

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – CAMPUS CASCAVEL

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS VEGETAIS PROVENIENTES DE CENTRAL
DE ABASTECIMENTO**

THIAGO EDWIGES

CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL

AGOSTO – 2017

THIAGO EDWIGES

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS VEGETAIS PROVENIENTES DE CENTRAL
DE ABASTECIMENTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração de **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Coorientador: Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare

Coorientador: Prof. Dr. Xavier Flotats Ripoll

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

AGOSTO – 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

E26b

Edwiges, Thiago

Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento. / Thiago Edwiges. --Cascavel, 2017.
81 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Coorientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare

Coorientador: Prof. Dr. Xavier Flotats Ripoll

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

1. Biogás. I. Costa, Mônica Sarolli Silva de Mendonça. II. Frare, Laercio Mantovani. III. Ripoll, Xavier Flotats. IV. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. V. Título.

CDD 20.ed. 665.7

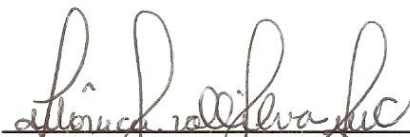
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9^a/965

THIAGO EDWIGES

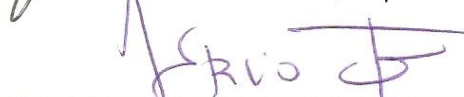
Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Vegetais Provenientes de Central de Abastecimento

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



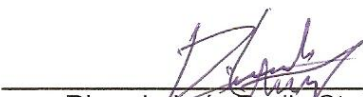
Orientadora) - Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Laercio Mantovani Frare

Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Ricardo Luís Radis Steinmetz

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)



Simone Damasceno Gomes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Ailton Kunz

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

Cascavel, 18 de agosto de 2017

BIOGRAFIA RESUMIDA

THIAGO EDWIGES – Nasceu em 02 de julho de 1986, na cidade de Campo Mourão/PR. É graduado em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (2008), Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (2010), Especialista em Economia e Meio Ambiente pela Universidade Federal do Paraná (2011) e Mestre em Energia na Agricultura pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2012). Em 2014, ingressou como aluno regular no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola - nível Doutorado - área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa. Em 2016, realizou estágio na Escola Superior de Agricultura de Barcelona - Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona/Espanha) sobre modelagem estatística para a estimativa do potencial de biogás de resíduos orgânicos, sob orientação do Prof. Dr. Xavier Flotats Ripoll. Em 2017, realizou Doutorado Sanduíche na *University of Southern Denmark* (Odense/Dinamarca) sobre pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos como estratégia para aumentar a produção de biogás, sob orientação da Prof^a. Dra. Jin Mi Triolo. Atuou em projetos de tratamento de resíduos do saneamento junto à Companhia de Saneamento do Paraná e como Consultor de projetos de aproveitamento do biogás da ITAIPU Binacional e Observatório de Energias Renováveis para a América Latina e o Caribe. Desde 2011 é Professor do Departamento de Ciências Biológicas e Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira, nas áreas de gestão de resíduos sólidos e tecnologias ambientais.

“Se quer ir rápido, vá sozinho.
Se quer ir longe, vá em grupo.”
(Provérbio africano)

À minha mãe, Sandra, e ao meu pai, João.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir chegar até aqui me dando sabedoria e proteção. Aos meus pais, que sempre me apoiaram e primaram pela minha educação e a quem eu devo meu caráter e disciplina ao trabalho;

À minha orientadora, Prof^a Dra Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, que foi muito além de uma orientação técnica ao incentivar a superação dos limites impostos pela tecnologia e infraestrutura, mas ainda sem medir esforços, estimulou a busca constante pela evolução do comportamento intelectual e emocional de um pesquisador;

Ao Prof. Dr Laércio Frare, pelo apoio operacional na Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Prof. Dr. Xavier Flotats, da *Universitat Politècnica da Catalunya*, por ter me recebido na Espanha e me ensinado detalhes importantes sobre o processo de produção de biogás. À profa. Dra. Jin Mi Triolo da *University of Southern Denmark*, por ter me recebido na Dinamarca e me dado a oportunidade de desenvolver experimentos adicionais sobre os pré-tratamentos para aumentar a eficiência da produção de biogás de resíduos lignocelulósicos;

Aos professores Dr. Ailton Kunz, que com o apoio dos colegas Ricardo Steinmetz e André Amaral que, pela Embrapa, me receberam e forneceram instruções iniciais sobre os testes em batelada; à Dra. Simone Damasceno Gomes e Dra. Sílvia Renata Machado Coelho, que colaboraram para a realização de análises que me permitiram melhor explorar os resultados da pesquisa;

Aos colegas de trabalho: Daniela Nava, Paulo Bitencourt e Simoni Spohr, pelo suporte na realização de análises físico-químicas e estatísticas. Aos amigos da vida: Janaína, Josiane e Medina, pelo apoio e incentivo durante esta jornada;

À Ceasa – Unidade Foz do Iguaçu/PR, pelo acesso aos resíduos durante todo o estudo. Ao Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás), que com o apoio da Juliana, Yolanda e do Leonardo colaboraram com os ensaios de batelada;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), cujo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) e todas as disciplinas cursadas contribuíram para a base científica dos resultados;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade da realização do Doutorado Sanduíche no Exterior, que expandiu meu conhecimento sobre as tecnologias da biodigestão anaeróbia;

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pelo apoio com os ensaios e aos alunos, agora colegas de profissão: Bruna Mayer, João Alino, Paula Remor e Mariana Menoncin, pelo apoio na construção do conhecimento;

Enfim, agradeço ao mundo que passou por mim e me preparou para o mundo que ainda vai passar. Obrigado!

BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS VEGETAIS PROVENIENTES DE CENTRAL DE ABASTECIMENTO

RESUMO

O crescimento econômico e o processo de urbanização vêm contribuindo para o aumento da geração de resíduos sólidos e problemas relacionados à disposição final. A Política Nacional de Resíduos Sólidos reforça o tratamento com o intuito de melhorar a eficiência quanto ao gerenciamento dos resíduos sólidos no país, como uma de suas prioridades e enfatiza o incentivo à recuperação e ao aproveitamento energético. A biodigestão anaeróbia tem sido apontada como uma abordagem promissora ao tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos, sobretudo por representar oportunidade de reduzir a poluição ambiental e minimizar os impactos da crise energética. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de produção de biogás de resíduos de frutas e hortaliças (RFH) coletados na Central de Abastecimento (CEASA – Unidade de Foz do Iguaçu/PR) a partir de testes em batelada e em regime semicontínuo. A comercialização de frutas e hortaliças da unidade é de aproximadamente 70.500 t ano⁻¹, com geração de resíduos sólidos de 2.800 kg d⁻¹, compostos por aproximadamente 85% de matéria orgânica. A influência da composição química de doze amostras de RFH com diferentes composições sobre o potencial bioquímico de metano (PBM) foi analisada. O PBM dos resíduos variou entre 288 L_N CH₄ kg SV⁻¹ e 516 L_N CH₄ kg SV⁻¹, com diferenças estatísticas significativas entre as médias, o que pôde ser explicado pela variação na composição química dos resíduos ao longo do tempo. A variação do PBM foi mais fortemente correlacionada à variação do teor de lipídeos e do poder calorífico superior (PCS). Foram realizadas análises de regressão linear visando desenvolver modelos estatísticos para estimar, de forma mais rápida, o potencial metanogênico deste tipo de resíduo. Os modelos foram analisados considerando os componentes químicos e o PCS a partir de regressão linear simples e múltipla. O modelo com as melhores métricas estatísticas foi obtido considerando lipídio, proteína, celulose, lignina e PCS, com R² de 92,5% e com teor de lignina negativamente correlacionado ao PBM. Como o PCS e os lipídeos apresentaram forte correlação, e como o PCS pode ser determinado, em geral, de forma mais rápida que a composição química, o PCS pode ser considerado um parâmetro útil para a estimativa do PBM. Além dos testes em batelada, investigou-se também o desempenho da biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo utilizando-se uma mistura de RFH como único substrato. O desempenho de reator de mistura completa (do inglês CSTR) foi monitorado juntamente com o aumento gradativo da carga orgânica volumétrica (COV) de 0,5 g SV L⁻¹ d⁻¹ até 5,0g SV L⁻¹ d⁻¹. O PBM dos RFH utilizado para alimentar o reator foi 370 L_N CH₄ kg SV⁻¹ com biodegradabilidade de 81%. Durante todo o ensaio o pH se manteve estável e o sistema apresentou boa capacidade tampão. A produção volumétrica de biogás (L_N biogás L⁻¹ d⁻¹) aumentou de forma linear (R² = 94,4%) de acordo com aumento da COV. Já a produção específica de metano (L_N CH₄ kg SV⁻¹) indicou o melhor desempenho com COV de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ e 30 dias de tempo de retenção hidráulica, com 285 L_N CH₄ kg SV⁻¹ adicionados, e atingiu 74% de PBM, medido a partir dos testes em batelada. Observou-se um acúmulo evidente de ácidos graxos voláteis (AGV), com consequente redução da produção de metano a partir da COV acima de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹.

Palavras-chave: biogás; metano; potencial bioquímico de metano; reator de mistura completa

ANAEROBIC DIGESTION OF VEGETABLE WASTES FROM A WHOLESALE MARKET

ABSTRACT

The economical development and urbanization process have contributed to the increase in solid waste generation and problems related to final disposal. Thus, the National Solid Waste Policy reinforces treatment in order to improve efficiency in the management of solid waste as one of its priorities and stimulates to recover and use energy. Anaerobic digestion has been suggested as a promising approach to the treatment of organic fraction of solid waste, mainly because it represents an opportunity to reduce environmental pollution and minimizes impacts concerning the energy crisis. So, this trial aimed at evaluating FVW biogas potential, collected in a wholesale market (Unit from Foz do Iguaçu/PR) through batch and semicontinuous tests. Fruits and vegetables trading from that unit generates approximately 70,500 t year⁻¹, with 2,800 kg d⁻¹ solid waste, composed of almost 85% organic matter. The influence of chemical composition of twelve FVW different samples with different compositions on biochemical methane potential (BMP) was analyzed. The BMP ranged from 288 L_N CH₄ kg VS⁻¹ to 516 L_N CH₄ kg VS⁻¹, with significant statistical differences among means. This was explained by in the waste chemical composition over time. BMP variation was most strongly correlated for lipid content and high calorific values (HCV). Linear regression analyses were carried out to develop statistical models to predict as fast as possible methane potential of this kind of waste. The models were analyzed according to chemical compounds and HCV based on simple and multiple regression. The model with the best statistical metrics included lipid, protein, cellulose, lignin, and HCV, with a 92.5% R² and lignin content negatively correlated to BMP. Since HCV and lipids were strongly correlated, and because HCV can be determined more rapidly than chemical composition, HCV may be useful for predicting BMP. In addition to batch tests, the performance of anaerobic digestion was also investigated in a semicontinuous mode using a FVW mixture as a single substrate. The performance of a continuous stirred tank reactor (CSTR) was monitored along with the gradual increase of organic loading rates (OLR) from 0.5 gVS L⁻¹ d⁻¹ to 5.0gVSL⁻¹d⁻¹. BMP of FVW used as a feedstock to CSTR was 370 L_N CH₄ kg VS⁻¹ with 81% biodegradability. During the whole trial pH was stable and there was an adequate level of buffering capacity in the system. Volumetric biogas production (L_N biogas L⁻¹ d⁻¹) increased linearly (R² = 94.4%) according to OLR increase. On the other hand, the specific methane production (L_N CH₄ kg VS⁻¹) has registered the best performance at an OLR of 3.0 g VS L⁻¹ d⁻¹ and 30 days of hydraulic retention time, with 285 L_N CH₄ kg VS⁻¹ added, reaching 74% of BMP measured by batch tests. A clear accumulation of volatile fatty acids (VFA) was monitored with a decreased specific methane yield was detected with an OLR above 3.0 g VS L⁻¹ d⁻¹.

Keywords: biogas; methane; biochemical methane potential; continuous stirred tank reactor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Gestão de resíduos sólidos no Brasil.....	17
3.2 A biomassa como fonte renovável de energia.....	21
3.3 Biodigestão anaeróbia	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Caracterização da área de estudo	35
4.2 Caracterização dos resíduos vegetais	37
4.3 Biodigestão anaeróbia em batelada.....	39
4.3.1 Características dos ensaios	39
4.3.2 Monitoramento do volume e da qualidade do biogás	41
4.3.3 Análise experimental dos testes em batelada	42
4.3.4 Análise estatística dos testes em batelada.....	43
4.4 Biodigestão anaeróbia em regime de alimentação semicontínua.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. Características de geração dos resíduos vegetais ao longo do tempo.....	48
5.2. Biodigestão anaeróbia em batelada.....	52
5.2.1 Potencial bioquímico de metano (PBM)	52
5.2.2 Correlação entre o potencial metanogênico e a composição química dos RFH	55
5.2.3 Análise de regressão linear múltipla.....	57
5.3. Biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo.....	59
5.3.1 Características do substrato e inóculo utilizados.....	59
5.3.2 Potencial bioquímico de metano do substrato utilizado no sistema semicontínuo	61
5.3.3 Produção de biogás em regime semicontínuo	63
5.3.4 Características do digestato e de degradação da matéria orgânica	66
6 CONCLUSÕES	69
7 REFERÊNCIAS	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Estimativa da composição gravimétrica dos RSU no Brasil.....	17
Tabela 2 Destinação final de resíduos sólidos domiciliares e públicos em 2015	19
Tabela 3 Destino dos RSU em diversos países (valores aproximados)	20
Tabela 4 Empreendimentos em operação utilizando biomassa	24
Tabela 5 Caracterização físico-química dos RFH ao longo do ano	49
Tabela 6 Resultados dos testes em batelada e de estimativa da produção teórica.....	53
Tabela 7 Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis	55
Tabela 8 Caracterização físico-química dos RFH utilizados como substrato para a biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo	60
Tabela 9 Valores médios dos parâmetros de monitoramento da biodigestão anaeróbia	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Composição química do biogás	26
Quadro 2 Produção de metano a partir de diversos substratos.....	27
Quadro 3 Exoenzimas participantes da etapa de hidrólise durante a biodigestão anaeróbia.....	29
Quadro 4 Principais requisitos envolvidos na biodigestão anaeróbia	30
Quadro 5 Parâmetros de caracterização dos resíduos vegetais	38
Quadro 6 Classificação da dispersão dos dados	43
Quadro 7 Características operacionais dos tratamentos.....	46
Quadro 8 Parâmetros de monitoramento do sistema semicontínuo	47
Quadro 9 Faixa de variação dos resíduos.....	49
Quadro 10 Resumo dos modelos de regressão para estimar o PBM dos resíduos vegetais	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Oferta interna de energia por fonte ano de referência 2013	22
Figura 2 Matriz elétrica brasileira - ano de referência 2013.....	23
Figura 3 Evolução da capacidade instalada por fonte de geração	23
Figura 4 Degradação da biomassa a partir de processos aeróbios (a) e anaeróbios (b).....	28
Figura 5 Diagrama do processo de produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia .	28
Figura 6 Macro localização Ceasa - Foz do Iguaçu/PR.....	35
Figura 7 Disposição dos boxes e acondicionamento de resíduos	36
Figura 8 Acondicionamento de resíduos	36
Figura 9 Composição gravimétrica dos resíduos gerados na Unidade Foz do Iguaçu/PR ...	37
Figura 10 Materiais utilizados nos testes de PBM.....	39
Figura 11 Reator de mistura completa e frasco de Mariotte	45
Figura 12 Frequência de cada tipo de resíduo coletado.....	48
Figura 13 Variação da composição química (% SV) ao longo do tempo	51
Figura 14 Coeficiente de variação dos parâmetros físico-químicos dos resíduos vegetais ..	52
Figura 15 Exemplo da curva ajustada com 95% de intervalo de confiança para os meses 1 (a), 5 (b), 10 (c) e 12 (d).....	54
Figura 16 Gráfico dos resíduos versus valores ajustados do potencial bioquímico de metano (PBM) utilizando o Modelo 1 (a) e Modelo 7 (b)	58
Figura 17 PBM medido <i>versus</i> PBM estimado utilizando o Modelo 7.....	59
Figura 18 Composição qualitativa dos RFH (%) utilizados como substrato.....	60
Figura 19 Produção acumulada de metano do inóculo e dos RFH utilizados como substrato	62
Figura 20 Produção volumétrica de biogás e teor de metano durante as diferentes fases de operação (a). Rendimento de biogás e início de cada COV aplicada durante as fases de operação (b)	63
Figura 21 Concentração de ácidos graxos voláteis (a) e porcentagem de cada ácido graxo volátil em relação à concentração total (b) durante cada fase de operação	66
Figura 22 Desempenho da biodigestão anaeróbia quanto à alcalinidade e acidez para cada fase de operação	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGV – ácidos graxos voláteis
AI – alcalinidade intermediária
AP – alcalinidade parcial
AT – alcalinidade total
AV – acidez volátil
BD – biodegradabilidade
C/N – relação carbono nitrogênio
CL – celulose
CNE – carboidratos não estruturais
COT – carbono orgânico total
COV – carga orgânica volumétrica
CSTR – reator de mistura completa (do inglês *continuous stirred tank reactor*)
CT – carboidratos totais
CV – coeficiente de variação
HC – hemicelulose
 K_{dis} – constante de desintegração e hidrólise
LG – lignina
LP – lipídeo
NTK – nitrogênio total Kjeldahl
PCS – poder calorífico superior
PBM – potencial bioquímico de metanogênico
 PBM_T – potencial metanogênico teórico
PT - proteína
RFH – resíduos de frutas e hortaliças
RIS – relação inóculo substrato
SE – erro padrão (do inglês *standard error*)
ST – sólidos totais
SV – sólidos voláteis
VMP – velocidade de produção de metano
TRH – tempo de retenção hidráulica

1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico e o processo de urbanização vêm contribuindo para o aumento na geração de resíduos sólidos e de problemas relacionados à disposição final. A atual produção mundial de resíduos sólidos urbanos (RSU) é da ordem de 1.3 bilhões de toneladas por ano. E, de acordo com as projeções do Banco Mundial, tal produção deverá aumentar em cerca de 70% até 2025. Do mesmo modo, o consumo de energia no Brasil cresceu mais de 40% na última década e a demanda por fontes alternativas vem ganhando destaque na tentativa de reduzir os impactos ambientais causados pelas fontes convencionais.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei Nº 12.305 de 2 agosto de 2010) traz como um de seus objetivos a disposição final ambientalmente adequada de rejeitos com o intuito de melhorar a eficiência de gerenciamento dos resíduos sólidos no País. Desta forma, a Política reforça o tratamento como uma de suas prioridades e enfatiza o incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão voltados à recuperação e ao aproveitamento energético. Recentemente, a fração orgânica dos resíduos sólidos tem sido reconhecida como um potencial recurso para a conversão em produtos viáveis a partir de transformações microbianas. Dentre os métodos disponíveis de tratamento, a biodigestão anaeróbia é apontada como uma abordagem promissora, sobretudo por representar oportunidade de reduzir a poluição ambiental e, ao mesmo tempo, minimizar os impactos da crise energética.

Uma categoria importante de resíduos orgânicos são os resíduos vegetais compostos por frutas e hortaliças, visto que são gerados em grande quantidade em diversas atividades em todo o Planeta. Aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de resíduos de frutas e hortaliças foram geradas em 2013 e o Brasil tem posição de destaque neste mercado, sendo o terceiro maior produtor mundial de frutas e o terceiro maior produtor americano de hortaliças. Esses resíduos representam entre 20% e 50% dos RSU e são caracterizados por elevada umidade e compostos orgânicos altamente biodegradáveis.

Tais características contribuem para a geração de impactos negativos em sistemas tradicionais de destinação final de resíduos sólidos, como os aterros sanitários, principalmente, devido à emissão de gases de efeito estufa e à produção de chorume. Por outro lado, o teor de matéria orgânica biodegradável dos resíduos vegetais os tornam adequados à recuperação energética a partir do tratamento por biodigestão anaeróbia.

Estudos têm demonstrado o elevado potencial metanogênico deste tipo de resíduo quando comparado aos demais RSU. Contudo, como consequência do aumento na implantação de plantas de biodigestão anaeróbia, aumenta também a necessidade de se determinar o potencial metanogênico dos possíveis substratos como um parâmetro-chave de planejamento do processo. Dentre as formas de determinação deste potencial podem-se

citar: a estimativa a partir da composição macromolecular (carboidrato, proteína e lipídeo), a realização de testes em batelada e a realização de testes em regime contínuo. Todos esses métodos possuem diferenças quanto ao tempo requerido para a análise, devido à complexidade do processo e aos resultados gerados.

O potencial teórico de produção de metano pode ser estimado a partir da determinação do tipo de matéria orgânica encontrada no substrato (carboidratos, proteínas e lipídeos) e sua respectiva produção estequiométrica. Além disso, alguns estudos encontraram a produção estimada de metano com sucesso a partir da determinação macromolecular e de modelos de regressão estatística para cada tipo de substrato.

Já os testes em batelada são usualmente utilizados para três propósitos: as determinações da biodegradabilidade do substrato, da atividade bacteriana relacionada ao inóculo e de processos inibitórios. No entanto, os testes em batelada requerem maior tempo para a realização, visto que são dependentes de uma sequência complexa de atividades microbianas. Desta maneira, a estimativa inicial a partir da composição química do substrato torna-se uma alternativa interessante do ponto de vista do tempo.

Os testes de biodigestão anaeróbia em sistemas contínuos permitem a obtenção de dados capazes de auxiliar a tomada de decisão quanto à implantação e operação de reatores em escala real, como o tempo de retenção hidráulica ideal, a capacidade de operação quanto à carga orgânica adicionada e a necessidade de suplementação química para garantir a estabilidade do processo. Devido à elevada complexidade da biodigestão anaeróbia em sistemas contínuos, seus mecanismos ainda não são completamente conhecidos, principalmente quando aplicada aos substratos alternativos como os resíduos de frutas e hortaliças.

A operação de processos utilizando resíduos vegetais compostos por frutas e hortaliças é usualmente reportada como um processo instável, relacionado à degradação de açúcares, acúmulo de ácidos graxos voláteis e consequente acidificação do meio. As estratégias comumente adotadas para a remediação desse problema incluem a utilização de cosubstratos como dejetos animais e a adição de elementos-traço para o balanceamento dos teores de nutrientes e garantir a estabilidade. No entanto, devido à logística dos processos produtivos, nem sempre é possível garantir a disponibilidade de cosubstratos e a adição de elementos-traço resulta em elevação dos custos operacionais, podendo inviabilizar o processo. Neste cenário, uma solução mais viável para reduzir os efeitos da acidificação pode ser a utilização de uma mistura mais diversificada de resíduos vegetais, reduzindo assim a quantidade de substratos ricos em açúcares simples durante a alimentação.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de produção de biogás e metano de resíduos vegetais provenientes da Ceasa (Unidade Atacadista de Foz do Iguaçu/PR) em sistema de batelada e semicontínuo, tendo como objetivos específicos:

- Determinar a variação das características físico-químicas dos resíduos vegetais a partir de amostras mensais, coletadas ao longo de um ano;
- Identificar o Potencial Bioquímico de Metano das doze amostras a partir de testes em batelada;
- Desenvolver modelos estatísticos capazes de estimar o Potencial Bioquímico de Metano dos resíduos vegetais;
- Avaliar o desempenho da biodigestão anaeróbia dos resíduos vegetais em regime semicontínuo em escala de bancada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Gestão de resíduos sólidos no Brasil

Em 2015, foram geradas no Brasil 62,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos domiciliares e públicos no perímetro urbano, o equivalente a 171 mil toneladas por dia. Esta quantidade resulta em um indicador médio de geração *per capita*, que indica a massa de resíduos sólidos produzida por pessoa em área urbana em um dia de 1,00 kg hab⁻¹ dia⁻¹. Tal montante representa a redução de 5% a menos que em 2014. Esse fato provoca a interrupção da tendência ao aumento da geração de resíduos entre 2010 e 2014 (LIMA, 2001; MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2017).

Ao se analisar a estimativa da composição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil, pode-se observar, a partir dos dados apresentados na Tabela 1, que o teor de matéria orgânica merece destaque, visto que contribui com 51,4% do total gerado. Em países como Alemanha, França, Itália e Reino Unido, a porcentagem da fração orgânica nos resíduos sólidos representa, em média, 37% do total gerado (IPEA, 2012; EEA, 2013). Lima (2001) reforça esta característica de países em desenvolvimento, cujo teor de matéria orgânica representa a maior fração em peso.

Tabela 1 Estimativa da composição gravimétrica dos RSU no Brasil

Tipo de Resíduo	Participação (%)	Quantidade	
		2000 t d ⁻¹	2008 t d ⁻¹
Metais	2,9	4.301,5	5.293,5
Papel, papelão e tetrapak	13,1	19.499,9	23.997,4
Plástico	13,5	20.191,1	24.847,9
Vidro	2,4	3.566,1	4.388,6
Matéria orgânica	51,4	76.634,5	94.309,5
Outros	16,7	24.880,5	30.618,9
Total	100,0	149.073,6	183.455,8

Fonte: IPEA (2012)

A partir das diretrizes nacionais para o saneamento básico, definidas pela Lei 11.445 de 05 de janeiro de 2007, a responsabilidade sobre o serviço público de limpeza urbana e de manejo de RSU é atribuída ao poder público, que pode inclusive abranger casos específicos de geradores industriais, comerciais e prestadores de serviço (BRASIL, 2007).

Visando buscar instrumentos para garantir o gerenciamento adequado dos resíduos sólidos, foi aprovada em 02 de agosto de 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A aprovação estabeleceu um novo marco regulatório para o País. A PNRS

fortalece os princípios da gestão integrada de resíduos e tem como uma de suas metas erradicar os lixões, além de garantir a disposição final ambientalmente adequada de rejeitos em até quatro anos após a sua publicação (JACOBI; BESEN, 2011).

O termo 'rejeitos' é abordado pela referida Política como:

Resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Em seu Artigo 25, a PNRS prevê que, além do poder público, o setor empresarial e a coletividade são também responsáveis pela destinação final ambientalmente adequada dos resíduos. As ações consideradas aceitas pela referida Política incluem reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação, aproveitamento energético e a disposição final ambientalmente adequada de rejeitos (BRASIL, 2010).

Torna-se evidente a necessidade de mecanismos para atender às diretrizes nacionais, de forma a buscar tecnologias viáveis de tratamento e recuperação. A classificação dos resíduos pode ser o primeiro passo para que se identifiquem possíveis soluções. Para Barros (2012), a classificação é um conjunto de variáveis que podem ser selecionadas em função dos interesses da atividade de gerenciamento que se deseja avaliar, sendo mais usuais as classificações quanto à origem e aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública.

Em seu Artigo 13, a PNRS classifica as seguintes fontes de geração: resíduos sólidos urbanos; domiciliares; limpeza urbana; estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços; serviços públicos de saneamento básico; industriais; serviços de saúde; construção civil; agrossilvopastoris; serviços de transportes e mineração (BRASIL, 2010).

Quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, os resíduos se dividem em Classe I – Perigosos e Classe II – Não Perigosos. Os resíduos Classe I apresentam risco à saúde pública e provocam mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e, ainda, riscos ao meio ambiente quando gerenciados de forma inadequada. Além disso, apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Os resíduos Classe II são divididos em dois subgrupos: Classe IIA - Não inertes, ou seja, aqueles que não se enquadram nas classes I ou IIB, os quais podem apresentar características de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e Classe IIB - Inertes, a partir da NBR 10004 (ABNT, 2004).

Jardim, Yoshida e Machado Filho (2012) reforçam a ordem de prioridade para o gerenciamento com foco inicial para a não geração, redução, reutilização e reciclagem, tornando o tratamento e a disposição final ambientalmente adequada alternativas para a fração de resíduos que é inevitavelmente gerada.

Petric, Helic e Avdic (2012) contribuem para a discussão e destacam que o sistema de compostagem oferece benefícios ao gerenciamento da fração orgânica dos resíduos, como redução de volume e eliminação de micro-organismos patogênicos. Porém, concordam que existem limitações quanto ao tempo de degradação e à disponibilidade de nutrientes para determinados tipos de biomassa. Estas características podem limitar a eficiência do sistema bem como os indicadores econômicos de implantação e operação de plantas de compostagem.

Para Rabl, Spadaro e Zoughaib (2008), a incineração é um sistema eficiente de tratamento e possibilita a recuperação energética dos resíduos. No entanto, apresenta elevados custos operacionais, gera emissões atmosféricas preocupantes como as dioxinas e requer baixa umidade dos resíduos a serem tratados. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (2014a), o processo de geração de energia elétrica por incineração dos RSU depende diretamente do poder calorífico do material incinerado. Frações com PCI inferior a $1.675 \text{ kcal kg}^{-1}$, como é o caso da fração orgânica, apresentam dificuldades técnicas e exigem a adição de combustível auxiliar.

Em se tratando da disposição final em aterros, Toneto Júnior, Saiani e Dourado (2014) apresentam como principais vantagens desta técnica a minimização de riscos à saúde pública, principalmente quando comparada aos aterros irregulares ou lixões. Entretanto, apresentam desvantagens, tais como elevado valor de investimento, necessidade de grandes espaços públicos, demora no processo de tratamento e baixa redução do volume. Nascimento Neto e Moreira (2012) colaboram com a discussão ao alertarem sobre a tendência crescente de esgotamento de áreas para os aterros sanitários e suas consequências como o aumento de custos de disposição final, devido ao aumento das distâncias de transporte e custos de aquisição de novas áreas de implantação, principalmente em regiões mais urbanizadas.

As alternativas geralmente adotadas para o gerenciamento dos resíduos domiciliares no Brasil incluem em maior proporção a disposição final. As tecnologias que preveem o aproveitamento energético dos resíduos ainda possuem pouca expressividade, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 Destinação final de resíduos sólidos domiciliares e públicos em 2015

Tipo de unidade de processamento	Quantidade (t ano⁻¹)	%
Aterro Sanitário	41.575.591	66,3
Aterro Controlado	10.332.434	16,5
Lixão	7.170.885	11,4
Unidades de triagem	2.417.285	3,9
Unidades de compostagem	283.203	0,5

Tabela 2 Destinação final de resíduos sólidos domiciliares e públicos em 2015 (continuação)

Tipo de unidade de processamento	Quantidade (t ano⁻¹)	%
Unidades de incineração	16.225	0,03
Outros	911.491	1,5
Total	62.707.114	100

Fonte: Ministério das Cidades (2017)

Em contramão a este cenário, a União Europeia aprovou em 1999 uma Diretiva (*Landfill Directive*, EU/1999) que inclui metas de redução da fração orgânica de resíduos enviada aos aterros com base no ano de 1995. As metas de redução determinadas pela Diretiva foram de 25% até 2006, 50% até 2009 e 65% até o ano de 2016 (*European Environment Agency*, 2013). Podem-se observar maior incidência de tecnologias de reciclagem e recuperação de nutrientes e energia dos países europeus como resultado deste modelo de gerenciamento (Tabela 3).

Tabela 3 Destino dos RSU em diversos países (valores aproximados)

País	Reciclagem	Compostagem	Recuperação energética¹	Aterro sanitário
Holanda	39%	7%	42%	12%
Suíça	31%	11%	45%	13%
Dinamarca	29%	2%	58%	11%
Brasil	<8%	2%	--	>90% ²
Grécia	5%	--	--	95% ²
México	2%	--	--	98% ²

Fonte: Adaptado de CEMPRE, TetraPak Américas, Nolan-ITU Pty (2002), EPA 2007 *apud* MME (2014b)

De acordo com a *European Environment Agency* (2009), países europeus têm investido em Pesquisa e Desenvolvimento para buscar soluções alternativas de gerenciamento. A Alemanha, por exemplo, limitou em 3% o teor de matéria orgânica (COT) dos resíduos que podem ser enviados ao aterro. A partir dessa política, o País aterra, desde 2006, apenas 1% dos resíduos gerados.

Para a Companhia de Saneamento do Paraná (2010), uma alternativa viável ao tratamento dos resíduos orgânicos é a biodigestão anaeróbia, pela implantação de biodigestores. Durante a década de 80, a Companhia operou uma unidade de tratamento

¹ Basicamente incineração

² Incluem aterros controlados e lixões.

utilizando resíduos orgânicos do Ceasa e efluentes domésticos em Curitiba/PR, cujo biogás atendeu cerca de 50 residências da região. Este sistema de tratamento requer um eficiente arranjo institucional, haja vista a dependência de materiais utilizados na codigestão, que precisam estar em sincronia em termos de composição química, produção e transporte.

De acordo com Toneto Júnior, Saiani e Dourado (2014), a biodigestão anaeróbia também apresenta desvantagens, como a redução da eficiência em climas frios, o que requer a adição de insumos energéticos para aquecimento, requisitos de manejo do substrato e do digestato e monitoramento contínuos. No entanto, Ward *et al.* (2008) ressaltam os aspectos positivos desta técnica, com vantagens significativas sobre outras formas de tratamento de resíduos, incluindo menor geração de material residual (se comparado aos processos aeróbios) e maior eficiência no tratamento de resíduos com baixo teor de matéria seca. Além disso, os autores ressaltam o elevado grau de conformidade com estratégias nacionais para reduzir a quantidade de resíduos biodegradáveis aterrada, a produção de biofertilizante e de uma fonte de energia de carbono neutro, produzida na forma de biogás.

3.2 A biomassa como fonte renovável de energia

O consumo de energia é um importante indicador de estágio de desenvolvimento e padrão de vida das sociedades. A redução contínua das reservas fósseis e as projeções para a escassez de abastecimento, aliadas às preocupações de cunho ambiental e a respeito da geração e utilização da energia, criam uma necessidade de inverter as trajetórias atuais. Com base neste cenário, a Comissão Europeia determinou uma meta ambiciosa de aumentar a oferta de energias renováveis para 20% em 2020, comparada aos 8,5% em 2005. Portanto, a utilização de todas as fontes de energias renováveis deverá aumentar para atingir a meta (EREC, 2008; PEREIRA *et al.*, 2012; POTTMAIER *et al.*, 2012).

Em países em desenvolvimento observa-se uma relação direta entre o aumento populacional e a demanda de energia. Nos últimos anos, a população brasileira cresceu 10,9%, de 169.799.170 habitantes em 2000 para 190.732.694 em 2010. Já o aumento no consumo de energia no mesmo período cresceu 40,7%, de 181 Mtep em 2000 para 225 Mtep em 2010. De acordo com o Anuário Estatístico de Energia Global, em 2013, o Brasil foi o sétimo maior consumidor de energia, com 293 Mtep (3.407.590 GWh) e o décimo maior produtor primário, com 253 Mtep (2.942.390 GWh). As projeções estimam crescimento do PIB de 5,1% para os próximos 10 anos e necessidade de investimento de US\$ 569 bilhões no setor energético até 2019 para atender à demanda (GENI, 2010; IBGE, 2010; ENERDATA, 2014).

Neste cenário de expansão, na oferta interna de energia, busca-se uma estratégia para se garantir a renovabilidade da matriz energética brasileira. O território brasileiro abriga quase todos os tipos possíveis de fontes primárias de geração de energia elétrica e o País tem avançado em comparação aos seus pares globais na busca por níveis mais baixos de emissão de carbono. O Plano Nacional de Energia tem projetado medidas tecnológicas e de eficiência para o setor, tais como atualização de equipamentos, cogeração, reutilização da biomassa residual, inserção do gás natural, consolidação do etanol, uso mais eficiente de diesel e redução gradual do transporte rodoviário (MME, 2007; PEREIRA *et al.*, 2012; GUERRA *et al.*, 2015).

Em 2013, a participação de fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas, com pequena redução em relação ao ano anterior devido à menor oferta de energia hidráulica. Tal desempenho coloca o País na terceira posição em relação à capacidade de geração de energia a partir de fontes renováveis, atrás apenas da China e dos Estados Unidos. O percentual de participação de fontes renováveis foi de 41,1%, entre biomassa de cana, hidráulica, lenha e carvão vegetal, lixo e outras renováveis (Figura 1), enquanto o restante dos países apresenta em média 13,0% e a OCDE apenas 8,1% (PAO; FU, 2013; MME, 2014a).

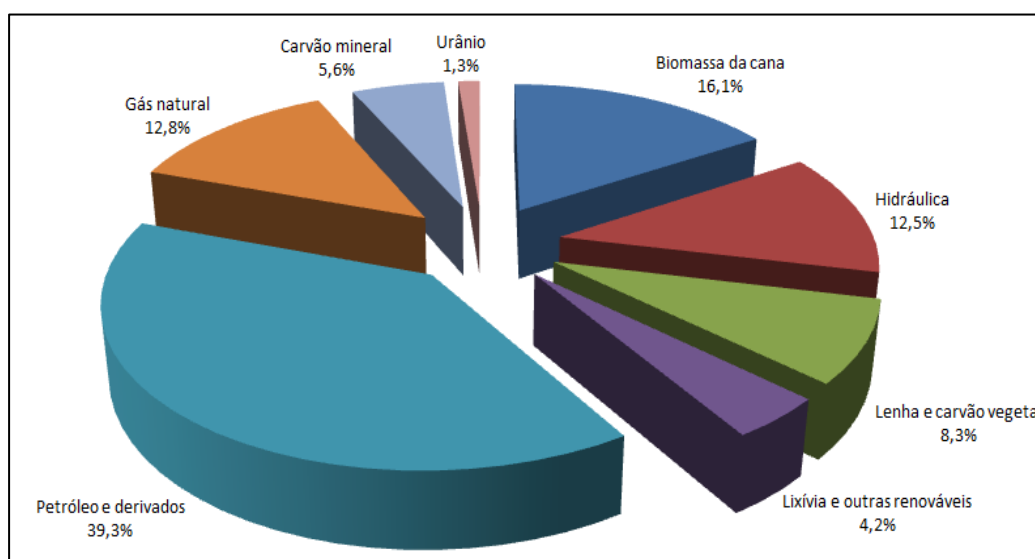


Figura 1 Oferta interna de energia por fonte ano de referência 2013
Fonte: Adaptado de MME (2014a)

Por outro lado, no que tange à oferta interna de eletricidade no Brasil (Figura 2), as fontes renováveis representaram 79,3%, com destaque para a energia hidráulica (70,6%) e biomassa (7,6%), que deixam o País em segundo lugar no ranking mundial, ficando atrás da Noruega (ENERDATA, 2014; MME, 2014a).

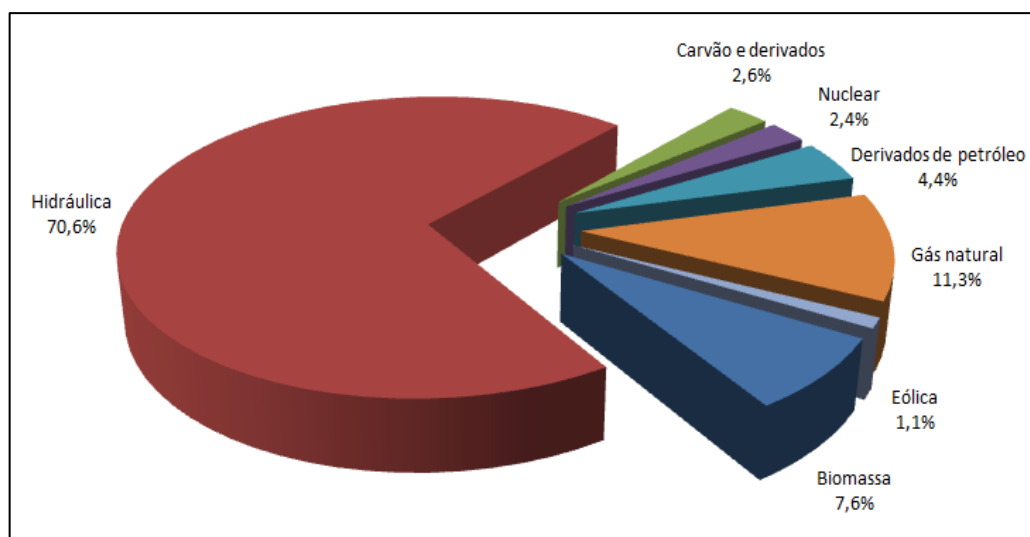


Figura 2 Matriz elétrica brasileira - ano de referência 2013
Fonte: Adaptado de MME (2014a)

Quando se avalia a projeção da capacidade instalada no Brasil, observa-se a priorização das usinas hidrelétricas e das fontes alternativas no horizonte de planejamento de 2010-2020, portanto, não é indicada outra nova fonte que utilize combustível fóssil neste horizonte (Figura 3).

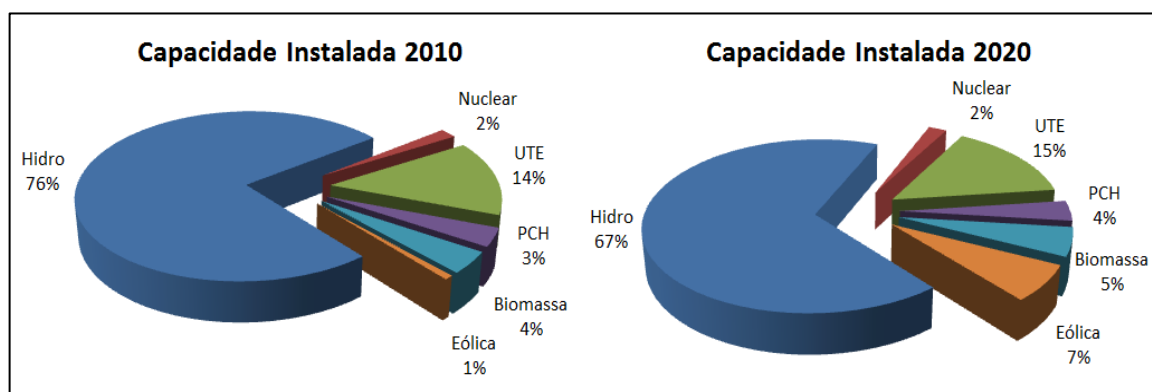


Figura 3 Evolução da capacidade instalada por fonte de geração
Fonte: Adaptado de MME (2011)

O percentual de fontes alternativas tende a se manter em mais de 80%, com destaque para a energia eólica e biomassa, com capacidade de 0,8 e 4,5 GW em 2010 e estimativa para 11,5 e 9,2 GW em 2020, respectivamente (MME, 2011).

O termo biomassa, no entanto, abrange uma gama de materiais orgânicos produzidos por plantas e animais e que podem ser coletados e convertidos em bioenergia. Este tipo de fonte pode ser dividido em três classes: sólida, biocombustíveis líquidos e gasosos. A fração sólida abrange os produtos e resíduos da agricultura, incluindo substâncias vegetais e animais. Os biocombustíveis líquidos têm o potencial de utilização com origem em culturas energéticas, por óleos vegetais, fermentações de hidratos de

carbono e óleo *in natura*. Já os biocombustíveis gasosos são obtidos a partir da biodigestão anaeróbia de materiais como dejetos animais, efluentes agroindustriais e urbanos (IEA, 2007; VANNI, 2008).

O futuro da biomassa como fonte de energia é promissor, principalmente em países em desenvolvimento, onde a geração de resíduos aproveitável é significativa. Aliado ao desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais, o desenvolvimento da geração de energia a partir desta fonte tende a aumentar ano a ano (POTTMAIER *et al.*, 2012).

A biomassa representa importante fonte na matriz elétrica brasileira e o País também apresenta posição de destaque no que se refere aos programas de aproveitamento, especialmente em projetos de geração de calor, eletricidade e biocombustíveis. Em 2015, a participação chegou a 9,5% da potência instalada. Das 503 unidades em operação que possuem a biomassa como fonte primária, aproximadamente 80% utiliza o bagaço da cana de açúcar, porém, apenas 0,52% utiliza o biogás, como pode ser observado na Tabela 4 (LORA; ANDRADE, 2009; POTTMAIER *et al.* 2012; ANEEL, 2015).

Tabela 4 Empreendimentos em operação utilizando biomassa

Fontes	Quantidade	Energia (kW)	Participação Relativa (%)	Participação Total (%)
Bagaço de Cana	387	10.540.293	79,86	7,58
Floresta	77	2.506.157	18,99	1,80
Biogás	24	68.480	0,52	0,05
Casca de Arroz	10	37.533	0,28	0,03
Capim Elefante	2	31.700	0,24	0,02
Óleos Vegetais	3	14.350	0,11	0,01
Total	503	13.198.513	100,00	9,50

Fonte: Adaptado de ANEEL (2015)

De acordo com as vinte e quatro unidades em operação que produzem biogás, onze delas utilizam resíduos animais; doze utilizam resíduos sólidos urbanos e duas utilizam resíduos agroindustriais. O estado do Paraná conta com seis destas unidades (ANEEL, 2015):

- Unidade Industrial de Aves da Cooperativa Lar em Matelândia com 160 kW de potência outorgada;
- Unidade Industrial de Vegetais da Cooperativa Lar em Itaipulândia com 40 kW de potência outorgada (desativada em 2012);
- ETE Ouro Verde da Companhia de Saneamento do Paraná em Foz do Iguaçu, com 20 kW de potência outorgada;
- Fazenda Star Milk em Céu Azul com 110 kW de potência outorgada;

- Condomínio Ajuricaba no município de Marechal Cândido Rondon com 115 kW de potência outorgada;
- Granja Colombari em São Miguel do Iguçu com 80 kW de potência outorgada.

De acordo com Pereira *et al.* (2012), o uso intensivo da biomassa é tipicamente associado às características de subdesenvolvimento, uma vez que ela é fonte de energia facilmente disponível e utilizada a partir de tecnologias usualmente ineficientes. Além disso, fatores culturais e econômicos, além de regulamentação inadequada, também contribuem para a ineficiência do setor de energia de biomassa.

Para Bazilian *et al.* (2013), a geração de energia, pelo modelo distribuído, é atualmente a forma mais comum e também a que apresenta o maior crescimento, tendo excedido em 1990 a capacidade instalada total a partir de sistemas isolados. Coímbra-Araújo *et al.* (2014) observam a existência de limitações para a geração de energia enviada à rede, porém, para o auto abastecimento não há limite de geração e esta condição torna o modelo atrativo, considerando o retorno econômico pela energia gerada.

Neste modelo, a venda de energia excedente era realizada por contratos com as concessionárias de distribuição a partir de chamadas públicas regidas pelas regras da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. Em 2009, a ANEEL aprovou as resoluções normativas N° 390 e N° 395, em que foram estabelecidos requisitos necessários à outorga de autorização para exploração e alteração da capacidade instalada de usinas termelétricas e de outras fontes alternativas de energia e, além disso, aprovou os Procedimentos de Distribuição de Energia Elétrica no Sistema Elétrico Nacional - PRODIST (ANEEL, 2009).

Novas formas de gerenciamento foram aprovadas com o avanço da discussão sobre o sistema de geração distribuída, a partir das resoluções normativas 482/2012 e 687/2015 da ANEEL. Tal Resolução estabelece as condições gerais para o acesso de microgeração (potência instalada menor ou igual a 75 kW) e minigeração distribuída (potência instalada superior a 75 kW) aos sistemas de distribuição de energia elétrica. A partir do sistema de compensação, a energia injetada por unidade consumidora é cedida à distribuidora local e posteriormente compensada com o consumo da mesma unidade onde os créditos foram gerados. São consideradas aptas ao modelo abordado as fontes com base em energia hidráulica, solar, eólica, biomassa ou cogeração qualificada para fins de participação nas políticas de incentivo à cogeração (ANEEL, 2012).

Para Coímbra-Araújo *et al.* (2014), este cenário pode ser considerado um novo marco regulatório para a geração distribuída no Brasil, porém, ainda apresenta limitações, haja vista que, por enquanto, o consumidor não pode ser compensado monetariamente, diferente do que já acontece em países como Espanha e Alemanha.

No entanto, em se tratando especificamente do aproveitamento do biogás, Holm-Nielsen, Seadi e Oleskowicz-Popiel (2009) destacam que a entrada deste tipo de energia no

mercado tende a crescer, visto que questões econômicas e de aceitabilidade do mercado vêm sendo superadas. Os autores concordam com a teoria de que, dados os benefícios deste tipo de biomassa, a proporção de participação do biogás no mercado energético é uma questão relacionada à criação de políticas nacionais e quadros econômicos favoráveis.

Resíduos da agricultura, RSU, aterros de resíduos orgânicos, esgoto sanitário e fermentação de dejetos animais são as fontes mais importantes de geração de biogás. Sua composição varia diretamente com o tipo de matéria-prima utilizada na biodigestão e as condições operacionais dos reatores. De forma geral, o biogás consiste em 50-75% de metano (CH_4) e 25-50% de dióxido de carbono (CO_2) além de traços de outros elementos como vapor de água (H_2O), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3). A composição típica do biogás pode ser observada no Quadro 1 (YUAN e BANDOSZ, 2007; GUPTA *et al.*, 2012; SOUZA-SANTO e CERIBELI, 2012; THU *et al.*, 2012; KAFLE e KIM, 2013; RASI, LANTELA e RINTALA, 2013; SURENDRA *et al.*, 2014).

Quadro 1 Composição química do biogás

Componentes	Concentrações
CH_4	50% – 75% (v/v)
CO_2	25% – 50% (v/v)
H_2S	0 – 5000 ppm (v/v)
NH_3	0 – 500 ppm (v/v)
N_2	0% – 5% (v/v)
Vapor de água	1% – 5% (v/v)

Fonte: SURENDRA *et al.* (2014)

Em condições normais de temperatura e pressão, 1m^3 de biogás bruto contendo 60% de CH_4 possui poder calorífico de 21,5 MJ, ou seja, 5,97 kWh de energia elétrica equivalente. Já 1m^3 de biometano em condições normais de temperatura e pressão apresenta poder calorífico de 35,8 MJ, ou seja, 9,94 kWh de energia elétrica equivalente (MUYLAERT *et al.*, 1999). A Resolução Nº 8 de 30/01/2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que trata do biometano destinado ao uso veicular e às instalações residenciais e comerciais, define o termo como biocombustível gasoso constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do biogás. A Resolução ainda define o teor mínimo de 96,5 % mol. de CH_4 na composição do biometano.

O Quadro 2 apresenta uma comparação entre a produção de metano por biodigestão anaeróbia a partir de diferentes tipos de biomassa.

Quadro 2 Produção de metano a partir de diversos substratos

Substratos	Produção de metano (m ³ kg SV ⁻¹)
Resíduos Sólidos Urbanos	0,20 – 0,53
Resíduos de frutas e legumes	0,42
Dejeto suíno	0,34
Silagem de milho e palha	0,31
Microalga	0,26
Resíduos orgânicos ricos em lignina	0,20

Fonte: Khalid *et al.* (2011)

A utilização do biogás apresenta potencial para uma série de aplicações tais como aquecimento, geração combinada de calor e energia elétrica (CHP – *combined heat and power*), combustível veicular após ser transformado em biometano, ou ainda purificado e equiparado ao gás natural. A utilização final do biogás é voltada principalmente para fins domésticos em países em desenvolvimento, haja vista os biodigestores mais comuns possuírem entre 2 m³ e 10 m³ de capacidade e o volume produzido não comportar um sistema de purificação e geração de biometano para fins mais nobres. Por outro lado, cabe ressaltar que o biogás gerado em plantas de grande escala em alguns países em desenvolvimento é utilizado para a geração de energia elétrica de modo bastante semelhante às tecnologias encontradas em países desenvolvidos (SURENDRA *et al.*, 2014).

Embora o sistema CHP permita a utilização direta do biogás, a característica corrosiva do sulfeto de hidrogênio presente no biogás ressalta a necessidade de processos prévios de purificação, pois podem danificar equipamentos convencionais durante a combustão e formar compostos como SO₂ e SO₃, os quais são considerados emissões tóxicas (VÉLEZ *et al.*, 2012; HOSSEINI e WAHID, 2014).

3.3 Biodigestão anaeróbia

Avanços recentes em modelos de reatores biológicos têm aumentado a utilização da biodigestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos. O processo anaeróbio apresenta vantagens sobre processos aeróbios, principalmente devido ao baixo consumo energético utilizado como insumo operacional e a baixa produção de biomassa residual (KIM *et al.*, 2006; KHALID *et al.*, 2011). A conversão da matéria orgânica carbonácea a partir de processos aeróbios pode ser observada na Figura 4a e anaeróbios na Figura 4b.

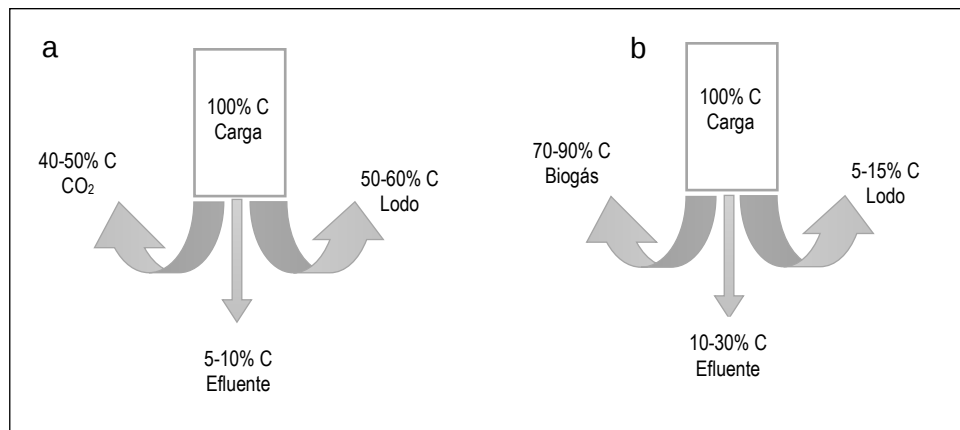


Figura 4 Degradação da biomassa a partir de processos aeróbios (a) e anaeróbios (b)
Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007a).

O processo de biodigestão anaeróbia compreende uma complexidade de reações, de maioria bioquímica, que pode ser observada de forma simplificada na Figura 5.

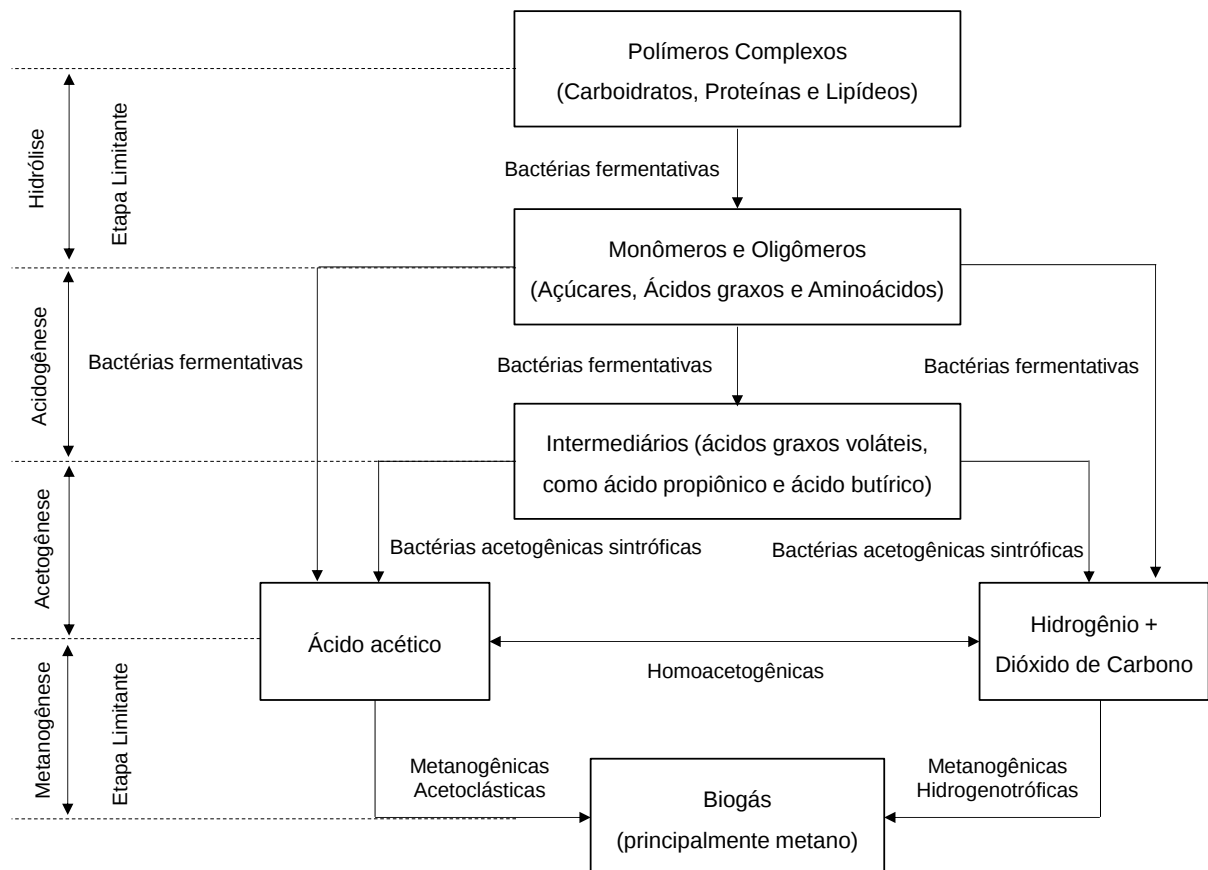


Figura 5 Diagrama do processo de produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia
Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2016)

- **Hidrólise**

O início do processo ocorre com a desintegração da matéria orgânica particulada em carboidratos, proteínas e lipídeos (BATSTONE *et al.*, 2002). Em seguida, os compostos

complexos e insolúveis são transformados por bactérias hidrolíticas em monômeros pela ação de exoenzimas conhecidas como hidrolases (Quadro 3), sendo esta uma etapa limitante do processo de produção de biogás (MAO *et al.*, 2015).

Quadro 3 Exoenzimas participantes da etapa de hidrólise durante a biodigestão anaeróbia

Substrato a ser degradado	Exoenzima necessária	Exemplo	Produto
Polissacarídeos	Sacarolítica	Celulase	Açúcares simples
Proteínas	Proteolítica	Protease	Aminoácidos
Lipídeos	Lipolítica	Lipase	Ácidos graxos

Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

Os subprodutos da hidrólise dos carboidratos lignocelulósicos e não lignocelulósicos são os açúcares simples e os da hidrólise de proteínas e lipídeos são os aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa (KUMARAN *et al.*, 2016). Entretanto, a taxa de hidrólise depende de fatores como pH, temperatura, diâmetro da partícula, tempo de retenção hidráulica e composição do substrato, sendo de algumas horas os carboidratos e de alguns dias para as proteínas e lipídeos. Já os compostos ricos em lignocelulose são degradados de forma lenta e incompleta (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

- **Acidogênese**

A segunda fase é a mais rápida do processo de biodigestão anaeróbia e é quando os monômeros resultantes da etapa anterior são convertidos em metabólitos intermediários como ácidos graxos voláteis (acético, propiônico, butírico, valérico), álcool, hidrogênio e dióxido de carbono pela ação de bactérias fermentativas (LIU *et al.*, 2012; KANDYLIS *et al.*, 2016).

- **Acetogênese**

Na acetogênese, os compostos gerados anteriormente são transformados em ácido acético a partir de bactérias sintróficas acetogênicas e homoacetogênicas (NIE *et al.*, 2008). As bactérias sintróficas acetogênicas transformam os ácidos orgânicos em álcoois, ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, enquanto as homoacetogênicas utilizam o hidrogênio e o dióxido de carbono para a produção de ácido acético (NIE *et al.*, 2007). As bactérias acetogênicas são obrigatoriamente produtoras de hidrogênio e, além disso, a formação do acetato é possível somente quando a pressão parcial de hidrogênio é baixa. Sendo assim, as bactérias acetogênicas e metanogênicas devem conviver em simbiose

para manter a pressão parcial de hidrogênio abaixo dos limites de inibição (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

- **Metanogênese**

A metanogênese é a quarta e última etapa do processo de biodigestão anaeróbia e é realizada a partir das *archeas* metanogênicas. Galagan *et al.* 2002 apresenta as vias metabólicas da metanogênese descritas como:

via hidrogenotrófica: o dióxido de carbono é reduzido a metano utilizando elétrons derivados da oxidação do hidrogênio (Equação 1):



via acetoclástica: o acetato é dividido em um grupo metil e CO, posteriormente oxidado, gerando elétrons para a redução do grupo metil em metano (Equação 2):



Assim, a partir do Quadro 4, observam-se os principais requisitos necessários em cada etapa.

Quadro 4 Principais requisitos envolvidos na biodigestão anaeróbia

Parâmetros	Hidrólise/Acidogênese	Metanogênese
Temperatura	25 °C – 35 °C	Mesofílica: 32 °C – 42 °C Termofílica: 50 °C – 58 °C
pH	5,2 - 6,3	6,7 - 7,5
Relação C/N	10 - 45	20 - 30
Matéria seca	< 40%	< 30%
Elementos traço	Sem requisitos obrigatórios	Essencialmente Ni, Co, Mo e Se

Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008)

O processo de biodigestão anaeróbia também está relacionado a uma variedade de comunidades microbianas. Bactérias do gênero *Clostridium* são as mais comuns em processos anaeróbios, entretanto, os processos biológicos de tratamento geralmente apresentam um consórcio de microrganismos. Em estudo com resíduos da indústria

alimentícia realizado por Ike *et al.* (2010), um grupo de microrganismos como actinomicetos, *Thermomonospora*, *Ralstonia* e *Shewanella* foi encontrado durante o processo de degradação dos compostos complexos em AGV e Metanosarcina e *Methanobrevibacter Methanobacterium* na produção de metano. Charles *et al.* (2009) em estudo da biodigestão anaeróbia também com a fração orgânica dos resíduos sólidos relataram a presença de *Methanosarcina thermophila*, *Methanoculleus thermophilus* e *Methanobacterium formicicum*.

De acordo com Behere *et al.* (2010) e Jeong *et al.* (2010), o desempenho do processo de biodigestão anaeróbia depende de uma série de fatores relacionados tanto às características do substrato a ser digerido, quanto à operação dos reatores, como:

- **Fonte do substrato**

A biodigestão anaeróbia é afetada diretamente pelo tipo, disponibilidade e complexidade do substrato, visto que diferentes fontes de carbono resultam em diferentes taxas de biodegradabilidade e suportam grupos microbianos distintos. Assim, a caracterização do substrato, considerando as frações de carboidrato, lipídeo, proteína e fibras, deve ser realizada antes de se iniciar o processo (ZHAO *et al.*, 2010; RAPOSO *et al.*, 2012).

- **Carga orgânica**

O aumento da carga orgânica tende a aumentar a produção de biogás até certo ponto, porém, o processo de biodigestão anaeróbia também tende ao desequilíbrio, com consequente perda de produtividade. A adição diária de um grande volume de material pode resultar na inibição da atividade bacteriana, devido à atividade bacteriana relacionada à hidrólise/acidogênese ser maior que a relacionada à metanogênese. Tal característica resulta no aumento da produção de AGV no reator, que pode levar a uma acidificação irreversível. Desta forma, o pH do reator diminui e o processo de hidrólise é inibido a tal ponto que as bactérias metanogênicas restritas não são mais capazes de converter os AGV em metano (MAO *et al.*, 2015). De acordo com Rincón *et al.* (2008), a operação em fase termofílica e o sistema de recirculação do efluente são fatores com grande potencial para aliviar a inibição devido à sobrecarga. Shen *et al.* (2013) reportaram que resultados mais eficientes em termos de produção de metano são obtidos com carga orgânica menor que 2 g SV L⁻¹ d⁻¹ em reatores de uma fase e maiores que 2 g SV L⁻¹ d⁻¹ em reatores de duas fases.

- **Tempo de retenção**

Dois tipos de tempo de retenção são importantes no planejamento da biodigestão anaeróbia: TRS (tempo de retenção dos sólidos), definido como o tempo médio em que os

sólidos (bactérias) permanecem no reator e o TRH (tempo de retenção hidráulica), definido pela relação entre o volume do reator e a vazão afluyente (EKAMA *et al.*, 2008). Para Mao *et al.* (2015), o TRH está associado à composição do substrato e à carga orgânica aplicada. Em média, é necessário tempo de retenção entre 15 e 30 dias para a biodigestão de resíduos em condições mesofílicas. A redução do TRH geralmente leva à acumulação de AGV e, por outro lado, longo TRH resulta na subutilização do reator. Nges e Liu (2010) contribuem com a discussão ao ressaltarem que a baixa carga orgânica e o longo TRH são a melhor estratégia para atingir a máxima produção de biogás. Os autores identificaram correlações significativas entre TRS e produção de biogás, produção de metano, redução de sólidos voláteis e AGV.

- **Temperatura**

As pesquisas com biodigestão anaeróbia têm relatado efeitos significativos da temperatura sobre a comunidade microbiana, cinética de processo e produção de metano. A maioria dos dados da literatura refere-se a experimentos realizados em temperatura mesófila (20 °C - 45 °C), com apenas alguns em temperatura termófila (45 °C – 60 °C). Baixas temperaturas durante o processo podem inibir o crescimento microbiano, reduzir as taxas de utilização do substrato e consequentemente a produção de metano. Por outro lado, temperaturas muito elevadas aumentam custos operacionais e reduzem a produção de biogás devido à liberação de gases voláteis como a amônia que limita a atividade microbiana. Em geral, temperaturas entre 35 °C e 37 °C são consideradas adequadas para a produção de metano (RIAU *et al.*, 2010; TRZCINSKI e STUCKEY, 2010; Li *et al.*, 2011).

- **pH**

Ward *et al.* (2008), ao avaliarem técnicas de otimização da biodigestão anaeróbia, reportaram valores ideais de pH entre 6,8 - 7,2. Lee *et al.* (2009) e Kim *et al.* (2003) ressaltam que a fase metanogênica ocorre com mais eficiência com pH entre 6,5 - 8,2 enquanto a hidrólise e acidogênese ocorrem com pH entre 5,5 - 6,5. Liu *et al.* (2008) reportam que a faixa de pH em reatores é ampla e valores ideais dependem do tipo de substrato e técnica de biodigestão anaeróbia. Tal variação está associada a diversos parâmetros como AGV, concentração de bicarbonatos, fração de CO₂ produzida durante o processo e alcalinidade.

- **Alcalinidade**

A alcalinidade é resultado da presença de uma série de compostos, principalmente carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos e é conhecida por promover efeito tampão no reator e, assim, são evitadas alterações bruscas de pH. Valores entre 2.500 mg CaCO₃ L⁻¹ - 5.000 mg CaCO₃ L⁻¹ promovem maior capacidade de efeito tampão e permitem a acumulação de AGV com um mínimo de queda no pH (RAPOSO *et al.*, 2012). A alcalinidade também é utilizada para avaliar a estabilidade dos reatores durante o processo de biodigestão anaeróbia. Ripley *et al.* (1986) propõem a relação AI/AP menor que 0,3 sugerindo que valores superiores indicam distúrbios nos reatores. No entanto, Chernicharo (2007b) ressalta que devido às particularidades de cada substrato, é possível ocorrer estabilidade no processo com valores diferentes de 0,3.

- **Relação Carbono / Nitrogênio**

De acordo com Khalid *et al.* (2011) e Puyuelo *et al.* (2011), a relação C/N ideal para a biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos varia entre 20 e 35. No entanto, Bouallagui *et al.* (2009) sugerem que a relação C/N entre 22 e 25 parece ser apropriada para a biodigestão anaeróbia de resíduos de frutas e hortaliças (RFH). Valores abaixo deste intervalo indicam substratos ricos em proteína e quando submetidos à biodigestão anaeróbia resultam na liberação de elevados teores de amônia livre, a qual também é função da faixa de pH do meio líquido. Por outro lado, valores acima desta faixa indicam falta de nitrogênio, ou seja, limitações da formação de proteína, que resultam em consequências negativas quanto à energia e metabolismo dos micro-organismos (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Além dos parâmetros de controle, o desempenho da biodigestão anaeróbia está relacionado às características estruturais do reator e, por este motivo, uma variedade de novos modelos tem sido desenvolvida nos últimos anos. Um reator anaeróbio deve ser projetado para tratar cargas orgânicas elevadas com baixo tempo de retenção hidráulica (TRH) e produzir a maior quantidade de metano possível. Dentre os modelos de reatores disponíveis para o tratamento de resíduos orgânicos, os modelos em batelada e de alimentação contínua em uma ou duas fases estão entre os mais utilizados (WARD *et al.*, 2008; MUMME *et al.*, 2010; XING *et al.*, 2010 e KHALID *et al.*, 2011).

Os primeiros tipos de reatores se diferem quanto ao método de alimentação. Os reatores em batelada são preenchidos com o substrato, operados por determinado período e então esvaziados. Tais reatores apresentam operações mais simples e requerem equipamentos relativamente mais baratos, porém, possuem limitações relacionadas às flutuações na produção e na qualidade do biogás, além de perdas nos períodos de

esvaziamento. Já os reatores de uma fase podem operar com alimentação contínua ou semicontínua. Em ambos os casos, todas as reações bioquímicas ocorrem no mesmo reator (KHALID *et al.*, 2011). Ganesh *et al.* (2014), ao avaliarem a produção de metano de RFL em reator de uma fase, reportaram valores de $0,45 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ (carga orgânica aplicada de $2,0 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) e $0,47 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ (carga orgânica aplicada de $3,5 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$).

Os reatores de duas fases também operam com alimentação contínua, porém, os processos bioquímicos acontecem separadamente. Esta alternativa operacional vem sendo considerada promissora para o tratamento de resíduos orgânicos, permite a seleção de diferentes tipos de bactérias e melhor controle de condições operacionais em cada fase. Além disso, este tipo de sistema aumenta a estabilidade do processo mediante o controle da fase de acidificação pela otimização do TRH para evitar sobrecarga e acumulação de material tóxico (DEMIRER e CHEN 2005; WARD *et al.*, 2008 e FEZZANI e CHEIKH, 2010). Scano *et al.* (2014), ao avaliarem a produção de metano de RFL em reator de duas fases, reportaram valores de $0,43 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ (carga orgânica aplicada de $2,0$ a $3,0 \text{ kg SV m}^{-3}$). Ganesh *et al.* (2014) indicam que a literatura tem reportado valores de $0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ a $0,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ para carga orgânica aplicada entre $4,4 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e $7,7 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ em reatores de duas fases.

Devido à simplicidade na operação, os sistemas em uma fase têm sido preferidos para a maioria dos resíduos orgânicos. Contudo, a operação destes sistemas com elevada carga orgânica aplicada e elevada degradabilidade como os RFL torna-se mais complexa, haja vista este tipo de resíduo favorecer a acidificação e inibir a atividade metanogênica. Por outro lado, os sistemas em duas fases possuem a vantagem de tamponar a carga orgânica aplicada no primeiro reator e permitir taxa de alimentação mais constante no reator metanogênico (BOUALLAGUI *et al.*, 2005; BOUALLAGUI *et al.*, 2009 e KOUTROULI *et al.*, 2009).

Tem-se buscado a realização de testes de BMP (*Biochemical Methane Potential*) na tentativa de se encontrarem dados padronizados de produção de biogás. Este tipo de teste busca determinar a biodegradabilidade de resíduos orgânicos e o potencial de produção de metano em condições anaeróbias. Serve como importante parâmetro para a avaliação de fontes de matéria-prima, e, ainda, para projeto e operação de reatores. O material a ser investigado (substrato) é misturado a uma cultura de bactérias anaeróbias (inóculo) e incubado por 30 a 60 dias em condições ideais de operação. Os resultados são expressos em volume de metano por grama de resíduos orgânico. Para fins de padronização, os resultados são expressos utilizando sempre o mesmo tipo de unidade e, como a maioria dos testes atuais, é realizado para materiais em estado sólido. Vale ressaltar que o teor de sólidos voláteis deve ser considerado o parâmetro mais adequado (BUFFIERE *et al.*, 2006; LABATUT *et al.*, 2011; CABBAI *et al.*, 2013 e KOCH e DREWES, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo

A unidade geradora de resíduos vegetais, selecionada para este estudo, foi a Central de Abastecimento do Paraná S.A (CEASA). As CEASAS são unidades destinadas à comercialização de produtos hortigranjeiros, pescados e outros perecíveis e criadas pelo Programa Estratégico de Desenvolvimento (1970) e o I Plano de Desenvolvimento (1972/1974) do Governo Federal. No Paraná, a CEASA foi constituída em 1972 e atualmente possui unidades em Curitiba, Londrina, Maringá, Cascavel e Foz do Iguaçu (CEASA, 2014a).

A Unidade Atacadista de Foz do Iguaçu/PR foi implantada em 1978 e se constitui como um centro de comercialização de hortaliças, frutas, ovos e demais produtos. A unidade está localizada na Avenida Juscelino Kubitschek, 1.254 sob as coordenadas 25° 31' 25" S e 54° 35' 03" O e a 635 km da capital Curitiba/PR (Figuras 6 e 7). A estrutura da Unidade contempla uma loja de embalagem, uma lanchonete, duas peixarias, um setor de caixaria e 159 boxes, distribuídos em um terreno de 80.415 m² e área construída de 8.005 m². A comercialização de produtos é da ordem de 70.500 toneladas por ano (CEASA, 2014b).

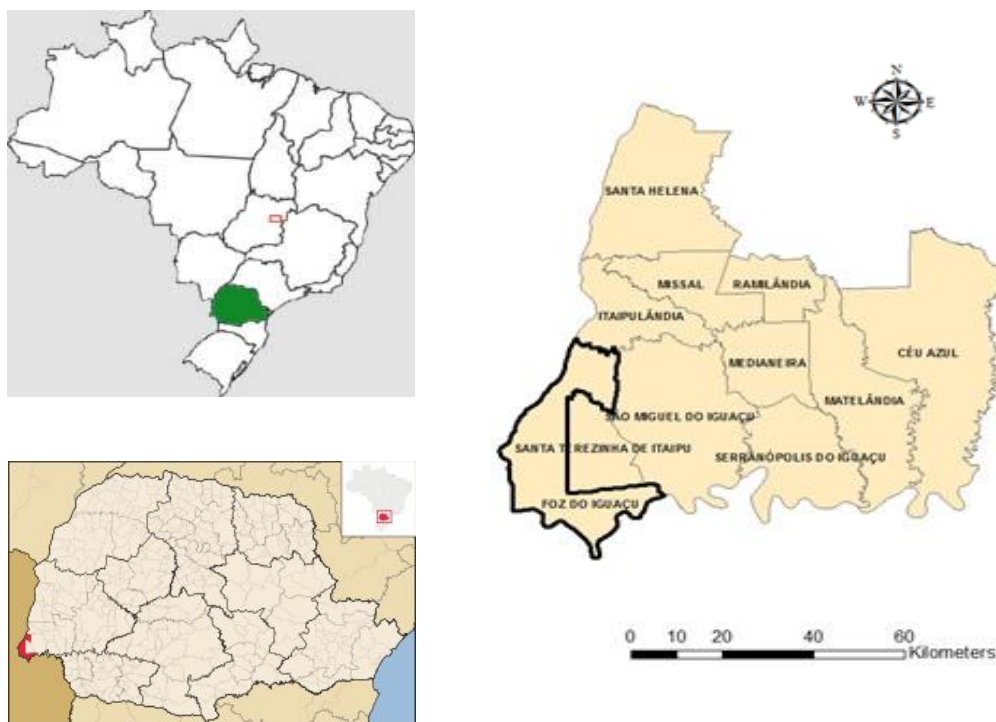


Figura 6 Macro localização Ceasa - Foz do Iguaçu/PR
Fonte: Adaptado de SRX Geoprocessamento (2014)



Figura 7 Disposição dos boxes e acondicionamento de resíduos
 Fonte: Adaptado de Google Earth (2014)

A área destinada ao acondicionamento dos resíduos sólidos é de aproximadamente 250 m² e conta com dois contêineres: um para o acondicionamento de resíduos orgânicos (Figura 8a) e outro para os resíduos recicláveis e rejeitos (Figura 8b).



Figura 8 Acondicionamento de resíduos
 Fonte: Elaborado pelo autor

A geração de resíduos sólidos da Unidade é de 2.800 kg d⁻¹, os quais, pela Lei Municipal, são coletados e enviados ao aterro sanitário de Foz do Iguaçu/PR, sob a responsabilidade da Prefeitura Municipal e operação de uma empresa privada. Observa-se a composição gravimétrica dos resíduos sólidos gerados, que indica o percentual de cada grupo em relação ao peso (Figura 9).

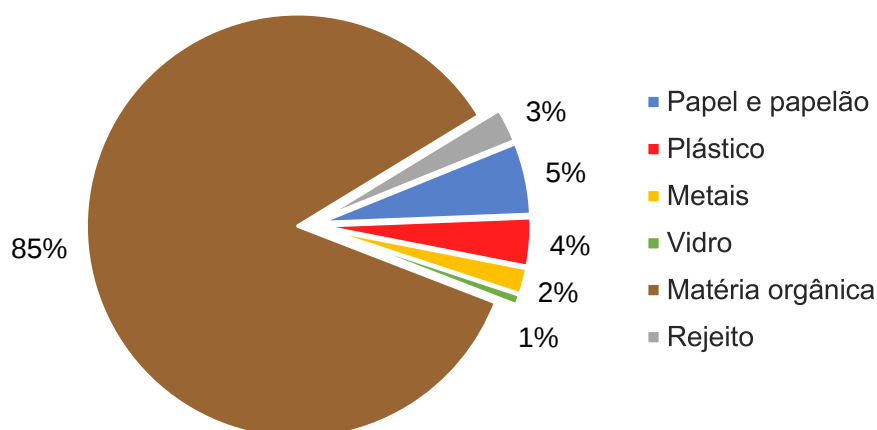


Figura 9 Composição gravimétrica dos resíduos gerados na Unidade Foz do Iguaçu/PR
Fonte: Adaptado de Central de Abastecimento do Paraná (2012)

A maior parcela de resíduos gerados é composta por matéria orgânica (85%). Além disso, observa-se que são gerados aproximadamente 12% de resíduos recicláveis e 3% de rejeitos, visto que somente o último grupo é passível de envio ao aterro sanitário a partir da Lei 12.305/2010.

4.2 Caracterização dos resíduos vegetais

A técnica de amostragem utilizada foi a de amostragem composta, de acordo com os procedimentos definidos pela ABNT NBR 10007/2004. Devido à logística operacional e à variabilidade da geração de resíduos na Unidade, não foi possível aplicar a técnica de quarteamento. O contêiner de acondicionamento de resíduos orgânicos foi dividido em quadrantes e uma amostra de aproximadamente 5 kg foi coletada em cada quadrante. A amostra composta foi então constituída a partir da homogeneização das quatro parcelas individuais. As coletas foram realizadas com frequência mensal entre setembro de 2014 e agosto de 2015, totalizando 12 meses de monitoramento. Imediatamente após as coletas, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Processos e Biocombustíveis da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus de Medianeira.

Realizou-se inicialmente uma análise qualitativa dos resíduos com a identificação de cada variedade coletada. Um liquidificador industrial (Poli LS-08) foi utilizado para o

processamento das amostras a fim de se reduzir o diâmetro das partículas e garantir melhor homogeneidade dos resíduos, que continham partes de caule, folhas, sementes e fruto, todavia, sem adição de água para que se mantivessem as características de umidade. As determinações de pH, sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) foram então realizadas com a amostra processada (Quadro 5).

Quadro 5 Parâmetros de caracterização dos resíduos vegetais

Parâmetros	Unidade	Método Analítico	Referência
pH	---	4500 H ⁺	APHA (2005)
Sólidos totais	%	2540 G	APHA (2005)
Sólidos voláteis	% ST	2540 G	APHA (2005)
Nitrogênio Total Kjeldahl	% ST	Micro-Kjeldahl	Malavolta <i>et al.</i> (1997)
Carboidratos totais	% ST	Composição centesimal	FAO (2002)
Carboidratos não estruturais	% ST	Composição centesimal	FAO (2002)
Proteína	% ST	Composição centesimal	FAO (2002)
Lipídeo	% ST	Extração Soxhlet	Cecchi (1999)
Celulose	% ST	Método Sequencial	Van Soest <i>et al.</i> (1991)
Hemicelulose	% ST	Método Sequencial	Van Soest <i>et al.</i> (1991)
Lignina	% ST	Método Sequencial	Van Soest <i>et al.</i> (1991)
Poder calorífico superior	MJ kg ⁻¹	Bomba calorimétrica	DIN 51900 (2000)

Para minimizar os efeitos de uma possível degradação ao longo do tempo e melhorar a precisão analítica, uma fração da amostra foi seca a 60 °C (Biopar S252AT), triturada em moinho tipo Willey (Tecnal TE-680) até um diâmetro de partícula menor que 2 mm e refrigerada a 4 °C até a utilização. As determinações da composição química, do poder calorífico e do Potencial Bioquímico de Metano (PBM) foram realizadas com a fração da amostra seca e triturada. O processo de secagem e trituração não afeta significativamente o volume acumulado de metano, mas por outro lado, melhora a precisão dos testes, haja vista a melhor homogeneização dos resíduos (RAJU *et al.*, 2011; TRIOLO *et al.*, 2012; WAHID *et al.*, 2015).

A expressão dos resultados de composição química ocorreu a partir dos sólidos voláteis (% SV) e, para tanto, foi determinado o teor de sólidos da amostra seca a 60 °C. O teor de proteína (PT) foi estimado a partir do método centesimal, multiplicando-se o teor de NTK pelo fator 6,25, considerando teor médio de aproximadamente 16% de nitrogênio na composição de proteínas e a concentração de amônia das amostras como insignificante. O teor de lipídeos (LP) foi determinado por extração à quente utilizando-se éter de petróleo como solvente.

As determinações de celulose (CL), de hemicelulose (HC) e de lignina (LG) ocorreram a partir da análise de fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA) e lignina em detergente ácido (LDA). E o teor de carboidratos totais (CT) foi estimado a partir método centesimal a partir da Equação 3 (FAO, 2002):

$$\text{Carboidratos totais (\%SV)} = 100 - \sum (\text{proteína, lipídeo, lignina, água e cinzas}) \quad \text{Eq. 3}$$

O teor de carboidratos não estruturais (CNE), que compreende amido, pectina e os açúcares, foi estimado subtraindo-se o teor de carboidratos estruturais (celulose e hemicelulose) da Equação 4. A estimativa do carbono orgânico total foi realizada dividindo-se o teor de sólidos voláteis pelo fator 1,8, conforme sugerido por Kiehl (2010). A relação C/N nos resíduos foi então obtida em função do carbono orgânico total e do nitrogênio total Kjeldahl.

4.3 Biodigestão anaeróbia em batelada

4.3.1 Características dos ensaios

A determinação do PBM dos resíduos foi realizada por biodigestão anaeróbia em batelada a partir dos critérios determinados pela norma VDI 4630 (2006). A representação esquemática do sistema pode ser observada na Figura 10.

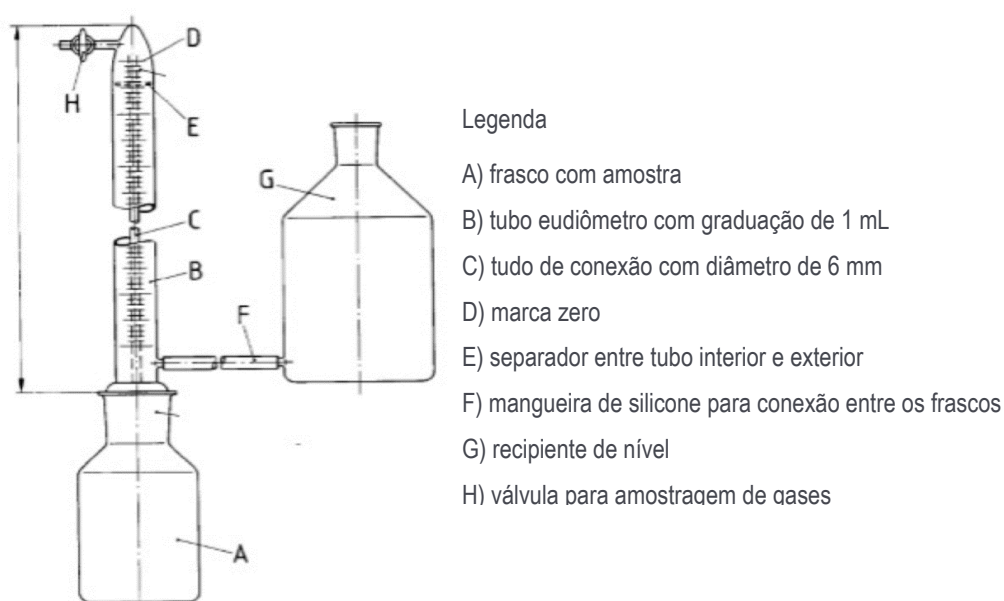


Figura 10 Materiais utilizados nos testes de PBM
Fonte: Adaptado de DIN 38414 (1985)

O sistema foi composto por reatores de vidro com volume útil de 250 mL e *headspace* de 95 mL (A), tubos eudiômetros com volume de 500 mL (B) e frascos de nível de 1 L (G). Um tubo de conexão (C) interno ao eudiômetro conecta o reator (A) para que o volume de gás produzido possa ser medido. Uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e alaranjado de metila foi utilizada como barreira para reduzir a dissolução de componentes do biogás. O volume de líquido deslocado a partir da pressão gerada pelo biogás era coletado em recipiente de vidro (G) conectado ao tubo eudiômetro. A ligação entre o eudiômetro e o frasco de vidro era feita com mangueiras de silicone (F). Assim que o volume de gás produzido se aproximava de 500 mL, era coletado para análise ou para descarte, por uma válvula (H).

Três reatores foram incubados contendo inóculo e substrato (amostra de resíduos vegetais) para cada tratamento (mês de coleta) e três reatores contendo apenas inóculo foram utilizados como teste controle. Todos os testes em batelada foram realizados ao mesmo tempo totalizando trinta e nove reatores. Visando à padronização dos resultados, os reatores foram incubados considerando-se os seguintes parâmetros:

- Diâmetro da partícula menor que 10 mm;
- Teor de SV do inóculo maior que 50% do teor de ST;
- Teor de ST do reator menor que 10%;
- Teor de SV do inóculo entre 1,5 a 2,0% do conteúdo total do teste;
- Proporção entre inóculo e substrato maior ou igual a 2,0.

O inóculo utilizado foi composto por dois tipos de digestatos (efluente de biodigestor que trata dejetos suínos e efluente de biodigestor que trata dejetos bovinos) e um tipo de resíduo orgânico bruto (dejeito bovino bruto), obtidos em unidades de demonstração do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás, localizadas na região Oeste do estado do Paraná. A proporção de mistura para a preparação do inóculo foi de 1:0,5:0,5 em base úmida. O inóculo foi mantido em reator de aço inoxidável com volume operacional de 100 L, agitação contínua de 60 rpm e temperatura controlada em 37 °C.

A manutenção do inóculo foi realizada a partir de alimentação semanal composta por uma mistura de substratos com carga orgânica volumétrica (COV) de 0,5 kg SV $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, visando manter a atividade bacteriana adaptada e ativa no momento da incubação. O substrato de alimentação do inóculo (Adaptado de STEINMETZ *et al.*, 2016) foi composto por leite em pó (25%), proteína de soja (10%), farinha de milho (20%), capim seco (25%) e óleo vegetal (20%). O procedimento de manutenção é uma estratégia do Centro Internacional de Energia Renovável – Biogás, visando mantê-lo em condição mesofílica anaeróbica e aclimatada às várias composições de substratos ao longo do tempo.

Três reatores de vidro adicionais foram utilizados para avaliar a atividade biológica do inóculo em paralelo aos demais testes, utilizando celulose microcristalina (Sigma-Aldrich, 20 µm de diâmetro) como amostra de referência. Após dez dias de incubação, o volume de biogás atingiu o volume mínimo recomendado pela norma VDI 4630 (80% da produção teórica de biogás, 740-750 mL_N g SV⁻¹), validando a eficácia do inóculo utilizado nos testes.

As incubações foram realizadas com 1 g de SV de substrato e 200 mL inóculo. Todas as massas foram registradas e a produção endógena de biogás (produção relacionada ao inóculo) foi subtraída de cada reator. Nitrogênio gás (N₂) foi utilizado para purgar o ar contido nos reatores. O experimento em batelada foi mantido em banho com água em temperatura de 37 °C durante 32 dias, momento em que a produção diária representou menos de 1% da produção acumulada.

4.3.2 Monitoramento do volume e da qualidade do biogás

O volume de biogás produzido foi registrado diariamente, além de dados de temperatura ambiente (Termômetro TFA Dostmann 30.5000.02) e pressão atmosférica (Barômetro de Torricelli) e então padronizado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) a partir da Equação 4.

$$V_0 = V \cdot \frac{(P_L - P_W) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que:

V_0 = volume de biogás padronizado (mL);

V = volume de biogás registrado no eudiômetro (mL);

P_L = pressão atmosférica no momento do registro (mbar);

P_W = pressão de vapor da água (mbar);

T_0 = temperatura normalizada (273 K);

P_0 = pressão normalizada (1,013 mbar);

T = temperatura ambiente (K).

De acordo com Strömberg, Nistor e Liu (2014), o vapor de água gera valores superestimados entre 2% e 8% do volume do biogás em condições normais de temperatura e pressão. Assim, a pressão de vapor (P_W) foi considerada (Equação 5) visando obter medidas mais precisas de produção de biogás. Devido à medição do biogás ocorrer em

temperatura ambiente, ela foi considerada como a temperatura do gás e não a temperatura dentro do reator.

$$P_W = 10^{8,1962 - \frac{1.730,63}{T - 39,724}} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que:

P_W = pressão de vapor (mbar);

T = temperatura ambiente (K).

A determinação do teor de metano do volume de biogás foi obtida quinzenalmente a partir de cromatografia gasosa (Clarus 680, Perkin Elmer) com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna empacotada Plot Q com comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,32 milímetros. O hélio (He) foi utilizado como gás de arraste com vazão de 30m L min⁻¹.

4.3.3 Análise experimental dos testes em batelada

A análise de regressão não-linear foi utilizada para ajustar os dados de produção de metano a partir de uma curva logística da produção acumulada e do algoritmo de Levenberg-Marquardt, com um intervalo de confiança de 95% para cada parâmetro, assumindo-se que a degradação de cada amostra segue um decaimento de primeira ordem (VAVILIN *et al.*, 2008). Além disso, considerou-se o processo bioquímico como uma etapa não limitante, haja vista a elevada concentração de microrganismos nos testes em batelada (Equação 6):

$$B_{(t)} = B_0 (1 - e^{K_{dis} \cdot t}) \quad \text{Eq. 6}$$

Em que:

$B_{(t)}$ = produção acumulada de metano no tempo t (L CH₄ kg SV⁻¹);

t = tempo (dia);

B_0 = potencial bioquímico de metano (L_N CH₄ kg SV⁻¹);

K_{dis} = constante global de desintegração e hidrólise (d⁻¹).

A velocidade de produção de metano (VPM) em L_N kg SV⁻¹ d⁻¹ foi calculada a partir da inclinação máxima no tempo zero, determinada pela derivada da Equação 6, cujos parâmetros B_0 e K_{dis} foram estimados pela regressão não-linear (Equação 8):

$$VPM \left(\frac{L_N CH_4}{kg \text{ SV } d} \right) = B_0 \cdot K_{dis} \quad \text{Eq. 7}$$

Para se avaliar a biodegradabilidade dos resíduos vegetais,) também foi calculado o potencial teórico de produção de metano (PBM_T (TRIOLO *et al.*, 2011), considerando as fórmulas empíricas para cada componente orgânico: proteína ($C_5H_7O_2N$), lipídeo ($C_{57}H_{104}O_6$), lignina ($C_{10}H_{13}O_3$) e carboidratos (carboidratos não estruturais, celulose e hemicelulose ($C_6H_{10}O_5$) (Equação 8):

$$\begin{aligned} PBM_T (L \text{ CH}_4 \text{ g SV}^{-1}) \\ = 0,415 \times \% \text{celulose, hemicelulose e carboidratos não estruturais} \\ + 0,727 \times \% \text{lignina} + 0,496 \times \% \text{proteína} + 1,014 \times \% \text{lipídeos} \end{aligned} \quad \text{Eq. 8}$$

Como a lignina não pode ser degradada em ambiente anaeróbio, o PMB_T não foi utilizado para estimar o potencial metanogênico, mas para avaliar a biodegradabilidade do substrato pela relação entre o potencial medido e o potencial teórico.

4.3.4 Análise estatística dos testes em batelada

Os resultados dos testes em batelada e de caracterização físico-química dos resíduos foram avaliados inicialmente a partir de estatística descritiva, a partir dos seguintes parâmetros: média, mediana, variância amostral e desvio padrão amostral. Além disso, a variabilidade dos parâmetros físico-químicos em relação à média ao longo do tempo foi analisada a partir dos coeficientes de variação, os quais foram classificados de acordo com os intervalos propostos por Pimentel-Gomes (2000) e apresentados no Quadro 6.

Quadro 6 Classificação da dispersão dos dados

Coeficiente de Variação	Classificação
< 10%	Baixa dispersão (homogeneidade)
Entre 10% e 20%	Média dispersão
Entre 20% e 30%	Alta dispersão
> 30%	Muito alta dispersão (heterogeneidade)

Fonte: Pimentel-Gomes (2000)

A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para que fossem avaliados os efeitos dos tratamentos (meses de coleta) visando identificar a existência de diferenças significativas entre as médias de produção de metano. A normalidade dos dados foi verificada como requisito para a validação da ANOVA, utilizando-se o teste de Shapiro-Wilk com 5% de significância (LEWIS e ORAV, 1989). Posterior à detecção de diferença estatística significativa, o teste de Tukey foi aplicado com 5% de significância, a fim de que se agrupassem as médias de produção de metano com resultados estatisticamente semelhantes.

A partir dos dados de composição química dos resíduos e dos respectivos dados de produção de metano realizou-se uma análise de regressão simples e múltipla visando à geração de modelos estatísticos para estimar o potencial metanogênico, haja vista a determinação da composição química requerer menos tempo, se comparada aos testes de biodigestão anaeróbia em batelada. Para tanto, o método *stepwise* foi utilizado para melhor selecionar os subconjuntos, adicionando-se variáveis em cada passo.

4.4 Biodigestão anaeróbia em regime de alimentação semicontínua

Nova amostra de resíduos vegetais na Ceasa (Unidade Atacadista de Foz do Iguaçu/PR) foi coletada em Março/2016 para os ensaios de biodigestão anaeróbia em regime de alimentação semicontínua. Realizou-se inicialmente análise quali-quantitativa dos resíduos para a identificação do tipo e da proporção de cada fruta e hortaliça presentes na amostra.

A caracterização físico-química dos resíduos coletados seguiu os procedimentos descritos no item 4.2, excluindo-se a etapa de secagem. Após a caracterização, a amostra foi congelada em temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma quantidade semanal necessária à alimentação do reator era descongelada e armazenada em temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Um ensaio em batelada foi realizado utilizando-se os procedimentos descritos nos itens 4.3.1 e 4.3.2 para determinar o PBM desta amostra, visando à posterior comparação dos resultados.

O ensaio semicontínuo foi realizado em um reator de mistura completa (CSTR do inglês *continuous stirred tank reactor*) (B Braun Biotech - Biostat B), encamisado com parede dupla de vidro e com volume operacional de 4 L (Figura 11a). A temperatura mesofílica foi controlada em $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um banho termostático e a velocidade de agitação foi mantida em 60 rpm, visando assegurar a mistura e a desgaseificação.

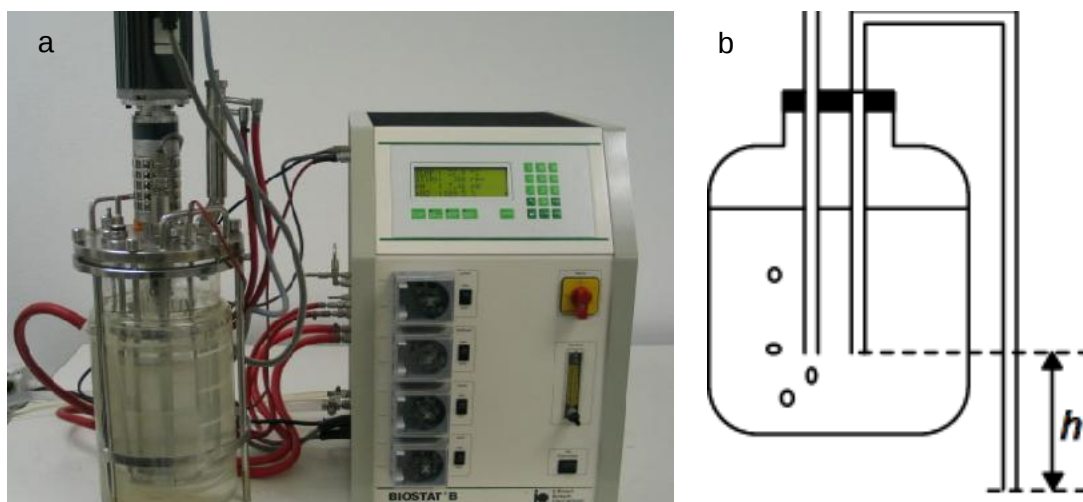


Figura 11 Reator de mistura completa e frasco de Mariotte

Foram utilizados 3 L de lodo pré-cultivado (conforme item 4.3.1) e 1 L de água destilada para a partida do reator. A alimentação e a descarga foram realizadas diariamente e a produção de biogás foi medida a partir de um Frasco de Mariotte (Figura 11b), onde o volume de solução barreira era deslocado a partir da pressão gerada pelo gás. A conversão da produção de biogás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e a determinação da concentração de metano foi realizada conforme descrito no item 4.3.2.

O reator foi operado em batelada por 14 dias para a aclimação da biomassa microbiana aos resíduos vegetais, utilizando-se a proporção entre substrato e inóculo de 0,1 (base em sólidos voláteis). Após o período de aclimação deu-se início à adaptação do sistema em regime de alimentação semicontínuo. Para tanto, utilizou-se carga orgânica volumétrica (COV) inicial de $0,5 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ por 20 dias e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 40 dias (SHEN *et al.*, 2013). Após a estabilização da produção de biogás, a COV foi gradualmente aumentada de $0,5 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ até $5,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ durante os 123 dias seguintes. O TRH foi então mantido em 30 dias em todo o processo de biodigestão, com exceção da última COV testada, que foi operada com TRH de 27 dias. A preparação da carga de alimentação foi realizada com água destilada quando necessário.

O aumento de cada COV (tratamento) a partir de unidades de $0,5 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ foi realizado conforme proposto pela norma VDI 4630 (2006) e a fase de transição entre cada tratamento foi realizada com uma rampa de alimentação de $0,1 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, exceto para o último tratamento, em que a rampa de alimentação foi realizada com $0,2 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Quadro 7). Os tratamentos empregados neste estudo foram baseados no teor de sólidos voláteis do substrato em base natural e cada COV foi mantida em operação até que o coeficiente de variação (CV) da produção de biogás fosse inferior a 10%, totalizando 143 dias de operação, incluindo a fase de aclimação.

Quadro 7 Características operacionais dos tratamentos

Tratamentos	COV (g SV L ⁻¹ d ⁻¹)	TRH (dia)	Operação (dias)	COV de transição (g SV L ⁻¹ d ⁻¹)
Aclimação	0,5	40	20	N.A.
1	0,5	30	11	N.A.
2	1,0	30	11	0,1
3	1,5	30	11	0,1
4	2,0	30	10	0,1
5	2,5	30	10	0,1
6	3,0	30	10	0,1
7	3,5	30	10	0,1
8	4,0	30	10	0,1
9	5,0	24	10	0,2

O monitoramento do sistema foi realizado a partir das determinações de pH, sólidos totais e sólidos voláteis, conforme metodologia descrita no item 4.2. A estabilidade da biodigestão anaeróbia foi avaliada a partir das determinações de alcalinidade total, parcial e intermediária e acidez volátil bem como a relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI:AP) e, ainda, alcalinidade total e acidez volátil (AV:AT) (Quadro 8). Além disso, a determinação dos ácidos graxos voláteis (AGV) foi realizada considerando a concentração dos ácidos fórmico, acético, butírico, propiônico e láctico, por cromatografia de alta eficiência (HPLC do inglês *high performance liquid chromatography*) (Shimadzu-2010) equipada com coluna Aminex HPX-87H (30 mm de comprimento e 4.6 mm de diâmetro interno BioRad) e detector ultravioleta com arranjo de diodo.

Quadro 8 Parâmetros de monitoramento do sistema semicontínuo

Tratamentos	Frequência de Análise	Método Analítico	Referência
Sólidos totais	A cada 3 dias	2540 G	APHA (2005)
Sólidos voláteis		2540 G	
pH		4500 H ⁺	
Alcalinidade total		Potenciométrico	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade intermediária			
Alcalinidade parcial			
Acidez volátil			
Relação AI:AP		N.A.	
Relação AV:AT		N.A.	
Ácidos graxos voláteis	Semanal	HPLC	Penteado (2012)
Volume de biogás	Diária	Frasco de Mariotte	N.A.
Teor de metano	Semanal	Cromatografia Gasosa	ASTM D1945 (2014)

N.A.: Não se aplica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características de geração dos resíduos vegetais ao longo do tempo

Foram registrados 42 tipos de frutas e hortaliças destinados como resíduos sólidos orgânicos na CEASA – Unidade Atacadista de Foz do Iguaçu/PR (Figura 12), com média de 18 tipos coletados a cada mês.

Tipo	Mês de Amostragem											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mandioca		x										
Pimenta					x							
Abacate					x							x
Batata									x			x
Goiaba		x							x			
Jiló					x	x						
Pêssego										x		x
Rúcula				x								x
Agrião	x				x				x			
Beterraba		x	x									x
Brócolis					x	x			x			
Caqui					x	x			x			
Couve-flor							x		x		x	
Morango								x				x
Quiabo		x					x	x				
Uva		x				x				x		
Vagem		x	x									
Acelga	x		x			x				x		
Alface	x				x		x					x
Maça		x						x		x		x
Melão				x	x	x	x					

Tipo	Mês de Amostragem											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Banana					x		x		x	x	x	
Batata-doce	x	x	x				x				x	
Manga						x	x		x		x	x
Maracujá						x		x	x		x	x
Abacaxi	x			x	x	x			x		x	
Abóbora		x	x		x	x	x	x				
Ameixa	x	x							x	x	x	x
Chuchu	x		x			x	x		x	x		
Cenoura	x	x	x	x	x		x			x		x
Mamão	x	x	x			x	x	x		x	x	
Melancia	x		x	x	x	x	x			x		x
Pepino	x	x	x			x		x	x	x	x	
Pimentão		x	x	x	x		x	x	x			x
Abobrinha			x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Berinjela	x	x	x	x	x	x		x		x		x
Cebola	x		x	x	x	x	x		x		x	x
Limão	x	x	x		x		x	x	x	x	x	
Repolho	x			x		x	x	x	x	x	x	x
Couve	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	
Laranja	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
Tomate	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Figura 12 Frequência de cada tipo de resíduo coletado (células destacadas indicam presença do tipo de resíduo em cada mês)

Observou-se que, na Ceasa, há variação qualitativa dos resíduos gerados ao longo do ano e que determinados tipos de vegetais (ex.: laranja, tomate e limão) com características de acidez à mistura estavam presentes em pelo menos 75% das coletas (Quadro 9). Além disso, frutas mais sensíveis e com maior valor de mercado (ex.: morango e pêssego) são armazenadas separadamente dos vegetais mais resistentes e com menor valor de mercado (ex.: batata e mandioca). Por esses motivos, tais tipos de frutas e hortaliças apresentaram baixa frequência durante as coletas.

Quadro 9 Faixa de variação dos resíduos

Faixas	Tipos de frutas e hortaliças coletadas
1% a 24,9%	Mandioca, pimenta, abacate, batata, goiaba, jiló, pêssego e rúcula
25,0% a 49,9%	Agrião, beterraba, brócolis, caqui, couve-flor, morango, quiabo, uva, vagem, acelga, alface, maçã, melão, banana, batata-doce, manga e maracujá
50,0% a 74,9%	Abacaxi, abóbora, ameixa, chuchu, cenoura, mamão, melancia, pepino e pimentão
75,0% a 100%	Abobrinha, berinjela, cebola, limão, repolho, couve, laranja e tomate

Os dados referentes à caracterização físico-química dos resíduos vegetais ao longo do ano são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Caracterização físico-química dos RFH ao longo do ano

Mês de Coleta	Parâmetros de Análise													
	pH	ST	SV	COT	NTK	C/N	PT	LP	CT	CL	HC	LG	CNE	PCS
	N.A.	%	%ST	%ST	%ST	N.A.	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	MJ kg ⁻¹
Jan	4,2	9,2	91,3	50,7	1,5	33,3	17,0	1,4	76,3	15,3	6,6	5,3	54,4	14,8
Fev	4,2	11,9	93,3	51,8	2,0	25,4	9,6	1,5	83,6	15,5	8,0	5,3	60,1	15,9
Mar	4,3	8,1	89,9	49,9	1,4	35,9	20,5	2,3	72,3	15,7	12,4	4,9	44,2	16,3
Abr	4,2	7,9	90,3	50,2	1,3	37,9	17,5	1,2	77,5	17,1	3,1	3,9	57,3	15,7
Mai	4,1	9,5	92,7	50,7	1,5	33,3	15,3	10,4	63,8	26,9	11,6	10,5	25,3	17,5
Jun	4,1	8,2	92,3	51,3	1,4	36,5	25,5	4,0	58,5	23,1	15,3	12,0	20,1	17,1
Jul	4,5	9,7	93,3	51,8	1,6	32,4	18,9	2,8	70,4	16,7	9,6	7,9	44,1	16,0
Ago	3,9	7,2	90,2	50,1	1,2	43,2	21,7	3,5	69,7	17,6	4,6	5,1	47,5	15,6
Set	4,1	7,6	92,6	51,5	1,2	42,2	12,3	1,0	81,4	14,1	8,0	5,3	59,3	15,4
Out	4,3	8,7	91,1	50,6	1,4	35,5	12,4	1,8	79,7	13,8	14,0	6,1	51,9	15,9
Nov	4,0	13,8	93,4	51,9	2,3	22,3	9,8	1,5	85,7	13,8	13,8	3,0	58,1	16,9
Dez	4,0	11,6	93,1	51,7	1,9	27,1	9,9	22,3	60,2	15,6	6,0	7,6	38,6	21,2

Tabela 5 Caracterização físico-química dos RFH ao longo do ano (continuação)

Mês de Coleta	Parâmetros de Análise													
	pH	ST	SV	COT	NTK	C/N	PT	LP	CT	CL	HC	LG	CNE	PCS
	N.A.	%	%ST	%ST	%ST	N.A.	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	MJ kg ⁻¹
Mínimo	3,9	7,2	89,9	49,9	1,2	22,3	9,6	1,0	58,5	13,8	3,1	3,0	20,1	14,8
Máximo	4,5	13,8	93,4	51,9	2,0	43,2	20,3	22,3	85,7	26,9	15,3	12,0	60,1	21,2
Média	4,2	9,5	92,0	51,1	1,6	33,7	15,9	4,5	73,3	17,1	9,4	6,4	46,7	16,5
Mediana	4,2	8,9	92,5	51,4	1,5	34,4	16,2	2,1	74,3	15,7	8,8	5,3	13,2	15,9
DP	0,2	2,0	1,3	0,7	0,4	6,3	5,2	6,2	12,3	4,0	4,0	2,7	28,2	10,0

N.A.: não aplicável; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; COT: carbono orgânico total; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; C/N: relação carbono/nitrogênio; PT: proteína; LP: lipídeo; CT: carboidratos totais; CL: celulose; HC: hemicelulose; LG: lignina; CNE: carboidratos não estruturais; PCS: poder calorífico superior; DP: desvio padrão.

Pôde-se observar que, durante os meses analisados, o pH manteve-se abaixo de 4,5 em todas as coletas, indicando acidez deste tipo de resíduo independente da variação temporal. Valores semelhantes de 4,2 e 5,1 foram reportados por Bouallagui *et al.* (2009) e Wang *et al.* (2014), ao caracterizarem RFH visando à biodigestão anaeróbia. Entretanto, tais valores encontram-se abaixo do recomendado para a biodigestão anaeróbia entre 6,8 e 7,2 (WARD *et al.*, 2008). Em função do pH inferior a 4,5 nas coletas analisadas, estima-se a alcalinidade total menor que 20 mg CaCO₃ L⁻¹, ou seja, abaixo dos valores recomendados entre 2.500 - 5.000 mg CaCO₃ L⁻¹ para permitir a adequada capacidade tampão durante o tratamento (RAPOSO *et al.*, 2012).

O teor médio de sólidos totais ao longo do ano foi de 9,5%, levemente abaixo do intervalo exposto por Fennema (1999) entre 10% a 20% para RFH. As pesquisas têm indicado que as maiores taxas de produção de metano ocorrem com umidade entre 60% e 80%. Porém, substratos contendo elevados teores de água, como os RFH, possuem como vantagem a possibilidade de tratamento por biodigestão anaeróbia sem a necessidade de pré-tratamento (WARD *et al.*, 2008; APPELS *et al.*, 2011; KHALID *et al.*, 2011). O teor médio de sólidos voláteis foi de 92,0%, levemente acima do encontrado por Bouallagui *et al.* (2004), Cabbai *et al.* (2013) e Ganesh *et al.* (2014), de 88%, 89% e 87%, respectivamente. O elevado teor de sólidos voláteis ressalta o potencial de transformação destes resíduos a partir da biodigestão anaeróbia.

A relação C/N média obtida ao longo do ano foi de 33,7, similar ao encontrado por Bouallagui *et al.* (2009) de 34,2 e dentro do recomendado entre 20 a 35 para a biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos (KHALID *et al.*, 2011 e PUYUELO *et al.*, 2011). A

composição química dos resíduos com base em sólidos voláteis apresentou, em média, 73 ± 12 (%SV) de carboidratos totais, 16 ± 5 (%SV) de proteína e 4 ± 6 (%SV) de lipídeo. O elevado teor de carboidratos contribui para a viabilidade de tratamento dos resíduos por biodigestão anaeróbia. No entanto, cabe ressaltar que a rápida degradação dos carboidratos resulta na produção de ácidos orgânicos que, dependendo da concentração, podem inibir o processo de biodigestão.

O teor médio de carboidratos não estruturais, ou seja, da fração facilmente hidrolisável compreendida por amido, pectina e açúcares, foi de 46,7%. Este valor representa aproximadamente 64% dos carboidratos totais e contribui para a caracterização de um tipo de resíduo que requer uma estratégia de tratamento para evitar a inibição em função do acúmulo de ácidos graxos voláteis. Os meses de maio e junho apresentaram uma exceção à média, com teor de lignocelulose significativamente mais elevado ($p < 0,01$) (Figura 13), devido à presença de resíduos ricos em fibras como resíduos de jiló, brócolis, caqui e melão.

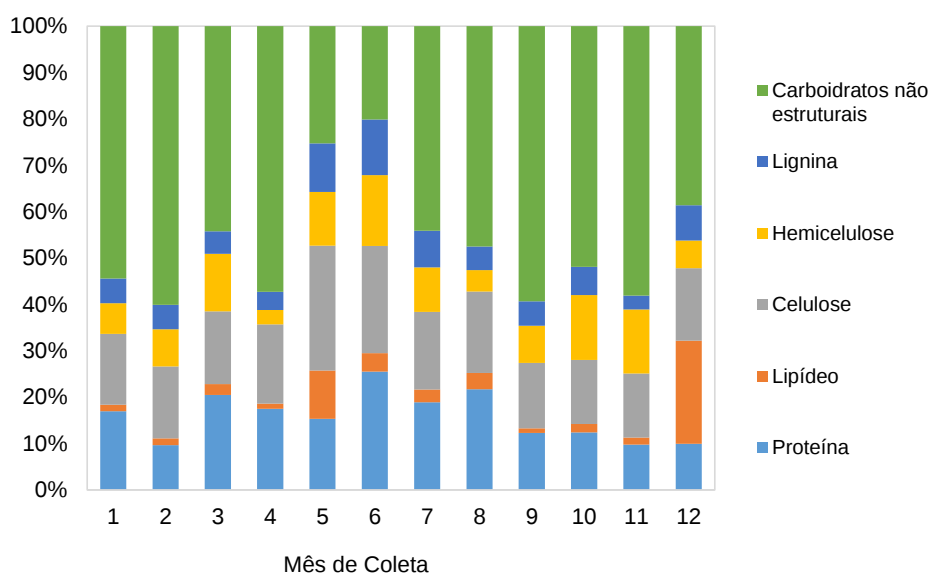


Figura 13 Variação da composição química (% SV) ao longo do tempo

O teor máximo de lipídeos foi de 3,5%, exceto para os meses de maio e dezembro, em que o lipídeo apresentou teores de 10,4% e 22,3%, respectivamente, os quais foram influenciados pela presença de resíduos ricos em lipídeos, como resíduos de abacate. Cecchi (1999) ratifica a variação do teor de lipídeos em função do tipo de fruta e hortaliça e indica valores médios de 0,1% a 1,2% e exceções como o abacate, que apresenta teor de 26%. Já o poder calorífico apresentou valores entre $14,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $21,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ e foi investigado em termos de correlação com os parâmetros de composição química (item 5.2.1).

As mudanças na composição qualitativa dos resíduos ao longo do tempo não foram capazes de alterar a homogeneidade de parâmetros como pH, sólidos voláteis, carbono

orgânico total e poder calorífico, todos com coeficiente de variação (CV) inferior a 10% (Figura 14).

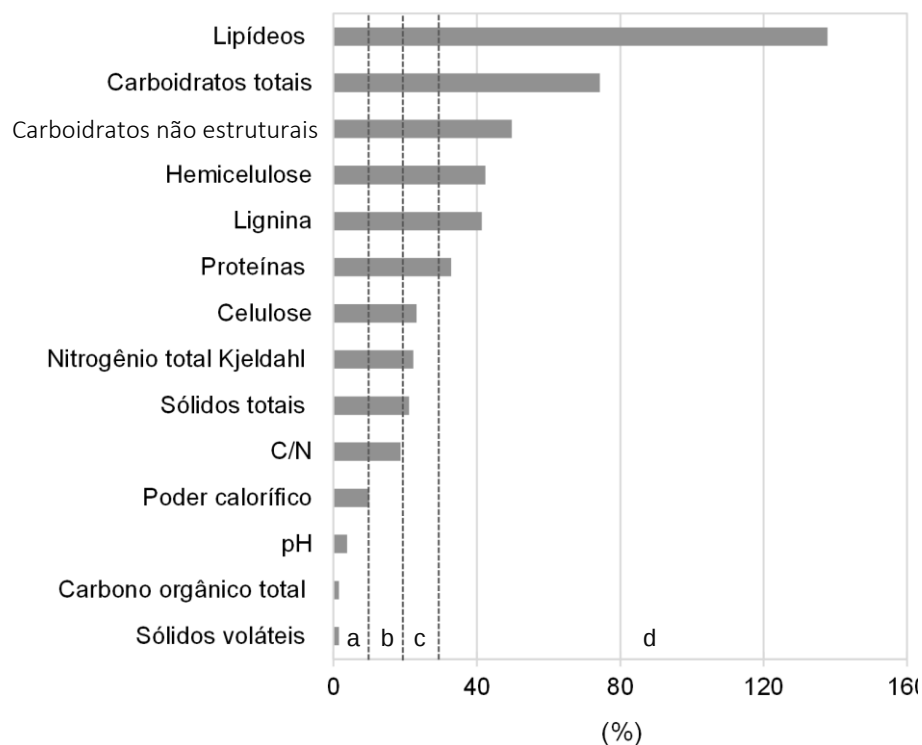


Figura 14 Coeficiente de variação dos parâmetros físico-químicos dos resíduos vegetais (a: CV inferior a 10%; b: CV entre 10% e 20%; c: CV entre 20% e 30%; d: CV superior a 30%)

Observa-se, portanto, que os RFH possuem pH ácido e elevado teor de matéria orgânica, independente do tipo de fruta e hortaliça presente na mistura e, ainda, da variação temporal de amostragens. Entretanto, a variação qualitativa dos resíduos ao longo do tempo afetou a composição química, em termos de lipídeo, proteína, carboidratos não estruturais, hemicelulose e lignina, todos com CV acima de 30%, indicando heterogeneidade dos dados. Desta maneira, a determinação do potencial metanogênico dos resíduos deve considerar tal variação ao longo do tempo para a obtenção de resultados mais realistas.

5.2. Biodigestão anaeróbia em batelada

5.2.1 Potencial bioquímico de metano (PBM)

Os testes em batelada foram realizados utilizando relação inóculo/substrato (RIS) em termos de sólidos voláteis entre 3,1 e 4,1 e o pH medido antes e após o período de

biodigestão anaeróbia variou entre 7,3 e 7,7 (Tabela 6). A baixa variação do pH durante os testes indica a estabilidade do processo de biodigestão e a ausência de processos inibitórios causados pela acidificação, devido principalmente à elevada concentração de inóculo aplicado.

Tabela 6 Resultados dos testes em batelada e de estimativa da produção teórica

Mês de Coleta	RIS	pH Início - Fim	PBM [I.C. 95%] ¹ L _N kg SV ⁻¹	Teor de Metano %	K _{dis} [I.C. 95%]	VPM [I.C. 95%] L _N kg SV ⁻¹ d ⁻¹	PBM _T L _N kg VS ⁻¹	BD %
Jan	4,1	7,3 - 7,7	367 ± 2 ^E	72 ± 0,2	0,61 ± 0,02	224 ± 0,05	454	81
Fev	3,8	7,3 - 7,7	312 ± 3 ^H	68 ± 2,2	0,56 ± 0,03	175 ± 0,08	448	70
Mar	4,0	7,3 - 7,8	387 ± 3 ^D	62 ± 5,5	0,64 ± 0,03	248 ± 0,09	461	84
Abr	3,6	7,3 - 7,1	438 ± 5 ^B	76 ± 1,9	0,39 ± 0,03	171 ± 0,15	448	98
Mai	3,3	7,2 - 7,9	391 ± 2 ^D	58 ± 2,4	0,59 ± 0,03	231 ± 0,07	523	75
Jun	3,7	7,4 - 7,9	345 ± 3 ^F	61 ± 0,1	0,66 ± 0,04	228 ± 0,12	497	69
Jul	3,2	7,2 - 7,7	300 ± 8 ^I	70 ± 6,0	0,42 ± 0,06	126 ± 0,46	472	64
Ago	3,2	7,2 - 7,7	431 ± 3 ^{BC}	73 ± 0,2	0,46 ± 0,02	198 ± 0,07	470	92
Set	3,1	7,3 - 7,8	332 ± 4 ^G	65 ± 2,7	0,38 ± 0,02	126 ± 0,09	448	74
Out	3,2	7,2 - 7,7	288 ± 3 ^J	61 ± 1,1	0,43 ± 0,02	124 ± 0,06	455	63
Nov	3,2	7,2 - 7,8	421 ± 3 ^C	71 ± 0,8	0,51 ± 0,02	215 ± 0,05	441	95
Dez	3,2	7,1 - 7,8	516 ± 3 ^A	71 ± 1,3	0,52 ± 0,01	268 ± 0,03	580	89
Mínimo	3,1	7,2 - 7,1	288	58	0,38	124	441	63
Máximo	4,1	7,4 - 7,9	516	76	0,66	268	580	98
Média	3,5	7,3 - 7,7	377	68	0,51	194	475	79
DP	0,4	0,1 - 0,2	67	6	0,1	50	41	12
CV (%)	10	1 - 2	18	8	19	26	9	15

¹Letras diferentes indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ de acordo com a análise de variância; RIS: relação inóculo/substrato; PBM: potencial bioquímico de metano; I.C.: intervalo de confiança; K_{dis}: constante de desintegração; VPM: velocidade de produção de metano; PBM_T: potencial bioquímico de metano estimado; BD: biodegradabilidade (PBM/PBM_T)*100.

A curva logística ajustada (Equação 7) obtida a partir da regressão não linear foi utilizada para expressar os resultados do PBM com um intervalo de confiança estimado de 95%. A partir desta regressão, a média do PBM dos doze meses estudados foi de 377 ± 67 L_N CH₄ kg SV⁻¹. Este valor foi semelhante ao obtido por Jiang *et al.* (2012) quando avaliaram o PBM a partir de testes em batelada de RFH compostos por cerca de 94% de feijão e milho (352 L_N CH₄ kg SV⁻¹) e Lopez *et al.* (2016) ao avaliarem o PBM de resíduos gerados em um restaurante e compostos principalmente por verduras e legumes (388 L_N CH₄ kg SV⁻¹).

Todavia, Lin *et al.* (2011) reportaram PBM inferior, de 300 L_N CH₄ kg SV⁻¹ ao utilizarem uma mistura mais heterogênea de resíduos compostos por frutas (maçã, banana, pera e melancia) e hortaliças (repolho, cenoura e alface), coletados em diferentes estações do ano. Além disso, Scano *et al.* (2014) avaliaram a produção de metano em escala real utilizando carga orgânica de 2,5 kg SV m³ d⁻¹ e obtiveram potencial similar, de 430 L_N CH₄ kg SV⁻¹ utilizando diferentes composições de RFH coletados ao longo de um ano.

A constante de desintegração e hidrólise (K_{dis} d⁻¹) obtida para os RFH foi relativamente elevada e variou entre 0,39 e 0,66 d⁻¹, evidenciando que a maior parte dos compostos orgânicos biodegradáveis foram hidrolisados durante a primeira semana da biodigestão anaeróbia. A rápida degradação também pode ser claramente observada a partir da Figura 15.

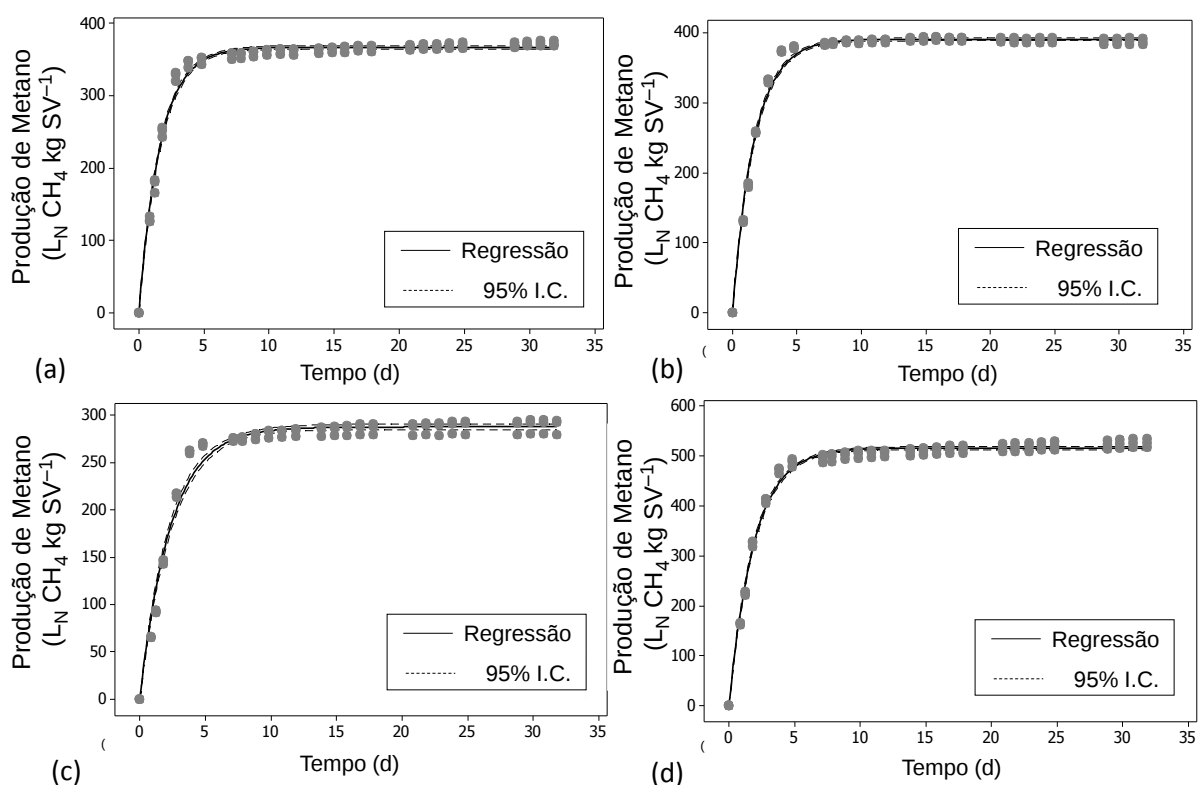


Figura 15 Exemplo da curva ajustada com 95% de intervalo de confiança para os meses 1 (a), 5 (b), 10 (c) e 12 (d)

Quando comparada à mesma constante (K_{dis} d⁻¹) de outros tipos de biomassa, Pham *et al.* (2013) reportaram valores menores de degradação da ordem de 0,149 d⁻¹ para dejetos suínos e 0,106 d⁻¹ para dejetos bovinos. Li *et al.* (2013) também encontraram valores menores de degradação da palha de milho, da ordem de 0,197 d⁻¹. Assim, observou-se que a rápida degradação de RFH está relacionada aos compostos orgânicos facilmente degradáveis e à baixa concentração de lignocelulose (Tabela 5). Tais resultados evidenciam a rápida produção de biogás dos RFH, que requerem baixo tempo de retenção em comparação a outros tipos de resíduos vegetais, como a palha de milho e o trigo.

A produção de biogás dos reatores em batelada apresentou estabilização (produção diária inferior a 1% da produção total acumulada) aos 16 dias do início da incubação para todos os meses, com período médio de estabilização de 12 dias. Jiang *et al.* (2012) e Cabbai *et al.* (2013) reportaram períodos de estabilização de aproximadamente 10 dias, indicando a elevada taxa de conversão da matéria orgânica em biogás.

A biodegradabilidade estimada pela relação entre o PBM e o PBM_T variou entre 63% e 98%, com média de 79%. Estes valores são consideravelmente mais elevados quando comparados à biodegradabilidade de outros tipos de biomassa, como dejetos animais por exemplo, que apresentam biodegradabilidade 20% a 93% (TRIOLO *et al.*, 2011). No entanto, os meses com maiores teores de lignocelulose, como fevereiro, junho, julho e outubro, apresentaram biodegradabilidade abaixo da média, ou seja, 70%, 69%, 64% e 63%, respectivamente (Tabela 6). Lin *et al.* (2011) reportaram 59% de biodegradabilidade para uma mistura de RFH de baixa relação C/N (15,6). Enquanto outros tipos de resíduos orgânicos como os resíduos agrícolas são tipicamente conhecidos por apresentarem elevados teores de lignocelulose e, conseqüentemente, baixa biodegradabilidade, os RFH apresentaram potencial para integrar a produção de biogás, sobretudo pelo elevado PBM e biodegradabilidade.

5.2.2 Correlação entre o potencial metanogênico e a composição química dos RFH

A análise de variância (ANOVA) indicou diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias do potencial metanogênico dos RFH. A diferença está relacionada às variações na composição química dos resíduos ao longo do tempo e foi investigada pela matriz de correlação de Pearson (Tabela 7), a partir do coeficiente de correlação e o nível de significância (*p-valor*).

Tabela 7 Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis

	PCS	PT	LP	CL	HC	LG	CNE	PBM	K_{dis}
PT	-0,26								
LP	0,92	-0,24							
CL	0,26	0,47	0,26						
HC	0,14	0,09	-0,14	0,21					
LG	0,42	0,41	0,41	0,80	0,39				
CNE	-0,53	-0,53	-0,49	-0,83	-0,41	-0,91			
PBM	0,59	-0,08	0,64	0,06	-0,44	-0,15	-0,12		

Tabela 7 Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis (continuação)

	PCS	PT	LP	CL	HC	LG	CNE	PBM	<i>K_{dis}</i>
<i>K_{dis}</i>	0,24	0,31	0,17	0,44	0,43	0,42	-0,55	0,07	
VPM	0,59	0,14	0,57	0,34	0,05	0,21	-0,48	0,69	0,76

Coeficientes com $p < 0,05$ estão destacados em cinza. $R < |0.40|$ correlação fraca; $R |0.40| - |0.70|$ correlação moderada; $R > |0.70|$ correlação forte.

Uma correlação positiva foi encontrada entre o PBM e o teor de lipídeos, visto que os lipídeos possuem potencial de produção de biogás relativamente maior, se comparados aos carboidratos e às proteínas, confirmando o fato de que a presença de frutas ricas em lipídeos na mistura de resíduos gerou maior efeito no potencial metanogênico. Tais resultados vão de acordo com a elevada variabilidade do teor de lipídeos ao longo do tempo, com variação entre 1,0% e 22,3%, principalmente devido à presença de frutas ricas em lipídeos, como o abacate nos meses de maio e dezembro.

Dandikas *et al.* (2014) reportaram a lignina como o melhor parâmetro para descrever a produção de metano a partir de culturas energéticas com teores de lignina superiores a 10%. Porém, Cu *et al.* (2015) reportaram que lipídeo, proteína, celulose e lignina são as melhores variáveis preditoras do PBM para uma combinação de biomassa de origem vegetal e animal, com o lipídeo capaz de explicar a maior parte (59,9%) da variação dos dados.

Além disso, foram obtidos resultados de PBM estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) para os meses de maio ($391 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$) e dezembro ($516 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$), mesmo com estes dois meses apresentando os maiores teores de lipídeo ao longo do ano. No entanto, ressalta-se que o mês de dezembro apresentou teor de lipídeo 114% superior e teor de lignocelulose 60% inferior ao mês de maio. Observou-se, portanto, que a lignocelulose possui menor impacto no potencial metanogênico de RFH, quando comparada aos resíduos agrícolas, por exemplo. Estudos recentes de Triolo *et al.* (2011) e Dandikas *et al.* (2014) têm reportado a lignina como a melhor variável preditora de resíduos orgânicos, especialmente os resíduos provenientes da agricultura e, conseqüentemente, ricos em lignocelulose.

No entanto, os testes de regressão linear não indicaram correlação significativa entre lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina) e o potencial metanogênico ($p > 0,05$) para os RFH estudados e os dados de correlação obtidos não foram suficientemente claros. Este fato pode ser explicado devido à baixa variação dos teores de lignocelulose ao longo do tempo, quando comparado aos teores de lipídeos por exemplo, portanto, não foi possível a obtenção de coeficientes fortemente correlacionados.

O poder calorífico foi moderadamente correlacionado com o PBM e com a VPM, ou seja, RFH com maior poder calorífico indicam maior potencial metanogênico e este fato pode ser explicado pela forte correlação entre o poder calorífico e o teor de lipídeos. Ao se

considerar o tempo necessário para a determinação de parâmetros de caracterização dos substratos, o poder calorífico torna-se um parâmetro importante para investigações preliminares, haja vista requerer tempo consideravelmente menor para a determinação.

5.2.3 Análise de regressão linear múltipla

Modelos estatísticos foram desenvolvidos a partir de análise de regressão simples e análise de regressão múltipla a fim de se estimar o potencial metanogênico dos RFH, utilizando para isto os resultados de poder calorífico e dos diversos componentes químicos dos resíduos (Quadro 10 A análise de regressão utilizando o método *stepwise* foi conduzida utilizando os parâmetros que apresentaram elevada correlação, como o teor de lipídeo e o PCS. Em seguida, os demais parâmetros foram adicionados à análise para melhorar a precisão dos modelos e a correlação entre os valores de PBM estimados e os valores medidos.

Quadro 10 Resumo dos modelos de regressão para estimar o PBM dos resíduos vegetais

Modelo	Nº Var.	Variável	Equação	SE	R²
1	1	PCS	$PBM = -40 + 25,3 \text{ PCS}$	54,8	0,391
2	1	LP	$PBM = 346 + 6,96 \text{ LP}$	53,8	0,411
3	1	LG	$PBM = 402 - 3,85 \text{ LG}$	69,3	0,023
4	2	LP, LG	$PBM = 418 + 9,24 \text{ LP} - 12,8 \text{ LG}$	45,4	0,623
5	3	LP, LG, CNE	$PBM = 845 + 7,59 \text{ LP} - 36,9 \text{ LG} - 5,67 \text{ CNE}$	34,3	0,809
6	4	PT, LP, CL, LG	$PBM = 279 + 5,47 \text{ PT} + 12,0 \text{ LP} + 8,99 \text{ CL} - 30,5 \text{ LG}$	27,6	0,891
7	5	PT, LP, CL, LG, PCS	$PBM = -73 + 5,85 \text{ PT} + 6,62 \text{ LP} + 9,91 \text{ CL} - 32,0 \text{ LG} + 22,0 \text{ PCS}$	24,9	0,925

Nº Var.: número de variáveis utilizadas no modelo; PCS: poder calorífico superior; LP: lipídeo; LG: lignina; CNE: carboidratos não estruturais; PT: proteína; CL: celulose; os resultados de PBM são expressos em $L_{CH_4} \text{ kg SV}^{-1}$; os coeficientes das componentes químicas são expressos em %SV; o coeficiente de PCS é expresso em $MJ \text{ kg}^{-1}$; SE indica o erro padrão da regressão.

Como a lignina é um componente não biodegradável em condições anaeróbias (TRIOLO *et al.*, 2011), os coeficientes de lignina, quando presentes, apresentaram correlação inversa ao potencial metanogênico, como também observado por Triolo *et al.* (2011) e Dandikas *et al.* (2014) quando utilizaram culturas energéticas e, ainda, Cu *et al.* (2015), ao estudarem resíduos vegetais e dejetos animais. No entanto, apesar da fraca correlação entre os valores estimados e medidos de PBM utilizando apenas a lignina como parâmetro no presente estudo ($R^2 = 0,023$), possivelmente devido à baixa concentração de lignina das amostras ao longo do ano, a precisão do modelo estimada pelo erro padrão ainda foi razoavelmente adequada ($69,3 \text{ L CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$). Além disso, o intercepto resultante ($\text{PBM L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1} = 402 - 3,85 \text{ LG \%SV}$) foi similar ao reportado na literatura ($\text{PBM L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1} = 395 - 2,00 \text{ LG \%SV}$) por Dandikas *et al.* (2014) e ($\text{PBM L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1} = 422 - 1,67 \text{ LG \%SV}$) por Triolo *et al.* (2011).

Assim, quando se utilizou o teor médio de lignina obtido neste estudo (3,5%), o PBM obtido a partir dos dois modelos citados acima foi bastante similar, com uma diferença de aproximadamente 1% entre eles. Isso confirma que, para os RFH com teores de lignina abaixo de 10%, ambos os modelos geram resultados comparáveis. Mesmo assim, cabe ressaltar que a lignina não foi um componente orgânico chave para explicar a variação do potencial metanogênico dos RFH de diferentes meses. Isto pode ter ocorrido devido principalmente à baixa concentração e à baixa variação deste componente.

Os modelos 1 e 2, que utilizam apenas uma variável para estimar o PBM, apresentaram métricas estatísticas similares. Logo, há indícios de que o poder calorífico pode ser um parâmetro útil e alternativo à composição química para estimar o potencial metanogênico, visto o menor tempo requerido para a sua determinação. Além disso, os dados ilustrados na Figura 16a indicam que os resíduos do Modelo 1 foram distribuídos de forma aleatória, os quais sugerem habilidade para explicar a variação dos resultados.

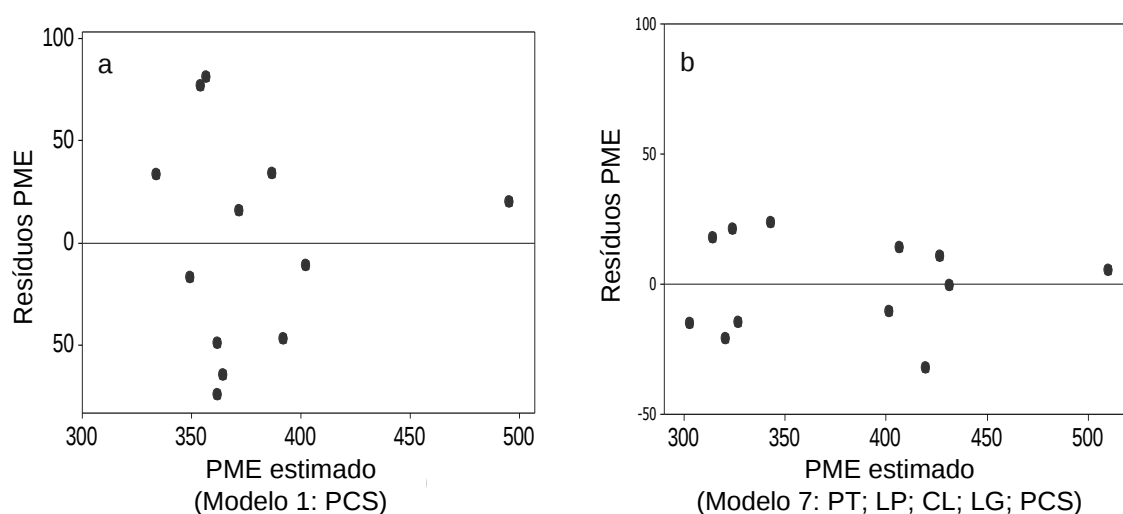


Figura 16 Gráfico dos resíduos versus valores ajustados do potencial bioquímico de metano (PBM) utilizando o Modelo 1 (a) e Modelo 7 (b)

Observou-se que, dentre os modelos com apenas um parâmetro, o modelo que inclui o teor de lipídeo (Modelo 2) apresentou os melhores resultados, quando comparados aos modelos 1 e 3. Quando múltiplos parâmetros foram combinados para estimar o PBM (modelos 4 a 7), as métricas estatísticas apresentaram melhoria subsequente. Isso indica a importância da utilização de diversos parâmetros, quando disponíveis, para a obtenção de modelos com melhores valores ajustados. Além disso, o R^2 passou de 0,891 para 0,925 quando o PCS foi incluído na regressão múltipla (Modelo 7). A análise de resíduos versus valores ajustados para este modelo está apresentada na Figura 16b, que também indica distribuição aleatória dos erros. Como observado na Figura 17, este modelo apresentou erro padrão reduzido (SE de 24,9 $L_N CH_4 kg SV^{-1}$) e a linha de tendência obtida foi bastante semelhante ao ideal quando $y = x$.

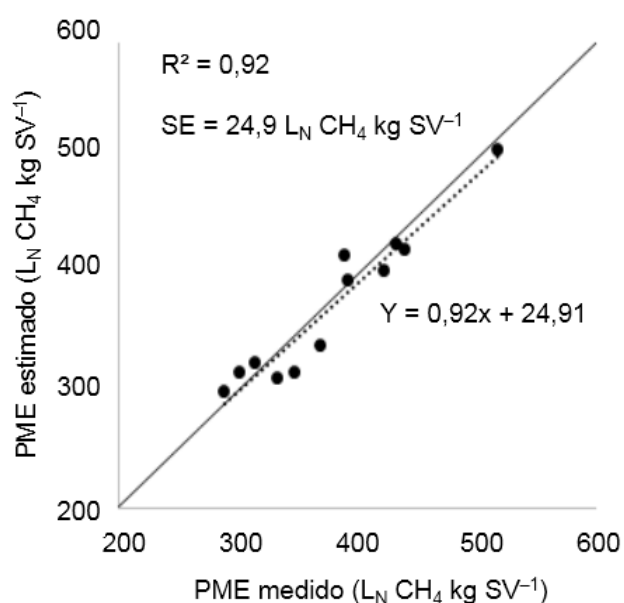


Figura 17 PBM medido *versus* PBM estimado utilizando o Modelo 7. A linha pontilhada indica a linha de tendência obtida e a linha sólida indica o melhor ajuste ($y = x$); SE: erro padrão

5.3. Biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo

5.3.1 Características do substrato e inóculo utilizados

A mistura de RFH utilizada como substrato para a biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo foi composta por 33 tipos de frutas e hortaliças. A análise de composição qualitativa indicou 48% de frutas e 52% de hortaliças. Os dados representam a composição

real da fração orgânica de resíduos sólidos gerados ao longo de uma semana na unidade atacadista de Foz do Iguaçu/PR (Figura 18).

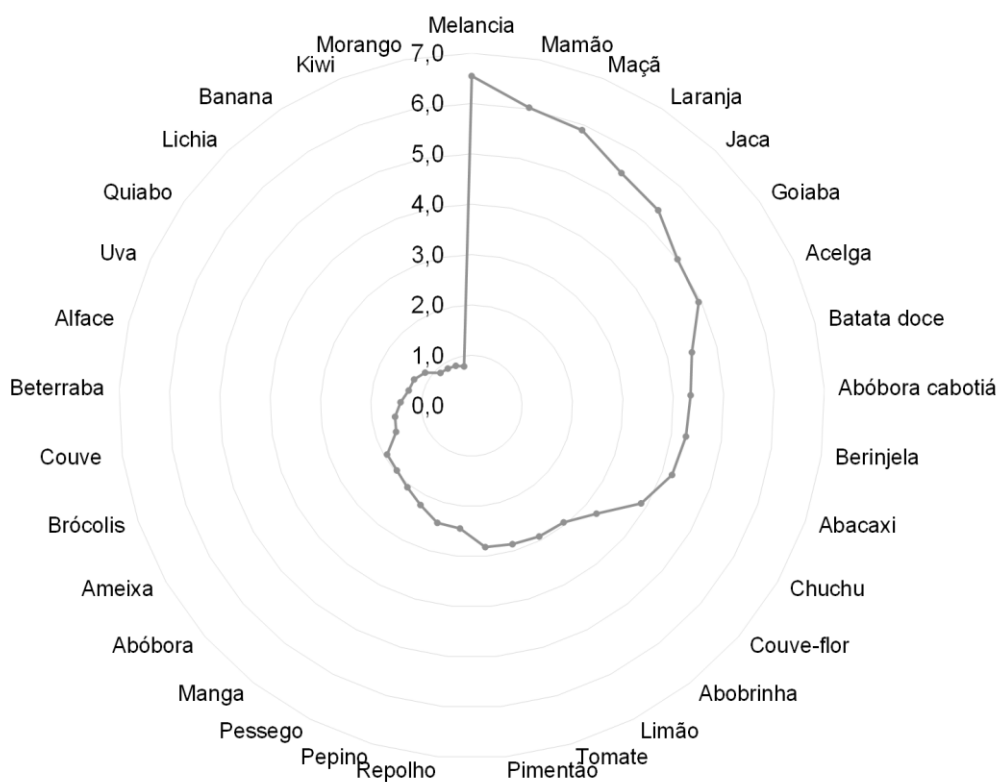


Figura 18 Composição qualitativa dos RFH (%) utilizados como substrato

O teor de sólidos encontrados na mistura de RFH foi semelhante aos valores reportados na literatura para este tipo de resíduo (ALVAREZ & LIDÉN, 2008; GANESH et al., 2014 e DI MARIA & BARRATTA, 2015), com elevada umidade e teor de material volátil (Tabela 8). Estas características apontam um potencial para o tratamento biológico e se adequam aos requisitos da biodigestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos e produção de biogás. Contudo, o valor médio de pH obtido foi de 3,9, o que requer uma estratégia de operação do processo de tratamento sem a inibição da metanogênese.

Tabela 8 Caracterização físico-química dos RFH utilizados como substrato para a biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo

Parâmetro	Média ($\pm$ DP)
Sólidos totais (%)	12,9 ($\pm$ 1,7) ^a
Sólidos voláteis (g kg ⁻¹)	12,1 ($\pm$ 5)
Densidade (kg L ⁻¹)	1,03 ($\pm$ 0,02)
pH	3,9 ($\pm$ 0,03)

Tabela 8 Caracterização físico-química dos RFH utilizados como substrato para a biodigestão anaeróbia em regime semicontínuo (continuação)

Parâmetro	Média ($\pm$ DP)
Carboidratos totais (%SV)	77,7 ($\pm$ 0,8)
Proteína bruta (%SV)	15,8 ($\pm$ 0,6)
Lipídeo (%SV)	2,7 ($\pm$ 0,1)
Celulose (%SV)	11,1 ($\pm$ 0,1)
Hemicelulose (%SV)	11,4 ($\pm$ 0,3)
Lignina (%SV)	3,8 ($\pm$ 1,4)
Carboidratos não estruturais (%SV)	55,2 ($\pm$ 0,8)

^a Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão (DP)

Os valores dos componentes orgânicos encontrados também foram semelhantes aos reportados por Shen *et al.* (2013) e Wang *et al.* (2014). Os carboidratos totais foram os compostos orgânicos de maior expressão (77,7%), e aproximadamente 30% desses são compostos por materiais de difícil digestão como a celulose e a hemicelulose. A respeito do teor de lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina), as características obtidas foram mais semelhantes às gramíneas que à biomassa celulósica, como os resíduos da agricultura (TRIOLO *et al.*, 2012), o que evidenciou o potencial para a produção de metano a partir da biodigestão anaeróbia.

O inóculo mesofílico apresentou teor de sólidos totais de $5,8 \pm 0,1\%$, sólidos voláteis de $3,6 \pm 0,1\%$ ST e pH de $8,3 \pm 0,1$. Tais características indicam nível adequado de microrganismos (estimados indiretamente a partir do teor de sólidos voláteis) recomendados pela norma VDI 4630 (2006) e ambiente levemente alcalino. O inóculo ainda apresentou concentração de $8.900 \pm 94 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ de alcalinidade total; $1.660 \pm 56 \text{ mg HAc L}^{-1}$ de ácidos voláteis como ácido acético equivalente; 0,12 de relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial (AI:AP) e 0,14 de relação entre os ácidos voláteis e a alcalinidade total (AV:AT). Assim, observaram-se concentrações adequadas de alcalinidade para garantir o efeito tampão do sistema e, ainda, relações entre alcalinidade e acidez que sugerem a estabilidade biológica do inóculo.

5.3.2 Potencial bioquímico de metano do substrato

O potencial metanogênico teórico (PBM_T) do substrato utilizado no sistema semicontínuo, baseado na composição química e estimado a partir da Equação 9, foi de 456

$L_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$. Já o PBM medido a partir dos testes em batelada e ajustado a partir de regressão não linear (conforme item 4.3.3) foi de $358 \pm 2 L_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$, indicando biodegradabilidade estimada a partir da relação PBM/PBM_T de 78%.. A taxa foi superior aos valores reportados por Triolo *et al.* (2011) de 68% para resíduos vegetais e 49% para resíduos animais (Quadro 11).

Quadro 11 Biodegradabilidade de substratos orgânicos reportados na literatura

Fontes de substratos	PBM ($L_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$)	PBM_T ($L_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$)	Biodegradabilidade (%)
Dejeto suíno	315	505	63
Dejeto suíno (matrizes)	231	534	43
Dejeto bovino	210	524	40
Gramíneas perenes	340	464	73
Capim selvagem	306	461	66
Palha de trigo	289	448	65

Fonte: Triolo *et al.* (2011)

Além disso, a produção acumulada de metano (Figura 19) apresentou rápida conversão dos RFH em biogás, em que mais de 90% da matéria orgânica foi degradada durante os primeiros cinco dias de experimento.

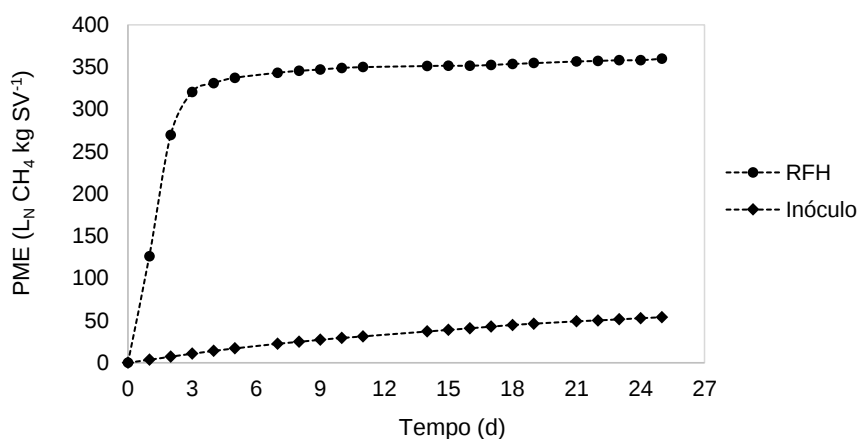


Figura 19 Produção acumulada de metano do inóculo e dos RFH utilizados como substrato

A constante de desintegração e hidrólise ($K_{dis} \text{ d}^{-1}$) calculada a partir da Equação 6 foi de $0,707 \pm 0,04$, ou seja, levemente superior à média obtida para os RFH ao longo do ano (Tabela 6). Fica evidente a limitação da carga orgânica aplicada no tratamento por biodigestão anaeróbia em função do potencial de acidificação do meio.

O PBM também foi estimado, para fins de comparação, a partir dos modelos estatísticos apresentados no Quadro 11. A estimativa obtida a partir do Modelo 1, que

considera apenas o teor de lipídeo, foi de $365 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ e a estimativa obtida a partir do Modelo 6, que utiliza os teores de proteína, lipídeo, celulose e lignina, indicou PBM de $382 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$. Ambos resultados foram bastante semelhantes com diferenças de apenas 2% e 7% respectivamente, quando comparados ao PBM medido.

5.3.3 Produção de biogás em regime semicontínuo

A produção volumétrica de biogás durante a fase de partida foi, em média, de $0,20 \pm 0,02 \text{ L}_N \text{ biogás L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Figura 20a), com produção levemente inferior durante a primeira COV aplicada, que foi de $0,5 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Quadro 7), como consequência dos diferentes TRH, que foi de 40 dias durante a partida do reator e de 30 dias durante os tratamentos.

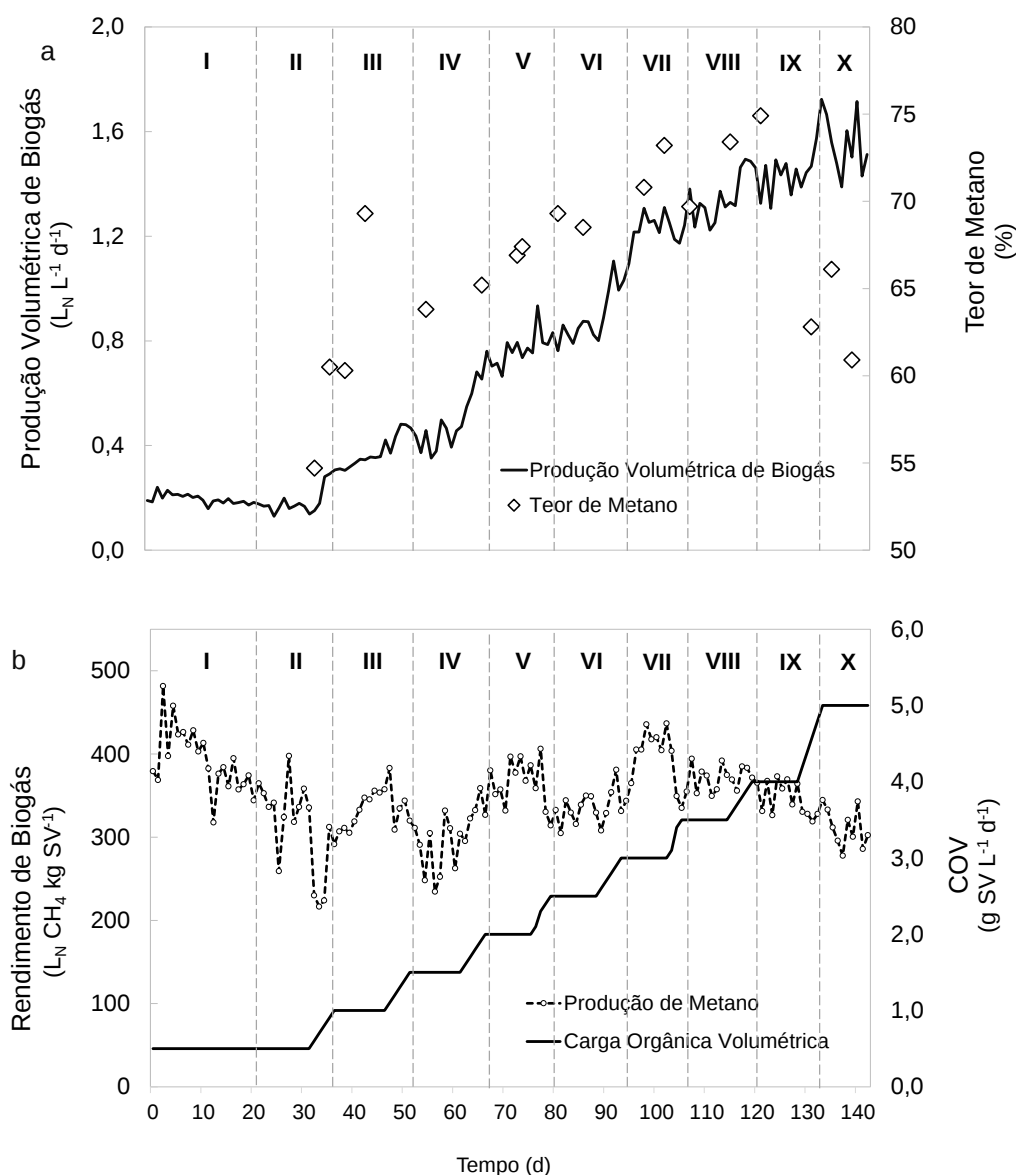


Figura 20 Produção volumétrica de biogás (—) (esquerda) e teor de metano (◇) (direita) durante as diferentes fases de operação (a). Rendimento de biogás (—○) (esquerda) e início de cada COV aplicada durante as fases de operação (—) (direita) (b)

Observou-se aumento na produção de biogás na medida em que a COV foi gradativamente aumentada de 1,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ até 5,0 g SV L⁻¹ d⁻¹, cuja produção foi de $1,55 \pm 0,1$ L_N biogás L⁻¹ d⁻¹ (Tabela 9).

Tabela 9 Valores médios dos parâmetros de monitoramento da biodigestão anaeróbia

Fase de Operação	COV (g SV L ⁻¹ d ⁻¹)	TRH (d)	pH	Produção Volumétrica de Biogás (L _N L ⁻¹ d ⁻¹)	CV (%)	Produção Específica de Metano (L _N CH ₄ kg VS ⁻¹)	Teor de Metano no Biogás (%)	Remoção de SV (%)
II	0,5	40	8,1	$0,17 \pm 0,02$	10	151 ± 12	43	51
III	1,0	30	7,9	$0,33 \pm 0,02$	7	214 ± 11	65	79
IV	1,5	30	7,8	$0,43 \pm 0,05$	11	164 ± 21	64	89
V	2,0	30	7,9	$0,73 \pm 0,05$	7	247 ± 14	67	95
VI	2,5	30	7,9	$0,83 \pm 0,04$	5	228 ± 10	69	94
VII	3,0	30	8,0	$1,19 \pm 0,11$	9	285 ± 26	72	88
VIII	3,5	30	8,3	$1,28 \pm 0,07$	5	262 ± 14	72	89
IX	4,0	30	8,1	$1,43 \pm 0,07$	5	267 ± 13	75	91
X	5,0	24	8,1	$1,55 \pm 0,12$	7	198 ± 17	64	91

A fase de operação I corresponde ao período de partida do reator. CV: coeficiente de variação.

O coeficiente de variação (CV) obtido para a produção de biogás foi analisado para cada COV aplicada e reflete a estabilidade da produção durante a biodigestão anaeróbia (SHEN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014). Observou-se que o CV variou entre 5% a 10% (Tabela 8) durante o período de estabilização de cada COV. As maiores variações foram obtidas até o dia 62, que corresponde à COV de 1,5 g SV L⁻¹ d⁻¹, visto que, durante esse período, a atividade bacteriana ainda estava sendo ajustada às condições operacionais do sistema, como o tipo de substrato e o aumento da COV no início da operação. Após tal período, o CV manteve-se abaixo de 9%, indicando melhores condições de estabilidade quanto à produção.

Quando os RFH foram utilizados como único substrato, a produção diária de metano variou entre 151 ± 12 L_N CH₄ kg SV⁻¹ e 285 ± 10 L_N CH₄ kg SV⁻¹ adicionados, com a melhor eficiência obtida para a COV de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ (Tabela 8). Di Maria e Barratta (2015) reportaram produção de metano semelhante de 236 L_N CH₄ kg SV⁻¹ durante a biodigestão anaeróbia de uma mistura de substratos orgânicos composta por batata (55%), RFH (28%), pão (5%), papel (2%) e macarrão (10%) com COV de 2,8 g SV⁻¹ d⁻¹ e TRH de 35 dias. Uma

produção de metano 23% superior, de 352 L_N CH₄ kg SV⁻¹ foi reportada por Jiang *et al.* (2012) ao avaliarem a biodigestão anaeróbia de resíduos de hortaliças com COV aplicada de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ e TRH de 26 dias. Entretanto, utilizou-se de uma mistura mais homogênea de substratos, composta por feijão (75%), milho (19%), cenoura (3%) e brócolis (3%) e uma solução de elementos-traço foi adicionada semanalmente ao reator para garantir a estabilidade do processo.

García-Gen *et al.* (2015) também submeteram uma mistura de substratos composta por quantidades equivalentes de maçã, banana, cenoura, batata e alface com COV aplicada de 3,8 g SV L⁻¹ d⁻¹ e TRH de 45 dias e reportaram produção de metano 26% superior, quando comparada a este estudo. Tais resultados comparativos evidenciam as limitações da biodigestão anaeróbia e, conseqüentemente, do rendimento da produção de metano dos RFH utilizados como único substrato quanto à COV utilizada, TRH e aplicação de suplementos químicos.

Mesmo que o resultado da produção volumétrica de biogás tenha sido um crescimento linear ($R^2 = 0,944$), obtido a partir de análise de regressão, na medida em que a COV foi sendo aumentada, o rendimento de biogás apresentou decréscimo a partir do dia 102, que corresponde à COV de 3,5 g SV L⁻¹ d⁻¹ (Figura 20b). Assim, observou-se que este comportamento indicou a capacidade limite do sistema quanto à carga orgânica aplicada, considerando-se a eficiência de conversão da matéria orgânica em metano. Mesmo com tendência à redução da eficiência de produção de metano desde a COV de 3,5 g SV L⁻¹ d⁻¹, a alimentação diária do reator foi mantida até a COV de 5,0 g SV L⁻¹ d⁻¹, que apresentou produção de metano de 198 ± 17 L_N CH₄ kg SV⁻¹ adicionados. Contudo, o resultado foi 21% menor que o melhor rendimento obtido, portanto, a operação do sistema foi encerrada aos 143 dias.

A produção de metano em regime semicontínuo atingiu, em média, 61% do PBM medido a partir dos testes em batelada, indicando a limitação da biodigestão anaeróbia de RFH utilizados como único substrato em função da carga orgânica aplicada. Os melhores resultados foram obtidos para a COV de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹, em que 80% do PBM foi recuperado. O teor de metano durante o regime semicontínuo variou entre 45% e 65% até o dia 62 e a partir disso variou entre 67% a 75% até o dia 133 (Figura 21a). Quando o reator passou a ser operado com COV de 5,0 g SV L⁻¹ d⁻¹, o teor de metano caiu para 63%, indicando redução da atividade metanogênica.

5.3.4 Características do digestato e de degradação da matéria orgânica

O pH do digestato variou entre 7,9 e 8,3 durante o processo de biodigestão anaeróbia e não apresentou qualquer tendência à acidificação com o aumento gradativo da COV aplicada. A concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) do digestato variou entre 22 mg L^{-1} e 390 mg L^{-1} com o aumento da COV de 0,5 a $3,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. A partir disso, observou-se um aumento considerável, cuja concentração de AGV foi de 1.781 mg L^{-1} para a COV de $5,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ devido à elevada concentração de carboidratos facilmente hidrolisáveis na composição dos RFH (Figura 21a).

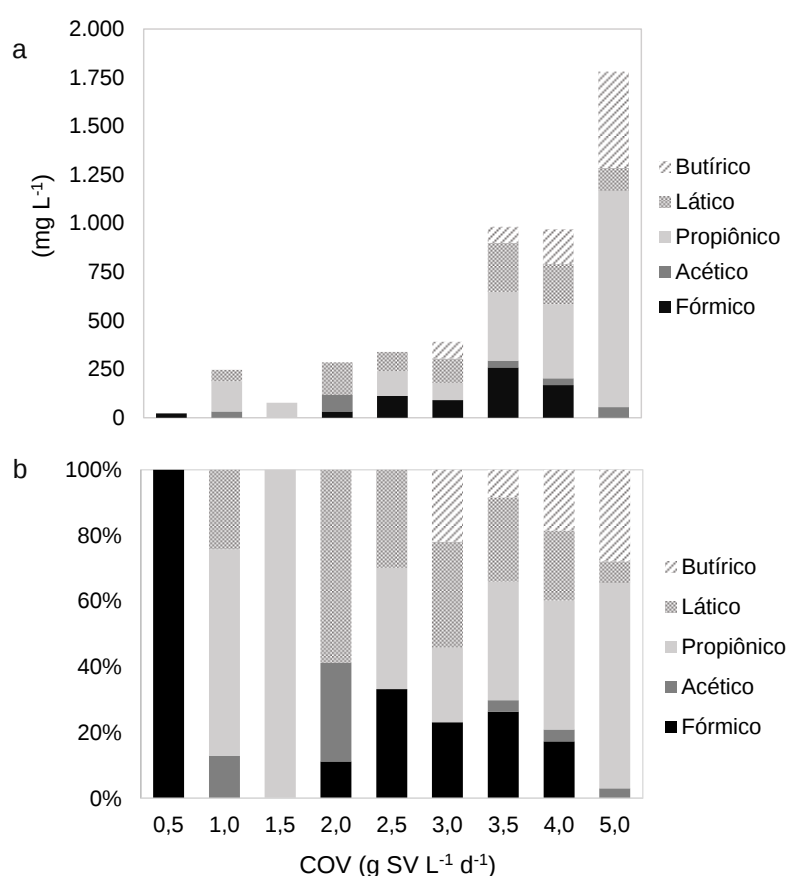
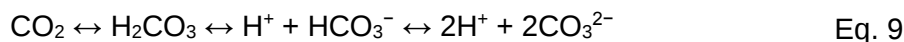


Figura 21 Concentração de ácidos graxos voláteis (a) e porcentagem de cada ácido graxo volátil em relação à concentração total (b) durante cada fase de operação

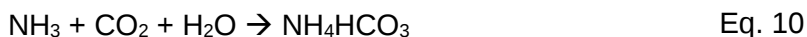
A acumulação de AGV a partir da COV de $3,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ revela o início de um possível processo inibitório, também sugerido pela redução do teor de metano a partir desse período. O ácido propiônico representou a maior parcela dos AGV, com 51,4% em média, e 63% para a COV de $5,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Figura 21b). De forma semelhante, Shen *et al.* (2013) e Wang *et al.* (2014) reportaram a acumulação de AGV durante a biodigestão anaeróbia de RFH, especialmente de ácido propiônico.

No entanto, mesmo com a acumulação de AGV, o pH manteve-se em uma faixa levemente alcalina, devido principalmente à capacidade tampão do equilíbrio entre o bicarbonato e o dióxido de carbono (LIN *et al.*, 2011) (Equação 9).



O pH médio de 8,0 do digestato favoreceu a maior proporção de bicarbonato no meio líquido, a fim de se evitar a liberação de dióxido de carbono. Isto também explica o baixo teor de dióxido de carbono e o elevado teor de metano obtido entre a COV de 2,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ e 4,0 g SV L⁻¹ d⁻¹.

A alcalinidade total manteve-se elevada durante todo o processo de biodigestão, com concentração acima de 2,6 g CaCO₃ L⁻¹ para a COV que variou entre 0,5 e 2,5 g SV L⁻¹ d⁻¹ (Figura 22a) e, a partir de 3,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ a alcalinidade total ultrapassou a concentração de 3,5 g CaCO₃ L⁻¹. O fato se deve principalmente à produção de alcalinidade que ocorre pela formação de amônia (NH₃) liberada a partir da degradação de proteínas e aminoácidos e que reage com o dióxido de carbono e água para produzir carbonato de amônia, o qual garante alcalinidade ao sistema (Equação 10).



A relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial (AI:AP) manteve-se abaixo de 0,3 durante todas as cargas aplicadas, revelando demonstrando a contribuição da capacidade tampão do bicarbonato (CHERNICHARO, 2007b) e a relação entre a acidez volátil e a alcalinidade total (AV:AT) manteve-se entre 0,1 e 0,3 (Figura 22b), indicando a estabilidade do sistema quanto aos efeitos inibitórios relacionados à acidificação (RIPLEY *et al.*, (1986).

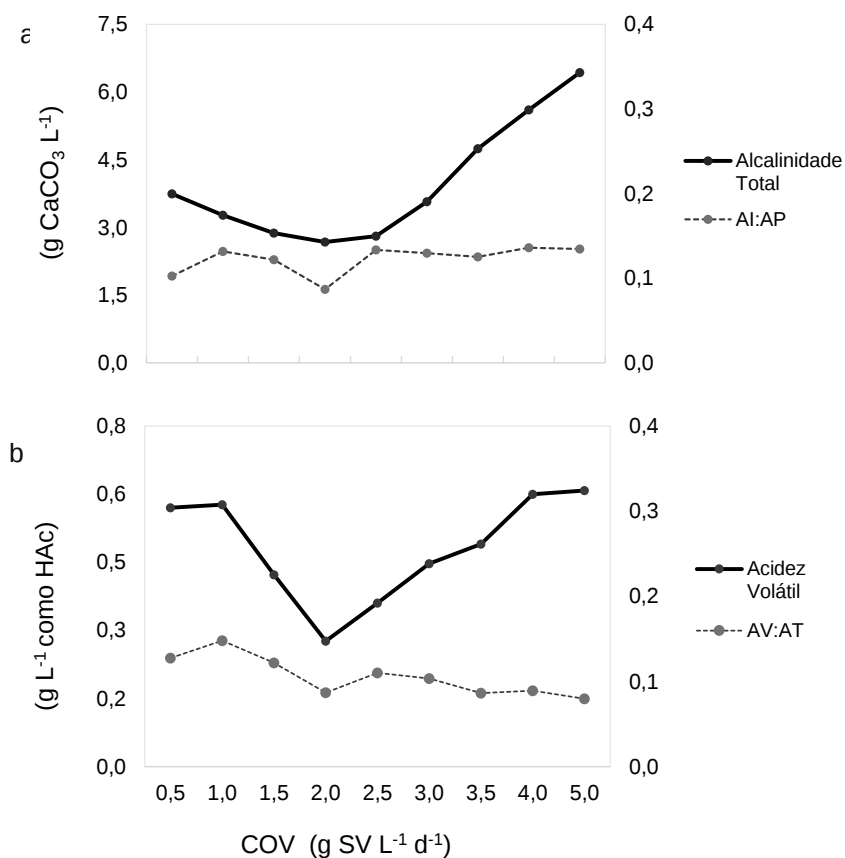


Figura 22 Desempenho da biodigestão anaeróbia quanto à alcalinidade e acidez para cada fase de operação

A degradação da matéria orgânica medida a partir do balanço de sólidos voláteis foi em média de 85%, com aumento até 91% para a COV entre 4,0 e 5,0 g SV L⁻¹ d⁻¹ (Tabela 8). A remoção média de sólidos voláteis indica a elevada capacidade da biodigestão anaeróbia considerando a conversão dos RFH em biogás, apesar da COV aplicada neste estudo e o teor remanescente de sólidos voláteis no digestato pode ser associado à fração lignocelulósica. Os resultados obtidos foram semelhantes aos reportados por Bouallagui *et al.* (2009), ao avaliarem a biodigestão anaeróbia de RFH. Os autores reportaram a remoção de sólidos voláteis de 85% para COV de 2,5 g SV L⁻¹ d⁻¹ e Ganesh *et al.* (2014) reportaram 83% de remoção para COV de 3,5 g SV L⁻¹ d⁻¹.

6 CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos propostos, as condições de desenvolvimento da pesquisa e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. A composição qualitativa dos resíduos vegetais da Ceasa (Unidade de Foz do Iguaçu/PR) variou de acordo com o tempo, devido principalmente à resistência de cada tipo de fruta e hortaliça à deterioração e ao valor de mercado;
2. A composição química dos resíduos em termos de carboidratos, proteínas e lipídeos apresentou elevada variação ao longo do tempo, com coeficiente de variação acima de 30%;
3. O PBM médio dos resíduos vegetais foi de $377 \pm 67 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$, com 79% de biodegradabilidade e elevada correlação com o teor de lipídeo e poder calorífico;
4. Os melhores parâmetros para estimar o PBM a partir de modelos estatísticos incluíram lipídeo, proteína, celulose, lignina e poder calorífico, com $R^2 = 92,5\%$, porém, a lignina foi negativamente correlacionada à produção de metano;
5. O poder calorífico pode ser um parâmetro útil na estimativa prévia do PBM, visto que este parâmetro apresentou elevada correlação com o teor de lipídeo e requer, comparativamente, menor tempo de determinação em laboratório;
6. A elevada biodegradabilidade e o teor de carboidratos não estruturais dos resíduos vegetais indicaram potencial para acidificação do reator anaeróbico em regime semicontínuo. No entanto, o equilíbrio de nutrientes relacionado à diversidade dos resíduos contribuiu para garantir a atividade biológica em regime semicontínuo;
7. A biodigestão anaeróbia utilizando resíduos vegetais compostos por frutas e hortaliças como único substrato manteve-se estável sem adição de co-substratos ou suplementos químicos;
8. A alcalinidade total do sistema apresentou concentrações elevadas durante todo o ensaio, permitindo a adequada capacidade tampão do reator;
9. O melhor desempenho foi alcançado com COV de $3,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, produção de metano de $285 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$ adicionados e 88% de remoção de sólidos voláteis;
10. A alimentação do sistema foi viável até a COV de $5,0 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, quando a concentração de AGV, especialmente ácido propiônico passou a acumular, resultando em redução do rendimento da produção de metano.

7 REFERÊNCIAS

ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 33, p. 726-734, 2008.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington: American Water Works Association, 2005. 1368 p.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1945-14: **Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 390**, de 15 de dezembro de 2009. Estabelece os requisitos necessários à outorga de autorização para exploração e alteração da capacidade instalada de usinas termelétricas e de outras fontes alternativas de energia, os procedimentos para registro de centrais geradoras com capacidade instalada reduzida e dá outras providências.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 395**, de 15 de dezembro de 2009. Aprova os Procedimentos de Distribuição de Energia Elétrica no Sistema Elétrico Nacional - PRODIST, e dá outras providências.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 482**, de 17 de abril de 2012. Estabelece as condições gerais para o acesso de microgeração e minigeração distribuída aos sistemas de distribuição de energia elétrica, o sistema de compensação de energia elétrica, e dá outras providências.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 687**, de 24 de novembro de 2015. Altera a Resolução Normativa nº 482, de 17 de abril de 2012, e os Módulos 1 e 3 dos Procedimentos de Distribuição – PRODIST.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Banco de informações de geração**. Brasília: ANEEL, 2015. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: Fev. 2015.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução 8**: Estabelece a especificação do Biometano. Rio de Janeiro: ANP, 2015. 6 p.

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

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. 2ª edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 25 p.

BARROS, R. T. V. **Elementos de gestão de resíduos sólidos**. Belo Horizonte: Tessitura, 2012. 423 p.

BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S.V.; PAVLOSTATHIS, S.G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVLIN, V.A. The anaerobic digestion model nº 1 (ADM1). **Water Science and technology**, v. 45, p. 65-73, 2002.

BAZILIAN, M.; ONYEJI, I.; LIEBREICH, M.; MACGILL, I.; CHASE, J.; SHAH, J.; GIELEN, D.; ARENT, D.; LANDFEAR, D.; ZHENGRONG, S. Re-considering the economics of photovoltaic power. **Renewable Energy**, v. 53, p. 329-338, 2013.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS, M.; GODONC, J. J.; MOLETTA, R.; CHEIKH, R.; TOUHAMI, Y.; DELGENES, J. P.; HAMDI, M. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, p. 193-197, 2004.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMIA, Y.; CHEIKHB, R. B.; HAMDI, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 989-995, 2005.

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

BRASIL. Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.**

BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007. **Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico.**

BRASIL. Ministério das Cidades. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2015**. Brasília: MCIDADES.SNSA, 2017.

BUFFIERE, P.; LOISEL, D.; BERNET, N.; DELGENES, J. P. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. **Water Science and Technology**, v. 53, p. 233-241, 2006

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

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de Alimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1999. 208p.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ S.A. **Plano de gestão integrada de resíduos sólidos da unidade da Ceasa de Foz do Iguaçu**. Maringá: UEM, 2012. 68 p.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ S.A. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. **Institucional – Histórico**. Disponível em: <<http://www.ceasa.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1>>. Acesso em: 04 Out. 2016a.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ S.A. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. **Institucional - Unidades Atacadistas - Foz do Iguaçu**. Disponível em: <<http://www.ceasa.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=6>>. Acesso em: 04 Out. 2016b.

CHARLES, W.; WALKER, L.; CORD-RUWISCH, R. Effect of pre-aeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2329-2335, 2009.

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

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

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2ª Ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007b. 588p.

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

CU, T. T. T.; NGUYEN, T. X.; TRIOLO, J. M.; PEDERSEN, L.; LE, V. D.; LE, P. D.; SOMMER, S. G. Biogas production from Vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: influence of biomass composition on methane yield. **Asian-Australasian Journal of Animal Science**, v. 28, p. 280-289, 2015.

DANDIKAS, V.; HEUWINKEL, H.; LICHTI, F.; DREWES, J. E.; KOCH, K. Correlation between biogas yield and chemical composition of energy crops. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 316-320, 2014.

DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3542-3549, 2005.

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

DI MARIA, F.; BARRATTA, M. Boosting methane generation by co-digestion of sludge with fruit and vegetable waste: internal environment of digester and methanogenic pathway. **Waste Management**, v. 43, p. 130-136, 2015.

DIN. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. 38414: **Determination of the amenability to anaerobic digestion**. In: DIN, Berlin, Germany, 1985.

DIN. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. 51900-1: **Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the bomb calorimeter, and calculation of net calorific value**. In: DIN, Berlin, Germany, 2000.

EEA. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Diverting waste from landfill: **Effectiveness of waste management policies in the European Union**. EEA: Copenhagen, 2009. 68 p.

EEA. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **Managing municipal solid waste**. 2nd ed. Copenhagen: EEA, 2013. 40 p.

ENERDATA. **Global Energy Statistical Yearbook 2014**. Londres, 2014. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/>>. Acesso em: Fev. 2015.

EREC. EUROPEAN RENEWABLE ENERGY COUNCIL. **Renewable Energy Technology Roadmap 20% by 2020**. Bruxelas: Erec, 2008. 24 p. Disponível em:

<http://www.erec.org/fileadmin/erec_docs/Documents/Publications/Renewable_Energy_Technology_Roadmap.pdf>. Acesso em: Fev. 2015.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food and Nutrition Paper 77: Food Energy (Methods of Analysis and Conversion Factors)**. FAO: 2002.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. Wisconsin: Marcel Dekker, 1999. 1262 p.

FEZZANI, B.; CHEIKH, R. B. Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1628-1634, 2010.

GALAGAN, J. E.; NUSBAUM, C.; ROY, A.; ENDRIZZI, M. G.; MACDONALD, P., FITZHUGH, W. The genome of *M. acetivorans* reveals extensive metabolic and physiological diversity. **Genome Research**, v. 12, p. 532-542, 2002.

GANESH, R.; TORRIJOS, M.; SOUSBIE, P.; LUGARDON, A.; STEYER J. P.; DELGENES, J. P. Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance. **Waste Management**, v. 34, p. 875-885, 2014.

GARCÍA-GEN, S.; SOUSBIE, P.; RANGARAJ, G.; LEMA, J. M.; RODRÍGUEZ, J.; STEYER, J. P.; TORRIJOS, M. Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. **Waste Management**, v. 35, p. 96-104, 2015.

GENI. GLOBAL ENERGY NETWORK INSTITUTE. **Renewable Energy Potential of Brazil: Or how to foster a transition to sustainable, environmentally friendly ways of producing energy in Brazil**. San Diego: Geni, 2010. 48 p. Disponível em: <<http://www.geni.org/globalenergy/research/renewable-energy-potential-of-brazil/re-pot-of-brazil.pdf>>. Acesso em: Fev. 2015.

GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. 177 p.

GUERRA, J. B. S. O. A. G.; DUTRA, L.; SCHWINDEN, N. B. C.; DE ANDRADE, S, F. Future scenarios and trends in energy generation in brazil: supply and demand and mitigation forecasts. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 197-210, 2015.

GUPTA, P.; SINGH, R. S.; SACHAN, A.; VIDYARTHI, A. S.; GUPTA, A. Study on biogas production by anaerobic digestion of garden-waste. **Fuel**, v. 95, p. 495-498, 2012.

HENZE, M.; LOOSDRECHT, M. C. M.; EKAMA, G.; BRDJANOVIC, D. **Biological wastewater treatment: principles, modeling and design**. London: IWA-Publishing, 2008. 517 p.

HOLM-NIELSEN, J. B.; SEADI, T. A.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5478-5484, 2009.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Development of biogas combustion in combined heat and power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 868-875, 2014.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico 2010**. Brasília: IBGE, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>>. Acesso em: Fev. 2015.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy Project Development & Biomass Supply**. Paris: IEA, 2007. 61 p. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/biomass.pdf>>. Acesso em: Fev. 2015.

IKE, M.; INOUE, D.; MIYANO, T.; LIU, T. T.; SEI, K.; SODA, S.; KADOSHIN, S. Microbial population dynamics during startup of a full-scale anaerobic digester treating industrial food waste in Kyoto eco-energy project. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3952-3957, 2010.

IPEA. INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos**. Brasília: IPEA, 2012. 82 p. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf>. Acesso em: Fev. 2017.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**, v. 25, p. 135-158, 2011.

JARDIM, A.; YOSHIDA, C.; MACHADO FILHO, J. V. **Política nacional, gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. Barueri: Manole, 2012. 732 p.

JEONG, E.; KIM, H.; NAM, J.; SHIN, H. Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S7-S12, 2010.

JIANG, Y.; HEAVE, S.; BANKS, C. J. Strategies for stable anaerobic digestion of vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 44, p. 206-214, 2012.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Effects of chemical compositions and ensiling on the biogas productivity and degradation rates of agricultural and food processing by-products. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 553-561, 2013.

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

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

KIEHL, E. J. **Novos Fertilizantes Orgânicos**. 1ª ed. Piracicaba: Degaspari, 2010, 248 p.

KIM, J.; PARK, C.; KIM, T.; LEE, M.; KIM, S.; KIM, S. W.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 95, p. 271-275, 2003.

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

KOCH, K.; DREWES, J. E. Alternative approach to estimate the hydrolysis rate constant of particulate material from batch data. **Applied Energy**, v. 120, p. 11-15, 2014.

KOUTROULI, E. C.; KALFAS, H.; GAVALA, H. N.; SKIADASA, I. V.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3718-3723, 2009.

KUMARAN, P.; HEPHZIBAH, D.; SIVASANKARI, R.; SAIFUDDIN, N.; SHAMSUDDIN, A.H.; A review on industrial scale anaerobic digestion systems deployment in Malaysia: Opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 929-940, 2016.

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

LEE, D. H.; BEHERA, S. K.; KIM, J. W.; PARK, H. S. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab-scale study. **Waste Management**, v. 29, p. 876-882, 2009.

LEWIS, P. A. W.; ORAV, E. J. **Simulation Methodology for Statisticians, Operations Analysts, and Engineers**. London: Chapman and Hall, 1989. 375 p.

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 821-826, 2011.

LI, Y.; ZHANG, R.; CHEN, C.; LIU, G.; HE, Y.; LIU, X. Biogas production from co-digestion of corn stove and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 406-412, 2013.

LIMA, J. D. **Gestão de resíduos sólidos no Brasil**. João Pessoa: Abes, 2001. 267 p.

LIN, J.; ZUO, J.; GAN, L.; LI, P.; LIU, F.; WANG, K.; CHEN, L.; GAN, H. Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. **Journal of Environmental Science**, v. 23, p. 1403-1408, 2011.

LIU, C.; YUAN, X.; ZENG, G.; LI, W.; LI, J. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 882-888, 2008.

LIU, Y.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; LI, Y.; ZHAO, Z.; MENG, X.; CHEN, S. Optimization of anaerobic acidogenesis by adding Fe powder to enhance anaerobic wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 179-185, 2012.

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

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 777-788, 2009.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5ª ed. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1989. 292 p.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 253-261, 2015.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Energia 2030**: Eficiência energética. Brasília: EPE, 2007. 242 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_11.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2015.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Decenal de Expansão de Energia - 2020**. Brasília: EPE, 2011. 311 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20120302_1.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2015.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional 2014**: Relatório síntese. Brasília: EPE, 2014a. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese do Relatório Final_2014_Web.pdf>. Acesso em: Fev. 2015.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Inventário Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos**. 18. ed. Rio de Janeiro: Epe, 2014b. 49 p. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/Série Estudos de Energia/DEA 18 - Inventário Energético de Resíduos Sólidos Urbanos.pdf>>. Acesso em: Fev. 2015.

MUMME, J.; LINKE, B.; TÖLLE, R. Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 592-599, 2010.

MUYLAERT, M. S.; AMBRAM, R; CAMPO, C. P.; MONTEZ, E. M.; OLIVEIRA, L. B.; PEREIRA, A. S.; REIS, M. M. **Consumo de energia e aquecimento do planeta: análise do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) do Protocolo de Quioto**: estudos de caso. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1999. 247 p.

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

NGES, I. A.; LIU, J. Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2200-2206, 2010.

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

NIE, Y.; LIU, H.; DU, G.; CHEN, J. Acetate yield increased by gas circulation and fed-batch fermentation in a novel syntrophic acetogenesis and homoacetogenesis coupling system. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2989-2995, 2008.

PAO, H.; FU, H. Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 381-392, 2013.

PENTEADO, E. D. **Influência da origem e do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios**. 2012. 165f. (Dissertação) Mestrado em Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2012.

PEREIRA, M. G.; CAMACHO, C. F.; FREITAS, M. A. V.; SILVA, N. F. The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3786-3802, 2012.

PETRIC, I.; HELIC, A.; AVDIC, E. Evolution of process parameters and determination of kinetics for co-composting of organic fraction of municipal solid waste with poultry manure. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 107-116, 2012.

PHAM, C. H.; TRIOLO, J. M.; CU, T. T. T.; PEDERSEN, L.; SOMMER, S. G. Validation and recommendation of methods to measure biogas production potential of animal manure. **Asian-Australasian Journal of Animal Science**, v. 26, p. 864-873, 2013.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de Estatística Experimental**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2000. 478 p.

POTTMAIER, D.; MELO, C. R.; SARTOR, M. N.; KUESTER, S.; AMADIO, T. M.; FERNANDES, C. A. H.; MARINHA, D.; ALARCON, O. E. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 678-691, 2012.

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

RABL, A.; SPADARO, J. V.; ZOUGHAIB, A. Environmental impacts and costs of solid waste: a comparison of landfill and incineration. **Waste Management & Research**, v. 26, p. 147-162, 2008.

RAJU, C. S.; WARD, A. J.; NIELSEN, L.; MØLLER, H. B. Comparison of near infra-red spectroscopy, neutral detergent fibre assay and in-vitro organic matter digestibility assay for rapid determination of the biochemical methane potential of meadow grasses. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7835-7839, 2011.

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

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Upgrading landfill gas using a high-pressure water absorption process. **Fuel**, v. 115, p. 539-543, 2013.

RIAU, V.; DE LA RUBIA, M. Á.; PÉREZ, M. Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: A semi-continuous study. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2706-2712, 2010.

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

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

SCANO, E. A.; ASQUER, C.; PISTIS, A.; ORTU, L.; DEMONTIS, V.; COCCO, D. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conservation and Management**, v. 77, p. 22-30, 2014.

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

SOUZA-SANTOS, M. L.; CERIBELI, K. Technical evaluation of a power generation process consuming municipal solid waste. **Fuel**, v. 108, p. 578-585, 2012.

SRX GEOPROCESSAMENTO. **Mapas de análise multitemporal da expansão da mancha urbana de Foz do Iguaçu**. 2014. Disponível em:

<<http://srxgeoprocessamento.blogspot.com.br/2013/05/mapas-de-analise-multitemporal-da.html>>. Acesso em: Mar. 2015.

STEINMETZ, R. L. R.; MEZZARI, M. P.; DA SILVA, M. L. B.; KUNZ, A.; DO AMARAL, A.C.; TÁPPARO, D. C.; SOARES, H. M. Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of BMP assays. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 21-28, 2016.

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

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

THU, C. T. T.; CUONG, P. H.; HANG, L. T.; CHAO, N. V.; ANH, L. X.; TRACH, N. X.; SOMMER, S. G. Manure management practices on biogas and non-biogas pig farms in developing countries using livestock farms in Vietnam as an example. **Journal of Cleaner Production**, v. 27, p. 64-71, 2012.

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

TRIOLO, J. M.; SOMMER, S. G.; MØLLER, H. B.; WEISBJERG, M. R.; JIAN, X. Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: influence of lignin concentration on methane production potential. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9395-9402, 2011.

TRIOLO, J. M.; PEDERSEN, L.; QU, H.; SOMMER, S. G. Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 226-232, 2012.

TRZCINSKI, A. P.; STUCKEY, D. C. Treatment of municipal solid waste leachate using a submerged anaerobic membrane bioreactor at mesophilic and psychrophilic temperatures: Analysis of recalcitrants in the permeate using GC-MS. **Water Research**, v. 44, p. 671-680, 2010.

VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, v. 74, p. 3583-3597, 1991.

VANNI, S. R. **Estudo de viabilidade econômica de fontes alternativas de energia de uma comunidade típica da região nordeste do Brasil**. 2008. 156 f. (Dissertação) Mestrado em Ciências - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

VAVILIN, V. A.; FERNÁNDEZ, B.; PALATSI, J.; FLOTATS, X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter: an overview. **Waste Management**, v. 28, p. 936-951, 2008.

VÉLEZ, F.; SEGOVIA, J. J.; MARTÍN, M. C.; ANTOLÍN, G.; CHEJNE, F.; QUIJANO, A. A technical, economical and market review of organic Rankine cycles for the conversion of low-grade heat for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4175-4189, 2012.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630**: Fermentation of organic materials Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Düsseldorf, 2006. 92 p.

WAHID, R.; WARD, A. J.; MØLLER, H. B.; SØEGAARD, K.; ERIKSEN, J. Biogas potential from forbs and grass-clover mixture with the application of near infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 124-132, 2015.

WANG, L.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; LI, X. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: lab-scale and pilot-scale studies. **Waste Management**, v. 34, p. 2627-2633, 2014.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928-7940, 2008.

XING, W.; NGO, H.; GUO, W.; WU, Z.; NGUYEN, T. T.; CULLUM, P.; LISTOWSKI, A.; YANG, N. Enhancement of the performance of anaerobic fluidized bed bioreactors (AFBBRs) by a new starch based flocculant. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 140-146, 2010.

YUAN, W.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, p. 2736-2746, 2007.

ZHAO, Y.; WANG, A.; REN, N. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2952-2959, 2010.