LEMOS CHERNICHARO, 2007; STEINMETZ, 2016).

A seguinte etapa é a acetogênese, em que as bactérias acetogênicas convertem os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado

para a próxima fase do processo. Dentre esses produtos gerados, destacam-se o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato(LEMOS CHERNICHARO, 2007)

A última etapa compreende a metanogênese, realizada por organismos metanogênicos, pertencentes ao domínio *Archaea* (arquea em português). As quais utilizam número limitado de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas, além de monóxido de carbono, produzindo assim metano e dióxido de carbono(KUNZ; STEINMETZ, 2019; LEMOS CHERNICHARO, 2007; MAO *et al.*, 2015).

3.3.1 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

Diversos fatores podem influenciar na digestão anaeróbia, seja efeitos sinérgicos e antagônicos:

a) Potencial hidrogeniônico (pH), relação acidez/alcalinidade

O pH é uma escala usada para representar a acidez ou basicidade de uma solução aquosa. O pH é um dos mais parâmetros importantes que governam a atividade bacteriana no processo de DA.

Podemos diferenciar em dois grupos principais dependem de faixas estabelecidas de pH para obter ótima produtividade. As bactérias produtoras de ácidos (acidogênicas) e as produtoras de metano (metanogênicas). As acidogênicas preferem pH entre 5,5 e 6,5. Já as metanogênicas preferem a faixa entre 7,8 e 8,2. Em ambiente com ambas as culturas coexistindo, a faixa ótima de pH abrange 6,8 a 7,4 (GERARDI, 2003; LEMOS CHERNICHARO, 2007).

O pH pode ser mantido pela adição de bicarbonato ou carbonato como tampão de alcalinidade ou através de pré-tratamentos (HUSSAIN; HAIT, 2022). Está intrinsecamente relacionado com a alcalinidade e os ácidos orgânicos formados no sistema, valendo-se como um indicador de acúmulo de ácidos e íons de H⁺ no reator. Entretanto, por ser um parâmetro mensurado em escala logarítmica, a resposta ao acúmulo de ácidos no sistema pode ser lenta e comprometer a análise e interpretação desses dados (FERREIRA, B. O., 2015; KUNZ; STEINMETZ, 2019; SOUZA, 1984)

Um fator importante pode afetar a capacidade tampão (alcalinidade) no reator anaeróbio. Normalmente a alcalinidade em um reator anaeróbio varia de 1000 a 5000 mgCaCO₃/L e a estabilidade do processo também pode ser avaliada pela relação entre acidez e a alcalinidade (KREITH; TCHOBANOGLOUS, 2002; LEMOS CHERNICHARO, 2007).

b) Temperatura

A temperatura tem efeito na velocidade de crescimento e no metabolismo dos microrganismos(KUNZ; STEINMETZ, 2019). Em geral, temperaturas mais elevadas, que não afetem a sobrevivência dos microrganismos, contribuem para o aumento da solubilização dos compostos orgânicos, acelerando a cinética da reação de hidrólise no digestor e melhorando a eficiência do processo. Todavia, o aumento da temperatura pode causar efeito inibitório no processo de digestão anaeróbia, devido ao favorecimento da formação de amônia livre que é tóxica às arqueas metanogênicas(KUNZ; STEINMETZ, 2019; MEHARIYA *et al.*, 2018). Desta forma podemos ter diferentes temperaturas, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Intervalo de temperatura da digestão anaeróbia

Psicrofílica	15°C
Mesofílica	37°C
Termofílica	60°

Fonte: (KUNZ; STEINMETZ, 2019)

c) Teor de umidade e Teor de Sólidos Totais (ST)

A umidade é um parâmetro fundamental na digestão anaeróbia, uma vez que proporciona o contato do substrato e nutrientes com os micro-organismos, além de ser agente condutor de enzimas e outros metabólitos importantes para a digestão anaeróbia, também viabilizar determinadas reações necessárias ao processo 012(SANTOS, L. A. D., 2019a).

Os processos de metanização também podem ser classificados em função do teor de umidade nos reatores, sendo definidos como: processos de metanização via úmida (< 5% ST); via semiseca (10 – 20% ST); e via seca (> 20 % ST). Essa distinção entre teores de umidade influencia, principalmente, as taxas transferência de metabólitos entre as fases acidogênicas e metanogênicas

e, conseqüentemente, os rendimentos de produção de metano. (FERREIRA, B. O., 2015; LIN *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Segundo o “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2017), há nove frações diferentes de sólidos que podem ser quantificadas em uma amostra de substrato a ser biodigerido. Basicamente, diferem entre si pelas características de tamanho de partícula e volatilidade: sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV).

A análise de teor de sólidos é usada para definir a quantidade de matéria orgânica presente no substrato com potencial para ser biometanizada pelos micro-organismos. O teor de sólidos é um parâmetro essencial para caracterização da matéria orgânica a ser biodigerida e está diretamente relacionado com a quantidade de água presente no substrato (excesso ou carência de água), sendo expressa em gramas por litro ou porcentagem. Conforme a quantidade de água presente, o substrato poderá assumir um aspecto líquido, pastoso ou sólido.(LIMA, 2016).

Devido à falta de padronização das unidades de medida para expressar a fração orgânica da amostra e por consequência basear a produção de gás em uma base específica. É comum encontrar resultados que remetem a diferentes parâmetros: sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos suspensos voláteis (SSV), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou até baseado no volume (ex. m³) no caso de efluentes e dejetos de suínos. Parâmetros como a DBO e a DQO são bastante difundidos para expressar a fração orgânica em efluentes de origem sanitária ou industrial (AQUINO *et al.*, 2007). Nos ensaios para avaliação de degradabilidade de lodos de origem sanitária, industrial, ou da fração orgânica de RSU, também é possível encontrar recomendações quanto ao uso do teor de SV ou SSV, pois, a determinação de DQO e DBO nestes casos torna-se inviável ou passível de incertezas (ANGELIDAKI *et al.* 2009). Para os substratos agropecuários (resíduos e culturas energéticas) os resultados costumam ser expressos em

base no teor de sólidos voláteis (SV) e isso é convencionado pela norma 4630 (STEINMETZ, 2016; VDI, 2006).

3.4 ENSAIOS EXPERIMENTAIS DO POTENCIAL DE BIOMETANO E NORMATIVAS

O ensaio Biochemical Methane Potential (BMP) é um método que permite determinar a biodegradabilidade e potencial de geração de metano a partir de substratos orgânicos em sistema de batelada sob condições ótimas (temperatura, pH, umidade, nutrientes), que vem sendo comumente utilizado por vários autores para avaliar diferentes combinações entre substrato e inóculos em diferentes proporções (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; DA SILVA *et al.*, 2018; FILER; DING; CHANG, S., 2019; LEE, B. *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2011; OLIVEIRA, L. R. G. *et al.*, 2021; SANTOS, L. A. D., 2019b; YOON *et al.*, 2018).

Existe uma variedade de metodologias para a realização dos ensaios de digestão anaeróbia e avaliação do potencial de produção de metano, nas publicações mais recentes destacam-se as normas técnicas DIN 38414(S8)¹, ISO 11734² e a VDI 4630³.

3.4.1 Norma DIN 38414-8 - Determination of amenability to anaerobic digestion

Esta norma é um dos primeiros procedimentos padronizados descritos formalmente, publicada em 1985. Apesar de hoje ter sido substituída pela norma VDI 4630, ainda é referenciada para construção do sistema de tubos eudiômetros, aparato utilizado para medir volumetricamente a produção de biogás durante a digestão anaeróbia. Numa tradução direta: —determinação da degradabilidade em digestão anaeróbia, foi originalmente desenvolvida pelo Instituto Alemão para Normatização (DIN) para aplicação na avaliação da

¹ DIN 38414-8:1985 – Métodos normalizados alemães para o exame de águas, águas residuais e lamas; lamas e sedimentos (grupo S); determinação da amenidade à digestão anaeróbia (S 8).

² ISO 11734:1995 – Qualidade da água _ Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia "final" de compostos orgânicos em lamas digeridas _ Método por medição da produção de biogás.

³ VDI 4630:2006 – VDI-Standard: VDI 4630 Fermentação de materiais orgânicos – Caracterização do substrato, amostragem, recolha de dados do material, ensaios de fermentação

degradabilidade de efluentes e esgotos. Ela estabelece condições básicas para execução de ensaios cinéticos em batelada para avaliação da degradação anaeróbia de substratos orgânicos através de testes volumétricos de produção de biogás (KUNZ; STEINMETZ, 2019; VDI, 2006)

3.4.2 Norma VDI 4630 - Fermentation of organic materials: Characterization of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests

Norma desenvolvida pela Associação Alemã de Engenheiros é reconhecida na União Europeia e outras partes do mundo, pois estabelece condições bastante detalhadas para execução de ensaios cinéticos em batelada, semi-contínuo e contínuo para avaliação da recuperação de biogás e/ou metano de substratos orgânicos diversos. Trata-se de um aperfeiçoamento da norma DIN 38414-8 (1985) e desenvolvida para atender as necessidades de normatização em função do rápido crescimento da cadeia do biogás e expansão de energias de fonte renovável na Alemanha. Por sua vez, o procedimento da norma foi construído com foco aos substratos de origem renovável (substratos agropecuários: resíduos e culturas energéticas; além de outros resíduos provenientes de processos industriais ou urbanos). Também é usada como referência para simulação de processos em escala de bancada para auxiliar operação de plantas de produção de biogás em grande escala. (KUNZ; STEINMETZ, 2019; STEINMETZ *et al.*, 2016; VDI, 2006).

3.5 INFLUÊNCIA DO INÓCULO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

O inóculo é uma amostra de material orgânico que contém uma fração de microrganismos que, quando introduzidos no sistema, têm a capacidade de se reproduzir, consumir um determinado substrato e gerar novos microrganismos e onde a biomassa (substrato) é convertida em um novo produto (biogás). Adição de inóculo visa acelerar a partida do digestor reator anaeróbio ajudando a melhorar a eficiência do processo.

Segundo MATA-ALVAREZ *et al* (2000), o uso do inóculo com potencial metanogênico na partida de reatores, é uma estratégia pesquisada com o intuito

de melhorar o rendimento da digestão anaeróbia utilizando substrato que, em muitos casos, aumenta a produção de biogás e diminui o tempo de degradação. Normalmente são usados como inóculos lodo de esgoto digerido, lodo de UASB, estrume, resíduo digerido e lixiviado (KHALID et al., 2011), a Tabela 3 apresenta alguns inóculos encontrados na literatura.

Tabela 3 – Estudos sobre DA dos resíduos orgânicos e diferentes inóculos

Resíduo	Inóculo	Autor
FORSU + lodo primário + lodo ativado	Esterco bovino e lodo de digestor anaeróbio	STROOT (2001)
Frutas e Verduras	Lodo de digestor	BOUALLAGUI (2003)
FORSU	Estercos, suíno, bovino e rumem bovino	BARCELOS (2009)
Resíduos de alimentos	Esterco bovino e esgoto sintético	REIS (2012)
Resíduos alimentares	Esterco de gado leiteiro	(DAHIYA; JOSEPH, 2015)
Frutas e Verduras	Rúmen, esterco vaca e ureia	BUDIYONO et al. (2018)

Fonte: Autora (2023)

Desta forma podemos empregar o ensaio de BMP para o dimensionamento dos biodigestores, visto que os parâmetros/ misturas dos componentes (inoculo e substratos) são analisados, conforme citados na Tabela 4.

Tabela 4 – Revisão de estudos de DA utilizando diferentes tipos de inóculos resíduos de frutas e verduras

Substratos	Proporções dos inóculos	Temperatura C°	PPB	Pré-tratamento	Fonte
Resíduos de Frutas e Verduras (RFV)	61,3% de lodo de esgoto pré-tratado, 28,6% de resíduo orgânico e 10,1% de esterco de gado		329 mL/g VS)	Micro-ondas, ultrassônicos e térmicos.	(LEE, B. <i>et al.</i> , 2019)
Resíduo padrão CEASA-CE	Lodo de esgoto	35°	0,042m ³ CH ₄ .(KgSubstrato) ⁻¹		(MARQUES, 2019)
Resíduos de processamento de vegetais	Lodo na lagoa anaeróbia da estação de tratamento de efluentes industriais	37 ± 2°C	313,0 LCH ₄ /kgSVT		(ARRUDA, DE, 2020)
Resíduos de frutas e verduras	Rúmen, vegetal resíduos e resíduos de frutas, respectivamente) 1:1:2	37 ± 2°C	de 791 mL/g VS)		(OZBAYRAM <i>et al.</i> , 2018)
Frutas e vegetais (FVW)	Lodo de esgoto	35°	43,21 LCH ₄		(ANHURADHA; ARRRIVUKKARASAN, 2020)
FORSU¹ e Resíduos de frutas e verduras	1:3 em massa(base SV)	35°	493,8 mL _N _biogás/gS ₇ 396,6 mL _N _CH ₄ /gS ₇		(PAVI <i>et al.</i> , 2017)
Resíduos de frutas e produtos hortícolas (FVW)	Efluente de uma usina de biogás que processa esterco suíno, efluente de uma usina de biogás que processa esterco bovino e um esterco bruto de gado,	37°	288 a 516 LN CH ₄ kg VS ¹		(EDWIGES <i>et al.</i> , 2018)
Bagaço de laranja	Lodo granular	30 °C ± 2 °C	171 N mL·g ⁻¹ VS	Silagem	(SANTOS, L. A. Dos <i>et al.</i> , 2022)
Resíduo de Frutas e Verduras	Lodo anaeróbio de um reator UASB, Líquido Ruminar Bovino e Esterco de carneiro seco.	37°C – condição mesofílica	711,20 NL– reator horizontal		(SANTOS FILHO, DOS <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Autora (2023)

3.6 PROJETO DE EXPERIMENTOS DE MISTURAS

O Projeto de experimentos de misturas (MDE) é uma classe especial de experimentos de superfície de resposta em que o produto sob investigação é composto de vários componentes ou ingredientes. O objetivo principal de um projeto de experimentos de misturas é determinar a influência que cada componente possui sobre o produto final (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; OLIVEIRA, F. A. DE *et al.*, 2011).

Os fatores determinantes são proporções dos componentes de uma mistura e a resposta é uma variável que caracteriza a qualidade dos inóculos, assumida como sendo função da proporção dos componentes. Nesses experimentos, a soma das proporções dos componentes é sempre igual a um (100%).

Antes de apresentar o método de experimentos, iremos apresentar o problema original de mistura, segundo CORNELL (2011).

Problema original de mistura

Para melhor ilustrar iremos considerar a seguinte situação envolvendo misturas: dois tipos de combustíveis, A e B. A propriedade de interesse é a quilometragem (km) percorrida por litro (L) do combustível, ou seja, iremos analisar o rendimento de combustível como a variável de resposta. Temos as seguintes informações que o combustível A faz 13 km/litro e o combustível B faz 7 km/litro.

Primeiramente é testado cada combustível separado (100%) , ou seja, 1 litro do combustível A e depois 1 litro do combustível B, é esperado que o carro percorra $13 + 7 = 20$ km com os dois litros, ou em média, 10 km/L. A questão é a seguinte: se combinar ou misturar os dois combustíveis e conduzir o mesmo carro de teste, há uma mistura de A:B, como um 50%: 50%, ou 33%: 67%, que produz um maior número médio de quilômetros por litro do que os 10 km/L, que foi alcançado?

Um experimento foi realizado, o qual consistia dirigir o carro com a mistura contendo 50% de combustível A e 50% do combustível B. Em todos

os testes ambos os carros foram dirigidos até o termino das misturas Repetindo este experimento cinco vezes, obteve o resultado apresentado na Tabela 5, conforme encontrado (CORNELL, 2011).

Tabela 5 – Quilometragem média para cada um dos cinco experimentos

Experimento	Quilometragem para a mistura de 50%A: 50%B	Quilometragem média por litro
1	24,6	12,30
2	23,3	11,65
3	24,3	12,15
4	23,1	11,55
5	24,7	12,35
Média:		12,00

Fonte: CORNELL (2011)

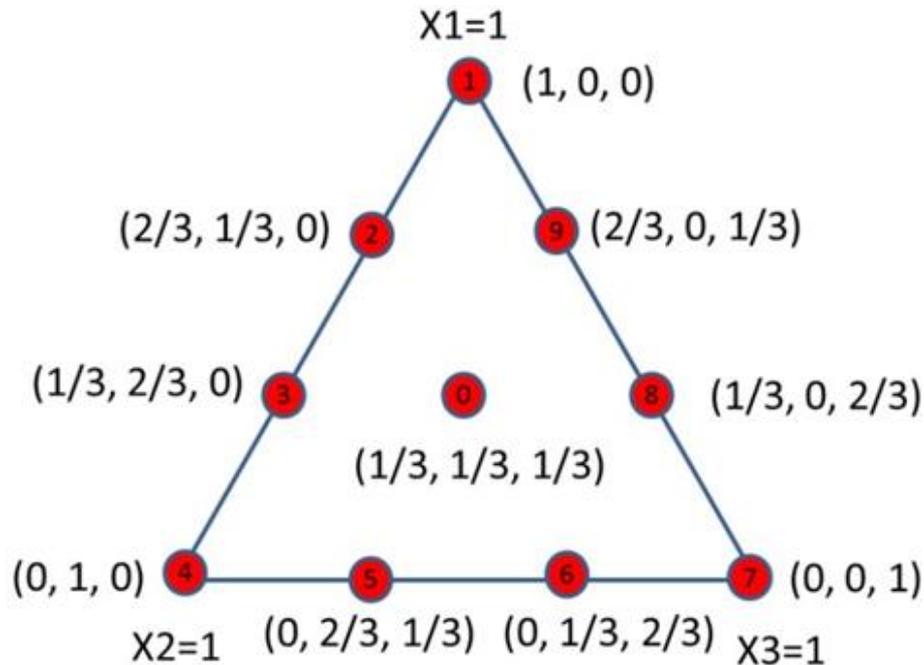
Desta forma obteve-se uma media para a mistura foi de 12,0 km/L, que é maior do que a quilometragem média de 10 km/l para os dois combustíveis. Assim, os combustíveis A e B são considerados complementares entre si quando misturados.

Podemos concluir, que a resposta dos problemas de misturas depende das proporções dos seus componentes e não a quantidade da mistura. A resposta é uma função das proporções dos diferentes ingredientes da mistura. Estas proporções são não-negativas e são expressas como uma fração do total da mistura, cuja soma deve ser igual a um. (CORNELL, 2011)

O espaço formado pelos experimentos de mistura de componentes é descrito como um sistema de coordenadas *simplex*. A distribuição dessas coordenadas de modo uniforme sobre o *simplex* é conhecido como *lattice* (CORNELL, 2011; JONES; MONTGOMERY, 2020).

Por exemplo, para uma mistura de dois componentes, o simplex será uma linha. Quando existem três componentes na mistura, o espaço geométrico simplex será um triângulo equilátero. Para um experimento com quatro componentes, o simplex será um tetraedro. Na Figura 10, podemos ilustrar uma mistura de três componentes.

Figura 10 – Sistema de coordenadas simplex com três componentes



Fonte: Aydram, *et al.* (2021)

Como o planejamento de misturas é um tipo de modelagem de superfície de resposta, no qual as proporções dos componentes (variáveis) são mais importantes do que sua magnitude. A partir dos dados obtidos de um conjunto de composições de misturas, são estabelecidos modelos entre proporções (composição) das variáveis e a resposta, e então as respostas podem ser previstas para qualquer outra composição de mistura desejada dentro do domínio válido do modelo proposto. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável de mistura, que não é independente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade.

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1,00; x_i > 0; i = 1, 2, 3, 4, \dots, q \quad (1)$$

Onde q representa o número de componentes no estudo e x_i representa a proporção de i th componente na mistura. Portanto, há uma correspondência entre o número de termos no polinômio $\{m\}$ e o número de pontos Simplex – Lattice $\frac{(q+m+1)!}{m!(q-1)!}$. Desta forma, cada componente da mistura leva $m + 1$ valores

igualmente espaçados entre 0 e 1, assim, os parâmetros ou coeficientes do polinômio podem ser determinados em função do valor obtido para a variável resposta em cada ponto do Lattice. Sendo assim, para cada grau do polinômio escolhido, a resposta do experimento de misturas pode ser linear, quadrático ou cúbico.

Linear:
$$y = \sum_{i=1}^{q=3} \beta_i x_i \quad (2)$$

Quadrático:
$$y = \sum_{i=1}^{q=3} \beta_i x_i + \sum_{1 < j}^{q=3} \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

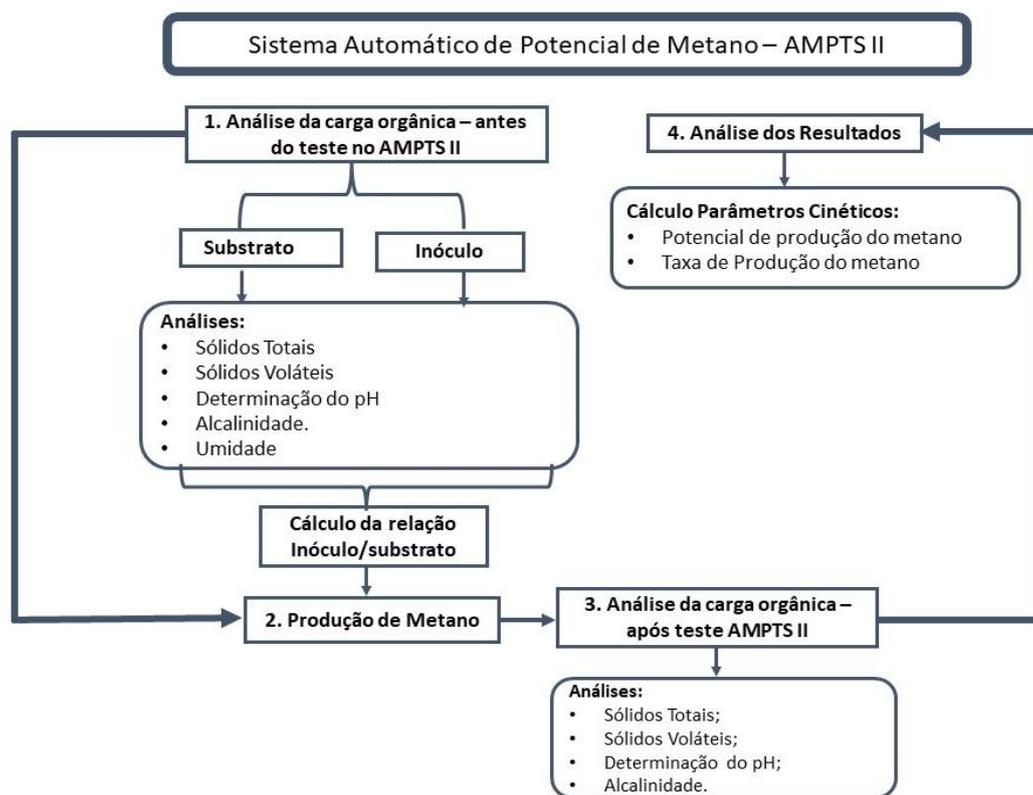
Cúbico especial
$$y = \sum_{i=1}^{q=3} \beta_i x_i + \sum_{1 < j}^{q=3} \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{R3,RU,SS} x_{RU} x_{R3} x_{SS} \quad (4)$$

Onde y representa a produção acumulada de biometano, em Nml/g_{sv}, β_i será a contribuição à resposta de saída para a mistura pura $x_i = 1$ e $x_j = 0$ quando $i \neq j$. Os coeficientes β_{ij} indicam o efeito da combinação dos componentes i e j . Os coeficientes são estimados usando algoritmo de Mínimos Quadrados Ordinários (JONES; MONTGOMERY, 2020; LAZIC, 2005).

4 METODOLOGIA E ESTRUTURA EXPERIMENTAL

Este capítulo está dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na descrição da área de estudo com a apresentação do Centro de Abastecimento de Pernambuco (CEASA/PE) e sua geração de resíduos orgânicos, bem como o local onde foram realizadas as coletas dos substratos e inóculos. Já a segunda etapa descreve a metodologia de coleta empregada, desde a preservação até a chegada ao laboratório, e ensaios de caracterização dos resíduos orgânicos e inóculos. A terceira etapa aborda o ensaio de avaliação do potencial de produção do biometano, que foram realizados através do Sistema automático de teste de potencial de biometano (AMPTS II), conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma da análise de potencial de biometano



Fonte: Autora (2023)

4.1 COLETA DE AMOSTRAS – SUBSTRATO E INÓCULOS

Os ensaios experimentais foram conduzidos no Laboratório de Resíduos Sólidos (GRS/PE) localizado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE),

no Centro de Tecnologia e Geociência (CTG). Os materiais utilizados foram coletados no Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco - CEASA/PE (resíduos orgânicos), Abatedouro de Paudalho e Estação de Tratamento da Mangueira (Inóculos).

Os inóculos foram coletados e armazenados a temperatura ambiente para posterior caracterização físico-química e utilização, em um breve intervalo de tempo, não mais do que 5 dias, e os substratos foram coletados e utilizados no mesmo dia da montagem do experimento.

4.1.1 Resíduos Orgânicos - CEASA – PE

O Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco (CEASA-PE), Figura 12, é a maior central de abastecimento do Norte/Nordeste em volume de vendas, comercializando em torno de 90.000 t/mês em 48 galpões de comercialização. A CEASA-PE gera, em média (dados de 2021), 1.100 t/mês de resíduos sólidos CEASA-PE (2021).

Figura 12 – Localização do Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco



Fonte: Autor (2023).

O presente trabalho utilizou como base a composição gravimétrica realizada por Brito (2023). No entanto a mistura dos substratos foram adaptados, visto que

a soma dos resíduos folhosos, folhas e galhos somam 56,50%, os quais precisam de um pré-tratamento específico para materiais lignocelulósicos, visando o aumento significativo do rendimento da produção de biogás e biometano (LI, Yue; CHEN, Y.; WU, J., 2019).

Vale salientar que o presente trabalho não realizou um pré-tratamento, citados por alguns autores (KAMPERIDOU; TERZOPOULOU, 2021; SANTOS, L. A. Dos *et al.*, 2022; YUE; LI, W.-W.; YU, H.-Q., 2013). Foi realizada uma adaptação, Tabela 6, na composição mássicas dos substratos utilizados na alimentação dos reatores (AMPTS II).

Tabela 6 – Composição do substrato

Item	Resíduo	Fração Mássica
1	Folhosos	20,00%
2	Laranja	26,48%
3	Pimentão	16,32%
4	Melancia	9,38%
5	Tomate	8,32%
6	Melão	5,27%
7	Mamão	5,05%
8	Pepino	4,7%
9	Abobora	4,43%

Fonte: Autora (2023)

4.1.2 Inóculos

Neste trabalho, foram avaliados a mistura de 04 tipos de materiais para serem utilizados como inóculos: lodo de esgoto (LE), rúmen (RU), digestato (R3), biofertilizante (BIO).

4.1.2.1 Inóculo da ETE Mangueira – Lodo de esgoto (LE)

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Mangueira localizada no bairro Mangueira da cidade Recife/PE, Figura 13.a, é gerida pela BRK Ambiental (parceria público-privada com a Companhia Pernambucana de Saneamento - COMPESA). ETE-Mangueira. Os esgotos coletados no bairro da Mangueira,

Mustardinha e adjacências são conduzidos por meio de uma estação elevatória, localizada na mesma área da estação de tratamento. ETE-Mangueira, Figura 13.a, que utiliza o processo de Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente, Figura 13.a e b, e tem a capacidade para tratar 32 litros por segundo, e a Fossa Coletiva de Roda. COMPESA, (2021). Vale salientar que a coleta foi realizada válvula da descarga de fundo do reator UASB), Figura 13.C.

Figura 13 – Localização da Estação de Tratamento de Esgoto Mangueira



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autora (2023)

4.1.2.2 Inóculo do Abatedouro de Paudalho – Rumén (RU)

A coleta do Rúmen foi realizada no Abatedouro Regional da Paudalho/PE, Figura 14, o qual tem sua atividade gerenciada pelo CEASA-PE, diante do contrato firmado entre a Secretaria de Desenvolvimento Agrário – DAS.

Neste abatedouro é realizado o abate industrial de bovinos, suínos, caprinos e ovinhos.

Figura 14 – Localização do Abatedouro Regional de Paudalho Pernambuco



Fonte: Autora (2023)

4.1.2.3 Biodigestor – CEASA: Digestato (R3) e Biofertilizante (BIO)

Os inóculos Digestato (R3) e Biofertilizante (BIO) foram coletados no Biodigestor (em escala piloto) localizado no Centro de Abastecimento e Logística de Pernambuco - CEASA/PE - O.S.

Este biodigestor possui a capacidade de processamento de 1 t/dia de resíduos orgânicos gerados no CEASA/PE, através da tecnologia da digestão anaeróbia para produção de biogás, conforme ilustrado na Figura 15 e biofertilizante (líquido e sólidos), Figura 16.

O biofertilizante trata-se do digerido após o reator de metanização (R3), o qual passa pelo processo de separação do líquido e sólido. Este líquido é chamado de biofertilizante (BIO) sendo armazenado em isotanques, Figura 16, sendo usado durante o processo da trituração, para homogeneização do substrato durante o processo.

Figura 15 – Reator de Metanização
“Digestato (R3)”



Figura 16 – Biofertilizante (BIO)



Fonte: Autora (2023)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E DOS INÓCULOS

A DA pode ser afetada por diferentes fatores, os quais estão relacionados com o substrato e inóculos, as características do biodigestor, bem como as condições de operação. Se caso um parâmetro não esteja dentro da faixa ideal para as *Archaeas Metanogênicas*, ocorrerá o desequilíbrio e como consequência a redução/ inibição para a produção do metano, ocasionando o aumento na concentração dos ácidos orgânicos voláteis e de outros produtos intermediários, inibindo ainda mais a produção do biogás.

Desta forma faz-se necessário a caracterização dos resíduos de frutas e verduras (RFV) e dos inóculos (RU, BIO, LE e R3), foram realizados os ensaios alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGVs), série de sólidos (teor de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis), umidade e medição do pH antes e após o ensaio BMP das misturas (substratos e inóculos) no equipamento AMPTS II.

Tabela 7 – Resumo da caracterização físico-química dos substratos e inóculos

Parâmetro	Normas Técnicas	Título	Amostras	Equipamentos
ST	APHA 2540 B	Determinação do teor de sólidos totais a 103- 105°C.	Substratos e inóculos	(a), (c), (d)
	APHA 2540 G		Substratos e inóculos	
SV	APHA 2540 G	Determinação dos sólidos fixos e sólidos voláteis com queima a 550°C	Substratos e inóculos	(a), (b), (c), (d)
Umidade	WHO (1978)		Substratos e inóculos	(d), (f)
pH	APHA 4500 – H ⁺ B	Determinação do valor de pH	Substratos e inóculos	(g)
Alcalinidade	Kapp (1984)	Titulométrica	Inóculos	(g)

Fonte: Autora (2023)

A infraestrutura utilizada para os ensaios estão apresentados na Figura 17 e é composta de estufa (a), mufla a 550 °C (b), dessecador (c), balança analítica (d) liquidificador (e), pHmetro (f) e Sistema automático de potencial de metano (AMPTS II) (g).

Figura 17 – Equipamentos instalados no laboratório Grupo de Resíduos Sólidos /UFPE.



(a)



(b)



(c)



(d)



(f)



(g)



(g)

Fonte: Autora (2023)

4.3 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO

Conforme citado no item 3.4- Ensaios experimentais do Potencial de Biometano, existe uma variedade de metodologias para a realização dos ensaios de digestão anaeróbia e avaliação do potencial de produção de metano, nas publicações mais recentes destacam-se as normas técnicas DIN 38414(S8), ISO 11734e a VDI 4630.

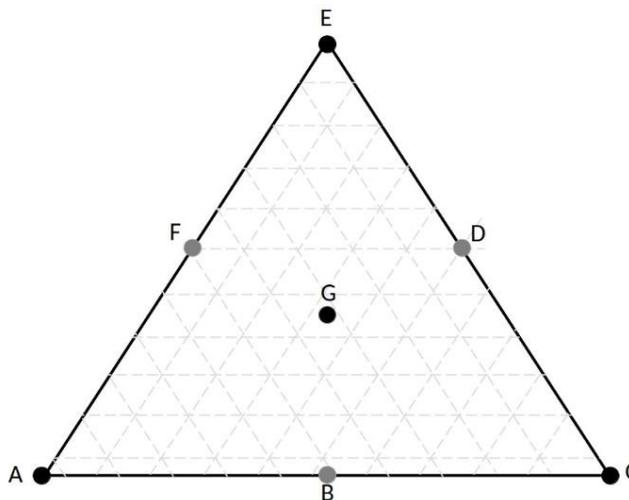
Assim, neste estudo, para determinar o potencial bioquímico de metano (BMP), foi utilizada a metodologia apresentada na norma VDI 4360 abrange e complementa os métodos contidos nas normas citadas.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL - DESIGN DAS MISTURAS

O Planejamento Experimental das misturas utilizado baseia-se no método Simplex, com um ponto centroide e duas repetições nas posições Lattice e no ponto central, ilustrado na Figura 18, para avaliação da melhor produção de biometano dentre as misturas de inóculos disponíveis no CEASA/PE, ETE-Mangueira e Abatedouro de Paudalho para serem utilizados em biodigestores.

As misturas foram compostas por quatro componentes, sendo que o BIO fará parte de todas as misturas, visto que esse subproduto é utilizado para homogeneização do substrato. Assim as misturas são representadas com um triângulo com vértices, ilustrado na Figura 18, correspondendo os componentes puros, e os demais pontos serão uma mistura ternária⁴ e o ponto central que será quaternária⁵ com a composição de 7 pontos experimentais com percentuais relacionados aos volumes úteis dos reatores, conforme a Tabela 6.

Figura 18 – Configuração experimental dos pontos nas coordenadas Simplex com três componentes



Fonte: Autora (2023)

Tabela 8 – Configurações das Misturas dos inóculos

Ponto	Componentes
A	25% Biofertilizante (BIO) +75 % Lodo (LE)

⁴ Mistura Ternária: Composição de 03 componentes no design de mistura

⁵ Mistura Quaternária: Composição de 04 componentes no design de mistura

DB	25% Biofertilizante (BIO) + 37,5% Lodo (LE) +37,5% Rúmen (RU)
C	25% Biofertilizante (BIO) + 75% de Rúmen (LE)
D	25% Biofertilizante (BIO) +37,5% Lodo (LE) +37,5% Digestato (R3)
E	25% de Biofertilizante (BIO) + 75% de Digestato (R3)
F	25% Biofertilizante (BIO) +37,5% Digestato (R3) +37,5% Rúmen (RU)
G	25% Biofertilizante (BIO) +25% Lodo (LE)+25% Digestato (R3) +25% Rúmen (RU)
Celulose Microcristalina	25% Biofertilizante (BIO) +25% Lodo (LE)+25% Digestato (R3) +25% Rúmen (RU)

Fonte: Autora (2023)

Ressalta-se que todas as análises foram realizadas em duplicadas para cada amostra específica, visando minimizar os erros relativos aos procedimentos experimentais e não homogeneidade da amostra.

4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE BIOMETANO (BMP)

A avaliação do potencial de produção de metano foi realizada através do ensaio de BMP (Potencial Bioquímico de Metano), no *Automatic Methane Potential Test System* (AMPTS II), um equipamento dotado de um conjunto de 15 reatores de vidro hermeticamente fechados, com volume individual de 650 mL, agitação mecânica opcional e controle de temperatura em banho-maria ($37 \pm 1^\circ \text{C}$). Esses reatores foram conectados à recipientes com 80 mL de uma solução 3 mol/L de hidróxido de sódio, para absorção do dióxido de carbono produzido pela digestão (eficiência maior que 98%). O sistema registra o volume de metano produzido, por meio de sensores de volume de metano interligados a um sistema de aquisição de dados que registra a cada 15 minutos a produção do referido gás, e constrói automaticamente a curva de produção acumulada em função do tempo (BIOPROCESS CONTROL, 2016).

Segundo a norma VDI 4630 (2006), o período mínimo para a geração do biogás é de 21 dias, tempo necessário para identificar a taxa máxima da produção de biogás. Desta forma mistura de inóculos e substrato foram

incubadas nos frascos dos reatores, os quais foram imersos em banho-maria para a manutenção da temperatura. Seguindo a Norma VDI 4630, e visando padronização do ensaio da digestão anaeróbia, utilizou-se a relação inóculo/substrato (ISR) de 2:1 com base em g_{sv} .

Antes de cada batelada, o headspace de cada reator foi realizado uma purga com nitrogênio por 2 min para garantir a condição anaeróbia, e então o reator foi rapidamente selado (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; AQUINO *et al.*, 2007; DA SILVA *et al.*, 2018; OLIVEIRA, L. R. G. D., 2018; SANTOS FILHO, 2018; SHOW; LEE, D.-J.; CHANG, J.-S., 2011).

Para minimizar a interferência na quantidade de biogás produzido pelos inóculos é realizado uma etapa de pré-incubação sob condições anaeróbias. O tempo da pré-incubação pode variar entre 2 a 5 dias na mesma temperatura do processo, segundo a norma VDI 4630 e alguns autores como SILVEIRA (2017); STEINMETZ (2016), no presente trabalho foi considerado 7 dias de pré-incubação.

4.5.1 Configuração experimental

Diante do planejamento de misturas empregado no presente trabalho, obteve-se as seguintes configurações apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Configurações dos pontos para pré-incubação

Amostras – Inóculo (g)*	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	Ponto F	Ponto G	Controle Positivo**
Lodo (LO)	392,905	184,67	0	0	0	185,735	129,17	136,64
Rúmen (RU)	0	185,83	360,325	186,885	0	0	118,925	118,81
Digestato (R3)	0	0	0	185,005	370,495	183,825	122,785	123,11
Biofertilizante (BIO)	123,08	122,45	123,64	121,95	121,53	119,78	125,11	122,52
Total da amostra	515,985	494,01	483,965	493,84	492,025	489,34	495,99	501,08

* Definições conforme configurações apresentadas no item 4.4 – Planejamento experimental
Tabela 8 - Configurações das misturas dos inóculos. ** Controle positivo- Microcelulose cristalina

Fonte: Autora (2023)

Os microrganismos obtidos dos inóculos são pré-incubados por 2 a 5 dias antes dos ensaios de BMP, a fim de esgotar qualquer material orgânico biodegradável residual (DA SILVA *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2016).

Após o processo de homogeneização das misturas dos inóculos e substratos, conforme demonstrado na Tabela 10 (Configurações Experimentais do AMPTS II – Substrato + Inóculo), foram incubados nos frascos reatores e deu-se início a DA. Um frasco reator contendo apenas a mistura de inóculos e a celulose microcristalina (controle positivo), foi montado para comparar e garantir a atividade biológica adequada das misturas analisadas. É recomendado utilizar substâncias de referência para avaliar a atividade do inóculo e um dos substratos, mais utilizados é a celulose microcristalina de elevada pureza (95% SV). O potencial de biogás da celulose é conhecido, $PBM_{m\acute{a}x}$ de 350 ± 29 mLN CH_4/gSV (WANG, B. *et al.*, 2014). Assim, a celulose pode ser usada como referência para avaliar a confiabilidade e viabilidade de um experimento. Vale salientar que neste trabalho, não foi necessário a correção da acidez (alcalinidade do meio) através da adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3), soda cáustica (NaOH), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) ou bicarbonato de potássio ($KHCO_3$) ou pré-tratamento químico (KAMPERIDOU; TERZOPOULOU, 2021; MAILE; MUZENDA, Edison; MBOHWA, Charles, 2016; WONGFAED *et al.*, 2021; ZIA; AHMED; KUMAR, 2022).

Tabela 10 – Configurações Experimentais do AMPTS II

Definições*	LE: RU: R3: BIO (%)	Substrato (g)	Inóculo (g)	Headspace (ml)
Ponto A	75:0:0:25	34,08	342,63	200,00
Ponto B	37,5:37,5:0:25	34,11	331,00	200,00
Ponto C	0:75:0:25	34,13	341,09	200,00
Ponto D	0:37,5:37,5:25	34,21	340,23	200,00
Ponto E	0:0:75:25	34,17	344,35	200,00
Ponto F	37,5: 0: 37,5:25	34,16	348,22	200,00
Ponto G	25:25:25:25	34,09	328,09	200,00

Celulose	25:25:25:25	24,89	349,09	200,00
Microcristalina				

* Definição dos pontos conforme Configurações apresentadas no item 4.4 – Planejamento experimental - Tabela 8 - configurações das Misturas dos inóculos.

Fonte: Autora (2023)

A montagem dos experimentos foi realizada através de sorteios, a fim de diminuir a aleatoriedade e o erro experimental na confecção das misturas e das duplicatas. O principal parâmetro analisado foi o volume acumulado de biometano produzido. No sistema do AMPTS II o biometano produzido foi mensurado por medidor de vazão e os resultados são calculados à temperatura e pressão padrão.

4.5 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos empregados foram: Primeira Ordem, Modelo Gompertz Modificado e Modelo da função Logística, as estimativas dos parâmetros foram obtidas através de regressão não-linear por meio do programa R Studio (R Core Team 2021)., onde foram empregadas as Equações:

$$\text{Primeira Ordem:} \quad CH_4(t) = P_b(1 - e^{-k_h t}) \quad (14)$$

$$\text{Gompertz Modificado} \quad CH_4(t) = P_b e^{-e^{-\frac{R_m}{P_b} * (\lambda - t) + 1}} \quad (15)$$

$$\text{Função Logística} \quad CH_4(t) = \frac{P_b}{1 + e^{-\frac{4R_m(\lambda - t)}{P_b} + 2}} \quad (16)$$

Onde, $CH_4(t)$ é o rendimento de biometano (Nml /g_{sv}) em relação ao tempo t (dias), P_b é o potencial máximo de biometano (Nml /g_{sv}), k é a constante da taxa de hidrólise (1/dia), t é a hora (dia), R_m é a taxa máxima de produção de biogás (Nml /g_{svd}), λ é o tempo da fase de atraso (dias), e é a função de Euler igual a 2.7183. (IHOEGHIAN *et al.*, 2022; LAHBAB *et al.*, 2021; LEBON *et al.*, 2019; OLIVEIRA, L. R. G. *et al.*, 2021; RANI *et al.*, 2022; SANTOS, L. A. Dos *et al.*, 2022; ZHANG, H. *et al.*, 2021)

A representatividade do modelo foi indicada através das métricas: coeficientes de regressão linear (R^2) e a raiz quadrada do erro médio ($RMSE$). Desta forma foi realizado o estudo cinético do pior e melhor cenário, confrontando-os com a celulose microcristalina (controle positivo).

$$R^2 = \frac{\sum_k (y_k^{calc} - y_k)^2}{\sum_k (y_k^{calc} - \bar{y})^2} \quad (17)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_k (y_k - y_k^{calc})^2} \quad (18)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos durante a execução do presente estudo, os quais estão incluídos as análises físico-químicas no início e no final do experimento, isto é, antes e após a digestão anaeróbia. Todos os dados apresentados foram formados a partir da média realizada proveniente da triplicata (análises físico-químicas) e duplicata (reatores em batelada), no monitoramento da produção do biometano e das análises físico-químicas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS

A Tabela 11 apresenta resumidamente as caracterizações dos substratos e mistura dos inóculos em termos de pH, ST, SV, alcalinidade. Os valores encontrados estão dentro das faixas reportadas por diversos autores (FILER; DING; CHANG, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2021; SANTOS FILHO, DOS *et al.*, 2020).

Tabela 11 – Caracterização dos inóculos utilizados

Amostra	LE: RU: R3: BIO (%)	Umidade (%)	ST (%)	SV (%)	pH	AT (mg CaCO ₃ /L)	AGV (mg/L)	Razão AGV/AT
Lodo (LE)	-	90,95	9,05	53,09	5,96	11500,00	720	0,06
Rúmen (RU)	-	95,08	20,52	79,48	6,70	2363,30	2840,34	1,2
Digestato (R3)	-	98,15	1,85	62,23	7,71	4515,30	4103,75	0,91
Biofertilizante (BIO)	-	97,03	2,97	77	7,91	6428,00	3754,36	0,48
Substrato resíduos de frutas e verduras	-	97,87	9,99	92,34	4,84	-	-	-
A	75:0:0:25	97,87	2,13	68,42	7,96	9.153,90	2.462,25	0,27
B	37,5:37,5:0:25	96,69	3,31	58,96	7,82	17.677,80	4.000,11	0,23
C	0:75:0:25	95,34	4,66	53,25	7,72	16.662,40	4.102,20	0,25
D	0:37,5:37,5:25	94,41	3,59	57,6	7,45	3.661,40	389,16	0,10
E	0:0:75:25	97,48	2,52	81,85	7,62	6.781,30	1.732,38	0,27
F	37,5: 0: 37,5:25	97,65	2,35	51,29	7,76	5.117,00	3.176,78	0,62
G	25:25:25:25	96,85	3,15	59,49	7,8	6.384,20	3.564,16	0,55
Controle Positivo	25:25:25:25	96,87	3,17	95,35	7,86	6.909,00	3.400,76	0,49

Fonte: Autora (2023)

A mistura do substrato (resíduos de frutas e verduras- RFV) apresentou valor na faixa do ácido pH 4,84 típico para substrato de frutas e verduras, próximos dos valores obtidos por EDWIGES (2017) com pH 4,2 dentre outros autores como (BOUALLAGUI, 2003; WANG, B. et al., 2014) com valores semelhantes de 4,2 e 5,1 que caracterizem resíduos de frutas e verduras, porém não sendo a faixa adequada para metanogênese (CHERNICHARO, C. A. De L., 1997). Apesar disso, as misturas dos inóculos apresentaram elevados valores de alcalinidade, acima da faixa (6,7–7,5) recomenda entre 2.500 - 5.000 mg CaCO₃ L⁻¹ (LEMOS CHERNICHARO, 2007; RAPOSO et al., 2012).

Pode-se observar que o teor de umidade dos inóculos e substratos foi elevado, apresentando um teor de umidade acima de 90%, o qual é ideal para o transporte dos nutrientes para as bactérias metanotróficas, que podem variar entre 60 e 95% (OLIVEIRA, *et al.*, 2021). O teor de SV de todas as misturas dos inóculos sinalizaram uma boa quantidade matéria orgânica variando entre 51,29 a 95,35%. O substrato apresentou elevado teor de SV (%ST) de aproximadamente de 97,87%, demonstrando um alto potencial de biodegradação durante o processo DA (EDWIGES *et al.*, 2018; LI, Yangyang *et al.*, 2018).

Verificou-se que todas as configurações de misturas de substrato + inóculo apresentaram alcalinidade total superior a 5000 mg CaCO₃. L⁻¹, mantendo o pH alcalino, variando entre 7,45 a 7,96 antes da DA, desta forma não sendo necessário adição de agentes tamponantes. Entretanto os valores da razão AGV/AT superiores a 0,4, como os reatores F, G e o Controle Positivo sugere uma sobrecarga no processo de digestão anaeróbia. Neste sentido observou-se que a maioria dos pontos estão dentro da faixa recomendada na literatura, entre 0,3 e 0,4 indicam produção ótima de biogás (KUNZ; STEINMETZ, 2019).

Para o parâmetro da alcalinidade total os ensaios (Reator) B e C foram os que apresentaram o maior a capacidade de tamponamento inicial, enquanto os ensaios D e F foram os menores. Em termos da razão AGV/AT os pontos F, G e o controle positivo, estão fora dos valores típicos de bom funcionamento da DA de resíduos vegetais (entre 0,10 a 0,35) LI, Yangyang *et al.*, (2018).

Após a DA as características da mistura reacional gerada são apresentados na Tabela 12. Observa-se em todos os ensaios, exceto no controle positivo, um aumento no pH das misturas, como também observamos uma queda na alcalinidade total como consequência do aumento da razão AGV/AT valores mais baixos. A relação AGV/AT ainda se situou bastante distante dos valores recomendados para uma biodigestão eficiente, que segundo LEITE et al. (2004), deve ser em torno de 0,5. Isto é inerente ao processo, pois durante a digestão ocorre a formação de Ácidos Graxos Voláteis (devido aos processos de hidrólise e acidogênese), que tende a baixar o pH. No entanto, o próprio sistema de reação tampona e se estabiliza com o tempo (MASEBINU *et al.*, 2018; MAZARELI *et al.*, 2016; XU, N. *et al.*, 2019). Porém, nos pontos C, F e G, ocorre uma redução da razão AGV/AT. Este comportamento particular ocorreu devido, as características dos inóculos utilizados, com alto pH e alcalinidade iniciais e os baixos teores de SV, o que ajudaram a equilibrar o pH do substrato e a manter a estabilidade durante a DA.

Tabela 12 – Caracterização dos inóculos e substrato após da Digestão Anaeróbia.

Reator	LE: RU: R3: BIO (%)	Resíduos (g)	pH	AT (mg CaCO ₃ /L))	AGV (meq/L Hac)	Relação AGV/AT
A	75:0:0:25	34,08	8,06	3.448,01	1.001,90	0,29
B	37,5:37,5:0:25	34,11	8,18	4.163,50	980,90	0,24
C	0:75:0:25	34,13	8,23	3.734,00	553,70	0,15
D	0:37,5:37,5:25	34,21	8,11	3.976,70	2.344,90	0,59
E	0:0:75:25	34,17	8,05	3.125,00	951,90	0,30
F	37,5: 0: 37,5:25	34,16	8,10	2.207,20	946,80	0,43
G	25:25:25:25	34,10	8,16	2.460,80	605,00	0,25
Controle Positivo	25:25:25:25	24,88	5,94	1.418,40	3.448,13	2,43

Fonte: Autora (2023)

Na Tabela 13 e Figura 19 são apresentadas as médias do volume acumulado de biometano produzido em cada reator (mistura de substrato + inóculo). As curvas da produção acumulada do biometano foram suaves, as quais tiveram uma ligeira inclinação, como apresentados na Figura 20.

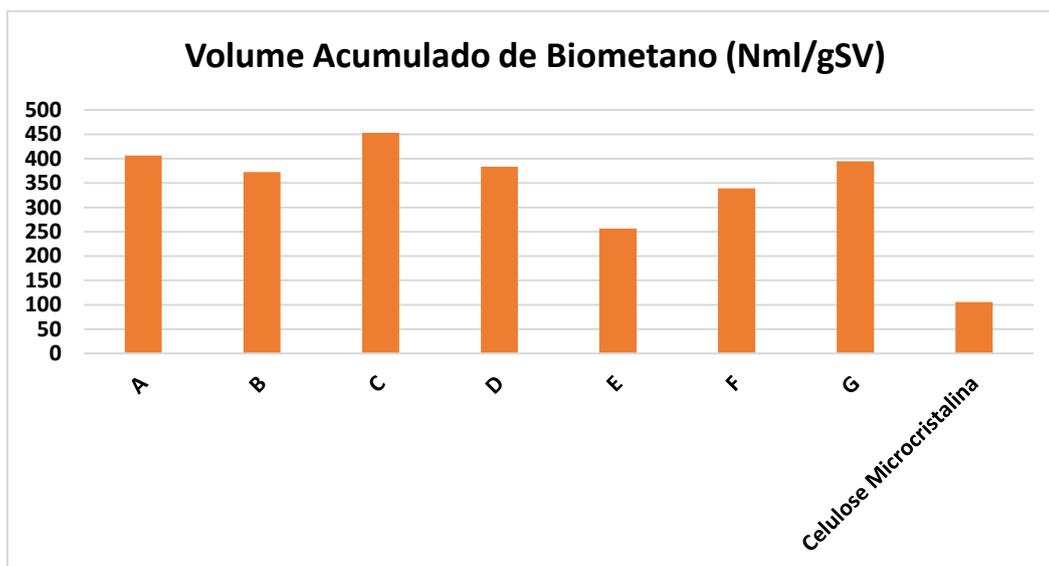
Tabela 13 – Produção acumulada de biometano experimental

Ponto (Reator)*	Volume Acumulado de Biometano (Nml/g _{SV})
A	406,26
B	372,19
C	453,12
D	383,63
E	256,68
F	338,97
G	394,98
Celulose Microcristalina	105,58

* reator: corresponde a mistura de Substrato + inóculo.

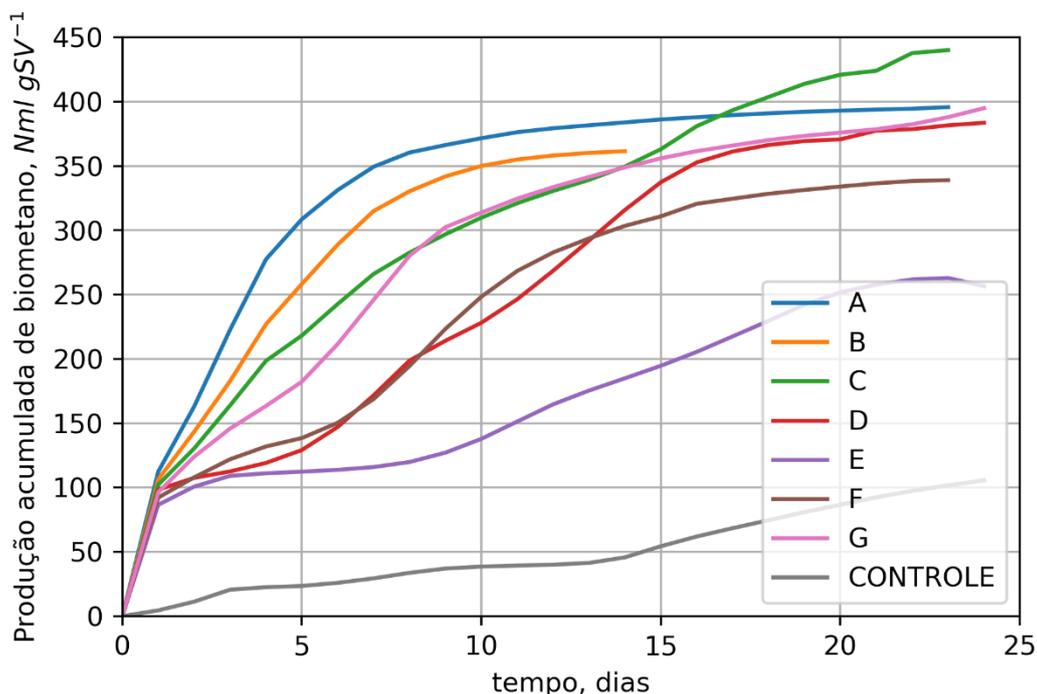
Fonte: Autora (2023)

Figura 19 – Configuração experimental dos pontos nas coordenadas Simplex com três componentes



Fonte: Autora (2023)

Figura 20 – Produção Acumulada de Biometano nos reatores



Fonte: Autora (2023)

Todas as misturas apresentaram um atraso bastante leve, o que está relacionado à adaptação das misturas de inóculo ao substrato. No entanto, verificou-se que nenhum atraso foi longo a ponto de causar a inibição. Os valores acumulados apresentaram resultados similares de produção de metano, os quais utilizaram resíduos de frutas e verduras (substrato) reportados por PAVI, (2016) (275,90 NmL/gSV), SCANO *et al.*(2014) (430,0 NmL/gSV) e LIN *et al.*, (2011) (420,00 NmL/gSV). O trabalho realizado por LORENZ *et al.*, (2013), que afirma que o potencial de geração de biogás pode oscilar de 300 a 650 mL/gSV para estes tipos de resíduos.

5.2 ANÁLISE DE REGRESSÃO DOS MODELOS CINÉTICOS

Na Tabela 14 são apresentadas as variáveis independentes e as métricas do ajuste realizado para os modelos: primeira ordem, Gompertz Modificado e função Logística.

Os modelos de Gompertz de primeira ordem e modificados superestimaram a produção máxima de metano, em comparação com a Tabela

14. Podemos observar que os lotes A e B apresentaram uma fase de defasagem mais curta, λ , (próximo a 0) e os ensaios C, E, F e G tiveram uma fase de defasagem mais longa (> 4 dias), o que poderia refletir a inibição ou aclimação para a digestão anaeróbia do substrato.

No geral, conforme Tabela 14, os dados mostraram um bom ajuste, com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0.95, e em termos da raiz quadrada do erro médio (RMSE) variou entre 4,7 até 25 Nml/gSV, ao modelo Cinético de Primeira Ordem, o qual é adequado para a produção de metano de substratos facilmente degradáveis.

Tabela 14 – Ajuste de Curva dos Reatores– Modelos Cinéticos

Modelo	Parâmetros	A	B	C	D	E	F	G	Controle Positivo
Experimental	P_b	395,81	361,54	440,15	383,63	256,68	338,97	394,98	105,58
Primeira Ordem	P_b	404,47	392,2	446,96	514,01	327,29	397,55	407,69	-143,45
	k_h	0,29	0,23	0,13	0,07	0,07	0,1	0,14	-0,02
	λ	-	-	-	-	-	-	-	-
	R^2	0,99	0,99	0,97	0,97	0,87	0,97	0,99	0,97
	$RMSE$	0,03	0,79	3,08	2,92	5,71	2,56	1,47	1,02
Função Logística	P_b	394,74	367,26	428,48	414,74	346,25	356,79	383,82	178,03
	R_m	65,63	51,37	26,44	22,59	10,35	22,53	30,62	5,79
	λ	-0,33	-0,5	-2,73	-0,87	-4,67	-1,41	-1,21	5,36
	R^2	0,98	0,97	0,95	0,98	0,94	0,98	0,98	0,98
	$RMSE$	1,03	1,22	1,22	0,1	0,08	0,19	0,68	0,14
Função Gompertz Modificada	P_b	397,72	374,51	440,78	447,2	435,37	373,67	392,51	433,9
	R_m	69,65	54,33	28,87	22,05	9,92	22,79	32,22	6,65
	λ	-0,32	-0,49	-2,3	-1,41	-5,48	-1,65	-1,19	7,88
	R^2	0,99	0,98	0,97	0,98	0,94	0,97	0,98	0,98
	$RMSE$	0,65	0,78	0,78	0,05	0,07	0,08	0,38	2,40

Lembrando que:

P_b	Potencial máximo de biometano (Nml /g _{sv}),
k	Constante da taxa de hidrólise (1/dia), t é a hora (dia)
R_m	Taxa máxima de produção de biometano (Nml /g _{svd})
λ	Tempo da fase de atraso (dias), e é a função de Euler igual a 2,7183
R^2	Coefficiente de regressão linear
$RMSE$	Raiz quadrada do erro médio

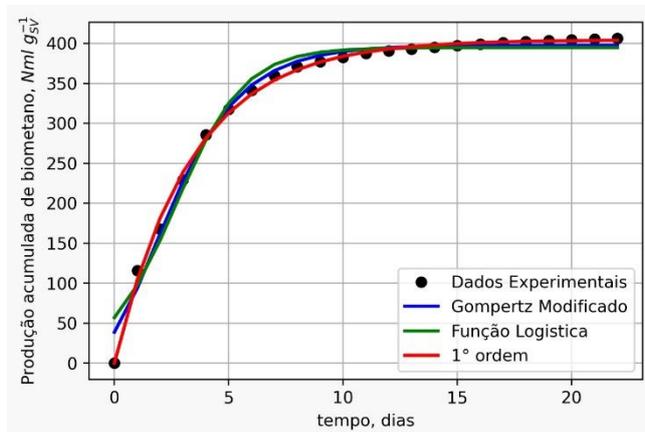
Fonte: Autora (2023)

A constante de hidrólise obtida nos reatores foi relativamente baixa, variando entre -0,02 e 0,29, demonstrando que a maioria dos compostos orgânicos biodegradáveis foi hidrolisada durante a primeira semana de digestão anaeróbia, quando comparada á constante de hidrolise k . PHAM *et al.*, (2013) reportou valores menores de degradação da ordem de 0,149 e IHOEGHIAN *et al.*, (2022) com valores entre 0,028 a 0,070 os reatores foram analisados com rúmen bovino e resíduos alimentares.

Todas as configurações estudadas para as curvas de potencial de metano, conforme ilustrado na Figura 21, apresentaram ajuste adequado para este modelo, onde a qualidade de ajuste destes modelos aos dados experimentais foi efetuada através do cálculo do coeficiente de determinação R^2 , variando entre 0,87 a 0,99, e da raiz quadrada do erro médio ($RMSE$), variando entre 3,0816 a 0,0340. O modelo cinético torna-se satisfatório quando os valores de R^2 das curvas estão acima de 0,80 (DA SILVA *et al.*, 2018).

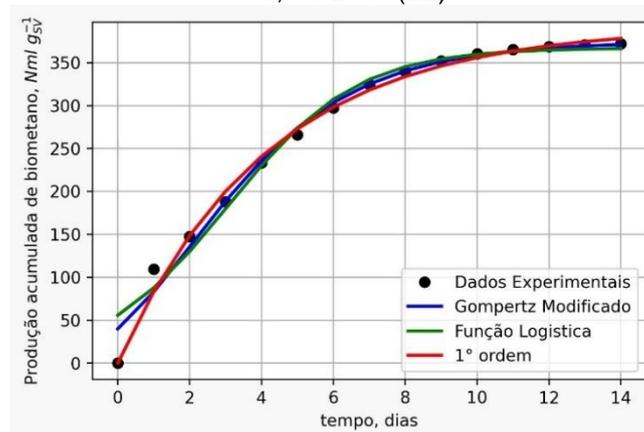
Figura 21 – Modelos cinéticos configurações estudadas: Misturas (inóculos + substrato).

Ponto A- 25% Biofertilizante (BIO) +75 % Rúmen (RU)



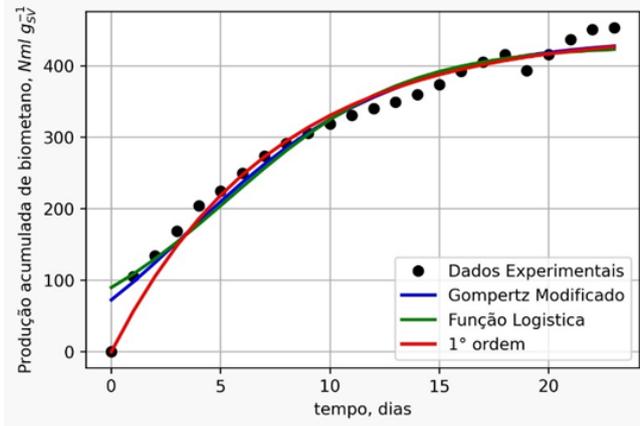
Fonte: Autora (2023)

Ponto B- 25% Biofertilizante (BIO)+37,5% Rúmen (RU)
+37,5% Lodo (LE)



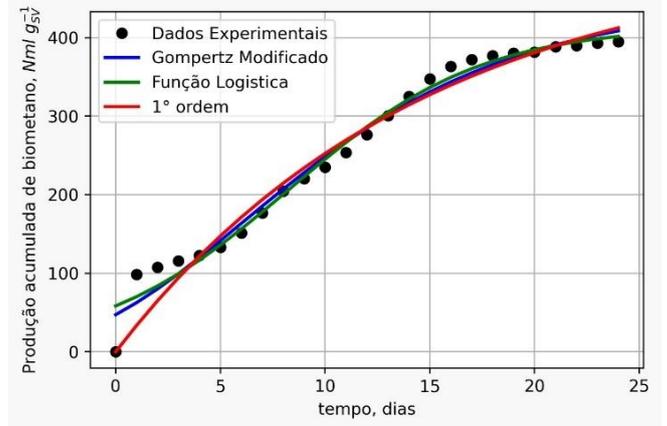
Fonte: Autora (2023)

Ponto C –25% Biofertilizante (BIO) + 75% de Lodo (LE)



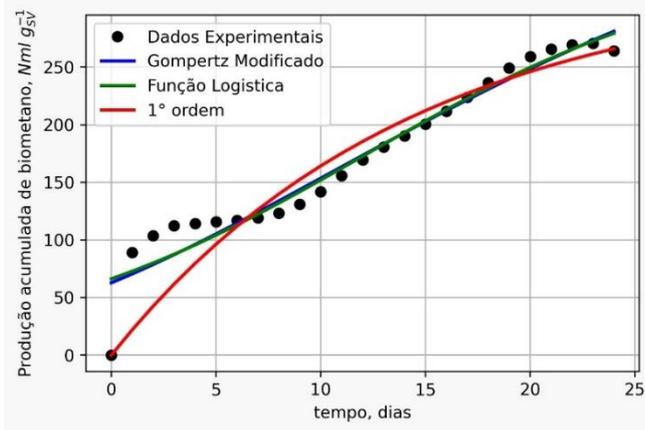
Fonte: Autora (2023)

Ponto D- 25% Biofertilizante (BIO) +37,5% Lodo (LE) +37,5% Digestato (R3)



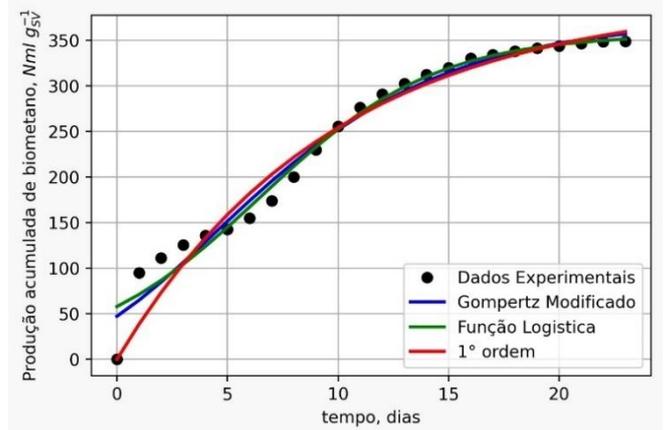
Fonte: Autora (2023)

Ponto E – 25% de Biofertilizante (BIO) + 75% de Digestato (R3)



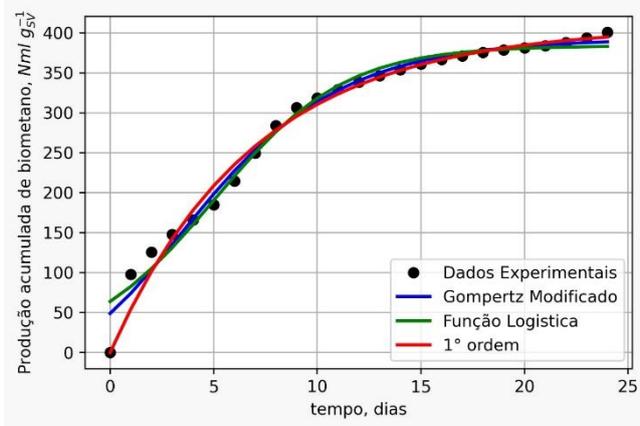
Fonte: Autora (2023)

Ponto F- 25% Biofertilizante (BIO) +37,5% Digestato (R3) +37,5% Rúmen (RU)



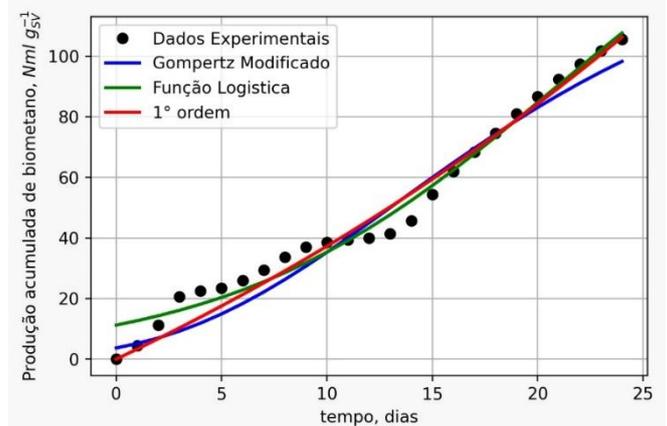
Fonte: Autora (2023)

Ponto G- 25% Biofertilizante (BIO) +25% Lodo (LE)+25% Digestato (R3) +25% Rúmen (RU)



Fonte: Autora (2023)

Controle Positivo- 25% Biofertilizante (BIO) +25% Lodo (LE)+25% Digestato (R3) +25% Rúmen (RU)



Fonte: Autora (2023)

Os resultados mostraram que o Modelo Gompertz Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais foram os valores entre R^2 0,94 a 0,99, seguido do Modelo de Primeira Ordem com os valores de R^2 0,87 a 0,99, e por fim o Modelo da Função Logística tendo o R^2 0,94 a 0,98.

Os valores obtidos através dos modelos cinéticos foram semelhantes aos retratos na literatura, como SANTOS *et al.*, (2022) trabalhou com resíduos agroindustriais (bagaço de laranja) com R^2 0,96 a 0,98 λ variou de 2,33 a 7,40 dias para o modelo logístico e de 2,03 a 6,43 dias para o modelo Gompertz modificado.

Porém, por se tratar de um ajuste não linear, apenas a análise do coeficiente de regressão (R^2) não é suficiente, é preciso analisar em conjunto com o RMSE. Por isso observamos que para os reatores A e B o modelo que melhor se ajustou foi a Modelo de Primeira Ordem (ambos com o R^2 aproximadamente de 0,99 e RMSE igual a 0,0340 e 0,7959, respectivamente).

Com relação aos reatores C, D, E,F, E e G o modelo que melhor representou os dados experimentais foi Modelo Gompertz Modificada (R^2 aproximadamente 0,98; 0,97; 0,98; 0,94; 0,97; 0,98 e RMSE igual a 0,78; 0,77; 0,05; 0,07; 0,08; 0,38 respectivamente) e por fim o controle positivo a Função Logística obteve melhores ajustes (R^2 de 0,98 e o RMSE de 0,14).

Assim os resultados, de modo geral, mostraram um melhor ajuste por parte do modelo Gompertz modificado, pois considera a fase estacionária (λ) observada nos dados experimentais diferentemente do modelo de primeira-ordem, o qual não apresentou uma acurácia representativa do processo.

5.3 DESENHO EXPERIMENTAL DAS MISTURAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Após a avaliação dos modelos cinéticos de digestão anaeróbia, o passo seguinte foi a análise dos modelos de projeto de misturas (mixture design models), para identificar possíveis efeitos sinérgicos e antagônicos entre os componentes R3 (X1), LE (X2) e RU (X3). Após a realização da regressão, obteve-se, através dos mínimos quadrados, os coeficientes dos modelos (parâmetros β conforme Eqs. 2 - 4), conforme apresentado na Tabela 15. Para o modelo quadrático observou-se uma interação sinérgica entre os componentes X1 (R3) e X3 (RU), coeficiente com β_{31}

significativo de 121,5342. No entanto, temos efeito antagônico na mistura dos componentes X2 (LE) e X3 (RU), com o coeficiente $\beta_{23} = -174,63428$. Além disso, o termo de interação entre os componentes X1 (R3) e X2 (LE) não contribui significativamente para a produção acumulada de metano. Os coeficientes sinérgicos e antagônicos evidenciam a existência de alguma interação entre os 3 componentes (X1, X2 E X3). Desta forma, foi ajustado o modelo cúbico especial em que se obteve os melhores ajustes. De forma similar, a interação antagônica entre os componentes X1(R3) e X2(LE) pode ser desconsiderada na composição do modelo. Enquanto observamos que a interação sinérgica entre os 3 componentes é altamente significativa (1123,2216).

Tabela 15 – Estatísticas de resumo dos modelos

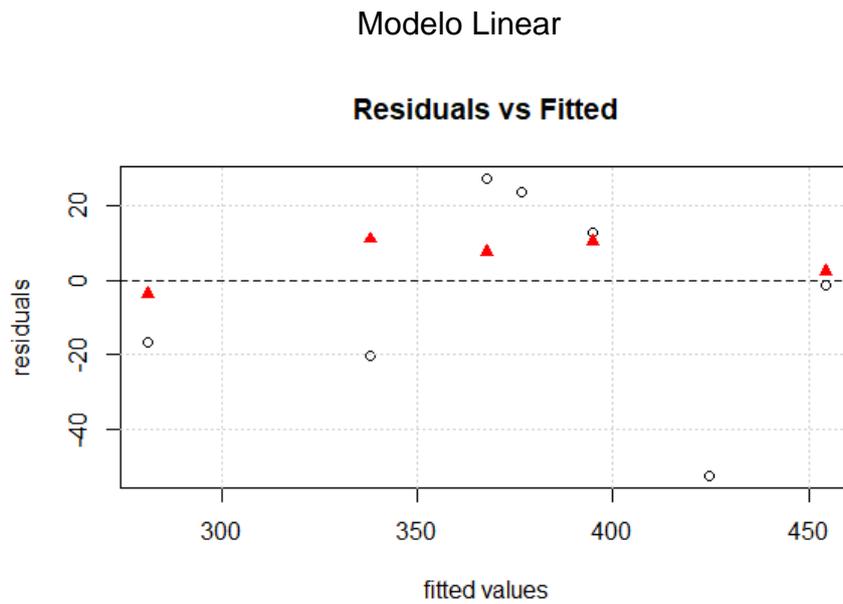
Modelos Parâmetros	Linear	Quadrático	Cúbico especial
X ₁ (R3-digestado)	281,1346	269,2092	270,8444
X ₂ (LE-Lodo Esgoto)	394,7460	404,5737	406,2090
X ₃ (RU-Rúmen)	454,4473	453,2991	454,9344
X ₁ X ₂ (R3-digestado, LE-Lodo Esgoto)		11,7747	-20,9316
X ₁ X ₃ (R3-digestado, RU-Rúmen)		121,5342	88,8278
X ₂ X ₃ (R3-digestado, RU-Rúmen)		-174,6342	-233,5064
X ₁ X ₂ X ₃ (R3-digestado, LE-Lodo Esgoto, RU-Rúmen)			1123,2216
R ²	0,8744	0,9516	0,9811
RMSE	20,8342	12,9204	8,0667

Fonte: Autora (2023)

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados com base de análise as métricas: R^2 e $RMSE$, além de critérios estatísticos. O modelo cúbico especial, explica uma percentagem de variância maior, apesar de transferir um grau de liberdade da soma quadrática residual para a soma quadrática da regressão (SS_r), comparado ao modelo quadrático, Figura 22.b, conforme critérios do teste F ($F_{1,6} < \frac{SS_{r,quadratic} - SS_{r,cubic}}{MS_{R,cubic}}$), com 95% de intervalo de confiança), onde foi comparado a redução

nos resíduos causada pela ampliação do modelo com a média quadrática residual (MS_R) do modelo mais extenso. Isto é confirmado pelo gráfico dos resíduos, conforme ilustrado Figura 22, o modelo cúbico especial, Figura 22.C, obteve os menores valores residuais e melhores métricas, $R^2 = 0,98$ e $RMSE = 8,07$.

Figura 22 – Gráficos dos resíduos e valores preditos pelos modelos

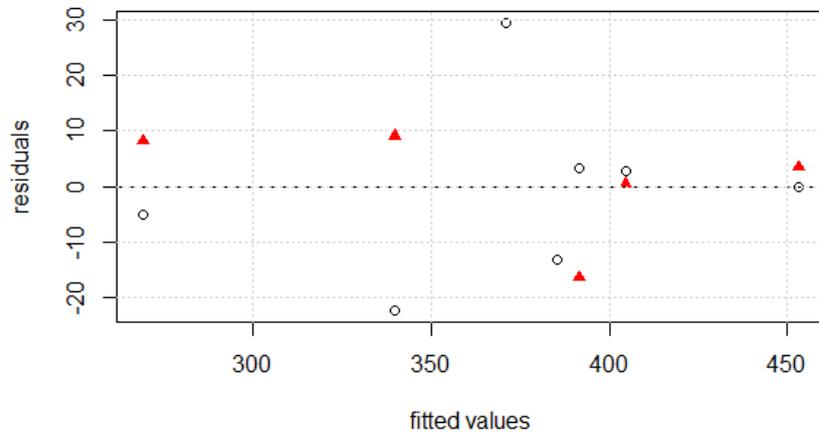


(a)

Fonte: Autora (2023)

Modelo Quadrático

Residuals vs Fitted

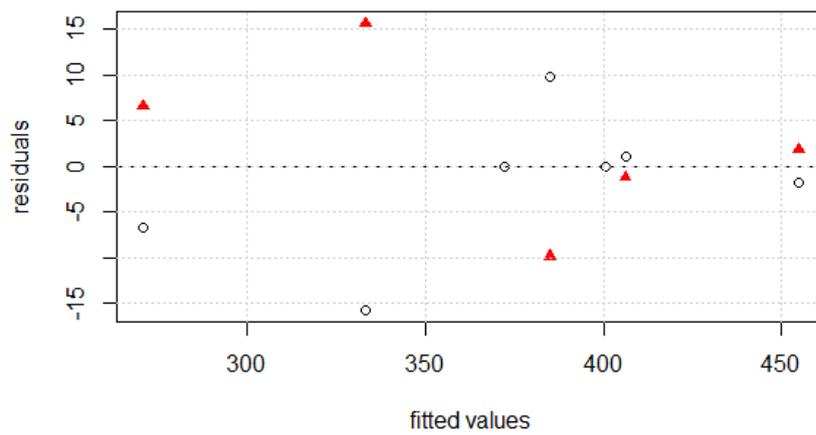


(b)

Fonte: Autora (2023)

Modelo Cubico Especial

Residuals vs Fitted



(c)

Fonte: Autora (2023)

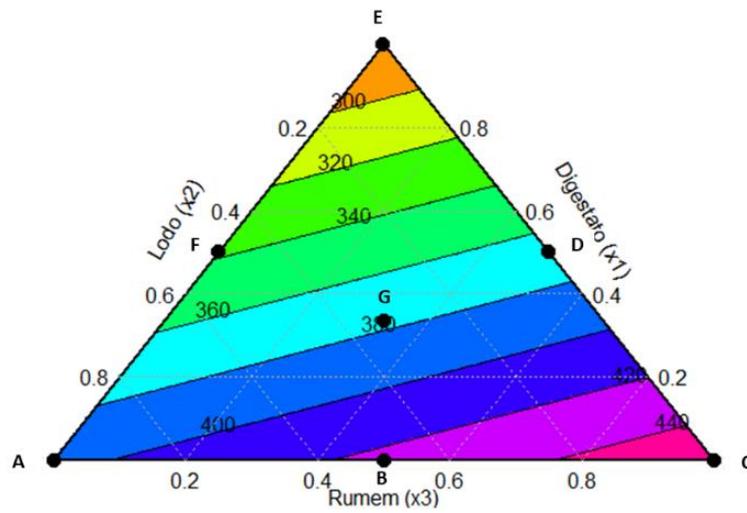
Conforme Figura 23, a adição do componente 3 (RU) influencia positivamente na produção do biometano, com uma produção superior a 440 Nml/gSV (453,124

Nml/gSv), isso ocorre possivelmente pela composição do substrato, cerca de 20% constituído de folhosos (fonte de lignina, celulose e hemicelulose). Segundo (XU, N. *et al.*, 2019) , a biomassa lignocelulósica nativa a torna resistente à hidrólise microbiana, o que reduz a eficiência de bioconversão de matéria orgânica em biogás, no caso não foi observado o atraso, pois o rumém apresenta microrganismos que excretam enzimas especializadas na degradação do material lignocelulósico. Quando o fluido ruminal é usado como inóculo, para digestores anaeróbios, como tratamento da biomassa lignocelulósica. A presença do RU adiciona atividade hidrolítica, devido à capacidade da comunidade microbiana de produzir as enzimas necessárias (YU, S. *et al.*, 2013). Vários estudos mostram que a adição de fluido ruminal tem um efeito positivo no desempenho de digestores anaeróbios no tratamento de biomassa lignocelulósica (Hu e Yu 2005; Yue. Li. e Yu 2013; Ozbayram et al. 2018).

Para cada tipo de substrato o rúmen apresenta um comportamento diferente, como (LEITE; LOPES; PRASAD, 2001) realizou um estudo sobre a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e rúmen bovino, nas proporções de 95:5, 90:10 e 85:15%, respectivamente, e em massa, obtiveram uma variação de pH entre 4 a 5 durante o processo de digestão, caracterizando a acidificação nos reatores. As pesquisas já realizadas que utilizam o rúmen como inóculo, apontam boas respostas, mas há necessidade da avaliação dos efeitos sinérgicos e antagônicos entre o RU e os substratos existentes.

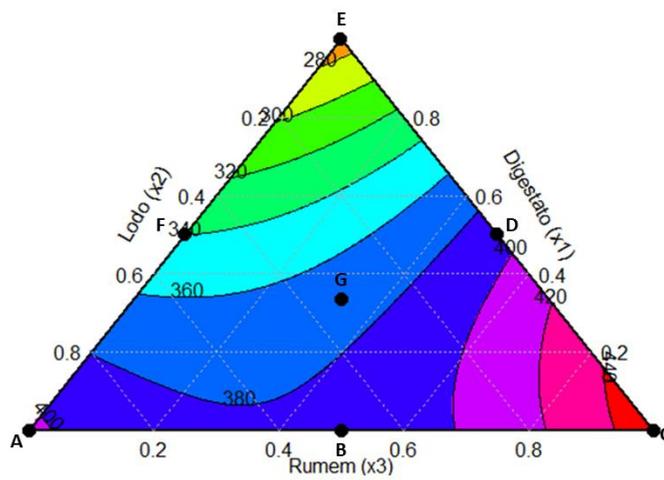
Figura 23 – Gráficos de contorno do Design de Misturas

Linear

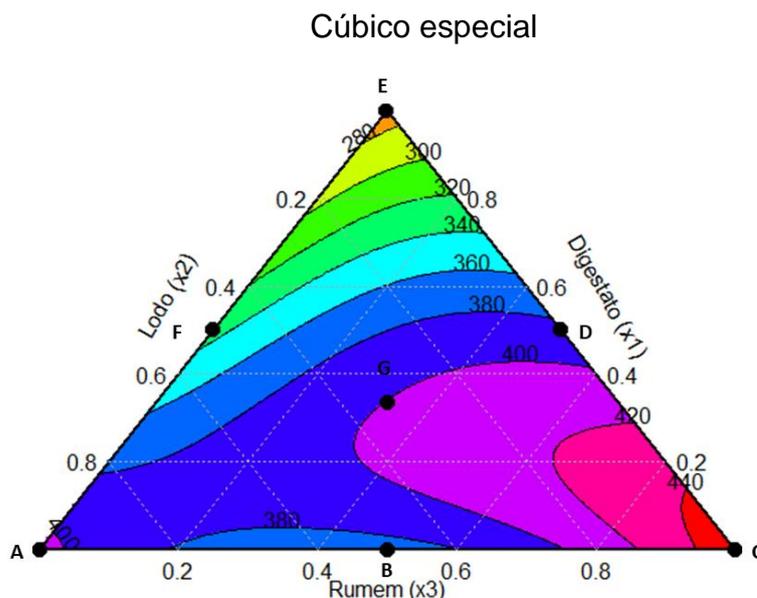


Fonte: Autora (2023)

Quadrático



Fonte: Autora (2023)



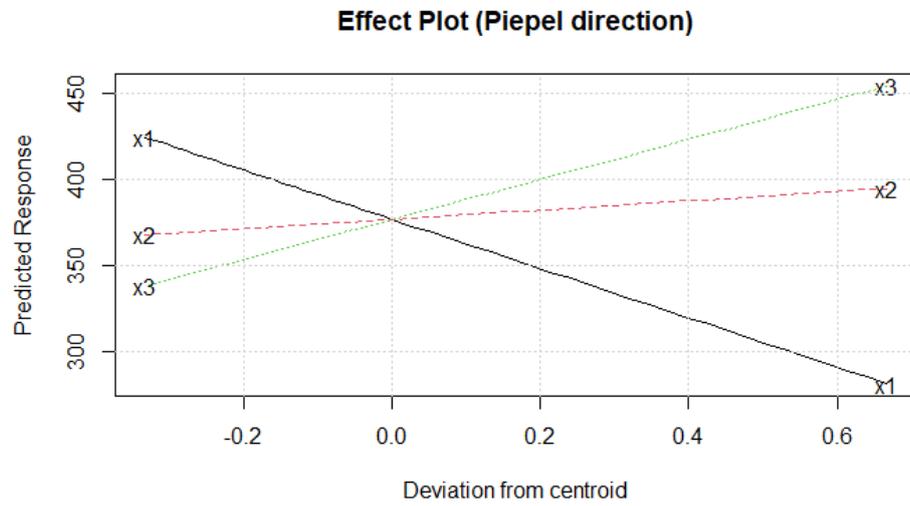
Nas Figuras 23, os modelos preveem uma zona de taxa mais elevada de produção de biometano (aproximada de 440 Nml/gSV) próxima ao ponto C (37.5 % 75 % de RU e 25% de BIO), desta forma, a presença do RU na mistura inoculada interage positivamente na DA dos resíduos de frutas e verduras.

Para alterar a proporção de um componente na mistura, deve fazer alterações de compensação nos demais componentes, pois as proporções devem sempre somar 1. mudanças no efeito de cada componente foi avaliado, assim como mudanças compensatórias em outros componentes (SMITH, 2005), podem ser vistas como direções da área experimental para manutenção/recuperação ou start-up para biodigestores.

De acordo com a Figura 24, todos os modelos demonstram que ao adicionar o componente X3 (RU) no sistema, este influencia positivamente na produção de biometano, ou seja, observa-se uma sinergia entre os componentes do inóculo e o substrato estudado (digestão de frutas e verduras), enquanto, a adição do componente X1 (R3) no sistema de DA, influencia negativamente (efeito antagônico) a produção do biometano.

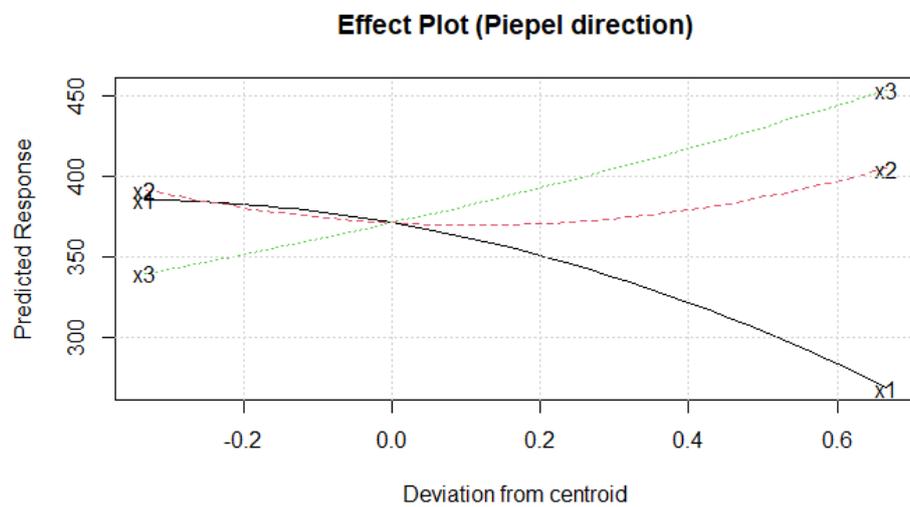
Figura 24 – Gráficos de efeito.

Modelo Linear



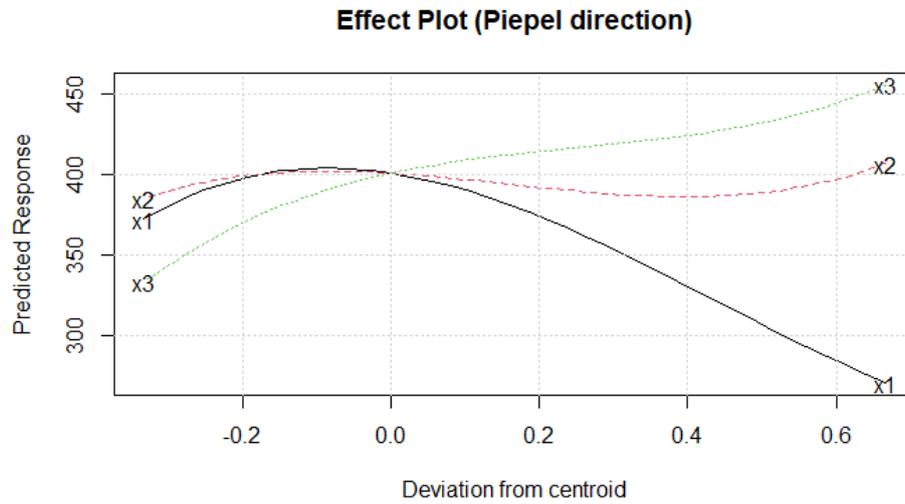
Fonte: Autora (2023)

Modelo Quadrático



Fonte: Autora (2023)

Modelo Cúbico Especial



Fonte: Autora (2023)

Além disso, a presença ou a ausência do componente X2 (LE), no sistema de DA, não afeta significativamente a produção de biometano, matendo a produção máxima no mesmo patamar, conforme ilustrado na Figura 24. Portanto a presença do LE em um processo de DA envolvendo resíduos de frutas e verduras pode ser empregado para start-up juntamente com o BIO, quando não há a disponibilidade do RU. Em um cenário de manutenção ou instabilidade do processo DA, o RU poderá ser adicionado ao sistema ou para impulsionar a produção de metano ou para recuperação do processo de DA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, investigamos quantitativamente a influência de diferentes inóculos na digestão anaeróbica do substrato resíduos orgânicos de frutas e verduras (FVW). Os ensaios realizados nos reatores permitiram constatar os efeitos sinérgicos e antagonísticos em função da composição da mistura. Os quatro efluentes estudados consistiram em: digestato (R3) anaeróbio, biofertilizante líquido (BIO), Rúmen (RU) e lodo anaeróbio (LE). Em comparação com o controle positivo (celulose microcristalina), todas as misturas resultaram no aumento da produção de biometano através da digestão de FVW.

A mistura dos vários tipos de efluentes resultaram uma maior eficiência da digestão anaeróbia em termos de produção de biometano, com a mistura dos inóculos que contribui com diferentes compostos que são disponibilizados aos microrganismos e que estes utilizam no decorrer do processo de digestão anaeróbia, aumentando assim a biodegradabilidade dos resíduos.

Os ensaios de co-digestão realizados e embasados através do planejamento de mistura em base de massa de substratos (g_{sv}) demonstrou a maximização da produção do biometano. A melhor mistura é constituída de Rúmen e biofertilizante (75% RU e 25% BIO, com a produção de 453,12 Nml/gSV) é mais adequado para a codigestão de FVW. Em contraste, a mistura com adição de digestato (75% R3 e 25% BIO, com a produção de 256,7 Nml/gSV) proveniente de um digestor anaeróbio de uma planta DA ao sistema de codigestão tem um efeito negativo na produção de biometano.

O estudo oferece oportunidades de pesquisa futuras para investigar a melhoria da biodegradabilidade de materiais lignocelulósicos usando o método de projeto de mistura, que visa direções espaciais experimentais para manutenção/restauração ou start-up de biodigestores. Desta forma, a produção de biometano pode ser melhorada alterando os componentes e a composição do inóculo para que novos estudos possam ser realizados combinando substratos semelhantes em diferentes proporções de componentes de inóculo.

A utilização *método simplex centroide* juntamente com o método das superfícies de resposta provou ser uma ferramenta promissora para a previsão da razão de mistura ótima para os inóculos em ensaios nos reatores, uma vez que permite analisar, de forma compacta todas as possíveis combinações dos inóculos e

uma visão holística da influência de cada inoculo em termos de produção do biometano, visto que permite ter uma conclusão / previsão das interações entre os inóculos e o substrato. Desta forma maximizando as variáveis de resposta, através do método de superfície de resposta obteve-se uma combinação ideal de misturas dos inóculos. Os resultados estatísticos e a análise do processo biológico forneceram uma imagem coerente dos resultados.

Os modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado apresentaram o melhor ajuste para as produções acumuladas.

6.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Realizar o mesmo planejamento de mistura considerando apenas os componentes puros, sem adição do BIO (biofertilizante);
- Aumentar o espaço experimental (BIO, LE, RU e R3) realizando a adição de uma maior proporção de BIO no sistema, afim de reutilização deste subproduto para analisar a sinergia ou antagonismo no sistema.;
- Realizar um planejamento de mistura com adição do chorume (líquido proveniente dos resíduos de frutas e verduras) para substituição do BIO e/ou LE com o objetivo de reutilização deste insumo gerado nas CEASAS;
- Realizar um planejamento de mistura-processo afim de encontrar a composição ótima entre os inóculos e substratos, e variáveis de processos (temperatura, agitação, pré-incubação);
- Planejamento experimental envolvendo diferentes pré-tratamentos de para as lignocelulose e a variedade dos substratos, diante da composição gravimétrica observada.

REFERÊNCIAS

- ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, 1 mar. 2009. v. 59, n. 5, p. 927–934.
- ANHURADHA, S.; ARRRIVUKKARASAN, S. Potentiality of fruit and vegetable waste by anaerobic co-digestion with municipal sewage sludge and biogas yield. *Em: NATIONAL CONFERENCE ON ENERGY AND CHEMICALS FROM BIOMASS (NCECB), 2020, Puducherry, India. Anais eletrônicos...* Puducherry, India: [s.n.], 2020. p. 070003. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0005856>>. Acesso em: 20 jul. 2022.
- AQUINO, S. F. *et al.* METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE METANOGENICA ESPECÍFICA (AME) EM LODOS ANAERÓBIOS. 2007.
- ARRUDA, H. J. DE. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE VEGETAIS. 2020.
- BARCELOS, B. R. D. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES INÓCULOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMÉSTICOS. 2009.
- BARROS NETO, B. De; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BIOPROCESS CONTROL, S. **AMPTS II: Automatic Methane Potential Test System Operation and Maintenance Manual**. Sweden.
- BOUALLAGUI, H. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, jan. 2003. v. 86, n. 1, p. 85–89.
- BSTAN-VDZIN-RGYA-MTSHO; KAMALAŚĪLA. **Stages of meditation**. London: Rider, 2001.
- BUDIYONO *et al.* Production of Biogas from Organic Fruit Waste in Anaerobic Digester using Ruminant as The Inoculum. **MATEC Web of Conferences**, 2018. v. 156, p. 03053.
- BURUK SAHIN, Y.; AKTAR DEMIRTAŞ, E.; BURNAK, N. Mixture design: A review of recent applications in the food industry. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, 2016. v. 22, n. 4, p. 297–304.
- CHERNICHARO, C. A. De L. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. [S.l.]: [s.n.], 1997. V. 05.
- CNA. **ALTA DOS CUSTOS PRESSIONA PIB DO AGRONEGÓCIO NO PRIMEIRO SEMESTRE RECUO DE 2,48%**. PIB do agronegócio. [S.l.]: Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, 2022. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/PIB-do-Agronegocio-20set22-2.pdf>>.
- COLLING, A. V. *et al.* Brazilian recycling potential: Energy consumption and Green House Gases reduction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jun. 2016. v. 59, p. 544–549.
- CORNELL, J. A. **A Primer on Experiments with Mixtures**. [S.l.]: [s.n.], 2011.

DA SILVA, C. *et al.* Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. **Waste Management**, jan. 2018. v. 71, p. 19–24.

DAHIYA, S.; JOSEPH, J. High rate biomethanation technology for solid waste management and rapid biogas production: An emphasis on reactor design parameters. **Bioresource Technology**, jul. 2015. v. 188, p. 73–78.

DAL' MAGRO, G. P.; TALAMINI, E. Estimating the magnitude of the food loss and waste generated in Brazil. **Waste Management & Research**, jul. 2019. v. 37, n. 7, p. 706–716.

EDWIGES, T. **BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS VEGETAIS PROVENIENTES DE CENTRAL DE ABASTECIMENTO**. [S.l.]: UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, 2017.

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

FAO (Org.). **Building climate resilience for food security and nutrition**. Rome: FAO, 2018.

FERREIRA, B. O. **AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE METANIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS ALIMENTARES COM VISTAS AO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS**. [S.l.]: [s.n.], 2015.

FERREIRA, L. R. A. *et al.* Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, out. 2018. v. 94, p. 440–455.

FILER, J.; DING, H. H.; CHANG, S. Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research. **Water**, 1 maio. 2019. v. 11, n. 5, p. 921.

GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters**. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2003.

HU, Z.-H.; YU, H.-Q. Application of rumen microorganisms for enhanced anaerobic fermentation of corn stover. **Process Biochemistry**, jun. 2005. v. 40, n. 7, p. 2371–2377.

HUSSAIN, C. M.; HAIT, S. **Advanced organic waste management sustainable practices and approaches**. S.l.: Elsevier, 2022.

IGLESIAS, R. *et al.* Biogas from Anaerobic Digestion as an Energy Vector: Current Upgrading Development. **Energies**, 11 maio. 2021. v. 14, n. 10, p. 2742.

IHOEGHIAN, N. A. *et al.* Anaerobic co-digestion of cattle rumen content and food waste for biogas production: Establishment of co-digestion ratios and kinetic studies. **Bioresource Technology Reports**, jun. 2022. v. 18, p. 101033.

JONES, B.; MONTGOMERY, D. C. **Design of Experiments: A Modern Approach**. [S.l.]: Wiley, 2020.

KAMPERIDOU, V.; TERZOPOULOU, P. Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Waste Materials. **Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Waste Materials**, 2021.

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

KREITH, F.; TCHOBANOGLOUS, G. (Org.). **Handbook of solid waste management**. 2nd ed ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R. FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA, PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS, USO E TRATAMENTO DO DIGESTATO. 2019.

LAHBAB, A. *et al.* Co-digestion of vegetable peel with cow dung without external inoculum for biogas production: Experimental and a new modelling test in a batch mode. **Fuel**, dez. 2021. v. 306, p. 121627.

LAZIĆ, Ž. R. **Design of Experiments in Chemical Engineering**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

LEBON, E. *et al.* Kinetic study of anaerobic co-digestion, analysis and modelling. **Procedia Manufacturing**, 2019. v. 35, p. 321–326.

LEE, B. *et al.* Maximizing biogas production by pretreatment and by optimizing the mixture ratio of co-digestion with organic wastes. **Environmental Engineering Research**, 22 jan. 2019. v. 24, n. 4, p. 662–669.

LEITE, Valderi D.; LOPES, W. S.; PRASAD, S. Bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, abr. 2001. v. 5, n. 1, p. 119–123.

LEMOS CHERNICHARO, C. A. De. **Anaerobic reactors**. London: IWA Publ. [u.a.], 2007.

LI, Yangyang *et al.* Effects of digestion time in anaerobic digestion on subsequent digestate composting. **Bioresource Technology**, nov. 2018. v. 267, p. 117–125.

LI, Yue; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied Energy**, abr. 2019. v. 240, p. 120–137.

LIMA, H. Q. **Determinação de parâmetros cinéticos do processo de digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos de Santo André – SP por meio de testes do potencial bioquímico de metano**. [S.l.]: [s.n.], 2016.

LIN, J. *et al.* Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. **Journal of Environmental Sciences**, ago. 2011. v. 23, n. 8, p. 1403–1408.

LORENZ, H. *et al.* Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. **Waste Management**, nov. 2013. v. 33, n. 11, p. 2434–2448.

MAILE, I.; MUZENDA, Edison; MBOHWA, Charles. Biogas Production from Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Waste from Johannesburg Market. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering**, 2016.

MAO, C. *et al.* Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, maio. 2015. v. 45, p. 540–555.

MARQUES, R. M. V. **BIOPROCESSO DE METANIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS AGROINDUSTRIAIS**. [S.l.]: [s.n.], 2019.

MASEBINU, S. O. *et al.* Experimental and feasibility assessment of biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste from Joburg Market. **Waste Management**, maio. 2018. v. 75, p. 236–250.

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

MAZARELI, R. C. Da S. *et al.* Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed. **Waste Management**, jun. 2016. v. 52, p. 112–121.

MEHARIYA, S. *et al.* Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. **Bioresource Technology**, out. 2018. v. 265, p. 519–531.

MLAIK, N. *et al.* Optimization of anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste with animal manure feedstocks using mixture design. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 1 abr. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s13399-022-02620-z>>. Acesso em: 15 out. 2022.

OLIVEIRA, F. A. DE *et al.* Portfolio optimization using Mixture Design of Experiments: Scheduling trades within electricity markets. **Energy Economics**, jan. 2011. v. 33, n. 1, p. 24–32.

OLIVEIRA, L. R. G. *et al.* Kinetics assessment and modeling of biogas production by anaerobic digestion of food wastes and acclimated sewage sludge. 2021. p. 11.

OLIVEIRA, L. R. G. D. **ESTUDO PARA A METANIZAÇÃO DE RESÍDUOS ALIMENTARES**. [S.l.]: UFPE, 2018.

OZBAYRAM, E. *et al.* Comparison of Rumen and Manure Microbiomes and Implications for the Inoculation of Anaerobic Digesters. **Microorganisms**, 14 fev. 2018. v. 6, n. 1, p. 15.

PAGES-DIAZ, J. *et al.* A comparison of process performance during the anaerobic mono- and co-digestion of slaughterhouse waste through different operational modes. **A comparison of process performance during the anaerobic mono- and co-digestion of slaughterhouse waste through different operational modes**, 2018.

PAVI, S. PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CO-DIGESTÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E RESÍDUOS DE HORTIFRUTIGRANJEIROS. 2016. p. 96.

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

PHAM, C. H. *et al.* Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, 1 jun. 2013. v. 26, n. 6, p. 864–873.

RANI, P. *et al.* Experimental and kinetic studies on co-digestion of agrifood and sewage sludge for biogas production. **Journal of Taibah University for Science**, 31 dez. 2022. v. 16, n. 1, p. 147–154.

RAPOSO, F. *et al.* Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jan. 2012. v. 16, n. 1, p. 861–877.

REIS, A. D. S. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

RIZK, M. C.; BERGAMASCO, R. **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

RODRIGUEZ, C. *et al.* Waste paper and macroalgae co-digestion effect on methane production. **Energy**, jul. 2018. v. 154, p. 119–125.

SANTOS FILHO, D. A. D. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE INÓCULOS E DESENVOLVIMENTO DE REATOR HORIZONTAL NO PROCESSO DA BIODIGESTÃO DE RESÍDUO SÓLIDO ORGÂNICO**. [S.l.]: UFPE, 2018.

SANTOS FILHO, D. A. DOS *et al.* Development of a horizontal reactor with radial agitation to synthesize bio-methane from biomass waste and domestic sewage sludge. **Journal of Cleaner Production**, jun. 2020. v. 257, p. 120616.

SANTOS, K. L. Dos *et al.* Perdas e desperdícios de alimentos: reflexões sobre o atual cenário brasileiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2020. v. 23, p. e2019134.

SANTOS, L. A. D. **POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE FRUTAS**. [S.l.]: [s.n.], 2019a.

_____. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL. 2019b.

SANTOS, L. A. Dos *et al.* Silage as a pre-treatment of orange bagasse waste to increase the potential for methane generation. **Science of The Total Environment**, jun. 2022. v. 823, p. 153613.

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

SHOW, K.-Y.; LEE, D.-J.; CHANG, J.-S. Bioreactor and process design for biohydrogen production. 2011.

SILVA, R. W. Da C.; PAULA, B. L. De. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. **Terrae Didatica**, 1 jul. 2015. v. 5, n. 1, p. 42.

SILVEIRA, M. R. Da Rosa. **POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA TERMOFÍLICA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS E LODO DE ESGOTO PRIMÁRIO**. [S.l.]: [s.n.], 2017.

SMITH, W. F. **Experimental design for formulation**. Philadelphia : Alexandria, Va: Society for Industrial and Applied Mathematics ; American Statistical Association, 2005.

SOUZA, M. E. De. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia**, 1984.

STEINMETZ, R. L. R. **AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DROGAS VETERINÁRIAS NA PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE BIOGÁS DE SUBSTRATOS AGROPECUÁRIOS**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

_____. *et al.* Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of BMP assays. **Bioresource Technology**, nov. 2016. v. 219, p. 21–28.

STROOT, P. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance. **Water Research**, maio. 2001. v. 35, n. 7, p. 1804–1816.

VDI. 4630. Fermentation of organic materials Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. . 2006.

WANG, B. *et al.* Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups. **Water Science and Technology**, 1 ago. 2014. v. 70, n. 4, p. 599–604.

WONGFAED, N. *et al.* Strategies for recovery of imbalanced fullscale biogas reactor feeding with palm oil mill effluent. **Strategies for recovery of imbalanced fullscale biogas reactor feeding with palm oil mill effluent**, 2021.

XU, N. *et al.* Biomethane Production From Lignocellulose: Biomass Recalcitrance and Its Impacts on Anaerobic Digestion. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 8 ago. 2019. v. 7, p. 191.

YOON, Y. *et al.* Study of anaerobic co-digestion on wastewater treatment sludge and food waste leachate using BMP test. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, jan. 2018. v. 20, n. 1, p. 283–292.

YU, S. *et al.* Effect of endogenous hydrolytic enzymes pretreatment on the anaerobic digestion of sludge. **Bioresource Technology**, out. 2013. v. 146, p. 758–761.

YUE, Z.-B.; LI, W.-W.; YU, H.-Q. Application of rumen microorganisms for anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, jan. 2013. v. 128, p. 738–744.

ZAMRI, M. F. M. A. *et al.* A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, mar. 2021. v. 137, p. 110637.

ZHANG, H. *et al.* Modeling the Methane Production Kinetics of Anaerobic Co-Digestion of Agricultural Wastes Using Sigmoidal Functions. **Energies**, 6 jan. 2021. v. 14, n. 2, p. 258.

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

ZIA, M.; AHMED, S.; KUMAR, A. Anaerobic digestion (AD) of fruit and vegetable market waste (FVMW): potential of FVMW, bioreactor performance, co-substrates, and pre-treatment techniques. **Biomass Conversion and Biorefinery**, ago. 2022. v. 12, n. 8, p. 3573–3592.