

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS: ESTRATÉGIAS
PARA MINIMIZAR EFEITOS NA FASE DE HIDRÓLISE

MARIANNA CÂMARA GOMES

CASCADEL – PARANÁ

JULHO DE 2022

MARIANNA CÂMARA GOMES

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS: ESTRATÉGIAS
PARA MINIMIZAR EFEITOS NA FASE DE HIDRÓLISE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), em cumprimento aos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa
Coorientador: Prof. Dr. Jorge de Lucas Júnior

CASCADEL – PARANÁ

JULHO DE 2022

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Gomes, Marianna Câmara
Digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras:
estratégias para minimizar efeitos na fase de hidrólise /
Marianna Câmara Gomes; orientadora Mônica Sarolli Silva de
Mendonça Costa; coorientador Jorge de Lucas Júnior. --
Cascavel, 2022.
67 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Cascavel) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências
Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, 2022.

1. recuperação energética. 2. resíduos. 3. reatores. 4.
recuperação de nutrientes. I. Costa, Mônica Sarolli Silva de
Mendonça, orient. II. Lucas Júnior, Jorge de, coorient.
III. Título.

MARIANNA CÂMARA GOMES

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS: ESTRATÉGIAS PARA MINIMIZAR EFEITOS NA FASE DE HIDRÓLISE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADA pela seguinte banca examinadora:



Orientadora - Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

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



Thiago Edwiges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)



Simone Damasceno Gomes

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

Cascavel, 26 de julho de 2022.

BIOGRAFIA

MARIANNA CÂMARA GOMES – Nascida em 02 de dezembro de 1997, natural de Montes Claros, Minas Gerais. Em 2015 ingressou no curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) *campus* de Montes Claros, concluindo o curso em 2019. Realizou sua pesquisa de mestrado como bolsista CAPES pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, vinculado à área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, atuando na linha de pesquisa de Saneamento Ambiental, com ênfase na valorização de resíduos por digestão anaeróbia.

“A esperança tem duas filhas lindas: a indignação e a coragem; a indignação nos ensina a não aceitar as coisas como estão; a coragem, a mudá-las.”

(Santo Agostinho)

A Deus e à minha família, fonte de todo amor e incentivo. Em especial ao meu pai (*in memoriam*) por tamanho carinho e virtudes concedidas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela certeza de sua providência especial e por iluminar essa trajetória, foram inúmeros desafios, obrigada pela saúde física e pela saúde mental concedidas para que eu pudesse concluir mais essa etapa em minha vida;

A minha mãe e a minha irmã, por serem minha base de amor, afeto e motivação;

Ao meu noivo, por todo o amor, a paciência e o carinho, me fortalecendo e motivando diariamente;

À minha orientadora Dra. Mônica Sarolli S. de M. Costa, meu pilar neste mestrado, serei eternamente grata por toda a sabedoria, a oportunidade, a confiança e o incentivo, contribuindo imensamente na minha formação acadêmica e humana. Obrigada pela dedicação à pesquisa, apoiando sempre seus alunos;

Ao meu coorientador Dr. Jorge de Lucas Junior, pelas contribuições, ideias, direcionamentos e auxílio em minha dissertação;

À professora Dra. Simone Damasceno Gomes pelo conhecimento transmitido, sempre disposta a ajudar;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), pela estrutura proporcionada, a qual foi fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida;

Aos colegas do Laboratório de Análise de Resíduos Agroindustriais (LARA), em especial ao Eduardo e à Isadora, pelo auxílio no experimento, coleta de dados, ensinamentos, amizade e companhia. Aos amigos de longa data, especialmente Ana, que mesmo com a distância nunca se ausentou, me apoiando a todo momento;

Aos professores do PGEAGRI, por todo o conhecimento científico compartilhado;

Aos técnicos de laboratório da área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, pelo auxílio em análises.

Gomes, Marianna Câmara. Digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras: estratégias para minimizar efeitos na fase de hidrólise. Orientadora: Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa; Coorientador: Jorge de Lucas Júnior. 2022. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, 2022.

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS: ESTRATÉGIAS PARA MINIMIZAR EFEITOS NA FASE DE HIDRÓLISE

RESUMO

Com o crescimento econômico e o processo de urbanização, os grandes centros urbanos enfrentam desafios no gerenciamento de resíduos sólidos orgânicos com relação a sua disposição final, os quais são compostos principalmente por resíduos alimentares, frutas e verduras. Normalmente, a destinação final da fração orgânica dos resíduos sólidos (RSU) ocorre

em aterros sanitários; no entanto, os resíduos de frutas e vegetais (RFV) apresentam alto teor de umidade e biodegradabilidade, o que pode ocasionar o aumento na emissão de gases de efeito estufa e do volume do lixiviado produzido no aterro. Diante disso, os processos biológicos, como a digestão anaeróbia (DA), se apresentam como uma alternativa promissora para a recuperação energética e de nutrientes dos RFV e, ainda, com a produção de biogás e biofertilizante é possível minimizar os impactos da crise energética e de fertilizantes. Contudo, a DA destes resíduos tem ponto crítico na fase de hidrólise, devido aos carboidratos facilmente hidrolisáveis, acarretando queda do pH e baixa produção de biogás por acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes estratégias na DA de RFV, a fim de minimizar os efeitos da fase de hidrólise, bem como a eficiência e a estabilidade do processo em sistemas batelada e semicontínuo. O ensaio batelada foi conduzido em reatores de 6,0 L com 4,5% de sólidos totais (ST) e temperatura ambiente, por 200 dias. Foram avaliados quatro tratamentos com quatro repetições cada, variando a granulometria do substrato em 1, 2, 3 e < 0,5 cm, a fim de observar o desempenho deste parâmetro na DA. O ensaio semicontínuo foi conduzido em reatores tubulares de fluxo contínuo de 60,0 L, em temperatura mesofílica e tempo de retenção hidráulica de 30 dias. Em quatro reatores foram avaliados quatro tratamentos, sistema de hidrólise aberta, pré-tratamento térmico a 70 °C, associação de hidrólise aberta e pré-tratamento térmico e um tratamento controle, com alimentações diárias contendo 3, 3, 2 e 3,5%ST, respectivamente (2,0 L dos quais 60% foi água e 40% reciclo do biofertilizante). O tratamento em batelada com menor granulometria do substrato proporcionou a maior produção específica de biogás ($p < 0,05$) ($0,09 \text{ m}^3 \text{ kgSV}^{-1}$) e biohidrogênio ($0,04 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ kgSV}^{-1}$), com consumo de 88,94% de carboidratos totais e menor acúmulo de AGVs. Portanto, a redução do tamanho de partícula possibilitou maior ataque microbiano no substrato. No ensaio semicontínuo, o pré-tratamento térmico a 70 °C apresentou aumento de 24,24% no teor de metano, com a maior produção específica de biogás ($p < 0,05$) ($0,76 \text{ m}^3 \text{ kgSV}^{-1}$) e metano ($0,41 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$), além de menor acúmulo de AGVs ($0,34 \text{ g L}^{-1}$) e melhor recuperação de nutrientes por meio do biofertilizante.

Palavras-chave: recuperação energética; resíduos; reatores; recuperação de nutrientes.

Gomes, Marianna Câmara. Digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras: estratégias para minimizar efeitos na fase de hidrólise. Orientadora: Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa; Coorientador: Jorge de Lucas Júnior. 2022. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, 2022.

ANAEROBIC DIGESTION OF FRUIT AND VEGETABLE WASTE: STRATEGIES TO MINIMIZE EFFECTS IN THE HYDROLYSIS PHASE

ABSTRACT

With the economic growth and the urbanization process, large urban centers face challenges in the management of organic solid waste related to final disposal, which is mainly composed of food waste, fruits and vegetables waste. Normally, the final destination of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) is in landfills; however, fruit and vegetable waste (FVW) has high moisture content and biodegradability, which can increase the emission of greenhouse gases and the volume of leachate produced in the landfill. Therefore, biological processes such as anaerobic digestion (AD) is a promising alternative for energy and nutrient recovery from FVW. In addition, with the production of biogas and biofertilizer, it is possible to minimize the impacts of the energy and fertilizer crisis. On the other hand, the AD of these wastes has a major limitation in the hydrolysis phase, due to easily hydrolyzable carbohydrates, causing a drop in pH and low biogas production due to accumulation of volatile fatty acids (VFAs). Thus, the objective of this work was to evaluate the influence of different strategies in AD of FVW, in order to minimize the effects of the hydrolysis phase, as well as the efficiency and stability of the process in batch and semicontinuous trials. The batch assay was conducted in 6.0 L reactors, with 4.5% total solids and room temperature, for 200 days. Four treatments with four repetitions each were evaluated, differing the particle size of the substrate in 3, 2, 1 and <0.5 cm, to observe the performance of this parameter in the AD. The semi-continuous assay was conducted in plug flow reactors of 60.0 L at mesophilic temperature, with a 30-day hydraulic retention time. Four treatments were evaluated in four reactors, open hydrolysis system, thermal pre-treatment at 70 °C, association of open hydrolysis and thermal pre-treatment and a control treatment without a strategy to minimize the effects of the hydrolysis phase, daily feed containing 3, 3, 2 and 3.5%ST, respectively (2.0 L of which 60% was water and 40% biofertilizer recycle). The batch treatment with smaller particle size provided the highest specific production of biogas ($p < 0.05$) ($0.09 \text{ m}^3 \text{ kgVS}^{-1}$) and biohydrogen ($0.04 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ kgVS}^{-1}$), with consumption of 88.94% of total carbohydrates and lower accumulation of VFAs. Therefore, the reduction in particle size increased the surface area available to the microorganisms. In the semi-continuous assay, the thermal pre-treatment at 70 °C showed an increase of 24.24% in methane content, with the highest specific production of biogas ($p < 0.05$) ($0.76 \text{ m}^3 \text{ kgVS}^{-1}$) and methane ($0.41 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kgVS}^{-1}$), besides lower accumulation of VFA (0.34 g L^{-1}) and better nutrient recovery through biofertilizer.

Key-words: energy recovery; waste; reactors; nutrient recovery.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Panorama nacional de resíduos sólidos	16
3.2	Características dos resíduos de frutas e verduras	17
3.3	Processos biológicos de estabilização de resíduos orgânicos	18
3.4	Digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras	19
3.4.1	Fases da digestão anaeróbia	19
3.4.2	Fatores que afetam o processo de digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras	21
3.5	Destinação ambientalmente segura do biofertilizante	25
3.5.1	Aproveitamento agrônômico do biofertilizante	25
3.5.2	Lançamento do biofertilizante na rede coletora de esgoto doméstico	25
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	Localização do experimento	27
4.2	Caracterização do substrato utilizado	27
4.3	Ensaio em batelada	28
4.4	Ensaio semicontínuo	32
4.5	Monitoramento do biogás	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Ensaio batelada	40
5.1.1	Produção e composição do biogás	40
5.1.2	Eficiência e estabilidade do processo	44
5.2	Ensaio semicontínuo	48
5.2.1	Produção e composição do biogás	48
5.2.2	Estabilidade do processo	51
5.2.3	Eficiência de remoção de material orgânico	53
5.2.4	Valorização agrônômica do biofertilizante	54
6	CONCLUSÕES	57
7	REFERÊNCIAS	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características dos resíduos de frutas e verduras.....	18
Tabela 2 Principais requisitos na digestão anaeróbia	21
Tabela 3 Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede pública coletora de esgotos	25
Tabela 4 Efluentes líquidos industriais - Parâmetros básicos.....	26
Tabela 5 Caracterização físico-química dos RFV e do inóculo do ensaio em batelada.....	28
Tabela 6 Quantidade de inóculo, água e substrato nos reatores e garrafas do ensaio batelada.....	31
Tabela 7 Caracterização dos RFV e do inóculo utilizado no ensaio semicontínuo	33
Tabela 8 Definição dos tratamentos do ensaio semicontínuo	34
Tabela 9 Caracterização final do ensaio batelada.....	46
Tabela 10 Concentrações de AT, AV, AGV, relação AV/AT e pH.	51
Tabela 11 Caracterização dos efluentes e afluentes e teores de remoção do material orgânico dos tratamentos	54
Tabela 12 Concentrações dos macronutrientes e micronutrientes primários dos biofertilizantes provenientes do ensaio semicontínuo	55
Tabela 13 Recuperação anual dos macronutrientes primários.....	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Parâmetros analisados e os tempos em que foram coletadas as garrafinhas.	31
Quadro 2 Parâmetros analisados ao final do ensaio batelada.	31
Quadro 3 Parâmetros de monitoramento do sistema semicontínuo.	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2020.	16
Figura 2 Composição qualitativa dos RFV (%) utilizados como substrato neste experimento.	27
Figura 3 Desenho esquemático em corte transversal do reator modelo batelada.	29
Figura 4 Garrafas pet utilizadas para acompanhar o ensaio batelada.....	30
Figura 5 Triturador de resíduos orgânicos (a) e resíduos de frutas e verduras após pré-tratamento mecânico (b).	30
Figura 6 Biofertilizante utilizado no ensaio semicontínuo.	32
Figura 7 Desenho esquemático do corte transversal do reator modelo semicontínuo.....	34
Figura 8 Composição da carga diária dos reatores.....	35
Figura 9 Carga em hidrólise aberta (a) e carga após 24 horas de hidrólise (b).	35
Figura 10 Resíduo em pré-tratamento térmico.....	36
Figura 11 Produção de biogás conforme o aumento da concentração de ST da carga aplicada.	36
Figura 12 Produção específica de biogás e biohidrogênio no ensaio batelada	40
Figura 13 Produção acumulada de biogás no ensaio batelada	42
Figura 14 Produção volumétrica diária de biogás ao longo do tempo e as produções acumuladas de CH ₄ , CO ₂ e H ₂ dos tratamentos estudados.	43
Figura 15 Concentração de carboidratos totais ao longo do processo de digestão anaeróbia.	44
Figura 16 Concentração de AGVs ao longo do tempo	45
Figura 17 pH ao longo do tempo.....	45
Figura 18 Concentração final de AGVs (a) e suas respectivas porcentagens em relação à concentração total (b) nos diferentes tratamentos avaliados.....	47
Figura 19 Gráfico da produção específica de biogás e metano.....	49
Figura 20 Concentração dos ácidos graxos voláteis (a) e porcentagem de cada ácido graxo volátil em relação à concentração total (b).	53

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e o processo de urbanização, países com alta densidade populacional enfrentam desafios na disposição final dos RSU. Em 2021 foram gerados 66,6 milhões de toneladas de RSU no Brasil (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2021). Resíduos como metais, plásticos e vidros podem ser reciclados; no entanto, resíduos com características de putrescibilidade, alta biodegradabilidade e umidade, como resíduos de alimentos e RFV, não possuem potencial para reciclagem e a disposição final em aterros sanitários não é ambientalmente adequada, uma vez que contribui para a emissão de gases de efeito estufa, diminui o volume útil destes espaços e aumenta a produção de lixiviado, além do desperdício de energia com o descarte inadequado destes resíduos.

Os processos biológicos de compostagem, vermicompostagem e DA podem ser utilizados para estabilização dos RFV e, ainda, obter produtos com valor agregado. A DA possibilita a recuperação energética e a reciclagem de nutrientes por meio da produção de biogás e biofertilizante. Entretanto, devido ao alto teor de carboidratos facilmente hidrolisáveis, a DA dos RFV apresenta limitação na fase de hidrólise, com rápida acidificação, queda no pH e consequente acúmulo de AGVs no meio, levando à inibição da produção de metano (BOUALLAGUI et al., 2004; EDWIGES et al., 2018; ZIA et al., 2020).

As estratégias comumente adotadas para minimizar os efeitos da fase de hidrólise incluem adição de cosubstratos, principalmente dejetos animais, já que são ricos em nitrogênio (BRES et al., 2018), pré-tratamentos químicos com adição de agentes de tamponamento e elementos traço (KESKIN et al., 2018) e a DA de dois estágios, com as duas fases anaeróbias (DINSDALE et al., 2000; BOUALLAGUI et al., 2004). Não obstante, devido à logística dos processos produtivos, nem sempre há disponibilidade de cosubstratos e a adição de compostos químicos pode aumentar os custos, inviabilizando o arranjo econômico do processo (SCANO et al., 2014).

Na DA de dois estágios, a formação de ácidos e de metano são fisicamente separados. Estudos apontam que com a primeira etapa aeróbia, as taxas de hidrólise são mais altas, possivelmente ocasionadas pela maior produção de enzimas. A etapa da hidrólise de modo aeróbio ou hidrólise aberta (HA) reduz os teores de AGVs, favorecendo a estabilidade inicial na DA e a produção de biogás (RAFIEENIA et al., 2016).

Outras estratégias ainda pouco estudadas na DA de RFV é o pré-tratamento térmico (PTT) e mecânico. O PTT auxilia no aumento da eficiência do processo de DA e esterilização do substrato, bem como otimiza a produção de biogás (LI; JIN, 2015; GNAOUAI et al., 2020). Com relação ao pré-tratamento mecânico de trituração (PTM), estudos mostraram que a redução do tamanho da partícula do substrato contribuiu com o aumento da área superficial, facilitando a degradação dos resíduos pelos microrganismos; no entanto, a redução excessiva

destas partículas pode resultar na acidificação do meio, inibindo o processo de DA (IZUMI et al., 2010).

Desse modo, a DA de dois estágios com HA, o PTT e o PTM, podem favorecer a recuperação energética dos RFV, proporcionando maior estabilidade e aumento da produção de biogás e metano na DA.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes estratégias na DA de RFV, a fim de minimizar os efeitos da fase de hidrólise, bem como a eficiência e a estabilidade do processo em sistemas batelada e semicontínuo.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho do PTM na DA de RFV, em sistema batelada;
- Avaliar o efeito do PTT e da HA no potencial de produção de biogás e metano na DA de RFV, em sistema semicontínuo com recirculação do biofertilizante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama nacional de resíduos sólidos

A geração de RSU no Brasil, incluindo resíduos sólidos domiciliares e públicos, em 2020, foi 66,6 milhões de toneladas, uma média de 1,01 kg/hab./dia. Cerca de 73,8% dos RSU foram dispostos em aterros sanitários, 26,2% obtiveram destinação inadequada, incluindo lixões (11,6%) e aterros controlados (14,6%) e, ainda, 1,6% dos recicláveis secos dentre os RSU foram encaminhados para unidades de triagem e apenas 0,4% da fração dos recicláveis orgânicos dos RSU foram estabilizados por processos biológicos, neste caso a compostagem (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2021).

A maior parte dos RSU são materiais orgânicos, cerca de 45,3% conforme a ABRELPE (2020) (Figura 1). Dentre esta fração orgânica tem-se os RFV ou resíduos de produtos hortigranjeiros. As centrais de abastecimento (CEASA), assim como outros centros de comercialização de hortigranjeiros, geram grandes quantidades de resíduos orgânicos, principalmente quando não possuem convênios com bancos de alimentos, uma vez que comercializam milhões de toneladas de hortigranjeiros por ano, sendo produtos muito perecíveis.

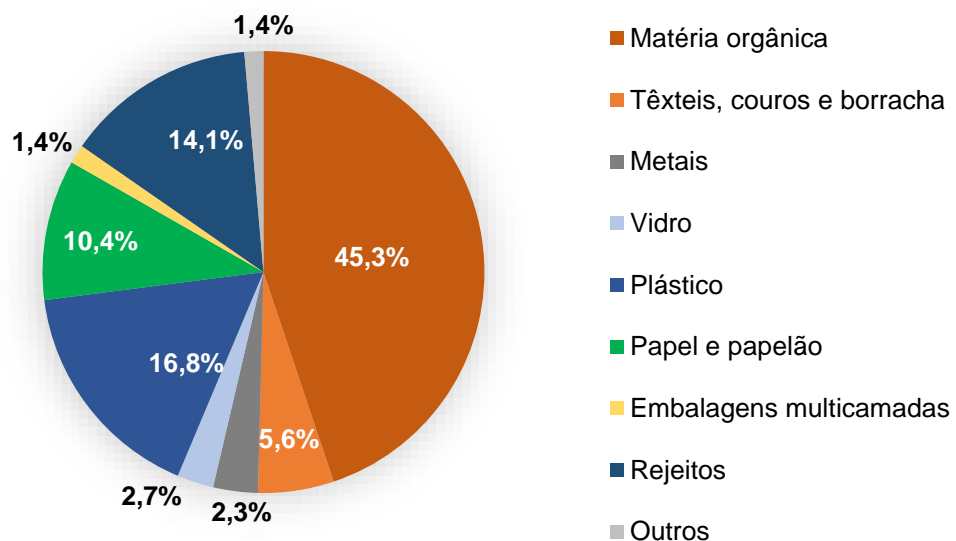


Figura 1 Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2020. Fonte: Adaptado de ABRELPE (2020).

As CEASA são destinadas à comercialização de produtos hortigranjeiros, pescados e outros perecíveis criadas pelo Programa Estratégico de Desenvolvimento (1970) e o I Plano de Desenvolvimento (1972/74) (CEASA, 2020). Em 2021, foram comercializadas 17.490.997 toneladas de produtos hortigranjeiros através de 62 centrais de abastecimento no Brasil,

movimentando R\$ 47,54 bilhões, sendo compostas por frutas, folhosos, raízes, bulbos e tubérculos (CONAB, 2021).

Na unidade do CEASA em Cascavel, PR são comercializadas em média 41.200 toneladas por ano (CEASA, 2021). Cerca de 3,5 toneladas são recebidas diariamente, sendo que 1,3 tonelada é encaminhada para o aterro sanitário de Cascavel, PR, uma vez que o convênio com o banco de alimentos possibilita o aproveitamento de aproximadamente 60% dos hortigranjeiros, diminuindo a quantidade destinada ao aterro sanitário.

O banco de alimentos surgiu como uma iniciativa de abastecimento e segurança alimentar, funciona por meio da doação de produtos por atacadistas e produtores rurais que não possuem padrão para comercialização, no entanto aptos para consumo humano. O banco de alimentos do CEASA de Cascavel, PR tem 84 entidades cadastradas, entre creches, hospitais, asilos, casas de recuperação, casas-lares, pessoas em estado de insegurança alimentar e nutricional e famílias em vulnerabilidade social (CEASA, 2021; CEASA, 2021a).

Desse modo, mesmo com o aproveitamento de aproximadamente 60% de hortigranjeiros no banco de alimentos, ainda sobra cerca de 40% que não puderam ser destinados para alimentação humana e, conforme a Instrução Normativa nº 81 de 19 de dezembro de 2018, capítulo IV, Art. 16 (BRASIL, 2018), não podem ser destinados para alimentação animal, sendo considerados resíduos – com isso é necessário a estabilização destes produtos.

3.2 Características dos resíduos de frutas e verduras

Os RFV possuem característica putrescível, com teores de sólidos totais e voláteis entre 8 - 18% e 85 - 92%, respectivamente, além de elevadas concentrações de açúcares (dados apresentados na Tabela 1). Devido à alta carga orgânica destes resíduos, os processos aeróbios não são recomendados, já que provavelmente um pré-tratamento terciário seja necessário (LANDINE et al., 1983; BOUALLAGUI et al., 2005; ZIA et al., 2020). Na Tabela 1 pode-se verificar as características dos RFV, conforme encontrado por alguns autores.

Tabela 1 Características dos resíduos de frutas e verduras

Referência	pH	ST	SV	C:N	CT	CL
	N. A.	%	%ST	N. A.	g L ⁻¹	%SV
Edwiges (2017)	4,2±0,2	9,5±2	92±1,3	33,7±6,3	73,3±12,3 ¹	17,1±4
Saidi et al. (2018)	4,25±0,1	8,5±0,3	92,7±2,3	-	97,2±1,8	7,5±0,4
Martí-Herrero et al. (2018)	5,38±0,0	27,96±7,3	94,13±0,4	30,38±1,9	-	-
Cieciura-Włoch, Borowski e Otlewska (2020)	3,9±0,1	147,5±4,9 ²	126,3±3,4 ²	18,9±0,5	37,9±0,6	-
Este estudo	4,17±0,0	10,5±0,5	85,7±3,7	36,1±0,0	85,8±1,6	12±0,3

Nota: N.A: Não aplica; ST: Sólidos totais; SV: Sólidos voláteis; C:N: Relação carbono nitrogênio; CT: Carboidratos totais; CL: Celulose. ^{1,2}Unidade: ¹%SV; ²g kg⁻¹

A alta biodegradabilidade e elevada umidade dos RFV inviabiliza econômica e ambientalmente a destinação para aterros sanitários, devido à degradação do material orgânico, que pode ocasionar a contaminação de lençóis freáticos, pela produção de lixiviado, emissão de gases de efeito estufa, geração de odores e patógenos, além de ocupar o volume útil desses espaços (ALIBARDI; COSSU, 2015; BRES et al., 2018; MARTÍ-HERRERO et al., 2018). Nesse sentido, a estabilização dos RFV por processos biológicos, principalmente a DA tem sido difundida e estudada por diversos pesquisadores (DINSDALE et al., 2000; BOUALLAGUI et al., 2004; EDWIGES, 2017; MARTÍ-HERRERO et al., 2018).

3.3 Processos biológicos de estabilização de resíduos orgânicos

A conversão biológica de resíduos orgânicos ocorre pela ação das enzimas e microrganismos que atuam na quebra das partículas orgânicas e posteriormente estabilização do material orgânico, os processos biológicos incluem compostagem e DA (NG et al., 2014). A compostagem é um processo que ocorre em ambiente aeróbio, no qual os materiais orgânicos são dispostos em camadas, onde ocorre o processo de decomposição pela ação dos microrganismos, gerando como produto final um material humificado e estabilizado, denominado composto (KIEHL, 1985; COSTA, 2005).

A DA é um processo bioquímico em que a matéria orgânica é estabilizada e convertida principalmente em metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), na ausência de oxigênio (TOERIEN; HATTINGH, 1969). Podem ser utilizados diversos tipos de substratos na DA, sendo os mais comuns: dejetos de animais (COSTA, 2005; MONTORO et al., 2019); culturas energéticas (RESTREPO, 2018; ANTONOPOULOU et al., 2008); esgoto sanitário (BREMM et al., 2012); e os resíduos orgânicos municipais, como a fração orgânica dos

resíduos sólidos municipais (ZHOU et al., 2013; GUO et al., 2014), os resíduos alimentares (RAFIEENIA et al., 2016; GNOUAI et al., 2020) e os RFV (LANE, 1984; BOUALLAGUI et al., 2009; KESKIN et al., 2018).

3.4 Digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras

As frutas e verduras apresentam grande potencial para recuperação energética e reciclagem de nutrientes por meio do processo de DA. A conversão da matéria orgânica via DA ocorre em quatro fases sequenciais, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese.

3.4.1 Fases da digestão anaeróbia

Na fase de hidrólise, as bactérias hidrolíticas excretam enzimas (hidrolases) que hidrolisam os compostos orgânicos complexos, como a celulose, proteínas, carboidratos complexos e lipídeos, em monômeros solúveis. A hidrólise é uma fase importante para o processo de DA, visto que determina a velocidade do processo, em função do substrato. A hidrólise de carboidratos acontece em algumas horas; já para proteínas e lipídeos, pode levar alguns dias e, ainda, a lignocelulose que possui degradação lenta e muitas vezes incompleta (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

É comum aplicar pré-tratamentos aos substratos para reduzirem a recalcitrância quando possuem maiores teores de celulose, lignina e gorduras e, assim, reduzir o tempo de hidrólise. Além disso, se o resíduo apresentar alto teor de carboidratos de fácil degradação, estratégias são adotadas para reduzir a velocidade da fase de hidrólise (IZUMI et al., 2010; RAFIEENIA et al., 2016; ZHOU et al., 2013; MILLATI et al., 2020).

Na segunda etapa, acidogênese, os metabólitos intermediários resultantes da fase hidrolítica são utilizados como substratos por diversas bactérias acidogênicas, sendo convertidos a ácidos orgânicos de cadeia curta, os AGVs, como ácido acético, butírico e propiônico, álcoois, CO₂, hidrogênio (H₂), óxidos de nitrogênio e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Os carboidratos, como a glicose, são degradados em piruvato e sequencialmente convertidos em ácido láctico por *Lactobacillales* e em etanol pela ação de leveduras (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

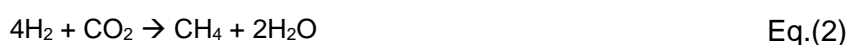
Os AGVs são compostos formados pela decomposição de compostos orgânicos macromoleculares como carboidratos e lipídios por meio de reações bioquímicas como hidrólise e beta(β)-oxidação, constituídos, por exemplo, de ácido acético, propiônico, oleico, esteárico e outros, bem como acarretam aumento da solubilidade do meio. Estes compostos, em função da concentração, podem ser tóxicos para os microrganismos acetogênicos e metanogênicos, limitando o transporte de nutrientes para as células devido à adsorção nas

superfícies microbianas (HANAKI; MATSUO; NAGASE, 1981; SPEECE, 1983; HU; YU; ZHU, 2005; ZHANG et al., 2013).

A concentração dos íons de hidrogênio formados na acidogênese afeta a oxidação dos produtos da fermentação, sendo que quanto maior a pressão parcial do hidrogênio, os produtos resultarão em maior quantidade de carbono (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). Quando os AGVs supracitados são produzidos rapidamente e não consumidos na mesma velocidade, podem colapsar o sistema por acúmulos de ácidos e queda no pH (HANAKI; MATSUO; NAGASE, 1981; BOUALLAGUI et al., 2004).

Posteriormente, na fase de acetogênese, os produtos formados na fase acidogênica servem como substrato para as bactérias acetogênicas. Nesta fase, as reações são endotérmicas, formando principalmente H₂, CO₂ e acetato (CH₃COO⁻), quando a pressão parcial de hidrogênio for baixa, sendo estes os produtos que os microrganismos metanogênicos podem processar. Quando a pressão parcial de hidrogênio no processo está alta são formados, predominantemente, os ácidos butírico, caproico, propiônico, valérico e etanol. As bactérias acetogênicas estabelecem relação de simbiose entre as bactérias homoacetogênicas e arqueas metanogênicas, possibilitando o crescimento de ambas e assegurando a produção de acetato a partir de ácidos orgânicos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Por fim, na última etapa, a formação do metano pode ocorrer pela via metabólica do acetato, em que as arqueas metanogênicas acetoclásticas (*Methanosarcina*, por exemplo) convertem o acetato a metano (Equação 1), ou pelas arqueas hidrogenotróficas (*Methanobacterium* e *Methanospirillum*, por exemplo) a partir da redução de CO₂ e H₂ a metano (Equação 2) (MAH, 1981; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).



O metabolismo microbiano é dependente de inúmeros parâmetros; todavia, os requisitos ambientais das bactérias fermentativas, nas fases de hidrólise e acidogênese são diferentes dos microrganismos responsáveis pela formação do metano. Assim, na Tabela 2 pode-se observar os principais parâmetros necessários para cada etapa da DA.

Tabela 2 Principais requisitos na digestão anaeróbia

Parâmetros	Hidrólise e Acidogênese	Metanogênese
Temperatura	25 – 35 °C	Mesofílica: 32 – 42 °C Termofílica: 50 – 58 °C
pH	5,2 – 6,3	6,7 – 7,5
Matéria seca ¹	< 40%	< 30%
Relação C:N	10 – 45	20 – 30
Elementos traço	Sem requisitos especiais	Essencialmente Ni, Co, Mo e Se

Nota¹: Para DA úmida e seca

Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008)

3.4.2 Fatores que afetam o processo de digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras

3.4.2.1 Temperatura

A temperatura está diretamente relacionada à intensidade da atividade microbiana e a cinética das reações bioquímicas, influenciando na eliminação e inativação de patógenos, dinâmica populacional do reator, taxas de crescimento microbiano e de degradação do substrato.

As arqueas metanogênicas acetoclásticas são o grupo mais sensível na variação de temperatura, sendo mais indicada a faixa mesofílica, uma vez que nesta faixa se encontra a maioria dos microrganismos metanogênicos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Kunz, Steinmetz e Amaral (2019) alertam para grandes variações de temperatura, uma vez que a produção de biogás pode ser comprometida. Os autores afirmam ainda que a temperatura do reator não deve variar abruptamente mais que 2 °C, podendo acarretar desuniformidade da geração de biogás.

Bouallagui et al. (2004) realizaram a DA de RFV nas faixas psicrófila (20 °C), mesofílica (35 °C) e termofílica (55 °C) e observaram que na faixa psicrófila o reator inibiu a partir de 8%ST, devido à limitação da atividade das bactérias acetoclásticas; já na digestão mesofílica com 10%ST, a produção de metano diminuiu significativamente, devido ao acúmulo dos AGVs e à queda do pH em altas cargas orgânicas. Para a faixa termofílica, o processo foi estável até 10%ST, devido à hidrólise da matéria orgânica em altas temperaturas, facilitando a assimilação pelos microrganismos anaeróbios.

3.4.2.2 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) influencia a dinâmica da população microbiana no reator anaeróbio, uma vez que cada grupo de microrganismo tem valor distinto de pH ótimo.

As arqueas metanogênicas são muito sensíveis às variações de pH, sendo recomendada a faixa de pH de 6,7 a 7,5 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008); todavia, para as bactérias produtoras de hidrogênio, o pH ótimo é entre 4,5 e 6,0 (KHANAL et al., 2004; DINESH; CHAUHAN; CHAKMA, 2018).

Durante a fermentação, o CO₂ é continuamente liberado como gás; se o pH diminuir excessivamente, uma maior quantidade de CO₂ estará dissolvida no meio. Com o aumento do pH, o CO₂ dissolvido formará ácido carbônico, assim os íons de hidrogênio serão liberados, não acumulando no meio. A degradação de carboidratos tem a tendência de aumentar a pressão parcial de hidrogênio mais rapidamente, em comparação a outras substâncias, como a degradação das proteínas, e isso acontece em conjunto com a formação de outros produtos ácidos intermediários (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.4.2.3 Compostos inibitórios

As defesas naturais das biomassas vegetais incluem barreiras químicas e físicas, acarretando desafios durante a degradação da biomassa. Para compostos de difícil degradação, como resíduos lignocelulósicos e gorduras animais, a barreira física e complexa estrutura torna difícil o ataque microbiano no substrato. Com relação aos substratos de fácil degradação, um dos desafios é a barreira química ocasionada pela atividade natural dos compostos antimicrobianos. Portanto, as barreiras física e a química podem reduzir a eficiência do processo de DA (MILLATI et al., 2020).

Na DA de RFV, um dos desafios encontrados é a barreira química causada pelas toxinas naturais destes substratos. Diversos autores observaram algumas toxinas naturais em frutas e verduras, dentre eles o D-limoneno em citrus (MIZUKI et al., 1990); mirceno, car-3-eno, α -pireno e octanol na laranja, manga, morango, ameixa e uva (WIKANDARI et al., 2013; WIKANDARI, 2014) e alicina na cebola e alho (TAO et al., 2021).

Estratégias para remover ou reduzir os compostos inibitórios naturais devem ser empregadas para otimização da DA. Tao et al. (2020) estudaram o efeito do tiosulfinato (alicina) na produção de metano por meio da co-digestão anaeróbia (CoDA) de resíduos alimentares e lodo ativado. Os autores verificaram que concentrações de alicina acima de 1 mg L⁻¹ inibiram o processo pelo decaimento da atividade enzimática, responsável pelo metabolismo da produção de metano. Quando associaram o pré-tratamento térmico a 100 °C e o pré-tratamento alcalino (pH = 9), os efeitos inibitórios da alicina reduziram e a produção de metano aumentou em 90% em relação ao grupo com os compostos tiosulfatos sem pré-tratamento.

3.4.2.4 Fase de hidrólise

A etapa de hidrólise é a fase limitante do processo de DA de RFV, uma vez que a degradação de carboidratos acontece em poucas horas, aumentando a velocidade da fase de hidrólise, ocasionando a rápida conversão dos açúcares formados em AGVs que não são consumidos na mesma velocidade, levando a queda do pH do meio e consequente acidificação, inibindo a atividade bacteriana (BOUALLAGUI et al., 2004; BOUALLAGUI et al., 2005; MOLINUEVO-SALCES et al., 2013; JI et al., 2017). Ainda, quando a fase de hidrólise é impulsionada, a fração de CO₂ no biogás aumenta (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.4.2.5 Estratégias para minimizar os efeitos da fase de hidrólise

Diversas estratégias têm sido empregadas para otimização do processo de DA de RFV, destacando-se a CoDA, DA de dois estágios, uso de reciclo e pré-tratamentos físicos, químicos, mecânicos ou biológicos, com o intuito, principalmente, de diminuir a velocidade de hidrólise e, assim, minimizar a acidificação que o acúmulo de AGVs ocasiona no meio reacional, o qual inibe a produção de metano.

A CoDA é o uso de um co-substrato, ou seja, a mistura de dois ou mais substratos, em que na maioria dos casos intensifica o rendimento de biogás devido a sinergismos positivos estabelecidos na DA. A CoDA pode atenuar o efeito inibitório de altas concentrações de amônia e sulfeto e, ainda, fornece nutrientes ausentes para o processo (KIELY et al., 1997; BRES et al., 2018; DAMACENO et al., 2019).

Bres et al. (2018) avaliaram a CoDA de RFV com cama de frango. Os autores observaram um aumento de 31% na produção de metano da CoDA, em comparação com a DA apenas da cama de frango, devido ao sinergismo entre os nutrientes dos resíduos, maior estabilidade e diluição dos compostos nitrogenados, principalmente da amônia presente na cama de frango, bem como por meio do alto teor de biodegradabilidade e potencial de produção de biogás dos RFV em comparação com a cama de frango.

A DA em dois estágios tem sido bastante empregada (VERRIER; ROY; ALBAGNAC, 1987; BOUALLAGUI et al., 2004; WU et al., 2016; RAFIEENIA et al., 2016). Devido às limitações de acidificação encontradas em reatores de um estágio, Pohland e Ghosh (1971) propuseram o sistema de DA em dois estágios, no qual os subprocessos de hidrólise da matéria orgânica e sua fermentação em ácidos orgânicos são fisicamente separados do processo de produção de metano. O reator de duas fases difere com relação ao modo como os microrganismos são retidos no reator e, ainda, na separação entre bactérias acidogênicas e metanogênicas. A fermentação ácida e metanogênica ocorrem separadas neste sistema, para consequentemente reduzir as limitações que ocorrem na fase de hidrólise de substratos

com elevado teor de açúcares (POHLAND; GHOSH, 1971; AZBAR; SPEECE, 2001; BOUALLAGUI et al., 2004; RAFIEENIA et al., 2016; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

O primeiro estágio é para controlar e promover a proliferação dos microrganismos formadores de ácido, já o segundo estágio recebe o substrato do primeiro e proporciona um ambiente propício para a formação de metano (POHLAND; GHOSH, 1971). O primeiro estágio pode ser anaeróbio ou aeróbio, ainda denominado HA, esta variação do sistema é apresentada por Rafieenia et al. (2016). Os autores propõem uma etapa inicial aeróbia, visto que a pré-aeração reduz os teores de AGVs, resultando em uma queda de pH durante o processo, melhorando a estabilidade inicial na DA e da produção de biogás. O estudo revelou que a HA é uma opção promissora para atingir altos teores de metano.

Com relação ao reciclo, refere-se à utilização do biofertilizante como diluente do substrato para atingir a concentração de sólidos totais em função da configuração do reator, com menor demanda hídrica e auxiliando na capacidade de tamponamento do sistema. Conforme Alino (2020), o uso do reciclo é uma estratégia para resíduos com alta tendência de acidificação e elevada biodegradabilidade. Além disso, esta técnica possibilita a gestão final do biofertilizante, diminuindo o volume gerado, já que seu uso agrônomico pode ser economicamente inviável por estar localizado na região urbana.

Alino (2020) avaliou a CoDA de resíduos vegetais, apra de grama e esgoto sanitário e observou que o reciclo não foi capaz de aumentar a produtividade do reator, mas foi importante para reestabelecer a estabilidade do sistema, com aumento de 21% da alcalinidade total.

Outra alternativa amplamente estudada é o pré-tratamento do substrato antes de sua utilização na DA (DINESH; CHAUHAN; CHAKMA, 2018; MILLATI et al., 2020; ZIA et al., 2020), podendo ser um pré-tratamento químico, como aditivos alcalinos ou ácidos para ajuste do pH do substrato (HAJJI; RHACHI, 2022), biológico, dentre eles a utilização de enzimas para remoção de compostos inibitórios (RUIZ et al., 2016), físico, incluindo o PTT, com o intuito de reduzir o tempo de retenção do substrato, aumentar os teores de biogás e remover patógenos e compostos inibitórios (LI; JIN, 2015, GNOUAI et al., 2020; TAO et al., 2020) e, ainda, o mecânico, principalmente para a redução do tamanho de partícula dos substratos (PALMOWSKI; MULLER, 2000; IZUMI et al., 2010).

Li e Jin (2015) estudaram o PTT de resíduos alimentares a 120 °C, por 50 minutos, resultando em um aumento na produção de biogás e metano de 31,72 e 24,00%, respectivamente. O estudo verificou que o PTT foi benéfico para a otimização da produção de biogás, redução de sólidos voláteis e aumento da estabilidade do processo pela redução da concentração de AGVs.

Izumi et al. (2010) avaliaram o PTM no tamanho de partículas de resíduos alimentares. Observaram que ocorreu sobrecarga orgânica no meio para o tratamento com menor tamanho de partícula, 0,393 mm, com um acúmulo na concentração de AGVs de

5.600 mg L⁻¹. Diante disso, houve diminuição no pH, inibindo o aumento da produção de metano; no entanto, quando o tamanho de partícula reduziu de 0,888 para 0,718 mm houve um aumento de 28% na produção de metano. Portanto, o PTM deve ser avaliado para evitar sobrecarga no meio, pela diminuição excessiva da granulometria do substrato.

3.5 Destinação ambientalmente segura do biofertilizante

3.5.1 Aproveitamento agrônômico do biofertilizante

O biofertilizante é um subproduto da DA, considerado um insumo agrícola importante, rico em macro e micronutrientes mineralizados essenciais para o solo, possibilitando a redução do uso de adubos minerais. Devido à decomposição do material orgânico, os nutrientes se encontram mais disponíveis no biofertilizante, bem como a matéria orgânica presente exerce efeitos benéficos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, fornecendo microrganismos benéficos e substâncias húmicas, contribuindo para a biorremediação, fertilidade, melhoramento e recuperação do solo, além de auxiliar no desenvolvimento vegetativo e agir como bioinseticida (COSTA, 2005; WEILAND, 2009; NASCIMENTO, 2010; TEJADA et al., 2016).

É de suma importância determinar a quantidade de aplicação do biofertilizante, uma vez que, apesar da grande diversidade de nutrientes contidos no substrato, não se deve exceder a capacidade limite do ambiente, garantindo suporte necessário para o crescimento vegetativo, sem comprometer os recursos naturais e a fim de evitar a salinização dos solos (COSTA, 2005; DALIAKOPOULOS et al., 2016).

3.5.2 Lançamento do biofertilizante na rede coletora de esgoto doméstico

O uso agrônômico do biofertilizante pode ser economicamente inviável se a planta de biogás for localizada na região urbana. Neste caso, o excedente de biofertilizante que não for utilizado como diluente da carga é destinado para a rede coletora de esgotos do município. Cada companhia de tratamento de esgoto sanitário tem uma normativa com relação aos parâmetros para o lançamento de efluentes industriais. Na Tabela 3 pode-se verificar os parâmetros e faixas permitidas, os quais efluentes de indústrias alimentícias, como o CEASA, deve se enquadrar para lançamento na rede coletora de esgoto doméstico.

Tabela 3 Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede pública coletora de esgotos

Referência	Parâmetros e faixas limites					
	pH	DQO	DBO	NA	ST	Temperatura
	upH	mg L ⁻¹				°C
SAMAE (2017)	6 – 9	800	400	100	1200	40
CAESB (1997)	6 – 10	810	540	63	-	40
CESAMA (2018)	6 – 10	1050	350	-	350	40

Além dos parâmetros apresentados na Tabela 3, específico de cada companhia de saneamento, a NBR 9800/1987 dispõe alguns parâmetros básicos e limites permitidos para lançamento de efluentes líquidos industriais na rede coletora de efluentes domésticos, conforme pode-se verificar na Tabela 4.

Tabela 4 Efluentes líquidos industriais – Parâmetros básicos

Parâmetro	Limite	Parâmetro	Limite
Óleos e graxas	100	Fenol	5,0
Arsênio Total	1,5	Ferro solúvel	15,0
Cádmio Total	0,1	Fluoreto	10,0
Chumbo Total	1,5	Mercúrio Total	0,01
Cianeto	0,2	Níquel Total	2,0
Cobre Total	1,5	Prata Total	1,5
Cromo hexavalente	0,5	Selênio Total	1,5
Cromo Total	5,0	Sulfato	1000
Surfactantes	5,0	Sulfeto	1
Estanho Total	4,0	Sólidos sedimentáveis ¹	5,0
Zinco Total	5,0	Regime de lançamento ²	1,5

Unidade: mg L⁻¹; ¹mL L⁻¹; ²L s⁻¹

Fonte: Adaptado de ABNT (1987).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Localização do experimento

O estudo foi realizado no período de março de 2021 até janeiro de 2022, no anexo do Laboratório de Análises de Resíduos Agroindustriais (LARA), localizado no Bloco H da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Cascavel, Paraná (PR). Segundo a classificação climática de Köppen e Geiger, o clima em Cascavel, PR é subtropical úmido (Cfa), temperado e quente. A temperatura e a pluviosidade média anual ficam entre 19,1 e 21 °C e 1.800 a 2.000 mm, respectivamente (NITSCHKE et al., 2019).

4.2 Caracterização do substrato utilizado

RFV provenientes do banco de alimentos da Prefeitura de Cascavel, PR em convênio com a CEASA de Cascavel, PR, foram utilizados como substrato nos tratamentos deste experimento. O banco de alimentos da CEASA recebe os produtos não comercializados pelos atacadistas e produtores rurais cadastrados. Os hortigranjeiros não são comercializados por não possuírem valor comercial, devido a apresentarem algum problema na aparência, contudo boa parte ainda em condição de consumo.

Os produtos que não estiverem em condições de consumo humano são os resíduos, sendo enviados para o aterro sanitário de Cascavel, PR. Dentre estes produtos não adequados para consumo humano, foram selecionados 5 frutas e 5 verduras para comporem este estudo. A composição qualitativa dos RFV utilizados nos ensaios está descrita na Figura 2.

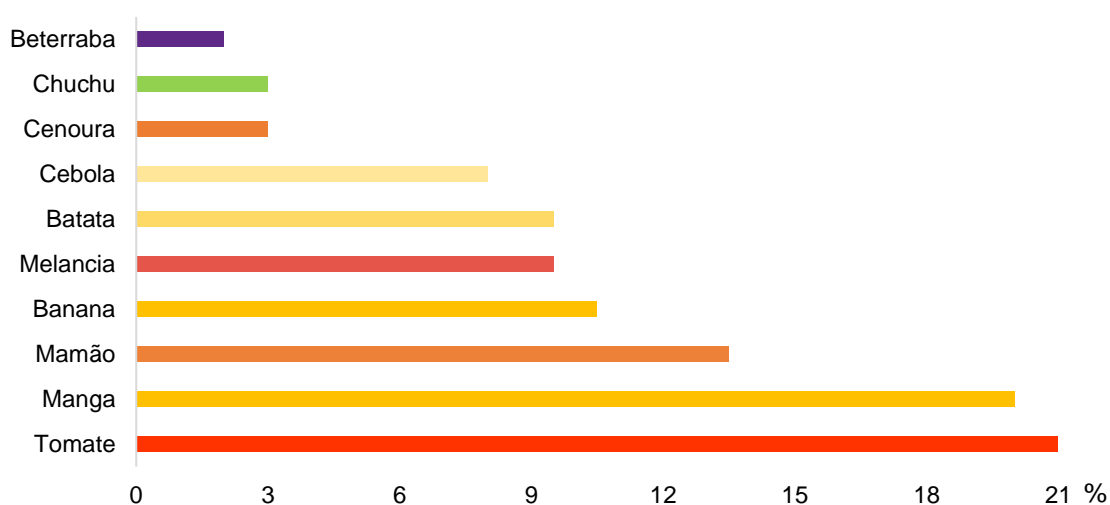


Figura 2 Composição qualitativa dos RFV (%) utilizados como substrato neste experimento.

Quando não eram imediatamente utilizados, os resíduos eram processados e armazenados em recipientes em um freezer a -18 °C.

4.3 Ensaio em batelada

O inóculo utilizado no ensaio em batelada foi uma composição de três efluentes de diferentes origens, sendo dois efluentes oriundos de reatores anaeróbios do LARA, abastecidos com dejetos suínos, e outro com resíduos de alimentos, operados em condição mesofílica (37 °C) e regime semicontínuo de alimentação. O terceiro efluente utilizado foi proveniente do Centro Internacional de Energia Renovável – CIBiogás, adaptado de Steinmetz et al. (2016). Os volumes misturados dos três efluentes que perfizeram o inóculo do ensaio batelada foi de 21, 7 e 1 L. Na Tabela 5 é apresentada a caracterização físico-química do substrato e do inóculo utilizados no ensaio em batelada.

Tabela 5 Caracterização físico-química dos RFV e do inóculo do ensaio em batelada

Parâmetros	Unidade	RFV	Unidade	Inóculo
Umidade	% (MN)	89,68 ± 0,12	% (MN)	98,20 ± 0,49
Sólidos Totais (ST)	% (MN)	10,32 ± 0,12	% (MN)	1,80 ± 0,49
Sólidos Voláteis (SV)	% de ST	92,92 ± 0,87	% de ST	64,63 ± 2,33
Sólidos Fixos (SF)	% de ST	7,08 ± 0,87	% de ST	35,07 ± 2,33
pH	upH	4,48 ± 0,01	upH	8,35 ± 0,01
Condutividade Elétrica (CE)	mS.cm ⁻¹	3,85 ± 0,55	mS.cm ⁻¹	4,06 ± 0,07
Alcalinidade total (AT)	-	N. D.	g L ⁻¹	7,85 ± 0,11
Acidez volátil (AV)	g L ⁻¹	2,23 ± 0,02	g L ⁻¹	0,072 ± 0,02
Relação AV/AT	-	N. D.	adimensional	0,01 ± 0,00
Ácidos graxos voláteis (AGVs)	g L ⁻¹	5,82 ± 0,37	-	N. D.
Carboidratos Totais (CT)	g L ⁻¹	85,83 ± 1,64	-	N. R.
Carbono Orgânico Total (COT)	% de ST	51,62 ± 0,48	% de ST	36,07 ± 1,29
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	% de ST	1,43 ± 0,0	mg L ⁻¹	924 ± 68,6
Nitrogênio Amoniacal (NA)	-	N. D.	mg L ⁻¹	579,04 ± 11,54
Relação C/N	adimensional	36,10 ± 0,0	-	N. R.
Fósforo Total (P)	g kg ⁻¹	1,52 ± 0,07	mg L ⁻¹	287,97 ± 3,04
Potássio Total (K)	g kg ⁻¹	21,01 ± 0,14	mg L ⁻¹	634,4 ± 43,28
Ferro (Fe)	g kg ⁻¹	0,33 ± 0,02	mg L ⁻¹	76,07 ± 0,49
Magnésio (Mg)	g kg ⁻¹	1,08 ± 0,2	mg L ⁻¹	226,4 ± 2,45
Manganês (Mn)	g kg ⁻¹	0,00 ± 0,00	mg L ⁻¹	11,38 ± 0,14
Cobre (Cu)	g kg ⁻¹	0,01 ± 0,00	mg L ⁻¹	21,87 ± 0,07
Zinco (Zn)	g kg ⁻¹	0,03 ± 0,00	mg L ⁻¹	22,75 ± 0,07
Cálcio (Ca)	g kg ⁻¹	0,62 ± 0,10	mg L ⁻¹	165,75 ± 1,25

M.N.: Matéria natural; N.D.: Não detectado; N.R.: Não realizado.

Foram utilizados dezesseis reatores anaeróbios de bancada, idênticos, com volume de trabalho de 6.000 mL, operados em regime batelada, sendo conduzidos até a produção de biogás cessar (200 dias), em temperatura ambiente (média de 15,5 °C, máxima: 33 °C e mínima de -2 °C).

Os reatores de bancada (Figura 3) são constituídos por três tubos cilíndricos de PVC, com diâmetros de 15, 20 e 25 cm, acoplados a uma placa de PVC de 2,5 cm de espessura. O tubo interno de 15 cm é utilizado como câmara de fermentação, onde ocorre a DA e o de 25 cm é a parede externa do reator. O espaço formado entre o tubo interno e o externo do reator é preenchido com uma solução aquosa que permite o deslocamento do gasômetro, além de impedir a entrada e a saída de gases. No gasômetro há uma régua graduada que possibilita a leitura da altura (cm) deslocada de biogás, para o cálculo do volume de biogás produzido. O tubo de 20 cm fica emborcado no selo de água entre o tubo de 25 e 15 cm, garantindo o ambiente anaeróbico e o armazenamento do biogás produzido no gasômetro, porquanto sua extremidade é vedada com CAP e possui uma válvula capaz de eliminar o biogás produzido sem a entrada de gases externos. Nesta válvula, é conectada uma mangueira de silicone de 10 mm com registro de gás para coleta das amostras de biogás.

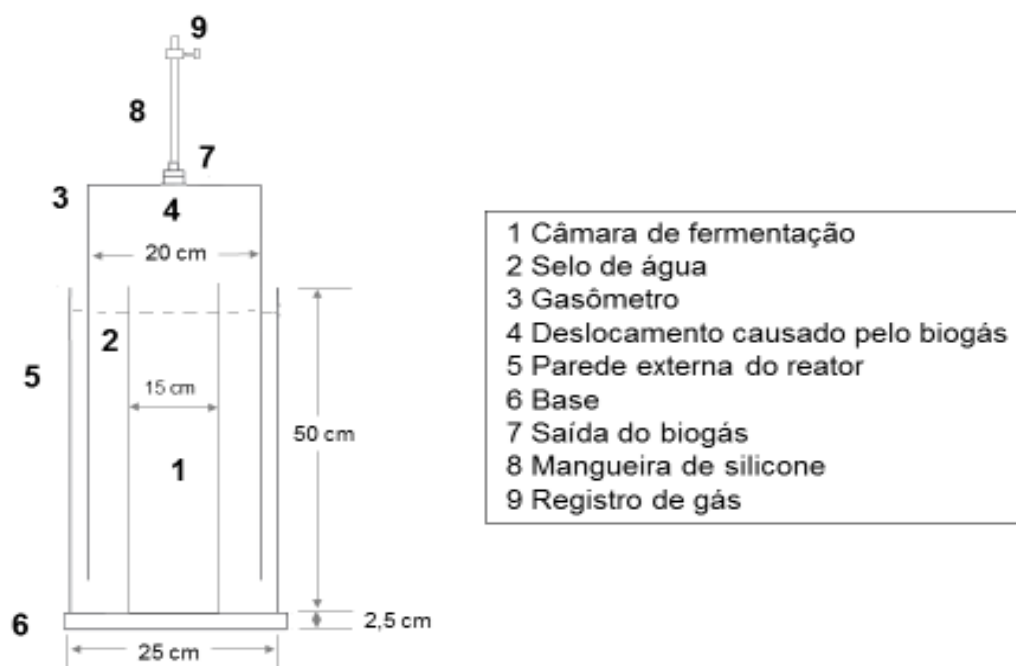


Figura 3 Desenho esquemático em corte transversal do reator modelo batelada.
 Fonte: Damaceno (2018).

Para acompanhar o processo de DA ao longo do tempo, foram utilizadas amostras destrutivas em garrafas pet (Figura 4) de 1.000 mL, com 100 mL de headspace e 900 mL de volume útil, nas mesmas proporções e composições dos reatores, sendo treze amostras destrutivas por tratamento.



Figura 4 Amostras destrutivas utilizadas para acompanhar o ensaio batelada.

Foram avaliados quatro tratamentos, com quatro repetições cada, variando a granulometria dos resíduos com o PTM. Os tratamentos T₁, T₂ e T₃ foram processados manualmente em 1, 2 e 3 cm, respectivamente. O T₄ foi processado em triturador da marca TRAPP, modelo TR-200 (Figura 5a), com partícula máxima de 0,5 cm (Figura 5b).



Figura 5 Triturador de resíduos orgânicos (a) e resíduos de frutas e verduras após pré-tratamento mecânico (b).

A concentração de ST adotada foi de 4,5%, considerando o teor de ST dos RFV 10,32% (Tabela 5 de caracterização) e o volume de inóculo de 20% do volume do reator. Desse modo, as quantidades de inóculo, água e substrato dos reatores e das amostras destrutivas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 Quantidade de inóculo, água e substrato nos reatores e amostras destrutivas do ensaio batelada

Matéria natural	Reator	Amostra destrutiva
Inóculo (mL)	1200	180
Água (mL)	2184	324
RFV (g)	2616	392,5

A quantidade utilizada de cada fruta e verdura para compor as 2616 g foi: 549,4 g (21%) de tomate, 523,2 g (20%) de manga, 353,2 g (13,5%) de mamão, 274,7 g (10,5%) de banana, 248,5 g (9,5%) de melancia e batata, 209,3 g (8%) de cebola, 78,5 g (3%) de cenoura e chuchu e 52,3 g (2%) de beterraba. Para as amostras destrutivas as quantidades seguiram proporcionalmente para compor 392,5 g.

As amostras destrutivas foram coletadas 3 vezes por semana no primeiro mês e posteriormente eram coletadas sempre que havia produção de biogás. O Quadro 1 demonstra os tempos que as amostras destrutivas foram coletadas durante a DA dos RFV para cada tratamento e as análises realizadas.

Quadro 1 Parâmetros analisados e os tempos em que foram coletadas as amostras destrutivas

Tratamentos	Tempo (dias)	Parâmetros
T ₁	4, 6, 8, 11, 18, 26, 60, 86 e 200	Carboidratos totais, pH e AGVs
T ₂	4, 6, 8, 11, 18, 26, 60 e 90	
T ₃	4, 6, 8, 11, 18, 26, 39 e 60	
T ₄	4, 6, 8, 11, 18 e 26	

Para os reatores, foram realizadas análises somente ao final do processo. O Quadro 2 apresenta os parâmetros analisados ao final do processo e as metodologias utilizadas.

Quadro 2 Parâmetros analisados ao final do ensaio batelada

Parâmetros	Método Analítico	Referência
pH	4500 H+	APHA (2005)
Sólidos totais	2540 G	
Sólidos voláteis		
Carbono orgânico total	N. A.	Jiménez e García (1992)
Acidez volátil	Titulométrico	Ripley, Boyle e Converse (1986)
Ácidos graxos voláteis	HPLC	Pentado (2012)
Carboidratos totais	Colorimétrico	Dubois et al. (1956)

N.A.: Não se aplica

As metodologias das demais análises realizadas na Tabela 5 de caracterização estão na seção 4.4.1.

O volume de biogás foi mensurado sempre que havia produção de biogás, não deixando a régua ultrapassar 25 cm, para que não ocorresse a perda de biogás pelo selo de água. Os teores de metano e biohidrogênio no biogás foram analisados semanalmente para o T₄ e posteriormente, assim como para os outros tratamentos, sempre que havia produção de biogás.

Para análise estatística dos dados foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados obtidos de produção de biogás e os parâmetros físico-químicos analisados (Quadro 2) foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.4 Ensaio semicontínuo

No ensaio semicontínuo, foi utilizado como inóculo um biofertilizante (Figura 6) cedido por uma unidade de produção de leite, localizada no município de Céu Azul, PR. A propriedade possui um biodigestor anaeróbio alimentado em sistema semicontínuo, confeccionado com manta de PVC e com agitação mecânica, que recebe a fração líquida das dejeções das vacas leiteiras, após separação de fases, na qual a alimentação consiste em uma mistura de silagem e concentrado. O referido biodigestor é operado com tempo de retenção hidráulica de aproximadamente 20 dias.

O inóculo tem o intuito de fornecer alcalinidade ao meio, balanceando com o baixo pH dos RFV, bem como inocular microrganismos anaeróbios.



Figura 6 Biofertilizante utilizado como inóculo no ensaio semicontínuo.

OS RFV utilizados no ensaio semicontínuo possuíam o mesmo tamanho de partícula do T₄ do ensaio batelada, sendo triturados com o mesmo triturador de resíduos orgânicos da Figura 5a. A caracterização do inóculo, RFV in natura e RFV com PTT utilizados no ensaio semicontínuo estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 Caracterização dos RFV e do inóculo utilizado no ensaio semicontínuo

Parâmetros	Unidade	RFV	RFV - PTT	Unidade	Inóculo
Umidade	% (MN)	89,5 ± 0,47	88,58 ± 0,31	% (MN)	98,24 ± 0,22
Sólidos Totais	% (MN)	10,47 ± 0,5	11,42 ± 0,31	% (MN)	1,76 ± 0,22
Sólidos Voláteis	% de ST	85,7 ± 3,69	87,55 ± 3,85	% de ST	68,8 ± 0,14
Sólidos Fixos	% de ST	14,3 ± 3,69	12,45 ± 4,44	% de ST	31,20 ± 0,14
pH	upH	4,17 ± 0,04	4,19 ± 0,04	upH	8,37 ± 0,05
CE	mS.cm ⁻¹	4,05 ± 0,09	4,09 ± 0,01	mS.cm ⁻¹	5,90 ± 0,07
CT	g L ⁻¹	85,8 ± 1,64	76,14 ± 2,20	-	N. D.
Alcalinidade total	-	N. D.	N. D.	g L ⁻¹	45,67 ± 0,34
Acidez volátil	g L ⁻¹	3,78 ± 0,04	4,14 ± 0,08	g L ⁻¹	0,44 ± 0,01
Relação AV/AT	-	N. D.	N. D.	adimensional	0,01 ± 0,00
AGV	g L ⁻¹	5,82 ± 0,37	2,35 ± 0,54	-	N. R.
COT	% de ST	47,6 ± 2,05	48,6 ± 2,47	% de ST	38,22 ± 0,08
NTK	% de ST	1,06 ± 0,02	0,96 ± 0,02	mg L ⁻¹	701,12 ± 8,03
NA	-	N. D.	N. D.	mg L ⁻¹	743,85 ± 19,46
Relação C/N	adimensional	45,0 ± 0,0	50,74 ± 0,0	N. A.	N. R.
Hemicelulose	% de ST	22,7 ± 1,56	16,35 ± 1,31	N. A.	N. R.
Celulose	% de ST	11,98 ± 0,3	13,39 ± 0,15	N. A.	N. R.
Lignina	% de ST	4,05 ± 0,29	4,84 ± 0,3	N. A.	N. R.
Fósforo total	g kg ⁻¹	2,55 ± 0,08	2,24 ± 0,06	mg L ⁻¹	129,67 ± 11,61
Potássio total	g kg ⁻¹	24,2 ± 0,99	18,68 ± 0,85	mg L ⁻¹	603,6 ± 17,5
Ferro	g kg ⁻¹	0,24 ± 0,03	0,17 ± 0,02	mg L ⁻¹	57,43 ± 3,68
Magnésio	g kg ⁻¹	2,12 ± 0,12	1,98 ± 0,08	mg L ⁻¹	341,11 ± 16,19
Manganês	g kg ⁻¹	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,61	mg L ⁻¹	4,75 ± 0,11
Cobre	g kg ⁻¹	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	mg L ⁻¹	2,28 ± 0,26
Zinco	g kg ⁻¹	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	mg L ⁻¹	12,5 ± 0,15
Cálcio	g kg ⁻¹	3,72 ± 0,2	7,16 ± 0,23	mg L ⁻¹	1095,6 ± 39,02

M.N.: Matéria natural; N.D.: Não detectado; N.R.: Não realizado.

Foram utilizados reatores de bancada modelo tubular horizontal, confeccionados em tubos de PVC, como demonstrado na Figura 7, cujo volume útil da câmara de digestão é de 60 litros. Diferentemente dos reatores operados no sistema de batelada, o gasômetro do sistema semicontínuo é separado da câmara digestora. O gasômetro é constituído por dois tubos de PVC, de 23 e 30 cm, acoplados em uma placa de PVC de 2,5 cm de espessura. O tubo de 23 cm possui uma régua graduada e fica submerso na água dentro do tubo de 30 cm,

para mensurar os deslocamentos ocasionados pelo biogás produzido pela câmara digestora. Assim como no sistema de batelada, no topo do gasômetro, externamente há uma válvula e uma mangueira de silicone para evacuar o biogás produzido e fazer as coletas de biogás.

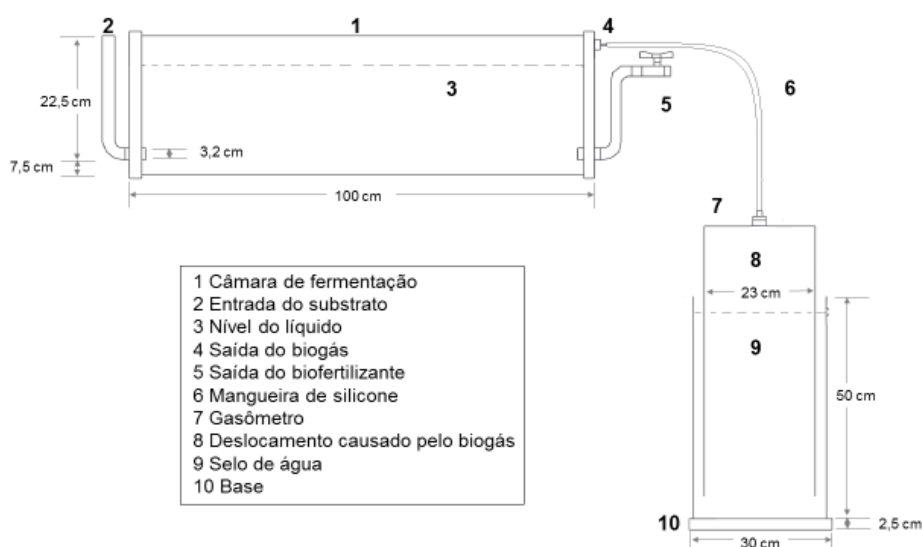


Figura 7 Desenho esquemático do corte transversal do reator modelo semicontínuo.
Fonte: Damaceno (2018).

O tempo de retenção hidráulico (TRH) adotado foi de 30 dias e o volume da carga diária foi de 2.000 mL. Inicialmente, os reatores foram preenchidos com 60 L do inóculo. Após a diminuição da produção remanescente de biogás do inóculo, foram iniciadas as cargas diárias em função dos tratamentos. A temperatura dos reatores foi mantida em $37,5 \pm 1,5$ °C, com placas de aquecimento abaixo dos reatores.

Em quatro reatores e cinco períodos de progressão de carga foram avaliados quatro tratamentos, conforme definidos na Tabela 8.

Tabela 8 Definição dos tratamentos do ensaio semicontínuo

Treatamento	Descrição
T ₁	Sem PTT e sem HA
T ₂	Sem PTT e com HA
T ₃	Com PTT e sem HA
T ₄	Com PTT e com HA

As cargas diárias de todos os tratamentos foram compostas por água, reciclo e substrato (Figura 8), variando conforme o tratamento, com PTT ou resíduo in natura. Para o reciclo, o biofertilizante do dia anterior era armazenado para compor a carga do dia seguinte, sendo 40% do volume hídrico da carga diária o reciclo.

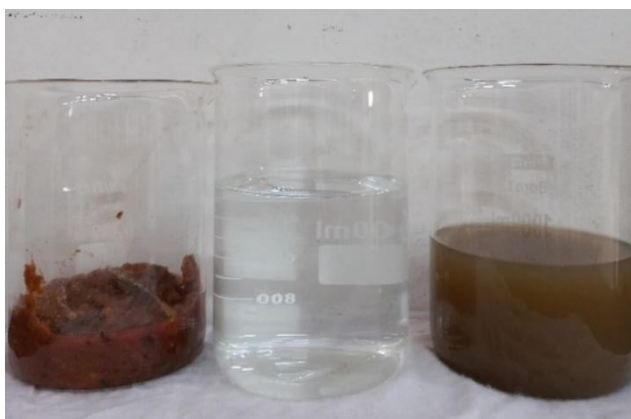


Figura 8 Composição da carga diária dos reatores.

Nos tratamentos 2 e 4 do ensaio semicontínuo foi realizada a HA. Essa é uma estratégia em que a carga (Figura 9a) a ser adicionada no reator fica em repouso por um tempo determinado – neste experimento foi de 24 horas (Figura 9b), iniciando o processo de digestão de modo aeróbio, ou seja, a primeira fase da DA, a hidrólise, inicia com presença de oxigênio.

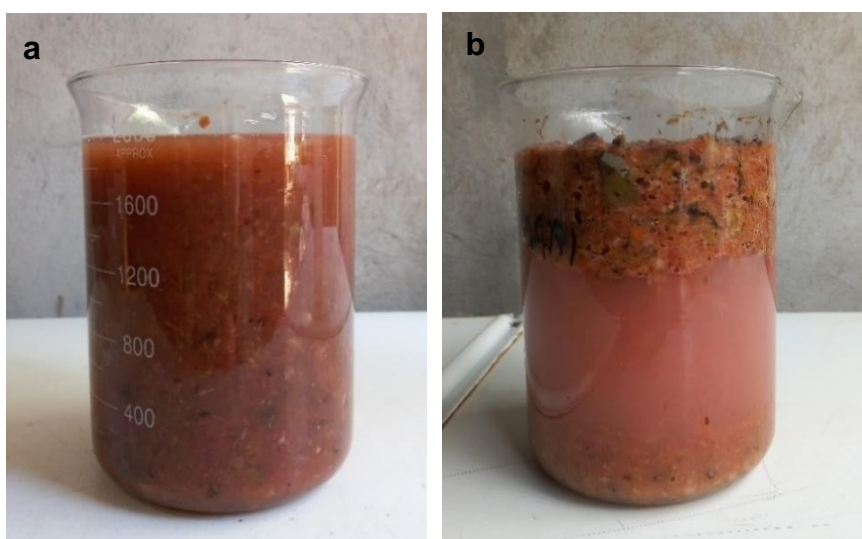


Figura 9 Carga em HA (a) e carga após 24 horas de HA (b).

No PTT, o resíduo era disposto em uma panela e aquecido em bico de Busen até atingir 70 °C; assim que atingida essa temperatura, o resíduo era retirado da panela, resfriado naturalmente e depois armazenado em freezer (Figura 10).



Figura 10 Resíduo em pré-tratamento térmico.

Os reatores foram abastecidos inicialmente com 1,0% ST, por 10 dias, apenas para aclimatação da biomassa microbiana com os resíduos orgânicos. Em seguida, houve cinco progressões de cargas, 1,5 até 3,5%ST, a fim de avaliar a capacidade limite do sistema quanto à carga orgânica aplicada, sendo conduzido o TRH de 30 dias com a concentração de ST limite de cada tratamento. Na Figura 11 está apresentada a progressão de carga dos tratamentos testados, indicando o limite da concentração de ST, a partir do qual o sistema inibiu.

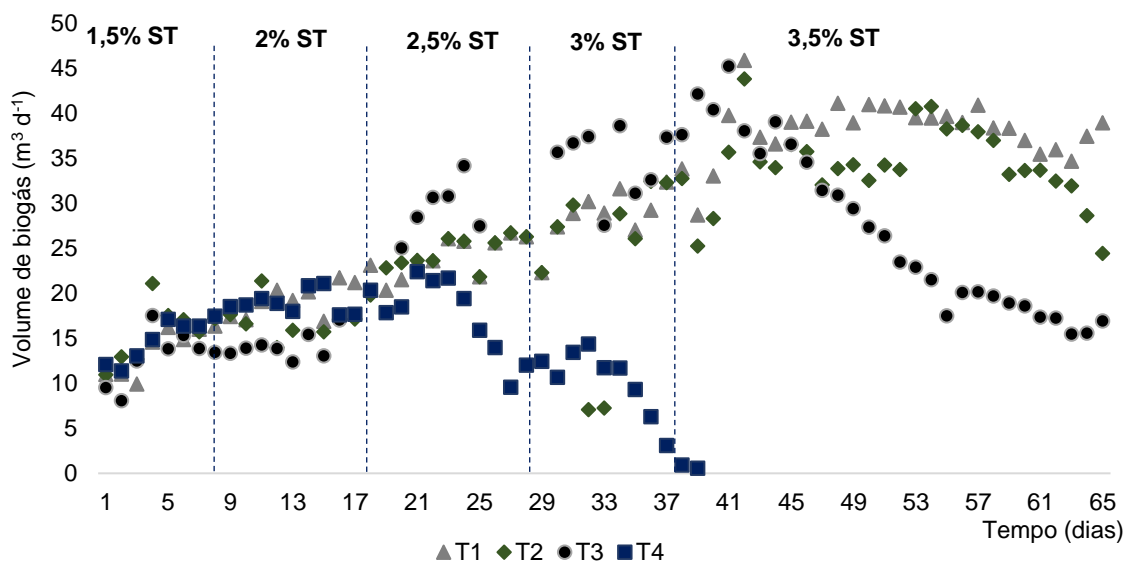


Figura 11 Produção de biogás conforme o aumento da concentração de ST e COV da carga aplicada.

O T₁ atingiu uma concentração de 3,5%ST (2,09 gSV L⁻¹ d⁻¹), enquanto o T₂ e o T₃ mantiveram-se estáveis em até 3%ST (1,77 gSV L⁻¹ d⁻¹); a partir de 3,5% (2,07 gSV L⁻¹ d⁻¹) o sistema inibiu e o T₄ possibilitou a degradação máxima de 2%ST (1,17 gSV L⁻¹ d⁻¹), inibindo a

partir de 2,5%ST (1,46 gSV L⁻¹ d⁻¹). Dessa maneira, a concentração máxima de ST dos tratamentos 1, 2, 3 e 4 foi de 3,5, 3, 3 e 2%, e a COV máxima de 2,09, 1,77, 1,77 e 1,17 gSV L⁻¹ d⁻¹, respectivamente.

4.4.1 Parâmetros físico-químicos avaliados

O monitoramento do sistema foi realizado por meio da produção de biogás, determinações de ST, SV, COT, demanda química de oxigênio (DQO) e pH. A estabilidade na DA foi avaliada a partir das determinações de AV, AT, relação AV/AT, além da determinação do ácido láctico e dos AGVs, considerando a concentração dos ácidos fórmico, acético, butírico e propiônico, por cromatografia gasosa de alta eficiência (CLAE) em sistema Shimadzu® equipado com Coluna Aminex® HPX-87H (300 mm x 7,8 mm Bio-Rad) e detector ultravioleta.

A qualidade agronômica do biofertilizante ou digestato foi avaliada pelas determinações de NTK, P, K, macronutrientes secundários: Mg e Ca, além dos micronutrientes: Fe, Mn, Cu e Zn.

A frequência das análises, métodos analíticos e referências estão apresentadas no Quadro 3, assim como para os parâmetros das Tabelas 5 e 7 de caracterização.

Quadro 3 Parâmetros de monitoramento do ensaio semicontínuo e de caracterização do sistema batelada e semicontínuo

Parâmetros	Frequência de Análise	Método Analítico	Referência	
Volume de biogás	Diária	Volumétrico	Caetano (1985)	
Teor de metano	Semanal	Cromatografia Gasosa	Shimadzu® CG (2014)	
COT		N. A.	Jiménez e García (1992)	
ST		2540 G	5220D	APHA (2005)
SV				
DQO				
pH				
AV		Titulométrico	Ripley, Boyle e Converse (1986)	
AT				
Relação AV/AT		N.A.		
AGVs		CLAE	Penteado (2012)	
NTK		Destilação Kjeldahl	APHA (2005)	
P		Digestão nítrico-perclórica (3:1)	Malavolta, Vitti, Oliveira (1997)	
K				
Fe, Mg, Mn, Cu e Zn				
Celulose		N.A.	Método Sequencial	Van Soest et al. (1991)

N.A.: Não se aplica

Continuação...

Parâmetros	Frequência de Análise	Método Analítico	Referência
Hemicelulose	N.A.	Método Sequencial	Van Soest et al. (1991)
Lignina			
Nitrogênio amoniacal		4500-NH ₃	APHA (2005)
Condutividade elétrica		2510	

N.A.: Não se aplica

Da mesma forma como no ensaio batelada, foi utilizado o DIC para a análise estatística dos dados. Assim que foi atingida a produção estacionária de biogás, com coeficiente de variação máximo de 10%, conforme sugerido por Pimentel-Gomes (2000), foram coletados os dados de biogás de 30 dias consecutivos, os quais se configuram como repetição.

Os parâmetros do afluente, efluente e da produção de biogás foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.5 Monitoramento do biogás

O volume de biogás produzido foi monitorado diariamente, sendo mensurado pelo deslocamento vertical dos gasômetros, fazendo-se a leitura em uma régua graduada. O volume de biogás produzido em cada reator foi obtido pela multiplicação da área da seção transversal interna do gasômetro, já conhecida, com o comprimento deslocado. A correção do volume de biogás para as condições de 1 atm e 20 °C foi realizada consoante Caetano (1985), que verificou que pelo fator de compressibilidade (Z), o biogás apresentou comportamento próximo ao ideal. Partindo deste pressuposto, Santos (2001) utilizou a Equação 3, resultante da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac, para corrigir o volume de biogás.

$$\frac{V_0 * P_0}{T_0} = \frac{V_1 * P_1}{T_1} \quad \text{Eq.(03)}$$

Em que:

V₀ - Volume de biogás corrigido (m³);

P₀ - Pressão corrigida do biogás (10.322,72 mm de H₂O);

T₀ - Temperatura corrigida do biogás (293 K);

V₁ - Volume do gás no gasômetro (m³);

P₁ - Pressão do biogás no instante da leitura (mm de H₂O);

T₁ - Temperatura do biogás no instante da leitura (K).

Após a mensuração do volume de biogás, era coletado o biogás com seringa própria para coletas de amostras gasosas, para determinação de sua composição. Posteriormente, o gás era descartado, abrindo o registro de gás do gasômetro.

A composição do biogás (H_2 , CH_4 e CO_2) foi determinada por meio de cromatógrafo gasoso GC Shimadzu® 2014, utilizando argônio como gás de arraste ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) em coluna 60/80 Carboxen 1000® (4,572 m x 3,175 mm x 2,1 mm). As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 100 e 150 °C, respectivamente. A rampa de aquecimento da coluna foi de 40 °C por 7 minutos, em seguida a temperatura aumenta para 145 °C a uma taxa de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, com tempo aproximado de corrida de 27 minutos.

Os potenciais de produção de biogás, metano e hidrogênio foram determinados dividindo o volume total do gás produzido, pela quantidade (kg) de ST e SV adicionados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio batelada

5.1.1 Produção e composição do biogás

As produções específicas de biogás e biohidrogênio obtidas a partir do PTM de trituração na DA de RFV estão apresentadas na Figura 12.

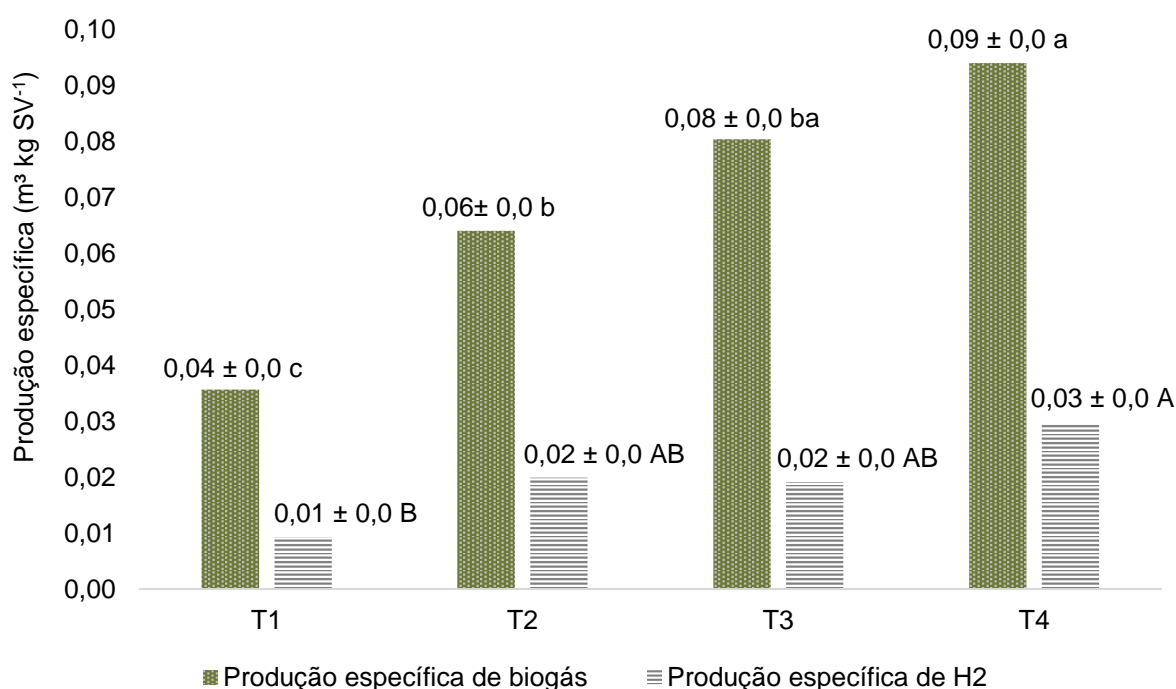


Figura 12 Produção específica de biogás e biohidrogênio no ensaio batelada

Nota: As letras minúsculas estão associadas a produção específica de biogás e as maiúsculas à produção específica de biohidrogênio. Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$).

Os tratamentos avaliados no ensaio batelada apresentaram produções de biohidrogênio variando entre 31,6 e 23,8%. Não foi detectada produção de metano nos tratamentos T₄, T₂ e T₃. No tratamento T₁, houve cerca de 0,1 LCH₄ kgSV⁻¹ produzido. Esse comportamento se deve à rápida conversão dos açúcares dos RFV em ácidos orgânicos, precursores do metano, que se acumularam no meio, diminuindo o pH e, conseqüentemente, gerando um ambiente inibitório para os microrganismos metanogênicos (IZUMI et al., 2010; YUAN et al., 2011; LE; STUCKEY, 2017). No entanto, os RFV, com adequada microbiota, são uma fonte promissora de produção de biohidrogênio, visto que aliam um substrato com alto teor de carboidratos e nutrientes (DINESH; CHAUHAN; CHAKMA, 2018).

O tratamento T₄ em que o substrato teve menor tamanho de partícula, máximo de 0,5 cm, foi o que mais produziu biogás (0,09 m³ kgSV⁻¹) e biohidrogênio (0,03 m³H₂ kgSV⁻¹ e

31,6% de H₂), indicando que o aumento da área superficial disponível para os microrganismos acelera a DA, uma vez que aumenta a área de ataque microbiano e o contato entre substrato e os microrganismos, otimizando a produção de biogás e biohidrogênio (PALMOWSKI; MULLER, 2000; IZUMI et al., 2010).

O tratamento T₂ foi o segundo que alcançou maior produção de biohidrogênio (0,02 m³H₂ kgSV⁻¹ e 30,3% de H₂) e em seguida o T₁ (25,9%). Contudo, o T₁ apresentou a menor produção específica de biohidrogênio (0,01 m³H₂ kgSV⁻¹), visto que foi o que menos produziu biogás (0,04 m³ kgSV⁻¹). O tratamento T₃, com maior granulometria, 3 cm, foi o que obteve menor porcentagem de produção de biohidrogênio (23,8%), porém foi o segundo que mais produziu biogás (0,08 m³ kgSV⁻¹). Esse comportamento pode ser explicado pela lenta degradação do material orgânico, devido ao maior tamanho da partícula, dificultando a quebra e o consumo do substrato, bem como a conversão do biogás a biohidrogênio.

Com o intuito de obter maior teores de biohidrogênio, experimentos na literatura foram conduzidos com pré-tratamento no inóculo e no substrato para melhor aclimação dos microrganismos na DA e promovendo os nutrientes necessários. A composição específica do resíduo, como os resíduos de cozinha que são mais diversos, contendo vegetais, frutas, carne, gorduras vegetais e animais, auxiliam na maximização da produção de biohidrogênio (CIECIURA-WŁOCH; BOROWSKI; OTLEWSKA, 2020).

Cieciura-Włoch e Borowski (2019) verificaram 0,103 e 0,088 m³H₂ kgSV⁻¹ trabalhando com uma composição específica de RFV e resíduos de cozinha, respectivamente, de no máximo 1,3 cm, em condições mesofílicas e água residuária municipal como inóculo. Os autores observaram ainda que, com ajuste no pH para 5,5 e pré-tratamento térmico a 80 °C por 1,5 h, a produção de biohidrogênio dos RFV foi de 0,281 m³H₂ kgSV⁻¹, aumentando 72,82%. Nathao, Sirisukpoka e Pisutpaisal (2013) obtiveram 0,055 m³H₂ kgSV⁻¹ trabalhando com o substrato composto por 65% de carboidratos, 17% de vegetais e 11% de carne, com partícula máxima de 0,05 cm em condições mesofílicas e com água residuária de fecularia, pré-tratada a 90 °C, como inóculo.

Na Figura 13, é possível observar o comportamento da produção acumulada de biogás dos reatores. Os tratamentos T₁, T₂ e T₃ com resíduos de maior tamanho de partícula, em comparação ao T₄, obtiveram degradação mais lenta, a fase de crescimento microbiano (fase log), foi prolongada, uma vez que o substrato não estava tão disponível ao ataque microbiano como no T₄, o qual esgotou o consumo do material orgânico e a produção de biogás primeiro.

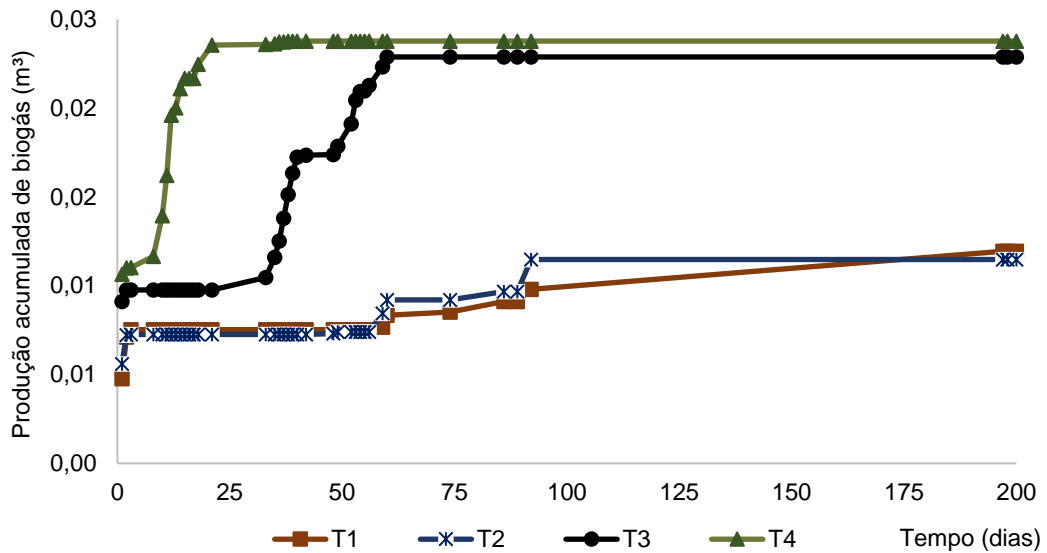
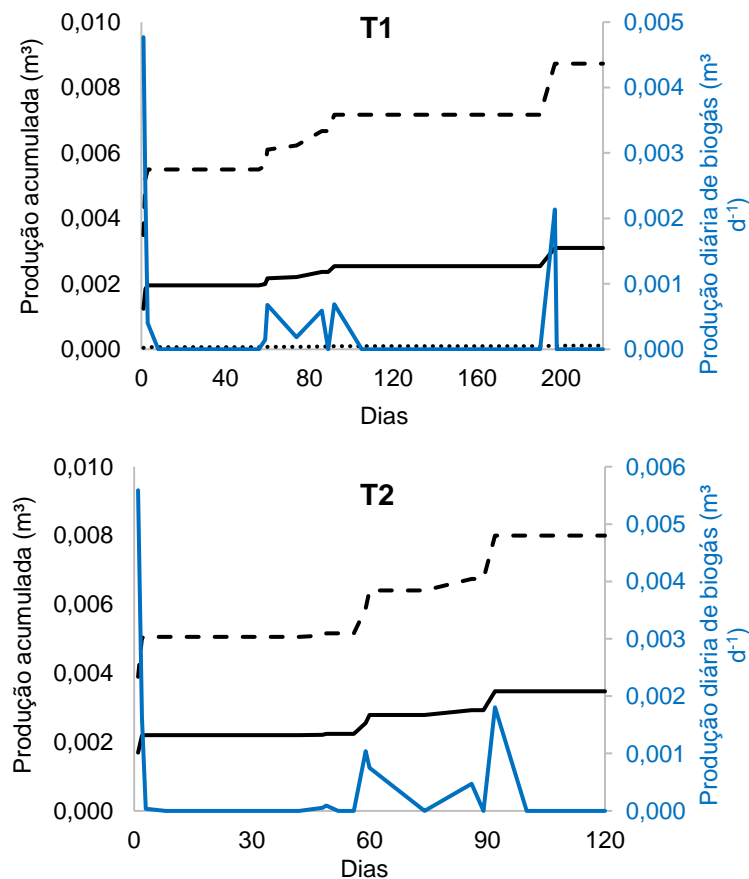


Figura 13 Produção acumulada de biogás no ensaio batelada

A produção acumulada de biogás seguiu o comportamento: $T_4 = T_3$; $T_3 = T_2$; $T_4, T_3, T_2 > T_1$. Esse comportamento se deve à alta taxa de hidrólise que os açúcares presentes nos RFV, com menor tamanho de partícula do resíduo apresentaram e, conseqüentemente, foram convertidos em ácidos orgânicos e seqüencialmente em biogás (DAMACENO, 2018). A Figura 14 apresenta os gráficos de produção volumétrica diária de biogás ao longo do tempo e as produções acumuladas de H_2 , CH_4 e CO_2 dos tratamentos estudados.



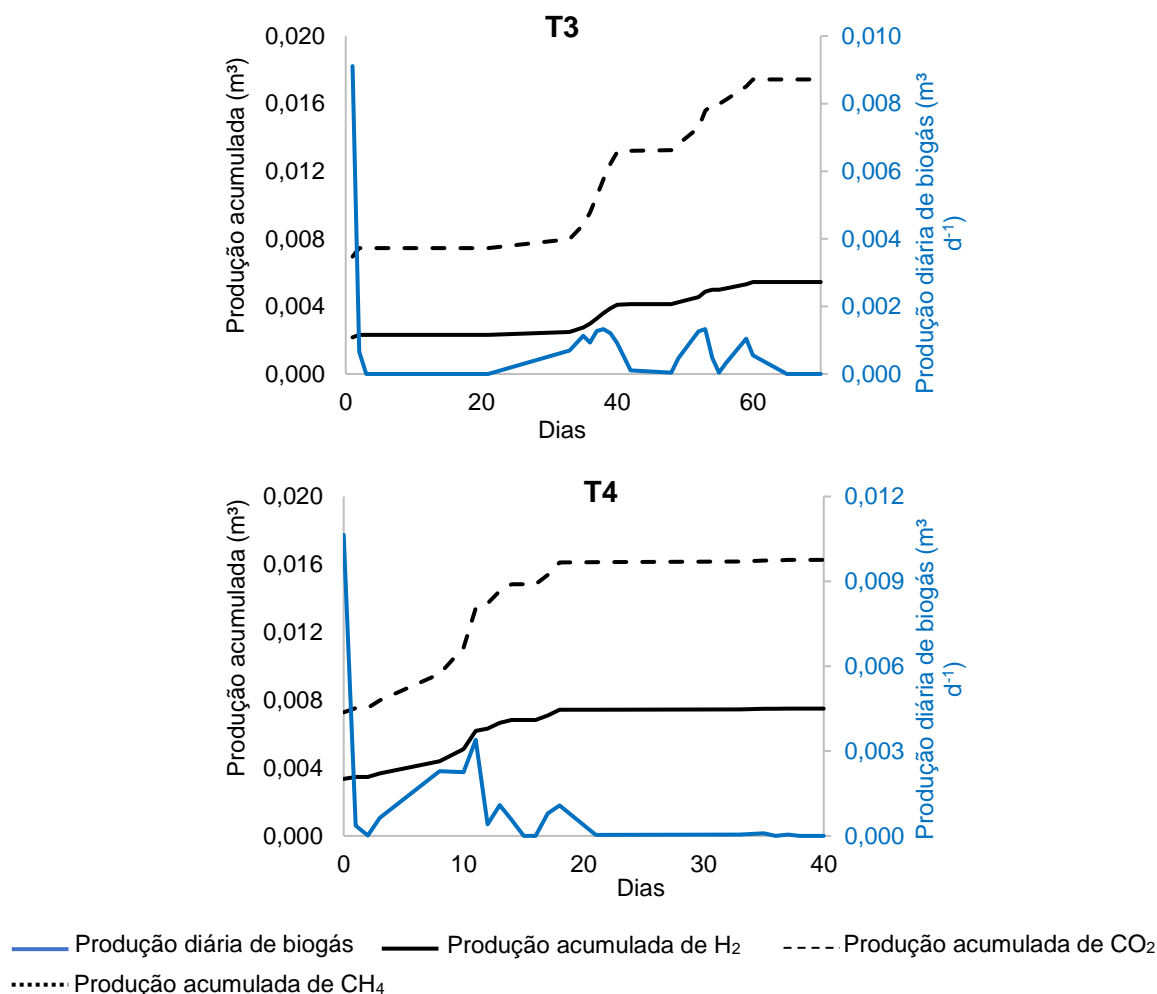


Figura 14 Produção volumétrica diária de biogás ao longo do tempo e as produções acumuladas de CH₄, CO₂ e H₂ dos tratamentos estudados.

O tratamento T₄ apresentou maior produção volumétrica de biogás nos primeiros 12 dias, com pico de produção no 12º dia (0,0034 m³ d⁻¹), devido à presença dos carboidratos dos RFV, que são fonte primária de energia para os microrganismos na DA. Além disso, a glicose presente nestes resíduos auxilia na degradação do carbono fermentável pelos microrganismos, fornecendo energia metabólica essencial para as funções celulares (LE; STUCKEY, 2017). Após este período a produção foi reduzindo até cessar em 38 dias.

O T₃, após o pico inicial de produção nos primeiros dois dias, levou 30 dias para voltar à produção de biogás, tendo pico de produção com 53 dias (0,0013 m³ d⁻¹). A partir disso, a produção foi esgotando, e cessou em 60 dias. Os tratamentos T₂ e T₁ apresentaram comportamentos similares: após a produção inicial nos primeiros 3 dias, o T₂ levou 48 dias para voltar a produzir, tendo pico de produção com 90 dias (0,0018 m³ d⁻¹) e, posteriormente, a produção de biogás esgotou. O T₁ voltou a produzir após 60 dias de DA, com produção acentuada em 197 dias (0,0021 m³ d⁻¹).

Pode-se observar com os gráficos da Figura 14 que os tratamentos com substratos com tamanho de partícula acima de 1 cm apresentaram maior dificuldade na degradação

pelos microrganismos, porquanto não estavam tão disponíveis para o ataque microbiano como o substrato com tamanho de partícula menor que 0,5 cm, promovendo o atraso na produção de biogás e biohidrogênio; além disso, a DA ocorreu em temperatura ambiente, o que contribuiu para o atraso da produção de biogás, visto que a temperatura em Cascavel, PR varia bastante no período diurno e noturno, ficando na maioria das vezes abaixo de 30 °C nos meses de março e abril, primeiros 60 dias de experimento, e, ainda, temperaturas psicrófilas (<25 °C) causam diminuição da atividade microbiana. Vale ressaltar que, como a DA ocorreu em sistema batelada, as produções de biogás não eram contínuas: a produção ocorria, cessava e voltava após um tempo, até esgotar totalmente.

A composição dos RFV deste experimento, juntamente com as temperaturas ambiente, com períodos de fase mesofílica e psicrófilica, que foi conduzida a DA, bem como o regime de alimentação em batelada, favoreceu o aumento da concentração dos ácidos orgânicos e a consequente inibição da metanogênese, uma vez que as frutas utilizadas foram, em sua maioria, compostas de carboidratos de fácil degradação, como manga, mamão, banana e melancia. Além disso, a cebola e o tomate contribuíram para a acidificação do processo, já que são produtos mais ácidos, de baixo pH.

Desse modo, a fase de hidrólise foi intensificada, a quebra destes substratos levou a produção dos ácidos orgânicos em altas concentrações, que não foram consumidos na mesma velocidade de produção na fase acidogênica e acetogênese, inibindo a fase final de metanogênese. O ambiente ácido favoreceu a produção de biohidrogênio nestas fases iniciais na DA dos RFV.

5.1.2 Eficiência e estabilidade do processo

Os gráficos das Figuras 15, 16 e 17 foram obtidos por meio da análise das garrafinhas, para acompanhar o processo ao longo do tempo. Na Figura 15 é possível observar a concentração dos carboidratos totais ao longo do processo de DA dos tratamentos analisados.

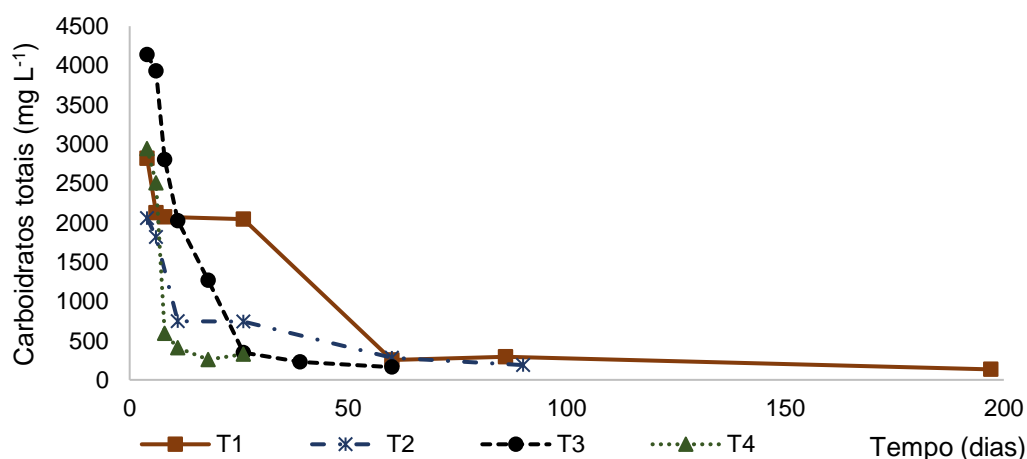


Figura 15 Concentração de carboidratos totais ao longo do processo de DA.

A degradação de carboidratos é acompanhada pela produção de biohidrogênio e outros produtos metabólicos, principalmente AGVs (ANTONOPOULOU et al., 2008). Por conseguinte, o substrato com carboidratos facilmente biodegradáveis é mais adequado para a produção de biohidrogênio (GUO et al., 2013; MATEUS et al., 2020). Dessa maneira, os carboidratos presentes nos RFV foram consumidos ao longo do tempo, sendo convertidos a ácidos voláteis e sequencialmente em biohidrogênio.

Os tratamentos T₁, T₂ e T₃ apresentaram remoções de carboidratos de 95,2, 90,9 e 96,1%, respectivamente. O T₄ apresentou consumo de carboidratos mais rápido, de 2942,8 a 325,4 mg L⁻¹, em 26 dias e menor remoção de carboidratos 88,94%. A DA do T₄ foi de apenas 38 dias, em comparação aos outros tratamentos, que foram mais de 60 dias, indo até 200 dias para o T₁, sendo que este longo tempo de DA explica maior consumo de carboidratos nos outros tratamentos, mesmo com menor produção de biohidrogênio. A Figura 16 demonstra a concentração dos AGVs ao longo do tempo e a Figura 17, o pH ao longo do tempo.

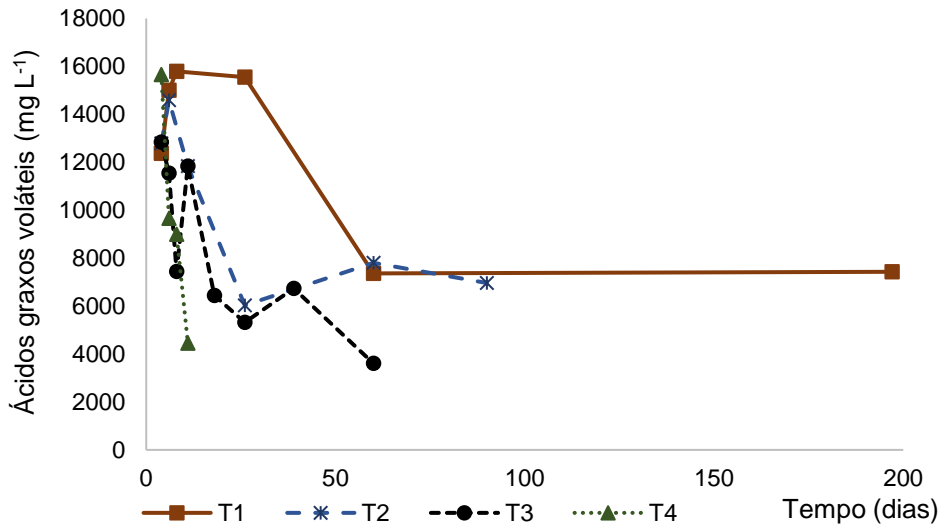


Figura 16 Concentração de AGVs ao longo do tempo

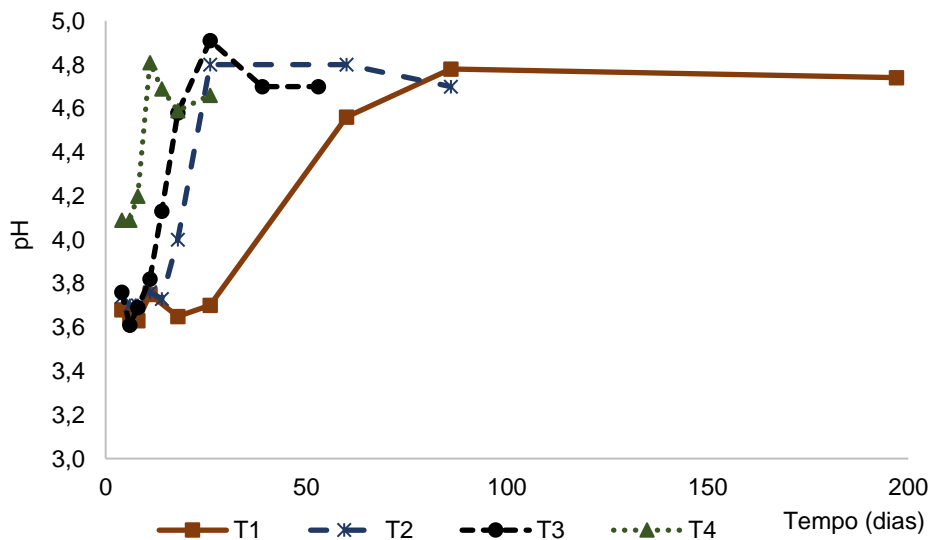


Figura 17 pH ao longo do tempo

Conforme as Figuras 16 e 17, pode-se observar que T₁ e T₂ apresentaram aumento na concentração de AGVs nos primeiros 8 dias, com concentrações de 12.372,62 até 15.794,06 mg L⁻¹ e 12.793,08 até 14.589,09 mg L⁻¹, respectivamente, com pH variando entre 3,6 e 3,7. A partir da segunda semana, houve queda na produção dos AGVs e o pH se manteve nesta mesma faixa para o T₁, aumentando para 4,6-4,8 somente a partir de 60 dias de DA, quando a produção de biogás voltou a ocorrer. Para o T₂, o pH foi de 4 com 18 dias e ficou entre 4,7 e 4,8 a partir de 26 dias. Já a concentração de AGVs do T₃ e do T₄ foi decaindo desde o início do processo. O pH do T₃ ficou entre 3,8 e 4,1 nos primeiros 18 dias do processo e aumentou para 4,6 a partir dos 20 dias, chegando em 4,9 com 30 dias, quando a produção de biogás voltou a ocorrer. O pH do T₄ apresentou aumento desde o início do processo, de 4,1 até 4,8, pois neste tratamento houve produção de biogás desde o início. O aumento do pH e a diminuição da concentração de AGVs ocorreram em conjunto, conforme os reatores obtiveram produção de biogás. Nos períodos em que o pH estava menor que 4,0, foi provavelmente devido à produção de álcoois, o que levou à diminuição da concentração de biohidrogênio.

A Tabela 9 apresenta a caracterização final dos tratamentos do ensaio batelada. O T₄ apresentou características de maior estabilidade em comparação com os outros tratamentos, visto que obteve menor concentração de acidez volátil, AGVs e carboidratos totais.

Tabela 9 Caracterização final do ensaio batelada

Parâmetros	Tratamentos			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
pH	4,0±0,4b	4,5±0,1a	4,6±0,2a	4,6±0,1a
Acidez volátil (mg L ⁻¹)	5716±205,9a	5784±818,2a	4022±414b	3484±406,7b
AGVs (mg L ⁻¹)	21597±1824a	14592±1552b	9066±3071c	7269±341c
Carboidratos totais (mg L ⁻¹)	400,2±4,9	326,6±43,3	384,1±91,7	303,7±24,4
ST (%)	2,8±0,5a	1,4±0,2b	1,4±0,0b	1,4±0,1b
SV (%)	84,6±3,6	80,2±3,3	77,2±3,5	77±2,2
COT (% de ST)	47±2	44,6±1,9	42,9±1,9	42,8±1,2

Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey com 5% de significância.

Pode-se observar que o pH ao final do processo ficou em torno de 4 a 4,6, indicando característica ácida do substrato. Valores semelhantes foram encontrados por Keskin et al.

(2018) e Reyna-Gómez et al. (2021) na DA de RFV. O decréscimo do pH é causado pela produção dos AGVs durante a DA (KESKIN et al., 2018).

Foi observado o consumo total da alcalinidade nos tratamentos analisados, ou seja, a eliminação de carbonatos e bicarbonatos, perdendo a capacidade do meio de neutralizar os ácidos produzidos. Assim sendo, o meio foi favorável para a produção de biohidrogênio e, conseqüentemente, ocorreu inibição da produção de metano. Conforme Damaceno (2018), esse comportamento é característico de substratos ricos em carboidratos; o autor obteve cerca de 16.000 mg L^{-1} de ácidos graxos voláteis na DA utilizando a batata doce, em sistema batelada e em temperatura ambiente.

Os tratamentos T_4 e T_3 obtiveram as maiores produções de biogás e, conseqüentemente, apresentaram menores teores de ST, SV e COT, indicando que o material orgânico foi degradado e convertido em biogás.

5.1.2.1 Avaliação dos produtos intermediários

Durante a DA foi observada a formação de alguns produtos intermediários, como o ácido láctico, butírico e acético, provenientes da conversão da matéria orgânica. Na Figura 18a estão descritas as concentrações finais dos produtos intermediários e na Figura 18b, as porcentagens em relação às concentrações totais.

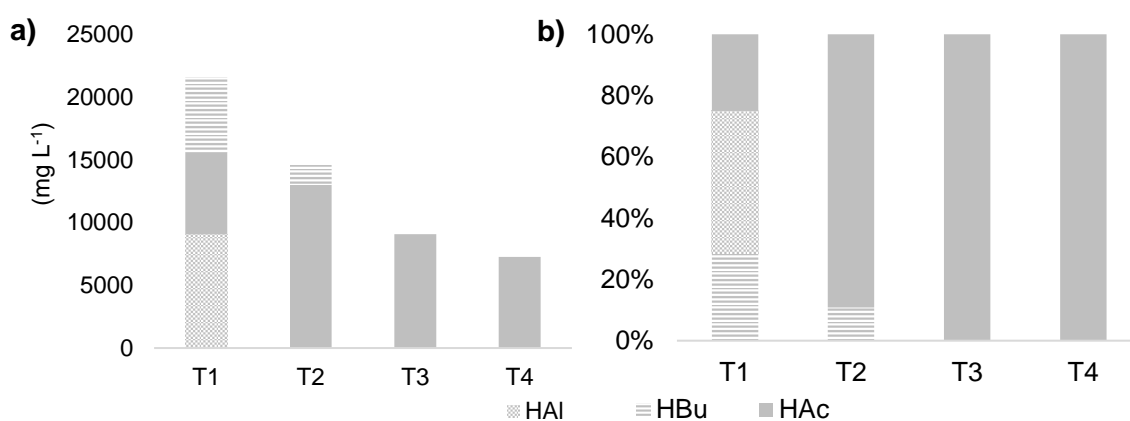


Figura 18 Concentração final de AGVs (a) e suas respectivas porcentagens em relação à concentração total (b) nos diferentes tratamentos avaliados.

Nota: HAI – ácido láctico; HBu – ácido butírico; HAc – ácido acético.

A concentração de AGVs é outro fator importante na DA para a produção de biohidrogênio (KESKIN et al., 2018). A concentração final de AGVs do T_4 foi de $7269,9 \text{ mg L}^{-1}$, próxima ao encontrado por Keskin et al. (2018) na DA de RFV, 6500 mg L^{-1} . A maior parte dos AGVs produzidos neste experimento foram ácido acético, em seguida ácido láctico e butírico. Não foi detectado ácido propiônico.

Nos tratamentos T₄ e T₃, as concentrações finais de AGVs foram apenas de ácido acético, no T₂ houve 10,81% de ácido butírico na concentração final, correspondente a 1577,5 mg L⁻¹, e o restante foi 13015,5 mg L⁻¹ de ácido acético. No tratamento T₁, 9067,2 mg L⁻¹ foi de ácido láctico, 6527,3 mg L⁻¹ de ácido acético e 6002,6 mg L⁻¹ de ácido butírico, correspondentes a 46,5, 25 e 28,5% da concentração total dos AGVs, respectivamente.

A produção de biohidrogênio no processo de DA pode estar associada com a produção de ácido acético e butírico (GUWY et al., 2011; SOLTAN et al., 2019). No entanto, concentrações maiores de ácido acético são mais desejáveis, dado que teoricamente são produzidos 4 mols de H₂ mol⁻¹ glicose consumida, enquanto para o ácido butírico são formados apenas 2 mols de H₂ mol⁻¹ glicose consumida (ANTONOPOULOU et al., 2008). Dessa maneira, a concentração de ácido butírico remanescente (1577,5 mg L⁻¹) no T₂, em conjunto com a concentração de ácido acético, auxiliou a produção de biohidrogênio neste reator, visto que foi o segundo com maior produção de biohidrogênio (30,3%) deste experimento. Além disso, a concentração total de ácido acético, de 7269 mg L⁻¹, do T₄, favoreceu a produção de biohidrogênio neste tratamento.

Noike et al. (2002) observaram competição do substrato pelas bactérias produtoras de hidrogênio e de ácido láctico, assim como Keskin et al. (2018) e Antonopoulou et al. (2008) verificaram que a produção de biohidrogênio é maior com ácido acético em comparação ao ácido láctico. Cieciora-Włoch, Borowski e Otlewska (2020) encontraram na DA da polpa de beterraba 0,0026 m³H₂ kgSV⁻¹ associada à concentração de ácido láctico acima de 10000 mg L⁻¹ e de ácido acético de 16648 mg L⁻¹, quando a concentração de ácido láctico e ácido acético detectada foi de 863 e 8144 mg L⁻¹, respectivamente, a produção de biohidrogênio foi de 0,0037 m³H₂ kgSV⁻¹, um aumento de 42,3%, e a concentração de ácido butírico de 2315 mg L⁻¹, ou seja, instabilidade e baixo teor de biohidrogênio pode ser associada à presença de *Lactobacillaceae* bacteria.

Portanto, a concentração remanescente de ácido láctico no T₁ pode ter contribuído com a diminuição da produção de biohidrogênio neste reator, bem como as altas concentrações de ácido acético encontradas no T₃, T₂ e T₁, de 9066,4, 13015,5 e 6527,3 mg L⁻¹, respectivamente, podem ter afetado o aumento da produção de biohidrogênio nestes reatores.

5.2 Ensaio semicontínuo

5.2.1 Produção e composição do biogás

Pode-se observar pela Figura 19 a diferença estatística significativa entre os tratamentos, sendo o tratamento T₃ o que apresentou maior produção específica de biogás e

metano ($0,76 \text{ m}^3 \text{ kgSVd}^{-1}$ e $0,41 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kgSVd}^{-1}$, respectivamente), sendo a estratégia PTT a opção mais eficiente para recuperação energética dos RFV.

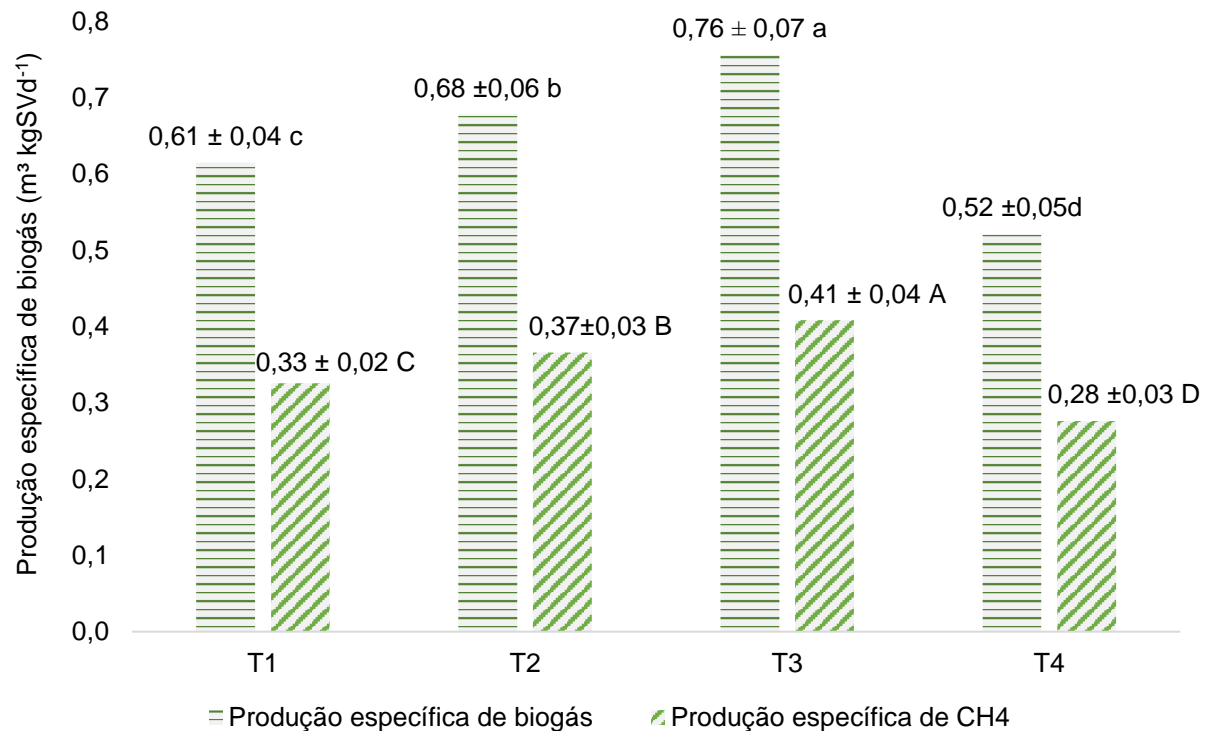


Figura 19 Gráfico da produção específica de biogás e metano

Nota: As letras minúsculas estão associadas a produção específica de biogás e as maiúsculas à produção específica de metano. Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$).

O PTT apresentou um aumento de 24,24% na produção de metano em relação ao tratamento que não recebeu nenhuma forma de pré-tratamento (T_1). Gnaoui et al. (2020) observaram um aumento semelhante na produção de metano para a DA de resíduos alimentares, em condições mesofílicas e alimentação semicontínua, $0,309 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$ na DA com resíduo sem PTT e $0,383 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$ com o resíduo pré-tratado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, um aumento de 23,68% em relação ao substrato sem PTT. Este fato demonstra que o PTT otimiza a produção de metano devido à deflocação das macromoléculas, provocando o aumento da área superficial do substrato, especialmente na fração em que o ataque microbiano é menor ou até inacessível, como as cascas, que possuem maior recalcitrância, o que favorece o contato entre substrato e microrganismos, assim como aumenta a solubilização e reduz a viscosidade do biofertilizante (AUDREY et al., 2011; ZHOU et al., 2013; KANG; YUAN, 2017; HAJJI; RHACHI, 2022).

A HA proporcionou aumento de 12,12% na produção de metano em relação ao T_1 , sem nenhuma estratégia. O primeiro estágio aeróbio auxilia no aumento da eficiência de conversão do substrato devido à otimização da hidrólise e remove o excesso de carbono degradável, promovendo o início da metanogênese (BOTHEJU et al., 2009; RAFIEENIA et al., 2017). Além disso, a primeira etapa aeróbia possibilita a liberação de gás carbônico e

biohidrogênio, a partir da fermentação inicial, e assim diminui o acúmulo destes no reator, o que pode provocar aumento de AGVs e queda do pH.

O T₁ apresentou produção específica de biogás e metano (0,61 m³ kgSVd⁻¹ e 0,33 m³CH₄ kgSVd⁻¹) menor em relação ao T₂ e T₃; no entanto, foi estável em todo o processo, com produção de biogás constante. A estabilidade do T₁ na DA dos RFV se justifica pela aclimatação do substrato ao meio, visto que estudos anteriores deste experimento demonstraram acidificação na DA sem pré-tratamento, quando não foi utilizada a progressão gradativa da carga (dados não apresentados).

As estratégias para minimizar a acidificação do meio e maximizar a produção de metano proporcionaram as maiores produções específicas de biogás (p<0,05) (T₃ e T₂). No entanto, quando estas estratégias foram associadas em um único reator, foi observada menor capacidade de degradação do material orgânico, visto que o T₄ foi conduzido apenas com 2%ST. Acima desta concentração, o sistema inibiu e foi a menor produção específica de biogás e metano (0,52 m³ kgSVd⁻¹ e 0,28 m³CH₄ kgSVd⁻¹) do experimento. Apesar deste reator ter apresentado a menor produção de metano e tendência de acidificação, não houve interrupção da produção de biogás na DA, o que está provavelmente relacionado à alcalinidade do meio fornecida pelo reciclo do biofertilizante e pela seleção natural dos microrganismos anaeróbios em condições extremas (DAMACENO et al., 2019), bem como da aclimatação gradativa do substrato ao meio no início do processo.

Damaceno et al. (2019) utilizaram 60% de biofertilizante em substituição à água de diluição na CoDA de proporções crescentes de batata-doce e lodo de flotador. Os autores mencionam o efeito alcalinizante do uso de reciclo nas maiores proporções de batata-doce, que possui tendência a acidificação na DA, dada a alta concentração de carboidratos facilmente degradáveis.

As concentrações de metano nos reatores foram, entre 54 e 53%; contudo, as produções específicas de metano (0,41 – 0,28 m³CH₄ kgSVd⁻¹) foram próximas e até superiores às de outros autores na DA de RFV ou CoDA (LANE, 1983; GANESH et al., 2014; EDWIGES et al., 2018, BRES et al., 2018) em regime semicontínuo de alimentação e condições mesofílicas, apesar destes autores terem encontrado percentuais de metano superiores às deste estudo.

Pode-se observar elevadas produções de biogás, com maiores teores de CO₂ neste estudo, que ocorrem associadas à produção dos AGVs, em virtude da alta quantidade de carboidratos de fácil degradação dos RFV utilizados, o que favorece a rapidez da fase de hidrólise, sendo convertidos a ácidos orgânicos (BOUALLAGUI et al., 2004; DAMACENO, 2018). Além disso, frutas, legumes e verduras possuem um sistema de defesa para proteção contra ataques microbianos, o que afeta a atividade de diversos microrganismos, sendo um desafio na DA (WIKANDARI et al., 2013), como a produção de car-3-eno e alfa-pineno da manga, acetato de etila no mamão (WIKANDARI, 2014) e, ainda, alicina da cebola (TAO et

al., 2021). Ainda neste sentido, Prado et al. (2010) objetivaram avaliar as concentrações de metano no biogás produzido durante a DA de água residuária de café. Os autores concluíram que as variáveis que mais influenciaram a variação das concentrações de metano no biogás foram a temperatura, o pH, a acidez e a concentração dos compostos fenólicos presentes.

5.2.2 Estabilidade do processo

A estabilidade no processo de DA é avaliada pelos parâmetros pH, concentração de AGVs, alcalinidade total, acidez volátil e relação AV/AT. Quando os valores destes parâmetros excedem os limites adequados, pode ocorrer instabilidade na DA e consequente inibição do processo (ZHOU et al., 2013). Os tratamentos analisados apresentaram capacidade tampão do meio, porquanto os valores de pH dos T₁, T₂, T₃ e T₄ no início, para as cargas adicionadas, foram de 4,6, 4,0, 5,0 e 4,2, e no final o pH aumentou para seus valores neutros 8, 8,1, 7,9 e 7,8, respectivamente, devido à estabilidade do processo e à atividade de bactérias metanogênicas (BOUALLAGUI et al., 2009), além de apresentarem alcalinidade inicial estimada menor que 20 mg CaCO₃ L⁻¹ e alcalinidade final de 2032,2, 2732,9, 2327,8 e 2187,8 mg L⁻¹, respectivamente. O aumento da alcalinidade no meio ocorre devido à degradação de proteínas e aminoácidos, o que acarreta a liberação de amônia (NH₃), que reage com dióxido de carbono e água, produzindo alcalinidade por meio do carbonato de amônio (KHANAL, 2008). Estão apresentados na Tabela 10 os dados das concentrações de AT, AV, AGV, relação AV/AT e pH.

Tabela 10 Concentrações de AT, AV, AGV, relação AV/AT e pH

Tratamentos	Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Acidez volátil (mg L ⁻¹)	Relação AV/AT	AGV (mg L ⁻¹)	Relação AI/AP	pH
T1	2032,2 ± 91c	740 ± 29c	0,36 ± 0b	563,3 ± 236bc	0,62 ± 0b	8,0 ± 0a
T2	2732,9 ± 63a	1276 ± 66b	0,47 ± 0b	1019,4 ± 149b	0,75 ± 0b	8,1 ± 0a
T3	2327,8 ± 59b	1306,7 ± 62b	0,56 ± 0b	335,4 ± 253c	0,93 ± 0b	7,9 ± 0ab
T4	2187,8 ± 32bc	1962,7 ± 98a	0,90 ± 0a	2562,5 ± 160a	2,3 ± 0a	7,8 ± 0b

Nota: Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com p<0,05).
COV: T₁: 2,09 gSV L⁻¹ d⁻¹; T₂: 1,77 gSV L⁻¹ d⁻¹; T₃: 1,77 gSV L⁻¹ d⁻¹ e T₄: 1,17 gSV L⁻¹ d⁻¹

O T₁ apresentou menor alcalinidade total (2032,2 mg L⁻¹); no entanto, obteve baixa relação AI/AP (0,62), o que indica que a maior parte da alcalinidade total é a bicarbonato (1245,83 mg L⁻¹), que contribui efetivamente para a capacidade tampão do processo. Também obteve a menor relação AV/AT (0,36), indicando estabilidade do reator quanto aos efeitos inibitórios causados pela acidificação. O reciclo de 40% do biofertilizante com pH neutro promoveu o aumento da alcalinidade parcial, contribuindo para o equilíbrio do sistema e

evitando acúmulo de AGVs no meio. Alino (2020) relatou um aumento de 21% na alcalinidade total da CoDA de RFV, para de grama e esgoto sanitário, com o reciclo do biofertilizante.

Para o T₂ pode-se notar que na etapa aeróbia ocorreu a fermentação inicial do substrato, provocando queda no pH e início da acidificação devido aos carboidratos de rápida degradação, sendo verificado pela maior concentração final de AGVs (1019,4 mg L⁻¹) que no T₁ e T₃. Contudo, quando esta carga entra na fase anaeróbia no reator, a DA ocorreu sem instabilidades.

O pH das cargas com PTT foi superior ao das cargas dos outros tratamentos, entre 4,8 e 5,1, indicando que o PTT aliado com o reciclo do biofertilizante contribuiu para o aumento do pH das cargas adicionadas e, conseqüentemente, para a estabilidade do processo, minimizando a acidificação do meio, causada pelos carboidratos dos RFV. O T₃ apresentou alcalinidade total de 2327,8, mg L⁻¹ e relação AI/AP (0,93) superior às dos T₁ e T₂, em razão da alcalinidade a bicarbonato (1212,22) e da alcalinidade proveniente dos ácidos orgânicos (1126,7) serem próximas. A concentração de AGVs do biofertilizante resultante do PTT foi a menor, uma vez que o PTT promove a redução do acúmulo de AGVs no meio, por meio da redução dos ácidos graxos de cadeia longa a ácidos graxos de menor peso molecular, pelo aumento da temperatura (LI; JIN, 2015).

O T₄ obteve 2187,8 mg L⁻¹ de alcalinidade total; não obstante, a maior parte foi de alcalinidade intermediária (1523,3 mg L⁻¹) relacionada aos ácidos orgânicos, e somente 664,4 mg L⁻¹ da alcalinidade a bicarbonato, que contribuiu para o tamponamento do sistema, além da maior concentração de acidez volátil, de AGVs e maior relação AV/AT e AI/AP. O fato indica que a associação do PTT e a HA leva ao desequilíbrio no sistema devido ao acúmulo de AGVs no meio (2562,5 mg L⁻¹), igualmente observado na baixa produção de biogás e metano, assim como a barreira química causada pela presença de compostos bioativos que possuem atividade antimicrobiana, os inibidores naturais presentes em resíduos facilmente degradáveis (MILLATI et al., 2020), auxiliaram no desbalanceamento do processo.

Lane (1984) sugere que, para manter o balanceamento e a estabilidade na DA, a relação AV/AT deve ser menor que 0,7 e a alcalinidade total não deve ser menor que 1500 mg L⁻¹. Assim, Bouallagui et al. (2009) ressaltam que, mantendo-se nestas faixas, pode-se evitar a ocorrência de um possível desequilíbrio entre as bactérias anaeróbias na DA de RFV. Estudos anteriores com resíduos de alimentos e RFV relatam concentrações de AGVs variando entre 750 e 2000 mg L⁻¹ associados à estabilidade na DA mesofílica (DINSDALE et al., 2000; BOUALLAGUI et al., 2009; LIN et al., 2011; GNAOUI et al., 2019). Excetuando-se o T₄, os tratamentos analisados neste estudo ficaram nas faixas de estabilidade para a DA de RFV.

As concentrações dos ácidos acético, butírico e propiônico, bem como suas porcentagens, estão apresentadas na Figura 20.

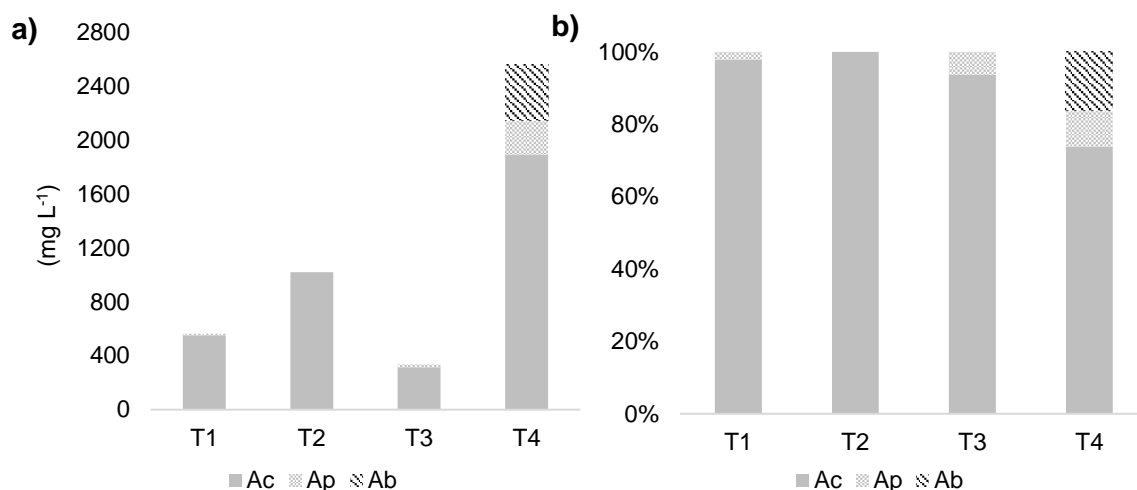


Figura 20 Concentração dos ácidos graxos voláteis (a) e porcentagem de cada ácido graxo volátil em relação à concentração total (b).

Nota: Ac – ácido acético; Ap – ácido propiônico; Ab – ácido butírico.

O ácido acético foi responsável por 100, 97,88, 93,74 e 73,71%, das concentrações dos T₂, T₁, T₃ e T₄, respectivamente. O acetato é um importante precursor da metanogênese, já que 60-70% do metano é gerado pelas bactérias metanogênicas acetoclásticas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; ANGELIDAKI; BATSTONE, 2010).

O T₄ apresentou 260,19 mg L⁻¹ de ácido propiônico (10,15% dos AGVs totais), já o T₁ e T₃, obtiveram concentrações baixas de ácido propiônico 11,97 e 21,21 mg L⁻¹, equivalente a 2,13 e 6,33% dos AGVs totais, respectivamente. Isso ocorre, pois, a taxa de degradação do ácido propiônico envolve reações enzimáticas específicas e sua redução é termodinamicamente desfavorável na DA (WANG et al., 1999). Assim como em pH próximo a 8, o ácido propiônico e o ácido acético permanecem (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). O ácido butírico permanece em pH mais baixo, podendo ser formado pelo alongamento da cadeia do ácido acético, principalmente em condições mais ácidas (pH de 5,2) (LEEJW et al., 2020). Então, o aumento da acidez volátil e o aumento de AGVs no T₄ provocaram o acúmulo do ácido butírico.

5.2.3 Eficiência de remoção de material orgânico

Na Tabela 11 estão apresentadas as concentrações do afluente e efluente, bem como os valores de remoção de material orgânico encontrados no efluente, na forma de sólidos totais, sólidos voláteis, carbono orgânico total, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio.

Tabela 11 Caracterização dos efluentes e afluentes e teores de remoção do material orgânico dos tratamentos

Parâmetros (unidades)		Tratamentos			
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
ST (%)	A	3,8±0,2a	2,9±0,1b	3,5±0,1a	2,2±0,1c
	E	0,7±0,1a	0,6±0,0a	0,7±0,0a	0,7±0,1a
Redução (%)		82,2	78,4	80,4	70,6
SV (%)	A	89,5±2,5a	88,4±2,9a	88,7±1,2a	87,6±2,3a
	E	54,1±4,3a	52,5±1,8a	56,7±2a	54,6±2,1a
Redução (%)		89,3	87,2	87,5	81,7
COT (%ST)	A	49,8±1,4a	49,1±1,6a	49,3±0,7a	48,7±1,3a
	E	30,1±2,4a	29,2±1,0a	31,5±1,1a	30,3±1,2a
Redução (%)		39,6	40,6	36,1	37,7
DQO (g L ⁻¹)	A	54,1±5a	28,5±1,1b	35,4±2,3b	33,1±2,9b
	E	5,2±0,2a	4,5±0,2b	6,2±0,3c	7,0±0,2d
Redução (%)		90,4	84,4	82,5	78,7

Nota: Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$).
COV: T₁: 2,09 gSV L⁻¹ d⁻¹; T₂: 1,77 gSV L⁻¹ d⁻¹; T₃: 1,77 gSV L⁻¹ d⁻¹ e T₄: 1,17 gSV L⁻¹ d⁻¹. A.: Afluente; E.: Efluente.

O T₁ apresentou as maiores reduções de ST, SV e DQO, exemplificando que a acidez volátil teve relação com o consumo do material orgânico nos reatores, já que o T₁ apresentou menor acidez volátil, menor relação AV/AT e AI/AP. O T₄, que obteve maior acidez volátil e as maiores relações AV/AT e AI/AP, acarretou menor redução de SV, ST e DQO, assim como em menor produção de biogás e metano. Damaceno (2018) também verificou a relação da redução dos SV com a acidez volátil, em que os tratamentos com maiores porcentagens de batata-doce em relação ao lodo de flotador obtiveram maiores teores de acidez volátil e menores percentuais de redução de SV.

A maior remoção de carbono foi observada no T₂ devido à primeira etapa aeróbia, que facilita a remoção do carbono degradável (BOTHEJU et al., 2009; RAFIEENIA et al., 2017), assim como para o T₄, que obteve remoção de carbono superior à do T₃.

Não foi observada a relação direta da maior redução de ST, SV e DQO com a maior produção de biogás e metano, uma vez que a configuração dos reatores anaeróbios de fluxo tubular horizontal facilita a sedimentação de sólidos e não possui mecanismos de agitação (RESTREPO, 2019).

5.2.4 Valorização agrônômica do biofertilizante

Visando a recuperação de nutrientes contidos nos substratos e sua aplicação agrônômica, os biofertilizantes dos tratamentos T₁, T₂, T₃ e T₄, despertam atenção. Na Tabela

12 pode-se observar as concentrações de NPK, dos macronutrientes secundários Ca e Mg e dos micronutrientes Mn, Fe, Cu e Zn no biofertilizante.

Tabela 12 Concentrações dos macronutrientes primários e secundários e micronutrientes primários dos biofertilizantes provenientes do ensaio semicontínuo

Tratamentos	mg L ⁻¹		
	NTK	P	K
T ₁	555,8±25,3 c	78,2±4 b	970,2±65,4 a
T ₂	693,3±4,3 ab	84,3±3,5 ab	957,4±39,7 a
T ₃	739,7±12,7 a	92,6±3,7 ab	875,8±20,7 a
T ₄	666,1±32,2 b	112,9±23,8 a	687,1±25,4 b

Tratamentos	mg L ⁻¹					
	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn
T ₁	1583,1±34	159,4±22 b	0,2±0,1 b	4,6±1,8 b	1,1±0,6	0,9±0,2
T ₂	1713,4±85	225±11 ab	0,5±0,1 b	4,4±0,6 b	1,3±0,6	1,5±0,4
T ₃	1734,8±81	246,9±40 a	0,6±0,2 b	5,3±0,7 ab	1,8±0,5	0,7±0,1
T ₄	1663,8±56	225,2±21 a	1,4±0,5 a	8,4±2,3 a	2,1±0,6	1,2±0,6

Nota: Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com p<0,05).

Pesquisas demonstram que a recuperação dos nutrientes dos biofertilizantes pode reduzir o uso de fertilizantes minerais na agricultura (NASCIMENTO, 2010; CLAUDINO, 2017; DAMACENO et al., 2019; RESTREPO, 2019, BULIGON, 2021). O potássio foi o macronutriente presente em maior quantidade no biofertilizante de todos os tratamentos, tal como encontrado por outros autores no biofertilizante proveniente dos RFV (BOUALLAGUI et al., 2003; MARTÍ-HERRERO et al., 2018), isso pois estes resíduos são ricos em nutrientes.

Considerando uma produção diária de 1,3 toneladas de RFV gerados no CEASA de Cascavel, PR, dos quais 11,42% são ST após o pré-tratamento térmico, tem-se o volume anual de 1.256.961,33 L de biofertilizante. Todavia, 40% do biofertilizante é reciclo (370.704,53 L); dessa maneira, o volume anual disponível é de 886.256,8 L. Considerando o uso do processo de DA como destinação dos RFV, bem como considerando o volume anual que pode ser gerado de biofertilizante, confeccionou-se a Tabela 13 com o quantitativo dos macronutrientes primários que poderiam ser recuperados anualmente.

Tabela 13 Recuperação anual dos macronutrientes primários

Unidades	NTK	P	K
mg L ⁻¹	739,7	92,63	875,81
kg ano ⁻¹	655,6	82,1	776,2
-	Sulfato de amônio	Superfosfato simples	Cloreto de potássio
kg ano ⁻¹	3.277,8	1.044,4	1.558,8

Notas: N sulfato de amônio = (N * 100)/20; P para superfosfato simples = ((P * 2,29)*100)/18; K para cloreto de potássio = ((K * 1,205)*100)/60.

Conforme pode ser observado na Tabela 13, é possível recuperar anualmente aproximadamente 3,3, 1,04 e 1,6 toneladas de nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente, por meio do processo de DA dos RFV do CEASA de Cascavel, PR.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e considerando os objetivos propostos, pode-se concluir que:

- Em ensaio batelada, o PTM favorece e acelera a produção de biohidrogênio dos RFV;
- O pré-tratamento térmico favorece a produção de biogás e metano na DA de RFV, no ensaio semicontínuo;
- A combinação das estratégias de HA e PTT afetam negativamente o processo de DA e o aproveitamento energético dos RFV;
- O PTT apresentou maior recuperação de nutrientes por meio do biofertilizante.

7 REFERÊNCIAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR. 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987.
- ABRELPE. Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2020**. ABRELPE, 2020.
- ALIBARDI, L.; COSSU, R. Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products. **Waste Management**, v. 47, p. 69-77, 2016.
- ALINO, J. H. L. **Codigestão de resíduos de apra de grama, resíduos de frutas e vegetais e esgoto sanitário**: efeito do pré-tratamento e recirculação do digestato. 2020. 84f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Medianeira, 2020.
- ANGELIDAKI, I.; BATSTONE, D. J. Anaerobic digestion: Process. In: CHRISTENSEN, T. H. (Ed.). **Solid Waste Technology and Management**. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell Publishing, 2011. p. 583-600.
- ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V. Biofuels generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. **Bioresource technology**, v. 99, n. 1, p. 110-119, 2008.
- APHA. AMERICAN PUBLIC HELTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 18a. ed. Washington: APHA, 2005.
- AUDREY, P.; JULIEN, L.; CHRISTOPHE, D.; PATRICK, L. Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: a better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach. **Biochemical Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 178-184, 2011.
- AZBAR, N.; SPEECE, R. E. Two-phase, two-stage, and single-stage anaerobic process comparison. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 3, p. 240-248, 2001.
- BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An experimental study on the effects of oxygen in bio-gasification - Part 2. Conferência Internacional de Energias Renováveis e Qualidade de Energia (ICREPQ' 10). **Anais...** Granada, Espanha, 2010.
- BOUALLAGUI, H.; CHEIKH, B. R.; MAROUANI, L.; HAMDÍ, M. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 1, p. 85-89, 2003.
- BOUALLAGUI, H.; HAOUARI, O.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, B. R.; MAROUANI, L.; HAMDÍ, M. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. **Process biochemistry**, v. 39, p. 2143-2148, 2004a.
- BOUALLAGUI, H.; LAHDHEB, H.; ROMDAN, B.; RACHDI, B.; HAMDÍ, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 5, p. 1844-1849, 2009.
- BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS, M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R.; CHEIKH, R. B.; TOUHAMI, Y.; DELGENES, J. P.; HAMDÍ, M. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable

wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, n. 2, p. 193-197, 2004.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, B. R.; HAMDI, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2020**. Brasília: SNS/MDR, 2021.

BRASIL. **Instrução normativa nº 81, de 19 de dezembro de 2018**. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade e os Procedimentos para uso na Alimentação Animal de Coprodutos da Indústria da Alimentação Humana e Animal. Brasília: Diário Oficial, 20 dez. 2018.

BREMM, R. R. R.; DAMASENO, S. G.; SECCO, D.; BOAS, M. A. V.; TORRES, D. G. B.; MEES, J. B. R.; KUMMER, L. Potencial de uso de lodo de esgoto na cultura do milho em latossolo argiloso no oeste do Paraná. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 23, p. 17-24, 2012.

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

BULIGON, E. L. **Valorização agrônômica da água residuária de suinocultura**: uso de biofertilizante na cultura do milho de segunda safra. 2021. 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, PR, 2018.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás**. 1985. 75f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Botucatu, 1985.

CAESB. Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. **Decreto 18.328/97 – Do lançamento de efluentes líquidos na rede coletora de esgotos**. Brasília, 1997.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ S.A. Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 2020. **Institucional – Histórico**. Disponível em: <https://www.ceasa.pr.gov.br/Pagina/Historico>. Acesso em: 31 maio 2022.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ. Relatório Integrado de Sustentabilidade, **Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento do Paraná**. Curitiba, 2021. 24 p.

CEASA. CENTRAL DE ABASTECIMENTO DO PARANÁ S.A. Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 2021a. **CEASATEC – Segurança alimentar e nutricional – Banco de alimentos**. Disponível em: <https://www.ceasa.pr.gov.br/Pagina/Banco-de-Alimentos>. Acesso em: 31 maio 2022.

CESAMA. Companhia de Saneamento Municipal. **Condições para lançamento de efluentes líquidos na rede coletora de esgotos da CESAMA**. Juiz de Fora, 2018.

CIECIURA-WŁOCH, W.; BOROWSKI, S. Biohydrogen production from wastes of plant and animal origin via dark fermentation. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 27, n. 2, p. 101-113, 2019.

CIECIURA-WŁOCH, W.; BOROWSKI, S.; OTLEWSKA, A. Biohydrogen production from fruit and vegetable waste, sugar beet pulp and corn silage via dark fermentation. **Renewable Energy**, v. 153, p. 1226-1237, 2020.

CLAUDINO, E. S. **Uso do efluente gerado pela digestão anaeróbia de resíduos vegetais para a produção de hortaliças**. 2017. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Medianeira, 2017.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Centrais de Abastecimento: Comercialização total de frutas e hortaliças**, Brasília, v. 5, p. 1-21, 2021.

COSTA, M. S. S. de M. **Caracterização dos dejetos de novilhos superprecoces: reciclagem energética e de nutrientes**. 2005. 123f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, UNESP, Botucatu, 2005.

DALIAKOPOULOS I. N.; TSANIS, I. K.; KOUTROULIS, A.; KOURGIALAS, N. N.; VAROUCHAKIS, A. E.; KARATZAS, G. P.; RITSEMA, C. J. The threat of soil salinity: a European scale review, **Science Total Environment**, v. 573, n. 15, p. 727-739, 2016.

DAMACENO, F. M. **Codigestão anaeróbia do lodo obtido em abatedouros de frango e batata-doce: valorização energética e agrônômica**. 2018. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, PR, 2018.

DAMACENO, F. M.; BULIGON, E. L.; RESTREPO, J. C. P. S.; CHIARELOTTO, M.; NIEDZIALKOSKI, R. K.; COSTA, L. A. M.; LUCAS JUNIOR, J.; COSTA, M. S. S. M. Semi-continuous anaerobic co-digestion of flotation sludge from broiler chicken slaughter and sweet potato: Nutrients and energy recovery. **Science of the Total Environment**, v. 683, p.773-781, 2019.

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

DINESH, G. K.; CHAUHAN, R.; CHAKMA, S. Influence and strategies for enhanced biohydrogen production from food waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 807-822, 2018.

DINSDALE, R. M.; PREMIER, G. C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Two-stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters. **Bioresource technology**, v. 72, n. 2, p. 159-168, 2000.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination sugars and related substance. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p.350-356, 1956.

EDWIGES, T.; FRARE, L. M.; ALINO, J. H. L.; TRIOLO, J. M.; FLOTATS, X.; COSTA, M. S. S. M. Methane potential of fruit and vegetable waste: an evaluation of the semicontinuous anaerobic mono-digestion. **Environmental Technology**, v. 41, n. 7, p. 921-930, 2018

EDWIGES, T. **Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento**. 2017. 81f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, PR, 2017.

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.

GNAOUI, Y. E.; KAROUACHA, F.; BAKRAOUIA, M.; BARZB, M.; BARI, H. E. Mesophilic anaerobic digestion of food waste: effect of thermal pretreatment on improvement of anaerobic digestion process. **Energy Reports**, v. 6, n. 5, p. 417-422, 2020.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRERE, H.; STEYER, J. Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: role of butyrate and lactate pathways. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7476-7485, 2014.

GUWY, A.; DINSDALE, R. M.; KIM, J. R.; MASSANET-NICOLAU, J.; PREMIER, G. Fermentative biohydrogen production systems integration. **Bioresource technology**, v. 102, n. 18, p. 8534-8542, 2011.

HAJJI, A.; RHACHI, M. The effect of thermochemical pretreatment on anaerobic digestion efficiency of municipal solid waste under mesophilic conditions. **Scientific African**, v. 16, 2022.

HASEGAWA, S.; SHIOTA, N.; KATSURA, K.; AKASHI, A. Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion. **Water science and technology**, v. 41, n. 3, p. 163-169, 2000.

HANAKI, K.; MATSUO, T.; NAGASE, M. Mechanism of Inhibition Caused by Long-Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion Process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, n. 7, p. 1591-1610, 1981.

HU, Z.; YU, H.; ZHU, R. Influence of particle size and pH on anaerobic degradation of cellulose by ruminal microbes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 55, n. 3, p. 233-238, 2005.

IZUMI, K.; OKISHIO, Y.; NAGAO, N.; NIWA, C.; YAMAMOTO, S.; TODA, T. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 601-608, 2010.

JI, C.; KONG, C.; MEI, Z.; LI, J. A review of the anaerobic digestion of fruit and vegetable waste. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 183, n. 3, p. 906-922, 2017.

JIMÉNEZ, E. I.; GARCÍA, V. P. Relationships between organic carbon and total organic matter in municipal solid wastes and city refuse composts. **Bioresource Technology**, v. 41, n. 3, p. 265-272, 1992.

KANG, A. J.; YUAN, Q. Enhanced anaerobic digestion of organic waste. **Solid waste management in rural areas**, v. 7, 2017.

KESKIN, T.; ARSLAN, K.; ABUBACKAR, H. N.; VURAL, C.; EROGLU, D.; KARAALP, D.; YANIK, J.; OZDEMIR, G.; AZBAR, N. Determining the effect of trace elements on biohydrogen production from fruit and vegetable wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10666-10677, 2018.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 492 p.

KIELY, G.; TAYFUR, G.; DOLAN, C.; TANJI, K. Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes. **Water research**, v. 31, n.3, p. 534-540, 1997.

KHANAL, S. K.; CHEN, W.; LI, L.; SUNG, S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 11, p. 1123-1131, 2004.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DO AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. 1. ed. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

LANE, A. G. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste. **Biomass**, v. 5, n. 4, p. 245-259, 1984.

LANDINE, R. C.; BROWN, G. J.; COCCI, A. A.; VIRARAGHAVAN, T. Anaerobic treatment of high strength, high solids potato waste. **Agricultural wastes**, v. 7, n. 2, p. 111-123, 1983.

LEEUW, K. D.; SMIT, S. M.; OOSSANEN, S.; MOERLAND, M. J.; BUISMAN, C. J. N.; STRIK, D. P. B. T. B. Methanol-Based Chain Elongation with Acetate to n-Butyrate and Isobutyrate at Varying Selectivities Dependent on pH. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 22, p. 8184-8194, 2020.

LE, C.; STUCKEY, D. C. Impact of feed carbohydrates and nitrogen source on the production of soluble microbial products (SMPs) in anaerobic digestion, **Water Research**, v. 122, p. 10-16, 2017.

LI, Y.; JIN, Y. Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste. **Renewable Energy**, v. 77, p. 550-557, 2015.

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 Sciences**, v. 23, n. 8, p. 1403-1408, 2011.

MAH, R. A. The methanogenic bacteria, their ecology and physiology. **Trends in the Biology of Fermentations for Fuels and Chemicals**, p. 357-374, 1981.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MARTÍ-HERRERO, J.; SORIA-CASTELLON, G.; DIAZ-DE-BASURTO, A.; ALVAREZ, R.; CHEMISANA, D. Biogas from a full-scale digester operated in psychrophilic conditions and fed only with fruit and vegetable waste. **Renewable Energy**, v. 133, p. 676-684, 2019.

MATEUS, S.; CARVALHEIRA, M.; CASSIDY, J.; FREITAS, E.; OEHMEN, A.; REIS, M. A. M. Two-stage anaerobic digestion system treating different seasonal fruit pulp wastes: Impact on biogas and hydrogen production and total energy recovery potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 141, p. 105694, 2020.

MILLATI, R.; WIKANDARIA, R.; ARIYANTO, T.; PUTRI, R. U.; TAHERZADEH, M. J. Pretreatment technologies for anaerobic digestion of lignocelluloses and toxic feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 304, 2020.

MIZUKI, E.; AKAO, T.; SARUWATARI, T. Inhibitory effect of Citrus unshu peel on anaerobic digestion. **Biological Wastes**, v. 33, p. 161-168, 1990.

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

MONTORO, S. B.; LUCAS JUNIOR, J.; SANTOS, D. F. L.; COSTA, M. S. S. M. Anaerobic co-digestion of sweet potato and dairy cattle manure: a technical and economic evaluation for energy and biofertilizer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 1082-1091, 2019.

NASCIMENTO, R. C. O uso do biofertilizante em solos agrícolas do cerrado da região do alto Paranaíba (MG). **Boletim Goiano de Geografia**, v. 30, n. 2, p. 55-66, 2010.

NATHAO, C.; SIRISUKPOKA, U.; PISUTPAISAL, N. Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15764-15769, 2013.

NG, W. P. Q.; LAM, H. L.; VARBANOV, P. S.; KLEMES, J. J.; Waste-to-energy (WTE) network synthesis for municipal solid waste (MSW). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 866-874, 2014.

NITSCHKE, P. R.; CARAMORI, P. H.; RICCE, W. S.; PINTO, L. F. D. **Atlas climático do estado do Paraná**. Londrina, PR: Instituto Agrônômico do Paraná, 2019. 210 p.

NOIKE, T.; TAKABATAKE, H.; MIZUNO, O., OHBA, M. Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 11-12, p. 1367-1371, 2002.

PALMOWSKI, L. M.; MÜLLER, J. A. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. **Water science and technology**, v. 41, n. 3, p. 155-162, 2000.

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, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2012.

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

POHLAND, F. G.; GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes-the two-phase concept. **Environmental letters**, v. 1, n. 4, p. 255-266, 1971.

PRADO, M. A.; CAMPOS, C. M. M.; SILVA, J. F. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, p. 475-484, 2010.

RAFIEENIA, R.; GIROTTO, F.; PENG, W.; CONSSU, R.; PIVATO, A.; RAGA, R.; LAVAGNOLO, M. C. Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions. **Waste Management**, v. 59, p. 194-199, 2016.

RESTREPO, J. C. P. S. **Codigestão anaeróbia de lodo de flotor do abate de frangos e caldo de cana-de-açúcar**. 2019. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel,PR, 2019.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Waste. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RUIZ, B.; BENITO, A.; RIVERA, J. D.; FLOTATS, X. Assessment of different pre-treatment methods for the removal of limonene in citrus waste and their effect on methane potential and methane production rate. **Waste Management and Research**, v. 34, n. 12, p. 1249-1257, 2016.

SAIDI, R.; LIEBGOTT, P. P.; GANNOUN, H.; GAIDA, L. B.; MILADI, B.; HAMDY, M.; BOUALLAGUI, H.; AURIA, R. Biohydrogen production from hyperthermophilic anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes in seawater: Simplification of the culture medium of *Thermotoga maritima*. **Waste Management**, v. 71, p. 474-484, 2018.

SAMAE. Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto. **Decreto municipal nº 380/2017**. Iporã, 2017.

SANTOS, T. M. B. **Balanco energético e adequação do uso de biodigestores em galpões de frangos de corte**. 2001. 179f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal, 2001.

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

SOLTAN, M.; ELSAMADONY, M.; MOSTAFAD, A.; AWADE, H.; TAWFIK, A. Nutrients balance for hydrogen potential upgrading from fruit and vegetable peels via fermentation process. **Journal of environmental management**, v. 242, p. 384-393, 2019.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 17, n. 9, p. 416A-427A, 1983.

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.

TAO, Z.; CHEN, C.; YANG, Q.; ZHONG, Z.; WAN, Y.; CHEN, S.; YAO, F.; PI, Z.; LI, X.; WANG, D. Understanding the impact of allicin for organic matter release and microorganism community in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. **Science of the Total Environment**, v. 776, 2021.

TAO, Z.; WANG, D.; YAO, F.; HUANG, X.; WU, Y.; DU, M.; CHEN, Z.; AN, H.; LI, X.; YANG, Q. The effects of thiosulfates on methane production from anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste and mitigate method. **Journal of hazardous materials**, v. 384, 2020.

TEJADA, M.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; GÓMEZ, I.; FRANCO-ANDREU, L.; BENÍTEZ, C.; PARRADO, J. Use of biofertilizers obtained from sewage sludges on maize yield. **European Journal of Agronomy**, v. 78, p. 13-19, 2016.

TOERIEN, D. F.; HATTINGH, W. H. J. Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. **Water Research**, v. 3, n. 6, p. 385-416, 1969.

VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, v. 74, n. 10, p. 3583, 1991.

VERRIER, D.; ROY, F.; ALBAGNAC, G. Two-phase methanization of solid vegetable wastes. **Biological wastes**, v. 22, n. 3, p. 163-177, 1987.

WANG, Q.; KUNINOBU, M.; OGAWA, H. I.; KATO, Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. **Biomass and Bioenergy**, v. 16, n. 6, p. 407-416, 1999.

WIKANDARI, R.; GUDIPUDI, S.; PANDIYAN, I.; MILLATI, R.; TAHERZADEH, M. T. Inhibitory effects of fruit flavors on methane production during anaerobic digestion. **Bioresource technology**, v. 145, p. 188-192, 2013.

WIKANDARI, R. **Effect of fruit flavors on anaerobic digestion**: inhibitions and solutions. 2014. 150f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade de Borås, Borås, Suécia, 2014.

WU, Y.; WANG, C.; LIU, X.; MA, H.; WU, J.; ZUO, J.; WANG, K. A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 16-23, 2016.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2009.

YUAN, X.; SHI, X.; ZHANG, P.; WEI, Y.; GUO, R.; WANG, L. Anaerobic biohydrogen production from wheat stalk by mixed microflora: Kinetic model and particle size influence, **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9007-9012, 2011.

ZIA, M.; AHMED, S.; KUMAR, A. Anaerobic digestion (AD) of fruit and vegetable market waste (FVMW): potential of FVMW, bioreactor performance, co-substrates, and pre-treatment techniques. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-20, 2020.

ZHANG, C.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource technology**, v. 129, p. 170-176, 2013.

ZHANG, T.; YANG, Y.; XIE, D. Insights into the production potential and trends of China's rural biogas. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 8, p. 1068-1082, 2015.

ZHOU, Y.; TAKAOKA, M.; WANG, W.; LIU, X.; OSHITA, K. Effect of thermal hydrolysis pre-treatment on anaerobic digestion of municipal biowaste: a pilot scale study in China. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 116, n. 1, p. 101-105, 2013.