

Eliminação/Valorização de Resíduos de Frutas (kiwi) por Digestão Anaeróbia

Bárbara Camacho Gonçalves

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária para obtenção do Grau de Mestre
em Tecnologia Ambiental*

Orientado por

Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins

Prof. Doutora Cristiane Kreutz

**Bragança
2016**

Bárbara Camacho Gonçalves

Eliminação/Valorização de Resíduos de Frutas (kiwi) por Digestão Anaeróbia

**Bragança
2016**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as graças concedidas e por sempre me guiar pelos melhores caminhos.

Aos meus pais, Rui e Simone, por todo amor e sacrifício que fazem em prol da minha felicidade. Por serem meus heróis, meus exemplos e meu porto-seguro. Tudo o que sou e faço é por vocês.

Ao meu irmão, Guilherme, pelo companheirismo, amizade, carinho e apoio em todas as minhas decisões. Você é o meu melhor presente.

Aos meus familiares, por me ensinarem diariamente o valor de uma família, o significado de união, e por sempre apoiarem e acreditarem em mim e nos meus sonhos. Eu nunca conseguirei ser grata o suficiente.

Ao Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins, do Departamento de Tecnologia Química e Biológica da ESTiG-IPB, orientador deste trabalho, por todos os ensinamentos transmitidos, por todo apoio, pela paciência e pela confiança depositada em mim. Serei eternamente grata.

À Professora Doutora Cristiane Kreutz do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), também orientadora deste trabalho, pelo auxílio e disponibilidade.

À Engenheira Maria João Afonso, técnica do Laboratório de Processos Químicos, pelo carinho, amizade, paciência e ajuda em todos os momentos. Grande parte deste trabalho só aconteceu devido ao seu apoio.

À todos os professores do curso de Engenharia Ambiental da UTFPR-CM, por todos os ensinamentos dedicados ao longo desses anos.

Aos professores do Instituto Politécnico de Bragança (IPB), que foram extremamente cuidadosos e acolhedores durante toda a minha estadia em Portugal.

Aos meus amigos do Brasil, que mesmo de longe sempre se fizeram presentes, me dando forças e me incentivando a ir atrás dos meus objetivos. O apoio de vocês foi essencial.

À todas as pessoas que conheci em Portugal, por dividirem comigo histórias e momentos que ficarão guardados para sempre em minha memória. Vocês foram a minha família aqui.

À todos que de forma direta ou indireta participaram desta fase da minha vida, fica registrada aqui a minha eterna gratidão.

Este trabalho foi em parte financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivo Específico.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Resíduos Sólidos	3
2.2 Resíduos Agroindustriais.....	4
2.3 Resíduos de Frutas	5
2.4 Resíduos de Kiwi.....	6
2.5 Digestão Anaeróbia	7
2.6 Fatores que Influenciam o Processo de Digestão Anaeróbia.....	11
2.6.1 Temperatura	11
2.6.2 pH.....	12
2.6.3 Relação C/N	12
2.6.4 Teor de Sólidos.....	13
2.6.5 Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)	13
2.6.6 Agitação.....	14
2.6.7 Inibidores	14
2.7 Digestores Anaeróbios	14
2.7.1 Tipo de Digestor.....	15
2.8 Biogás	20
2.8.1 Produção de Biogás.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Materiais.....	22
3.1.1 Reator.....	23
3.1.2 Substrato	24
3.1.3 Inóculo	25
3.1.4 Funcionamento do Reator.....	25
3.2 Métodos	26
3.2.1 Ensaio Experimentais.....	27
3.2.2 pH.....	28
3.2.3 Alcalinidade	29
3.2.4 Ácidos Gordos Voláteis (AGV).....	29

3.2.5 Teor de Sólidos.....	29
3.2.6 Carência Química de Oxigênio (CQO)	30
3.2.7 Carbono	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Experiência 1	30
4.2 Experiência 2	33
4.3 Experiência 3	36
4.4 Experiência 4	38
4.5 Experiência 5	40
4.6 Experiência 6	43
4.7 Experiência 7	45
4.8 Experiência 8	47
4.9 Experiência 9	49
4.10 Experiência 10.....	52
4.11 Volume de Metano e Qualidade de Biogás para Diversos Resíduos	55
4.12 Valorização Energética do Biogás Gerado	56
5 CONCLUSÕES.....	56
6 TRABALHO FUTURO.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
ANEXOS.....	65
A.1 Método 4500 - H ⁺ B. Electrometric Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)	65
A.2 Método 2320 B. Titration Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998).....	65
A. 3 Método 3.1.5. Titulométrico/Potenciométrico (Métodos de Análises Físico-Químicas de Rotina de Águas Residuárias Tratadas Biologicamente - 2005)	66
A.4 Método 2540 B. Total Solids Dried at 103-105°C (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)	66
A.5 Método 2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)	67
A.6 Método 5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases da Digestão Anaeróbia.....	10
Figura 2 - Digestor Descontínuo de Uma Fase.	16
Figura 3 - Digestor Descontínuo de Múltiplas Fases.	16
Figura 4 - Digestor Descontínuo Híbrido com UASB.....	16
Figura 5 - Digestor Contínuo de Mistura Completa (CSTR).	17
Figura 6 - Digestor Contínuo de Leito de Lamas de Fluxo Ascendente (UASB).....	18
Figura 7 - Digestor Contínuo de Contato.....	18
Figura 8 - Digestor Contínuo de Fluxo-Pistão (<i>Plug-Flow</i>).	19
Figura 9 - Materiais utilizados para a montagem do sistema <i>BCS-CH4biogas BlueSens</i>	23
Figura 10 - Elementos de controlo e de comunicação <i>BACCom12</i>	23
Figura 11 - Resíduo de kiwi após trituração.	24
Figura 12 - Lama anaeróbia.....	25
Figura 13 - Layout dos ensaios experimentais (reator batch, sensores de medição da qualidade do biogás, fluxímetro, unidades de comunicação e computador).....	26
Figura 14 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 1.....	32
Figura 15 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 1.	32
Figura 16 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 2.....	34
Figura 17 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 2.	34
Figura 18 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 3.	37
Figura 19 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 3.	37
Figura 20 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 4.....	39
Figura 21 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 4.	40
Figura 22 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 5.....	42
Figura 23 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 5.	42
Figura 24 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 6.....	44
Figura 25 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 6.	44
Figura 26 -Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 7.....	46
Figura 27 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 7.....	46
Figura 28 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 8.....	48
Figura 29 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 8.	49
Figura 30 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 9.....	51
Figura 31 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 9.....	52
Figura 32 - Concentração de CH ₄ no biogás durante o período da Experiência 10....	54
Figura 33 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 10.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ensaio experimentais realizados e respectiva composição.	27
Tabela 2 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 1 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	33
Tabela 3 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 2 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	35
Tabela 4 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 3 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	38
Tabela 5 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 4 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	40
Tabela 6 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 5 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	43
Tabela 7 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 6 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	45
Tabela 8 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 7 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	47
Tabela 9 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 8 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	49
Tabela 10 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 9 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	52
Tabela 11 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 10 (CQO _S = 228 g/L e SV _S = 164 g/L).	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Produção de Biogás em 2013.....	21
Quadro 2 - Tipo de reator, condições operatórias e volume de biogás na digestão de diferentes resíduos.	22

LISTA DE ABREVIações

DA - Digestão Anaeróbia

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

CQO - Carência Química de Oxigênio

ST - Sólidos Totais

SV - Sólidos Voláteis

AGV - Ácidos Gordos Voláteis

MO - Matéria Orgânica

C/N - Relação Carbono/Azoto

TRH - Tempo de Retenção Hidráulico

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

CSTR - *Continuously Stirred Tank Reactor*

TEP - Toneladas Equivalentes de Petróleo

UE - União Europeia

NAHCO₃ - Bicarbonato de Sódio

KNO₃ - Nitrato de Potássio

H⁺ - Hidrogênio Ionizado

CQO_S - Carência Química de Oxigênio do Substrato

SV_S - Sólidos Voláteis do Substrato

RESUMO

Este estudo tem como objetivo a valorização económica de resíduos agroindustriais, nomeadamente resíduos de kiwi, por digestão anaeróbia de forma a otimizar a produção de biogás e a sua qualidade (% CH₄). Trata-se de uma pesquisa experimental que consistiu na avaliação da produção de biogás usando diferentes proporções de substrato e inóculo, quatro valores distintos para a razão C:N, inóculo de diferentes digestores e colheita do inóculo em épocas distintas do ano. Os ensaios foram desenvolvidos num reator batch em condições mesofílicas, sendo o processo acompanhado por monitorização dos parâmetros: pH, Alcalinidade, Ácidos Gordos Voláteis (AGV), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Carência Química de Oxigénio (CQO) e Carbono.

Para a totalidade dos ensaios, o valor de pH no reator praticamente não apresentou variação, mantendo-se em torno de 7,0; a alcalinidade do meio, 1500 mg CaCO₃/L, revelou-se adequada uma vez que no final do processo de DA a concentração de AGV (400-600 mg/L), nunca excede os valores considerados críticos. Os resultados obtidos apresentam valores interessantes para um número considerável de ensaios. Das 10 experiências realizadas, em duas foram obtidos resultados muito significativos em relação à literatura; o ensaio com 1% de substrato (experiência 2) registou uma produção de biogás de 1628 L/kg SV com uma %CH₄ de 57% e o biogás de maior qualidade, 85% de metano, foi obtido no ensaio com 5% de resíduo de kiwi (experiência 10).

As experiências em que se avaliou o efeito da razão C:N foram as menos produtivas, possivelmente devido à inibição da atividade da população microbiana pelo KNO₃. A qualidade do inóculo revelou-se determinante num conjunto de ensaios, nomeadamente quando a sua colheita foi realizada no inverno, com o digestor a apresentar temperaturas bastante baixas.

De acordo com os valores mais favoráveis para a produção de biogás, por tonelada de resíduo de kiwi poderá ser obtido um valor monetário bruto de 102 €, resolvendo-se um problema de eliminação deste resíduo, com valorização energética simultaneamente.

Palavras-chave: Biogás; Digestão anaeróbia; Kiwi; Metano; Valorização de Resíduos;

ABSTRACT

This study aims to analyze the economical valorization of agroindustrial waste, specifically kiwi waste, by anaerobic digestion in order to optimize biogas production and its quality (% CH₄). This is an experimental research that evaluates biogas production using different proportions of substrate and inoculum, four distinct values for C:N ratio, inoculum of different digesters and harvest of the inoculum in different times of the year. The experiments were developed in a batch reactor under mesophilic conditions, and the process was conducted by monitoring parameters: pH, alkalinity, Volatile Fatty Acids (VFA), Total Solids (TS), Volatile Solids (VS), Chemical Oxygen Demand (COD) and Carbon.

For all the tests, the pH value in the reactor practically did not change and remained around 7,0; the alkalinity, 1500 mg CaCO₃/L, proved to be adequate since at the end of the AD process the VFA concentration (400-600 mg/L) did not exceed the values considered critical. The results showed interesting values for the number of tests done. 10 experiments were conducted in which two were very significant according to the literature; the test with 1% of substrate (experiment 2) showed a biogas production of 1628 L/kg VS with a %CH₄ of 57% and a higher quality biogas, 85% of methane, was obtained in the experiment using 5% of kiwi waste (experiment 10).

The experiments which evaluated the effect of C:N ratio were the least productive, possibly due to inhibition of the activity of the microbial population by KNO₃. The quality of the inoculum was determinant in a set of trials, especially when the crop was harvested during the winter, the digester presented very low temperatures.

According to the most favorable values for biogas production, it could be obtained a gross monetary value of 102 € per tonne of kiwi waste, solving the problem of disposal of this waste, with energy recovery simultaneously.

Keywords: Biogas, Anaerobic Digestion, Kiwi, Methane, Waste Recovery.

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial e o comércio de frutas tem crescido de forma constante nas últimas décadas, porém acredita-se que 6,8% de toda a produção é perdida durante os processos de colheita, pós-colheita, manipulação, distribuição e consumo (Sanjaya *et al.*, 2016).

Assim como a maioria dos resíduos gerados, os agroindustriais também são depositados em aterros ou são incinerados (Nanda *et al.*, 2016). Contudo, essas práticas podem apresentar uma ameaça à saúde da população e ao ambiente de um modo geral (Kumar *et al.*, 2016), já que emitem gases de efeito estufa, além de atrair vetores como insetos e roedores (Sanjaya *et al.*, 2016). Dessa forma, diversas alternativas de tratamento vêm sendo discutidas e estudadas, a fim de melhorar esse cenário ambiental e ainda obter algum benefício econômico através da valorização dos resíduos.

Os resíduos de frutas são caracterizados por um elevado teor de humidade e concentrações elevadas de matéria orgânica facilmente biodegradável (Fonoll *et al.*, 2015). Devido à isso, esse tipo de resíduo tem sido considerado um substrato adequado para a produção de metano através de um processo chamado de digestão anaeróbia (Wu *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbia (DA) é um processo que consiste em uma variedade de reações, realizadas por microrganismos, que são geralmente divididas entre as fases de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metenogênese, que tem como produto final o biogás (Piatek *et al.*, 2016). Tem sido considerada uma tecnologia eficiente já que é capaz de converter diferentes tipos de resíduos orgânicos em biogás, fornecendo energia limpa a um custo relativamente baixo (Zhao *et al.*, 2016), além de produzir um efluente com boa qualidade de adubação através da estabilização da matéria orgânica que está sendo digerida (Fonoll *et al.*, 2016).

De acordo com Fiore *et al.* (2016), os resíduos provenientes de frutas e vegetais são os substratos mais promissores em relação à digestão anaeróbia, já que obtém rendimentos de biogás comparáveis as lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuária (ETAR) e resíduos sólidos urbanos. Estudos anteriores apontam que o rendimento de metano através desses resíduos pode variar de forma razoavelmente alta, com valores de 430 L CH₄/ kg SV para

Scano *et al.* (2014), 479, 5 L CH₄/ kg SV para Zhang *et al.* (2011) e segundo Gunaseelan (2004) 473,5 L CH₄/ kg SV para resíduos de limão, 448,5 L CH₄/ kg SV para os de manga, entre outros.

No entanto, essa produção pode ser afetada por uma série de fatores que influenciam diretamente no processo de digestão anaeróbia, tanto a própria composição do material que se quer digerir quanto alguns parâmetros como temperatura, pH, alcalinidade e ácidos gordos voláteis, fazendo com que procedimentos de pré-tratamento sejam adotados para a otimização da produção (Fiore *et al.*, 2016).

Zhao *et al.* (2016) aponta, contudo, que a literatura científica contém poucos estudos sobre a digestão anaeróbia de resíduos de frutas de forma isolada, já que na maioria dos casos a mesma vem relacionada à resíduos alimentares, resíduos vegetais, entre outros. Dessa forma, diversos tipos de resíduos de frutas, como o kiwi, que têm uma produção anual considerável, não foram devidamente considerados para a digestão anaeróbia.

Baseado nisso, este estudo tem como foco a valorização econômica do resíduo de kiwi por digestão anaeróbia, testando diversas experiências em um reator batch em escala laboratorial, no qual a produção de biogás é analisada e monitorizada através de um *software* e de análises de pH, Alcalinidade, Carência Química de Oxigênio (CQO), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Ácidos Gordos Voláteis (AGV) e Carbono.

1.1 Objetivo Geral

Valorização econômica de resíduos agroindustriais, nomeadamente resíduos de kiwi, por digestão anaeróbia de forma a otimizar a produção de biogás e a sua qualidade (percentagem de metano).

1.2 Objetivo Específico

- Analisar os parâmetros estabelecidos de forma quantitativa;
- Analisar as diferentes quantidades de substrato e inóculo de forma a encontrar a proporção mais adequada;
- Otimizar a produção de biogás quantitativa e qualitativamente;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Sólidos

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (2016), é considerado resíduo toda e qualquer substância ou objeto que o detentor se desfaz, ou tem a intenção ou obrigação de se desfazer. Partindo deste princípio, o resíduo sólido, como o próprio nome sugere, é todo material sólido ou semi-sólido indesejável.

Quanto à sua classificação, de uma forma mais popular, podem ser denominados quanto às suas características físicas, sendo húmidos aqueles que são de carácter orgânico e secos aqueles que são considerados recicláveis como o papel, o plástico, o vidro e o metal. Além disso, os resíduos sólidos também podem ser classificados quanto à sua origem, que pode ser particular ou comercial, composto em sua maioria por restos de alimentos, embalagens, papéis em geral, entre outros; público, composto por resíduos provenientes da limpeza de ruas, praias, poda de árvores, entre outros; hospitalar (ou de serviços de saúde), composto de produtos oriundos de clínicas médicas, laboratórios e hospitais, como seringas, objetos perfurocortantes, entre outros; industrial, composto de produtos que variam de acordo com a atividade desenvolvida; agrícola, proveniente de atividades agropecuárias, composto de materiais como adubos, fertilizantes, restos da colheita, dejetos de animais, entre outros; e os entulhos, composto por restos da construção civil, reformas e demolição (Embrapa, 2004).

No que diz respeito ao tratamento dos resíduos sólidos, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos, faz com que a maioria dos resíduos gerados não tenha um tratamento ou disposição adequada. Assim, os resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes dos solos, poluição de corpos hídricos, poluição atmosférica e consequentes problemas de saúde (Rosa *et al.*, 2011).

Dessa forma, diversas técnicas e procedimentos vêm sendo estudados como alternativa para a minimização e/ou o reuso de resíduos. Uma das alternativas propostas é a valorização de resíduos agroindustriais, tornando-os matéria-prima para novos produtos, como por exemplo os resíduos de

oleaginosas para a produção de biocombustível, de restos vegetais para a produção de celulose e de biomassa para a geração de energia.

2.2 Resíduos Agroindustriais

Todos os sistemas agroindustriais produzem uma grande variedade de resíduos de origem animal e vegetal, tais como materiais lignocelulósicos, resíduos vegetais, óleos vegetais, gorduras animais, resíduos ricos em proteínas, lamas de águas residuais pré-digeridas, chorume, adubos, resíduos de papel, resíduos domésticos, entre outros (Schievano *et al.*, 2009). Sabe-se hoje que este tipo de resíduo, quando tratado, é capaz de originar biopolímeros, espumas, hidrogéis, esponjas, nanocelulose, bioadesivos, etanol, biogás (Rosa *et al.*, 2011).

Em alguns países da União Europeia, como Itália, Alemanha e Áustria, os resíduos agroindustriais para produção de energia são, na sua maioria, provenientes de sistemas agroindustriais baseados no plantio "culturas energéticas", que consiste no plantio de espécies de rápido crescimento para a obtenção de biomassa que tenha bom desempenho na produção energética. (Schievano *et al.*, 2009). Porém, muitas contradições sobre o assunto vêm sendo destacadas, já que, segundo Menardo *et al.* (2012) e Schievano *et al.* (2009), a utilização desse tipo de sistema requer um gasto elevado em termos de terras aráveis, energia e recursos ambientais, além do uso intensivo de pesticidas e fertilizantes, o que pode causar impactos negativos no solo e águas subterrâneas.

Portanto, uma atenção especial tem sido dada aos resíduos de indústrias alimentares, uma vez que os mesmos servem de alternativa às culturas energéticas no que diz respeito a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia.

Na maioria das vezes esses resíduos são dispostos no meio ambiente, e embora sejam biodegradáveis, demoram a ser mineralizados, provocando uma acumulação de matéria orgânica (Tamanini e Haully, 2004). Contudo, o aproveitamento dos mesmos na produção de combustíveis renováveis, produtos químicos e de energia, contribui positivamente para o problema da

acumulação de resíduos e evita a contaminação de solos e rios (Nunes *et al.*, 2013).

2.3 Resíduos de Frutas

De acordo com estimativas da Food and Agricultural Organization (FAO, 2013), a cada ano, cerca de um terço de todos os alimentos produzidos para consumo humano é perdido ou desperdiçado, o que resulta num valor aproximado de 750 bilhões de dólares de perda.

Segundo Nanda *et al.* (2015), as possíveis razões para a geração desses resíduos incluem: superprodução; danos na fruta e vegetais durante a colheita; danos causados por microrganismos, insetos ou pragas; triagem somente de frutos de qualidade e vegetais frescos pelos supermercados; compra excessiva e consumo tardio.

Os resíduos de frutas, apesar de serem rapidamente perecíveis, quando não recebem uma gestão adequada, resultam em odores, pragas e geração de efluentes que podem contaminar os solos. Nesse sentido, a digestão anaeróbia apresenta um caminho de grande potencial para o tratamento destes nas indústrias geradoras, já que dessa forma é possível reduzir os encargos com o destino final, controlar os odores e o volume de efluentes gerados, reduzir gastos com as taxas de admissão de resíduos nos sistemas municipais de tratamento, além de poder utilizar o biogás produzido para substituir alguns combustíveis na própria unidade industrial (Crespo, 2013).

Crespo (2013) sugere, ainda, que os resíduos de frutas e vegetais são facilmente degradáveis em um digestor anaeróbio, já que tem uma elevada percentagem de matéria orgânica biodegradável e alto teor de humidade. A digestão anaeróbia desses resíduos permite a conversão de 70 a 95% da matéria orgânica em metano. Porém, esse tipo de resíduo apresenta rápida acidificação, diminuindo o pH no digestor e uma elevada produção de ácidos orgânicos voláteis, podendo levar a uma inibição das bactérias metanogênicas e deste modo limitar o processo.

2.4 Resíduos de Kiwi

O kiwi é um fruto comestível, nativo da China (Coelho, 2015). Porém, segundo estudos de Silveira *et al.* (2012), alguns botânicos, em visita ao continente asiático, levaram as sementes da fruta para a Europa, Estados Unidos e Nova Zelândia, sendo que neste último as sementes foram selecionadas e melhoradas, até que em 1960 o país se tornou pioneiro na produção e comércio de kiwi. Hoje, contudo, a Itália lidera a produção europeia e mundial, com volumes anuais em torno das 375 mil toneladas (GPP, 2007).

Em Portugal, a cultura do kiwi é relativamente recente, tendo seu início em 1980. Até 1992, notou-se um aumento significativo das plantações, devido aos excelentes resultados económicos que vinham sendo observados. A partir deste ano, portanto, verificou-se uma queda nos preços, que retraiu o interesse na produção desta nova cultura. Foi somente a partir de 2000 que voltou a verificar-se interesse pela cultura devido as exportações para a Espanha com preços muito atrativos (GPP, 2007). Em 2010, porém, as produções foram afetadas devido à proibição de cianamida hidrogenada (substância ativa para quebrar dormência dos gomos em regiões com inverno ameno) a nível da União Europeia, e por fatores climatéricos, fisiológicos e patológicos muito adversos. Apesar disso, tem-se verificado um novo aumento na produção a partir de 2013 (INE, 2014).

O kiwi representa apenas 1% da produção total de frutos frescos de Portugal, sendo que as zonas produtoras se localizam na faixa litoral e, sobretudo, na região de Entre Douro e Minho, responsáveis por 99% da produção anual. O seu mercado, porém, é caracterizado por um consumo próximo das 20 mil toneladas, o que representa o dobro da produção anual (INE, 2014).

Estima-se que, durante a produção de kiwi, perde-se em média 25% de cada colheita, que pode ser causada por danos por impacto, abrasão, cortes e compressão ao longo das etapas de colheita, armazenagem e transporte, além de incidentes por falhas nos sistemas de refrigeração (Coelho, 2015). Devido aos custos associados ao transporte e deposição dos resíduos em local adequado, há grande interesse por parte dos produtores em comercializar e/ou

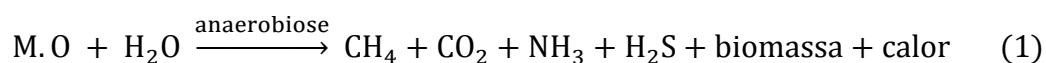
valorizar o material que é perdido. Como já foi visto, uma das alternativas é a digestão anaeróbia.

2.5 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é uma das tecnologias mais antigas e bem estudadas para a estabilização de resíduos orgânicos devido aos seus impactos ambientais reduzidos em relação às outras formas de tratamento e ao seu alto potencial de valorização energética (Ariunbaatar *et al.*, 2014).

De uma forma bem simplificada, a DA pode ser explicada como um processo realizado por microrganismos que converte a matéria orgânica (MO) complexa principalmente em metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), na ausência de oxigênio (O₂) (Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2015).

De acordo com Brancoli (2014), a digestão anaeróbia pode ser representada pela equação 1:



O resultado da reação acima apresentada, corresponde à produção de biogás cuja composição é caracterizada, em média, por 55 a 70% de metano e 30 a 45% de dióxido de carbono (Brancoli, 2014).

Vale ressaltar que a DA que ocorre naturalmente em aterros não tem a mesma eficiência que a DA em digestores específicos, visto que a primeira conduz a libertação de 50% ou mais dos gases no ambiente causando grande impacto no meio, já que a eficiência de recolha desses processos é relativamente baixa, e que a segunda, com condições controladas, previne a libertação do metano para a atmosfera, convertendo-o em energia (Pereira, 2013).

Como podem ser utilizados diferentes tipos de substratos, e cada um reage de uma forma aos efeitos da digestão anaeróbia, é importante que se entenda toda a cadeia de reações que a mesma envolve (Ariunbaatar *et al.*, 2014). Baseado nisso, de uma forma mais complexa, pode-se dividir o processo da DA em quatro etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Izumi *et al.*, 2010).

- Hidrólise

Nesta primeira etapa ocorre a redução de polímeros orgânicos complexos (lipídeos, proteínas e glicídeos), em moléculas solúveis mais simples (ácidos gordos de cadeia longa, aminoácidos e açúcares) através de enzimas extra-celulares, ou seja, as moléculas de maior peso molecular são transformadas em compostos dissolvidos de menor peso molecular (Pereira, 2013).

Um dos passos limitantes do processo é a conversão de compostos insolúveis, tais como lenhina e material celulósico. A hidrólise destes compostos tem influência no nível de carbono disponível para a produção de biogás, assim como no tamanho das partículas e a proporção de nutrientes. Para os substratos que se apresentam na forma particulada, pode verificar-se a inibição do processo pela acumulação excessiva de ácidos orgânicos voláteis, dado que a elevada dimensão das partículas reduz a sua superfície de contacto com os microrganismos (Crespo, 2013).

Segundo Pereira (2013), a concentração de gases na hidrólise pode chegar a 80% de dióxido de carbono e a 20% de hidrogénio.

- Acidogênese

A acidogênese também pode ser chamada de fermentação ácida já que nessa fase os compostos que foram reduzidos na hidrólise são degradados pelas bactérias fermentativas, obrigatórias e facultativas. Essas bactérias possuem um metabolismo variado de onde resultam produtos fermentativos diversos como os ácidos gordos voláteis de cadeias curtas e álcoois. (Alves, 2015).

Nesta fase, o hidrogénio (H₂) tem um papel muito importante, já que a quantidade e o tipo de produtos obtidos depende da sua pressão parcial no digestor, que está associado à atividade das bactérias utilizadoras de H₂ (Alves, 2015). Em digestores anaeróbios com boas condições operacionais, a concentração de hidrogénio é normalmente muito baixa devido à sua utilização pelas bactérias que o consomem (Pereira, 2013).

Segundo Izumi *et al.* (2010), a hidrólise e a acidogênese são consideradas como as fases limitantes da velocidade do processo de DA, uma vez que ambas as etapas influenciam a transferência de massa e a disponibilidade de alimento no processo.

- Acetogênese

Nesta etapa as bactérias acetogênicas continuam a degradação dos compostos formados durante a acidogênese, como os ácidos gordos, álcoois, entre outros. Os produtos resultantes da degradação desses compostos formam os substratos diretos para as bactérias metanogênicas, responsáveis pela produção de metano (hidrogênio, dióxido de carbono e acetato) (Brancoli, 2014).

Existem dois tipos de bactérias acetogênicas que intervêm nesse processo, as produtoras obrigatórias de hidrogênio e as consumidoras. As primeiras transformam por oxidação anaeróbia os ácidos gordos voláteis em acetato e as segundas produzem acetato a partir de dióxido de carbono e hidrogênio, contribuindo para a baixa pressão de hidrogênio no sistema (Pereira, 2013).

- Metanogênese

É a etapa final do processo de degradação anaeróbia, na qual o metano e o dióxido de carbono são produzidos (Inoue, 2008) através do consumo de acetato, dióxido de carbono e hidrogênio (Pereira, 2013). Neste estágio, o metano gerado pelas bactérias metanogênicas pode ser produzido através de duas vias principais que se diferenciam pelo tipo de substrato utilizado. Uma pelas bactérias hidrogenotróficas, que utilizam o hidrogênio e o carbono proveniente do dióxido de carbono para dar origem ao metano, e a outra através das bactérias acetoclásticas, que utilizam o acetato como fonte para a produção do metano (Brancoli, 2014). De acordo com Crespo (2013), aproximadamente 70% do metano é proveniente do acetato, sendo, portanto, produzidos pelas bactérias acetoclásticas. Além disso, essas bactérias participam no controle do pH no digestor, uma vez que a remoção de ácido

acético está associada à produção de CO_2 que se dissolve no meio, formando uma solução tampão de bicarbonatos (Pereira, 2013).

As bactérias metanogênicas dependem do bom funcionamento de todas as fases anteriores para o fornecimento dos substratos adequados para a sua atividade (Alves, 2015).

O biogás produzido nesta etapa, é composto por aproximadamente 60% de CH_4 e 40% de CO_2 (Pereira, 2013).

Segue na Figura 1 o esquema resumido das fases acima descritas.

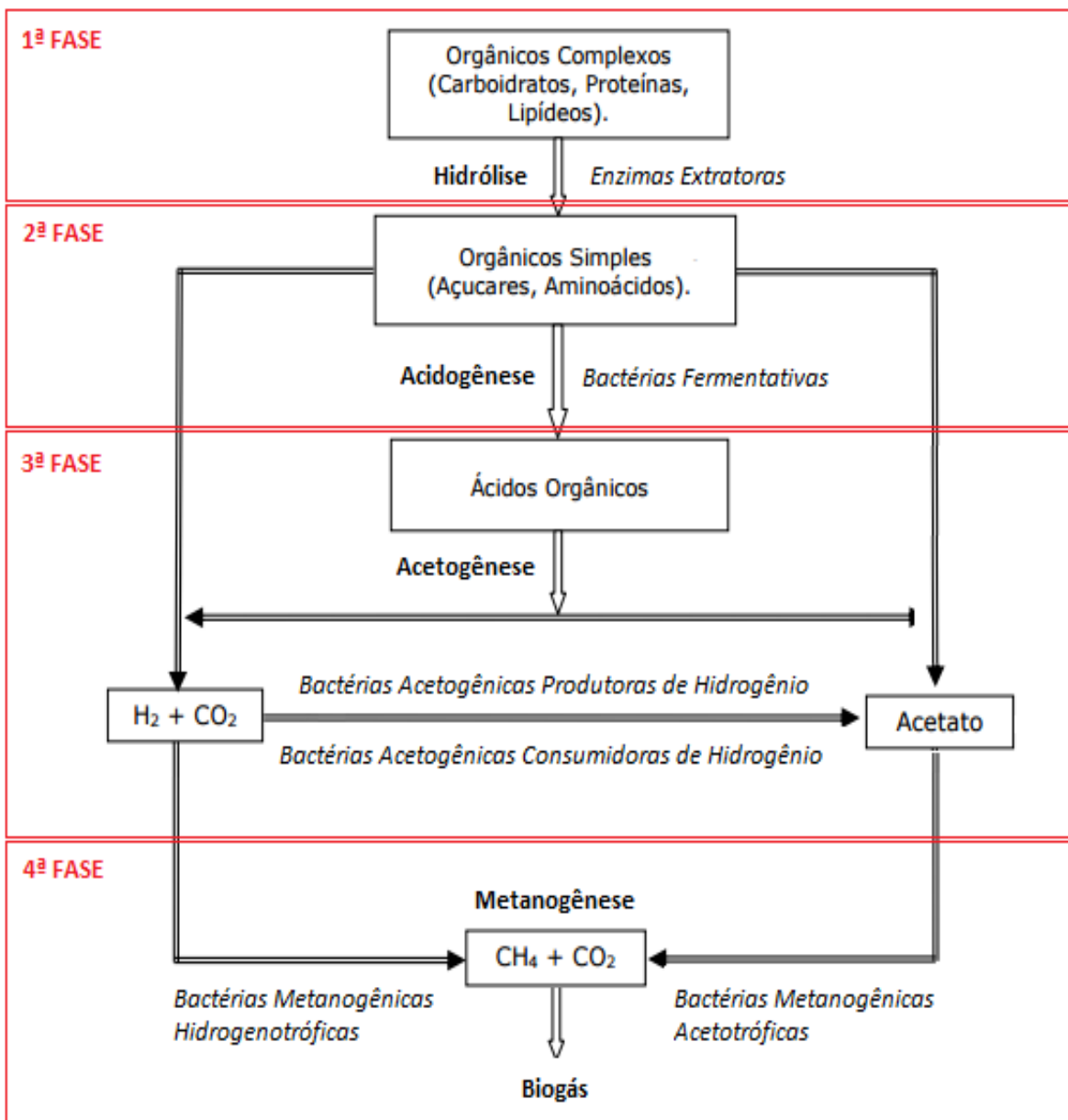


Figura 1 - Fases da Digestão Anaeróbia.
Fonte: Adaptado de Silva (2009)

Para que todas as etapas da digestão anaeróbia ocorram de maneira eficiente, alguns parâmetros que exercem grande influência devem ser analisados, como será visto no tópico a seguir.

2.6 Fatores que Influenciam o Processo de Digestão Anaeróbia

A velocidade das reações nas diferentes etapas da digestão anaeróbia é afetada por diversos fatores (Alves, 2015). A importância de cada parâmetro é muito divergente entre os autores, mas de uma maneira geral, pode-se salientar a temperatura, o pH, a relação C/N, o teor de sólidos, o tempo de retenção hidráulico (TRH), a agitação e os inibidores do processo.

2.6.1 Temperatura

A temperatura exerce grande influência no processo de digestão de resíduos orgânicos (Heydt *et al.*, 2015). Existem diferentes gamas de temperaturas nas quais o processo da digestão anaeróbia pode ocorrer, sendo três as mais conhecidas: psicrófila (menor que 20°C); mesófila (entre 20 e 45°C); e termófila (maior que 45°C) (Alves, 2015).

Dentre as temperaturas citadas, as mais baixas são caracterizadas por diminuir o crescimento microbiano, as taxas de utilização do substrato e conseqüentemente a produção de biogás, sendo portanto, a menos utilizada durante o processo. Em geral, as temperaturas na gama mesófila são as mais utilizadas devido ao seu desempenho operacional, já que é mais estável e requer um menor gasto de energia. Considera-se adequada para a produção de metano uma gama de temperaturas entre 35 e 37°C (Khalid *et al.*, 2011). Em relação aos valores de temperatura na gama termófila, acredita-se que ela é mais eficaz no que diz respeito à velocidade de degradação e à produção de metano, contudo, o custo associado para manter os digestores a temperaturas tão elevadas torna o regime termófilo economicamente inviável (Alves, 2015).

Vale salientar que a manutenção de uma temperatura constante no digestor é determinante para o bom funcionamento do processo anaeróbio, uma vez que flutuações pontuais e/ou constantes podem provocar efeitos

adversos às bactérias, prejudicando a eficiência da digestão anaeróbia (Alves, 2015).

2.6.2 pH

O pH do meio anaeróbio está diretamente ligado às concentrações de ácidos e bases presentes no meio. É um parâmetro determinante na atividade enzimática das bactérias responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia. Cada grupo de bactérias, porém, apresenta uma maior ou menor tolerância aos valores de pH, como por exemplo as acidogênicas que são mais tolerantes a valores mais baixos do que as metanogênicas (Pereira, 2013). Dessa forma, o pH ótimo para a digestão anaeróbia encontra-se em torno de 7,0 (Khalid *et al.*, 2011). Heydt *et al.* (2015) afirmam que os valores de pH próximos da neutralidade são os ideais porque em meios ácidos a atividade enzimática é anulada e em meios alcalinos ocorre a produção de substâncias não desejáveis, como anidrido sulfuroso. Dessa forma, o poder tampão é essencial para a estabilidade do processo, sendo utilizados, portanto, alguns compostos que contribuem para isto, como o bicarbonato de sódio (Pereira, 2013).

2.6.3 Relação C/N

Os microrganismos responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia necessitam de diversos nutrientes para o desenvolvimento de seus processos celulares. Dentre esses nutrientes, os que se encontram em maior proporção na digestão anaeróbia são o carbono (C), que representa a fonte de energia dos microrganismos, e o azoto (N), que estimula o crescimento (Pereira, 2013), fazendo com que a relação entre eles seja determinante no processo (Carrilho, 2012).

A razão C/N varia de acordo com a matéria prima que é digerida, porém acredita-se que uma proporção variando entre 20/1 a 30/1 corresponde a um bom funcionamento, sendo considerado como ótima a relação 25/1 (Li *et al.*, 2011). Uma razão C/N baixa leva a acumulação de amônia e um consequente aumento do pH, podendo ser letal à algumas bactérias; em contrapartida, uma

razão alta leva à um consumo rápido de azoto, resultando numa diminuição da produção de biogás (Carrilho, 2012).

Para favorecer a razão C/N dentro do processo de digestão anaeróbia, são utilizadas misturas orgânicas, como por exemplo, resíduos de frutas e vegetais e lama ativada (Khalid *et al.*, 2011).

2.6.4 Teor de Sólidos

O teor de sólidos presentes num digestor anaeróbio está intimamente ligado aos custos de investimentos, uma vez que há maior interesse em processar substratos com elevado teor de sólidos, permitindo, assim, utilizar a maior parte da matéria orgânica residual disponível e um menor volume de digestor (Crespo, 2013). Entretanto, a diminuição excessiva de água no processo pode levar à sua instabilização, já que as reações necessitam de água para ocorrer (Alves, 2015). Dessa forma, Khalid *et al.* (2011) e Alves (201) sugerem um teor mínimo de humidade por volta dos 70% e um teor máximo de 30% de sólidos no reator.

2.6.5 Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

O Tempo de Retenção Hidráulico corresponde ao tempo médio de permanência dos resíduos no interior do digestor anaeróbio (Carrilho, 2012). Este parâmetro varia de acordo com o tipo de resíduo e ainda de fatores como a temperatura, já que em locais mais quentes este tempo varia entre 30 e 50 dias e em locais mais frios esse tempo pode ser maior que 100 dias (Brancoli, 2014).

O TRH pode ser expresso pela equação 2 (Crespo, 2013):

$$TRH \text{ (dias)} = \frac{\text{Volume do Digestor (m}^3\text{)}}{\text{Volume do Substrato Adicionado Diariamente (m}^3\text{.d}^{-1}\text{)}} \quad (2)$$

Um Tempo de Retenção Hidráulico muito curto pode levar a uma diminuição na produção de biogás e uma menor degradação do resíduo, enquanto que tempos muito longos necessitam de um maior volume no digestor, resultando em maiores custos de investimento (Brancoli, 2014).

De acordo com Carrilho (2012), os TRH variam de 10 a 40 dias nas unidades de digestão anaeróbia, sendo que aquelas que possuem substratos com elevados teores de sólidos possuem tempos de retenção hidráulicos entre 14 e 30, superiores aos apresentados na digestão por via húmida.

2.6.6 Agitação

A agitação tem a função de possibilitar condições uniformes de temperatura e de concentração de substrato, além de evitar a formação de camadas de espumas superficiais e a deposição de lama no fundo do digestor. Os métodos de agitação auxiliares utilizados são a recirculação exterior da lama, agitação mecânica interna ou injeção interna do biogás (Silveira, 2009).

2.6.7 Inibidores

A presença de materiais inibidores no processo de digestão anaeróbia podem provocar a morte das bactérias envolvidas, desacelerar a taxa de degradação da matéria orgânica e até mesmo interromper a produção de biogás (Brancoli, 2014), ou seja, provocar a inibição do processo de estabilização anaeróbio (Pires, 2009). Essas substâncias podem ser caracterizadas por desinfetantes, bactericidas, herbicidas, sais, metais pesados (Brancoli, 2014), ou até mesmo produtos do próprio metabolismo das bactérias presentes no digestor que se acumulam e ultrapassam o poder tampão do meio (Pires, 2009).

2.7 Digestores Anaeróbios

Os digestores anaeróbios são os equipamentos utilizados para processamento da matéria orgânica, em condições de ausência de oxigênio, e com produção de biogás (Moço, 2012).

Ao fazer a escolha de um digestor, é necessário levar em consideração alguns parâmetros específicos como:

- Teor de Humidade do Substrato: pode ser por via húmida ou via seca, sendo que a húmida é caracterizada por um teor de sólidos totais inferior a 15% e a seca entre 25 e 30% (Jacinto, 2014);
- Gama de Temperatura: psicrófila, mesófila ou termófila (Carrilho, 2012);
- Número de Etapas do Processo: pode ser de uma etapa, em que é utilizado apenas um digestor e de múltiplas etapas, em que são utilizados mais de um digestor, geralmente colocados em série (Jacinto, 2014);
- Alimentação: podem ser descontínuos (ou "batch"), os quais são alimentados apenas uma vez, ou seja, a quantidade de substrato colocada inicialmente é digerida e removida do digestor após um tempo de retenção fixo, tornando a produção de biogás inconstante, ou podem ser contínuos, nos quais os digestores são alimentados e evacuados de substrato de forma constante, tornando a produção de biogás constante (Carrilho, 2012).

2.7.1 Tipo de Digestor

A escolha de um digestor implica na análise de diversos parâmetros, então, de acordo com isso, serão apresentados os tipos de digestores mais comumente utilizados.

2.7.1.1 Digestor de Alimentação Descontínua ou "Batch"

Podem ser de três tipos:

- Uma Fase

Neste tipo de digestor ocorre um sistema de recirculação, em que o digerido do fundo passa para o topo do mesmo digestor, havendo assim um sistema de agitação parcial, conforme é mostrado na Figura 2 (Crespo, 2013).

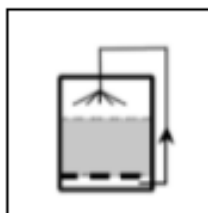


Figura 2 - Digestor Descontínuo de Uma Fase.
Fonte: Adaptado de Crespo (2013).

- Múltiplas Fases

São constituídos por dois ou mais digestores em simultâneo (Figura 3), em que a matéria orgânica digerida no primeiro digestor é recirculada para o último, fazendo com que no final do processo ocorra a estabilização do pH (Rocha, 2014).

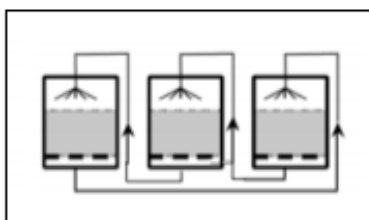


Figura 3 - Digestor Descontínuo de Múltiplas Fases.
Fonte: Adaptado de Crespo (2013).

- Híbrido com UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Semelhante ao de múltiplas fases, resulta da junção de um digestor batch simples com um UASB (Figura 4) . O digestor batch alimenta-se com as lamas provenientes do outro reator, permitindo ocorrer a maior parte da etapa metanogênica (Rocha, 2014).

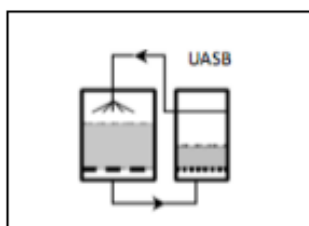


Figura 4 - Digestor Descontínuo Híbrido com UASB.
Fonte: Adaptado de Crespo (2013).

2.7.1.2 Digestor de Alimentação Contínua

- Digestor de Mistura Completa (CSTR - *Continuously Stirred Tank Reactor*)

Neste tipo de sistema, representado na Figura 5, o substrato é constantemente agitado, possibilitando um contato mais eficiente entre os microrganismos e a matéria orgânica. O substrato é alimentado em intervalos de tempo e não continuamente (Jacinto, 2014).

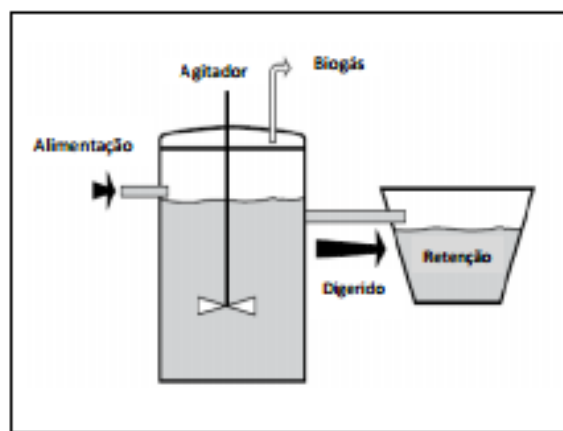


Figura 5 - Digestor Contínuo de Mistura Completa (CSTR).
Fonte: Adaptado de Carrilho (2012).

- Digestor de Leito de Lamas de Fluxo Ascendente (UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Neste tipo de digestor, representado na Figura 6, a biomassa tem tendência a formar densos agregados que não estão fixos a nenhum tipo de suporte. Estes grânulos de maior dimensão formam um manto de lamas na zona inferior do digestor, enquanto que na parte superior encontra-se um filtro que separa as frações menores (Moço, 2012).

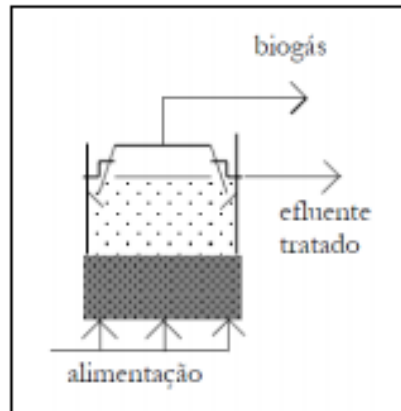


Figura 6 - Digestor Contínuo de Leito de Lamas de Fluxo Ascendente (UASB).
Fonte: Adaptado de Carrilho (2012).

- Digestor de Contato

Este tipo de digestor, representado na Figura 7, possui um sistema de agitação homogêneo além de um sistema adicional que permite fazer a recirculação da lama digerida por meio da separação da fase líquida, que pode ser por sedimentação, flotação ou centrifugação, resultando assim num controle da perda de biomassa (Crespo, 2013).

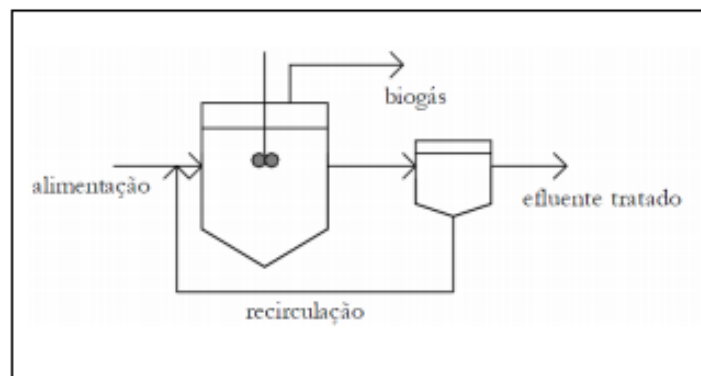


Figura 7 - Digestor Contínuo de Contato.
Fonte: Adaptado de Carrilho (2012).

- Digestor de Fluxo-Pistão (*Plug-Flow*)

Neste tipo de digestor (Figura 8), o substrato que é introduzido em uma das extremidades sofre deslocamento, resultando na saída de todo o conteúdo digerido no lado oposto. Na maioria dos casos não há sistema de agitação (Moço, 2012).

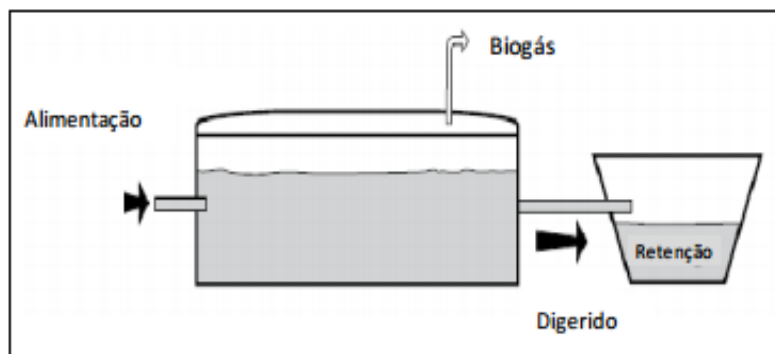


Figura 8 - Digestor Contínuo de Fluxo-Pistão (*Plug-Flow*).
 Fonte: Adaptado de Carrilho (2012)

2.7.1.3 Filtros Anaeróbios

Os sistemas de filtros anaeróbios consistem de um tanque contendo um enchimento de material de suporte através do qual o efluente que se quer tratar vai percolar. Essa metodologia pode resultar em problemas como a dificuldade de contato entre o substrato e a biomassa (Crespo, 2013).

2.7.1.4 Fossa Séptica

A fossa séptica é uma alternativa de tratamento de efluente doméstico, no qual o material sólido contido no esgoto é separado e transformado. Essa é uma alternativa de tratamento complementar em moradias, principalmente rurais, pois evitam a descarga diretamente nos rios, lagos e solos (Peres *et al.*, 2010).

2.7.1.5 Tanque Imhoff

Nos tanques Imhoff ocorre a decantação e a digestão da lama no mesmo local. O seu objetivo é o processo de separação das lamas por decantação, das gorduras por flotação, e a transformação da matéria orgânica em biogás (Jurgensen *et al.*, 2005).

2.7.1.6 Lagoa Anaeróbia

A lagoa anaeróbia, como o próprio nome sugere, necessita de condições estritamente anaeróbias, fazendo com que os organismos consumam o oxigénio disponível na matéria orgânica. Para resultados favoráveis, especial atenção deve ser dada à temperatura, que deve ser entre ambiente e elevada, e a profundidade, que deve variar na faixa de 3 a 5 metros, para garantir as condições anaeróbias (Tavares *et al.*, 2013).

2.8 Biogás

Sabe-se que o biogás é o produto da digestão anaeróbia, sendo constituído de 55 a 70% de metano (CH₄) e 30 a 45% de dióxido de carbono (CO₂) (Pereira, 2015). O biogás é considerado uma fonte de energia renovável com várias vantagens sociais e ambientais, visto que ao mesmo tempo em que produz energia, também reduz o potencial tóxico das emissões de metano e serve como alternativa de tratamento de resíduos.

Segundo Appels *et al.* (2008), o biogás pode ser utilizado em quase todas as aplicações que usam gás natural, devido ao seu alto poder calorífico igual ao do gás (Pereira, 2015), sendo quatro as alternativas mais básicas: produção de calor e vapor, geração/co-geração de eletricidade, combustível para veículos e produção de produtos químicos. Em todo o mundo, a principal forma de utilização do biogás é através de calor e eletricidade.

Em 2013, na União Europeia foram produzidos 13,4 milhões de TEP (Tonelada Equivalente de Petróleo) de biogás, por meio da produção de metano a partir de lamas de depuração nas estações de tratamento de águas residuais, do biogás produzido nos aterros, e das demais formas, que incluem os digestores cuja matéria prima são resíduos orgânicos, lixo doméstico, culturas energéticas, entre outros. Por muitos anos essas demais formas de produção de biogás, classificadas como "Outros Biogás", vem liderando a produção de energia na UE, tendo uma margem de 69%, enquanto o biogás de aterro tem 21,6% e o de estações de tratamento 9,4% (EurObserv'ER, 2014).

Portugal encontra-se entre os países com menor produção de energia a partir do biogás, tendo registado apenas 65,3 mil TEP, ou seja, 0,48% da produção na União Europeia (EurObserv'ER, 2014).

No Quadro 1 encontram-se registadas, para um conjunto de países, a produção de biogás em 2013.

Quadro 1 - Produção de Biogás em 2013. Fonte: Adaptado de EurObserv'ER (2014).

País	Gás de Aterro Sanitário	Gás de Lodo de Esgoto	Outros Biogás	Total (mil TEP)
Alemanha	108,8	392,8	6215,3	6716,8
Reino Unido	1538,2	286,2	0	1824,4
Itália	410,8	48,5	1356,1	1815,4
República Tcheca	28,9	39,6	502,5	571,1
França	280	80	105	465
Holanda	24,6	57,8	220,3	302,8
Espanha	124	29,8	102,4	256,1
Polónia	61,8	91,2	98,2	251,2
Áustria	3,7	18,4	174,6	196,8
Bélgica	29,2	15,5	97,2	141,9
Suíça	13,6	79,3	43,7	136,6
Dinamarca	5,3	20,3	74,4	100
Grécia	67,5	16,1	4,8	88,4
Hungria	14,3	20,1	47,8	82,2
Eslováquia	3,4	14,8	48,5	66,6
Portugal	61,8	2,7	0,8	65,3
Finlândia	31,7	14,6	13,2	59,5
Irlanda	43,1	7,5	5,4	56
Letónia	18,4	5,7	27,9	52
Eslovênia	7,1	2,8	24,8	34,7
Romênia	1,5	0,1	28,4	30
Croácia	2,1	3,2	12,8	18
Lituânia	7,1	3,6	4,8	15,5
Luxemburgo	0,1	1,3	11,4	12,8
Chipre	0	0	12	12
Estónia	5,4	1,8	0	7,2
Bulgária	0	0	0,1	0,1
Malta	0	0	0	0
UE	2892,3	1253,6	9232,7	13378,7

2.8.1 Produção de Biogás

A produção de biogás por meio do processo de digestão anaeróbia pode ocorrer utilizando diferentes resíduos orgânicos, sejam de frutas, vegetais, alimentos em geral, estrume animal, lama de estações de tratamento de águas residuais, culturas energéticas, entre outros. Na literatura são encontrados diversos estudos que demonstram a produção de forma quantitativa e qualitativa, recorrendo a diversas fontes e em variadas condições operatórias. O Quadro 2 apresentado de seguida mostra resultados de diferentes estudos, evidenciando o resíduo utilizado, tipologia do reator, temperatura do processo e volume de biogás gerado.

Quadro 2 - Tipo de reator, condições operatórias e volume de biogás na digestão de diferentes resíduos. Fonte: Adaptado de Fiore *et al.* (2016).

Tipo de Resíduo	Tipo de Reator	Temperatura (°C)	Volume de Biogás (L/kg de SV)	Autor
Palha de arroz	batch	35	220	Kalra e Panwar (1986)
Tomate	batch	40	420	Dinuccio <i>et al.</i> (2010)
Talos de Algodão	batch	38	440	Adl <i>et al.</i> (2012)
Resíduos de Cervejaria	batch	36,5	510	Kafle <i>et al.</i> (2013)
Pão	batch	36,5	580	Kafle <i>et al.</i> (2013)
Estrume de Vaca	CSTR	37 e 55	220 e 230	Giuliano <i>et al.</i> (2013)
Frutas e Vegetais	batch	35-40	320-630	Gunaseelan (2004)
Milho	CSTR	37 e 55	730 e 820	Giuliano <i>et al.</i> (2013)
Batata	CSTR	37 e 55	830 e 920	Giuliano <i>et al.</i> (2013)
Cebola	CSTR	37 e 55	920 e 1050	Giuliano <i>et al.</i> (2013)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização das experiências são apresentados de seguida, desde a escolha do material, o reator, o substrato e o inóculo, bem como a forma como os mesmos foram adaptados para o funcionamento do reator.

3.1.1 Reator

O reator selecionado para a realização das experiências foi do tipo batch, que contou com a utilização do sistema *BCS-CH4biogas BlueSens*, o qual incluiu os materiais correspondentes às Figuras 9 e 10.

Na Figura 9 temos o frasco de vidro (B) onde ocorre o processo de digestão, o fluxímetro (C), que mede o volume de gás gerado, o sensor (D), que mede a qualidade do biogás (% CH₄), e os acessórios para interligação destes componentes (A, E e F).

Os elementos de controlo, comunicação e conversão de sinais, que permitem a visualização dos resultados num monitor, sob a forma gráfica, são apresentados na Figura 10.

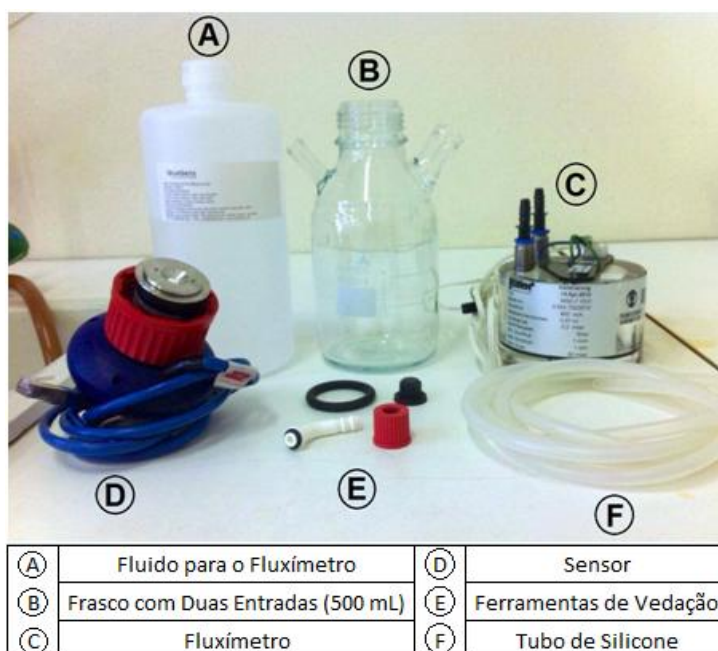


Figura 9 - Materiais utilizados para a montagem do sistema *BCS-CH4biogas BlueSens*.



Figura 10 - Elementos de controlo e de comunicação *BACCom12*.

Para a montagem do sistema, foram colocadas no frasco de vidro as quantidades de inóculo e de substrato previamente definidas, e de seguida fechado de forma adequada a não ocorrer perda de gás. O tubo de silicone foi introduzido em uma das saídas do frasco e ligado ao fluxímetro, que foi preenchido com silicone de acordo com dados do fabricante. O sensor foi colocado na abertura do frasco após calibração. Cada sensor e fluxímetro foram ligados às respectivas portas da caixa de comunicação. Então, o software reconheceu os ensaios em decurso e deu-se início ao processo, registando os resultados sob a forma de gráfico.

3.1.2 Substrato

O substrato utilizado foi resíduo de kiwi, recolhido em unidade de distribuição alimentar da cidade de Bragança. Para a redução do tamanho das partículas, necessária para o processo de digestão, os kiwis foram cortados em pedaços pequenos e colocados dentro de um gobele, e então triturados com o auxílio de um instrumento de dispersão de alto desempenho, modelo *ULTRA-TURRAX T25 basic*, até que o resíduo ficasse o mais líquido possível, transformando-se em uma substância pastosa (Figura 11). Então, colocou-se dentro de um frasco de vidro e manteve-se armazenado no frigorífico a 3-4°C até a sua utilização. Todas as experiências realizadas neste estudo utilizaram o mesmo resíduo preparado inicialmente e seu volume variou de acordo com o pretendido.



Figura 11 - Resíduo de kiwi após trituração.

3.1.3 Inóculo

O inóculo que é introduzido no reator funciona como acelerador do processo, já que fornece microrganismos que facilitam a transformação da matéria orgânica (substrato). O inóculo escolhido para alimentar o sistema foi lama anaeróbia proveniente dos digestores anaeróbios da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Bragança (Figura 12) e da ETAR do Ave e ainda de uma Fossa Séptica. O volume de inóculo introduzido variou de acordo com as condições previamente definidas para cada ensaio.



Figura 12 - Lama anaeróbia.

3.1.4 Funcionamento do Reator

O funcionamento do reator foi baseado no uso do reator batch previamente descrito, acoplado de uma placa agitadora multiposição, modelo RO 5 Power, e uma fita de aquecimento, modelo HT95506 Electrothermal. As experiências foram montadas com proporções diferentes de resíduo e inóculo. Em cada frasco foi colocado uma barra magnética que serve para manter o sistema agitado e o mesmo foi envolto pela fita de aquecimento por forma a permitir nos ensaios uma temperatura próxima de 35°C, garantindo que o processo ocorra na gama de temperatura mesófila. Todo o equipamento foi ligado a um temporizador, modelo ASLO, que permite a agitação dos ensaios a cada 15 minutos (Figura 13). Então, o sistema foi iniciado e as experiências ficaram em funcionamento até que toda matéria orgânica fosse digerida, o que

acontece quando estabiliza a produção de biogás (volume acumulado constante).

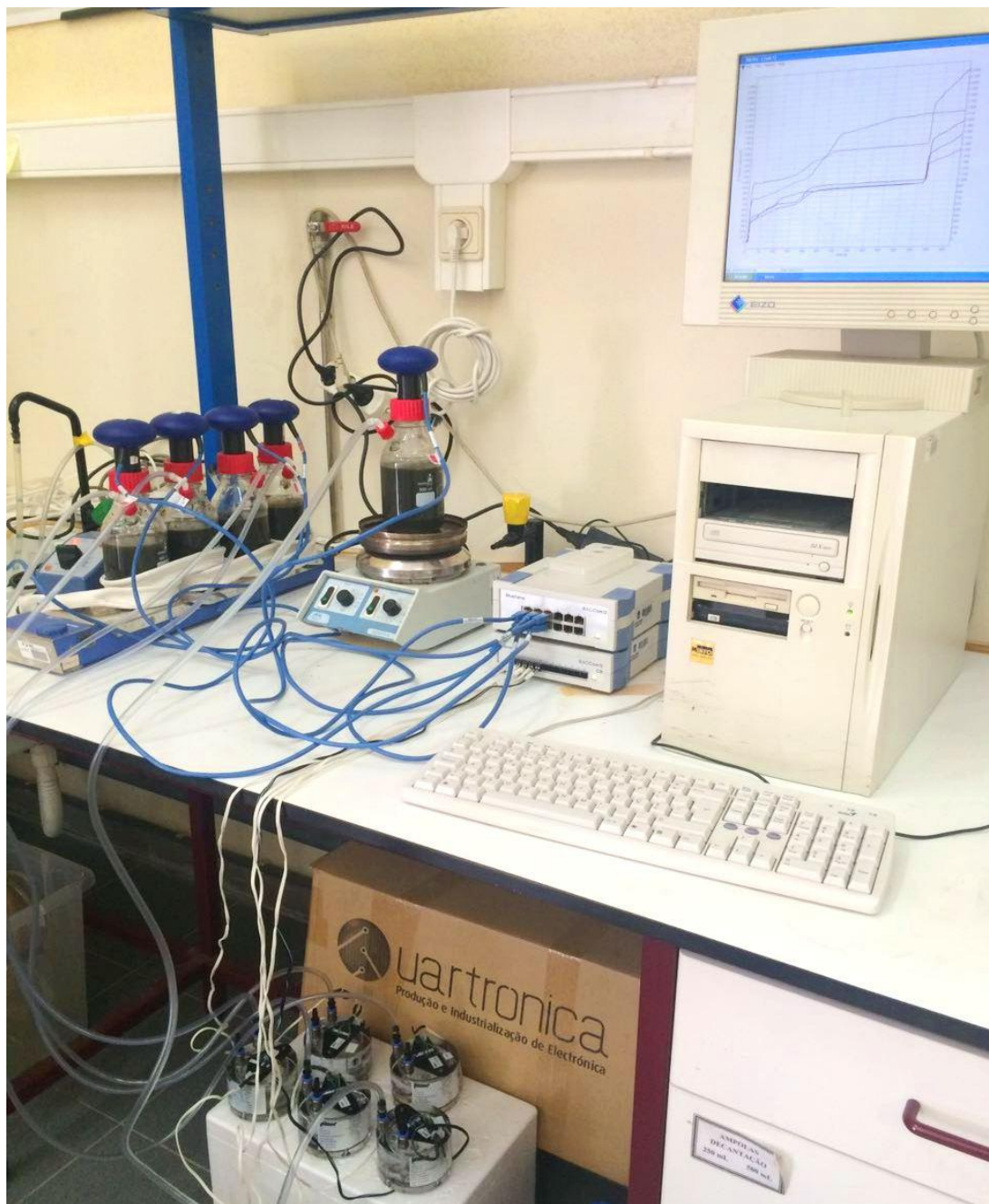


Figura 13 - Layout dos ensaios experimentais (reator batch, sensores de medição da qualidade do biogás, fluxímetro, unidades de comunicação e computador).

3.2 Métodos

Previamente à montagem do reator e respectivas experiências, e baseados na literatura, foram definidos os parâmetros a usar na caracterização do resíduo e no controlo e monitorização do processo de digestão anaeróbia.

Os parâmetros selecionados foram: pH, Alcalinidade, Ácidos Gordos Voláteis (AGV), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Carência Química de Oxigênio (CQO) e Carbono.

3.2.1 Ensaios Experimentais

No conjunto de experiências realizadas foram avaliadas: diferentes proporções de substrato e inóculo, diferentes valores da razão C:N e a utilização de inóculo proveniente de diferentes locais e em diferentes alturas do ano, conforme é apresentado na Tabela 1.

A maioria das experiências foram realizadas com massa de 2 g, 4 g, 6 g e 8 g de substrato para cada 200 mL de volume total, já que essas foram as que conduziram a melhores resultados em ensaios prévios. A experiência 4 foi contínua à número 3, sendo que apenas a amostra 4.2 foi trocada devido à sua baixa produtividade em relação às demais. Já a experiência 10 decorreu da 9, porém foi adicionado novo substrato a quase todas as amostras, menos à 10.4, que era a que continha maior volume e continuava a produzir biogás.

Tabela 1 - Ensaios experimentais realizados e respectiva composição.

Experiência	Condições experimentais de cada ensaio	Observações
1	(1.1) 1 g de S + 99 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbico da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	(1.2) 2 g de S + 98 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃	
	(1.3) 3 g de S + 97 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃	
	(1.4) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃	
2	(2.1) 2 g de S + 198 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbico da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	(2.2) 4 g de S + 196 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(2.3) 6 g de S + 194 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(2.4) 8 g de S + 192 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
3	(3.1) 2 g de S + 198 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbico da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	(3.2) 4 g de S + 196 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(3.3) 6 g de S + 194 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(3.4) 8 g de S + 192 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
4	(4.1) 2 g de S + 198 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbico da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	(4.2) 4 g de S + 196 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(4.3) 6 g de S + 194 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(4.4) 8 g de S + 192 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	

(continuação)

Experiência	Condições experimentais de cada ensaio	Observações
5	(5.1) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 166,51 mg de KNO ₃	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 07/03/2016
	(5.2) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 66,57 mg de KNO ₃	
	(5.3) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 33,36 mg de KNO ₃	
	(5.4) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 16,61 mg de KNO ₃	
6	(6.1) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 166,51 mg de KNO ₃	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 02/04/2016
	(6.2) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 66,57 mg de KNO ₃	
	(6.3) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 33,36 mg de KNO ₃	
	(6.4) 4 g de S + 96 mL de I + 150 mg de NaHCO ₃ + 16,61 mg de KNO ₃	
7	(7.1) 2 g de S + 198 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 07/04/2016
	(7.2) 4 g de S + 196 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(7.3) 6 g de S + 194 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(7.4) 8 g de S + 192 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
8	(8.1) 2 g de S + 198 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	Lama Proveniente de Fossa Séptica, recolhida em 12/04/2016
	(8.2) 4 g de S + 196 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(8.3) 6 g de S + 194 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
	(8.4) 8 g de S + 192 mL de I + 300 mg de NaHCO ₃	
9	(9.1) 12 g de S + 388 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR do Ave, recolhida em 09/05/2016
	(9.2) 16 g de S + 384 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(9.3) 20 g de S + 380 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(9.4) 24 g de S + 376 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(9.5) 16 g de S + 384 mL de I + 600 mg NaHCO ₃ + 666,04 mg de KNO ₃	
10	(10.1) 12 g de S + 388 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR do Ave, recolhida em 09/05/2016
	(10.2) 16 g de S + 384 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(10.3) 20 g de S + 380 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(10.4) 24 g de S + 376 mL de I + 600 mg de NaHCO ₃	
	(10.5) 12 g de S + 384 mL de I + 600 mg NaHCO ₃ + 666,04 mg de KNO ₃	

S - Substrato; I - Inóculo

De seguida é feita uma breve descrição dos parâmetros usados no controlo e monitorização dos ensaios experimentais, bem como indicado o método usado na sua determinação ou leitura.

3.2.2 pH

A determinação do pH consiste basicamente na medição da atividade dos íons H⁺ utilizando um eletrodo. Sabe-se que o valor do pH tem influência direta no processo de digestão anaeróbia, já que afeta a produção de metano e consequentemente de biogás. Dessa forma, o valor do pH foi lido através do

método 4500 - H⁺ B. descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998) (Anexo A.1). Por adição de NaOH 1M o mesmo foi acertado para um valor de 7,0 no início das experiências.

3.2.3 Alcalinidade

A alcalinidade de uma substância é a sua capacidade de neutralizar ácidos, ou seja, é a capacidade de tamponamento, resistindo às mudanças de pH. Para determinar a alcalinidade das amostras foi seguido o método 2320 B. descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998) (Anexo A.2). Nos vários ensaios experimentais foi adicionado 150 mg de bicarbonato de sódio por cada 100 mL de solução, como solução tampão.

3.2.4 Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

A concentração de ácidos gordos voláteis dentro de um sistema está intimamente relacionada à alcalinidade, já que a acumulação dos mesmos pode significar uma mudança significativa no valor do pH, desestabilizando a produção de metano. A quantificação dos ácidos gordos voláteis do sistema foi feita através do método 3.1.5 descrito em Métodos de Análises Físico-Químicas de Rotina de Águas Residuárias Tratadas Biologicamente (2005) (Anexo A.3).

3.2.5 Teor de Sólidos

O teor de sólidos funciona como um indicador para avaliar se a população de microrganismos é adequada ou não para a DA. Dessa forma, a análise da quantidade de sólidos totais e de sólidos voláteis foi determinada recorrendo aos métodos 2540 - B. e 2540 - E descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998) (Anexos A.4 e A.5). Os resultados obtidos para o substrato foram 173 g/L e 164 g/L, para ST e SV, respectivamente.

3.2.6 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio (CQO) é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável de uma determinada amostra sob condições controladas. Para determinar a CQO do resíduo de kiwi, o método utilizado foi o do Refluxo Fechado, descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), método 5220 C (Anexo A.6). Foram feitas análises utilizando um volume final de 7,5 e 30 mL, isso porque as análises iniciais feitas com o volume menor demonstraram pouca precisão nos resultados quando comparadas com as que utilizam maior volume. Para a amostra de kiwi foi obtido um valor para a CQO de 228 g O₂/L.

3.2.7 Carbono

Sabe-se que a quantidade de carbono presente no meio pode afetar a produção de biogás, podendo inibir o desenvolvimento das bactérias ou ser fonte de energia para as mesmas. A quantidade de carbono presente no substrato utilizado foi determinada através da massa seca do resíduo do kiwi. A amostra foi encaminhada para o Laboratório LSRE Ambiente do DEQ da Faculdade de Engenharia do Porto, que dispunha do equipamento necessário para a quantificação do mesmo. A análise de TOC do substrato resultou num valor de 443 mg C/kg Kiwi.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios experimentais são analisados em função da concentração de metano e do volume de biogás produzido, baseado nos parâmetros que foram monitorizados durante toda a condução dos ensaios e ainda com suporte na literatura.

4.1 Experiência 1

Nesta experiência, que decorreu do dia 04 ao dia 17 de novembro de 2015, foram realizados quatro ensaios nas seguintes condições: (1.1) 1 g de

substrato + 99 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃, (1.2) 2 g de substrato + 98 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃, (1.3) 3 g de substrato + 97 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃, (1.4) 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃; para um substrato com uma CQO de 228 g/L e uma concentração de SV de 164 g/L e inóculo proveniente da ETAR de Bragança, recolhido em 3 de novembro de 2015.

O ensaio que registou a melhor produção de biogás foi o (1.1) (ensaio a 1% em massa) com um valor de 1000 L biogás/kg de SV. Contudo, a qualidade do biogás gerado registou uma concentração de metano de 26%, tendo sido no ensaio (1.4) (4% em massa) que se obteve o biogás com melhor qualidade, 36% de CH₄. Considerando esses valores com os restantes apresentados na Tabela 2, que variaram no intervalo zero a 36%, a qualidade do biogás ficou abaixo do considerado satisfatório para um processo de DA (55 a 70% em metano).

Nas Figuras 14 e 15 podem ser visualizados os resultados obtidos, relativamente à qualidade do biogás (% CH₄) e ao volume de biogás produzido. Esta experiência decorreu durante aproximadamente 320 horas, altura em que os ensaios foram interrompidos pois os ensaios (1.1), (1.2) e (1.3) a partir de 180 horas praticamente não apresentaram mais produção de biogás.

Relacionando a produção de metano com outros estudos sobre digestão anaeróbia de resíduos, pode-se observar que o maior valor obtido nesta experiência, 260 L CH₄/kg SV (ensaio a 1% em massa), se encontra próximo aos resultados sugeridos por outros autores. Pellerá e Gidarakos (2016) relatam uma produção de metano de 259 L CH₄/kg SV para resíduos de oliva; Fabbri *et al.* (2015) sugerem uma média de 169 L CH₄/kg SV para bagaço uva e Dinuccio *et al.* (2010) apresentam valores de 218, 229 e 195 L CH₄/kg SV para resíduos de tomate, cevada e arroz, respetivamente.

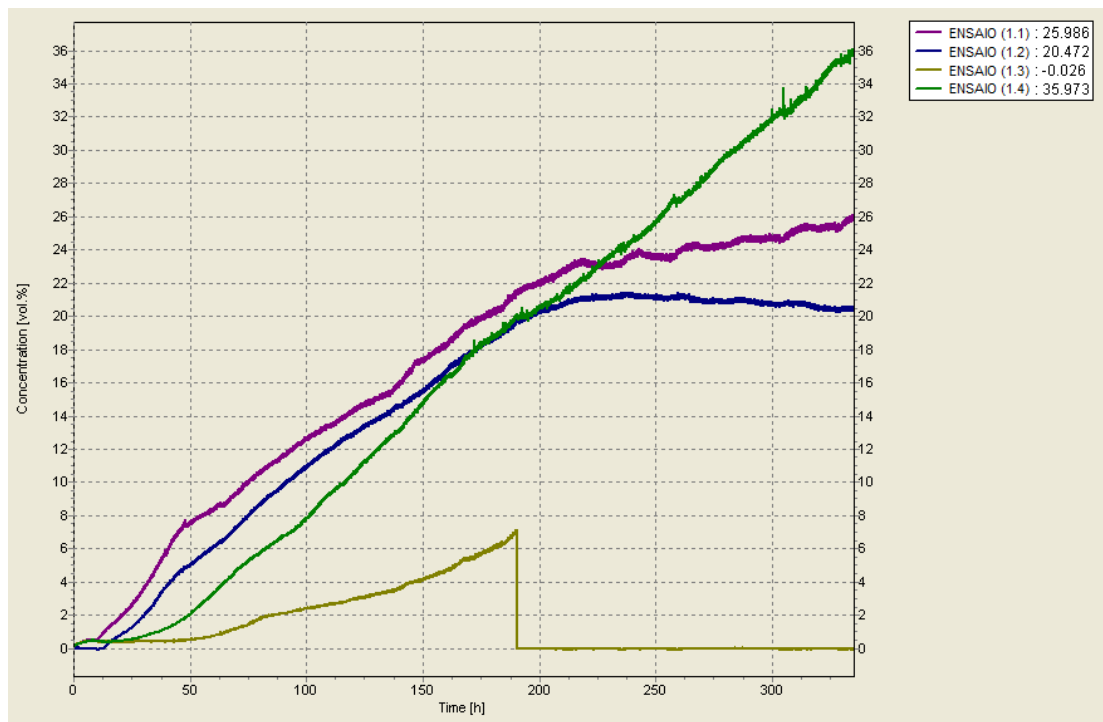


Figura 14 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 1.

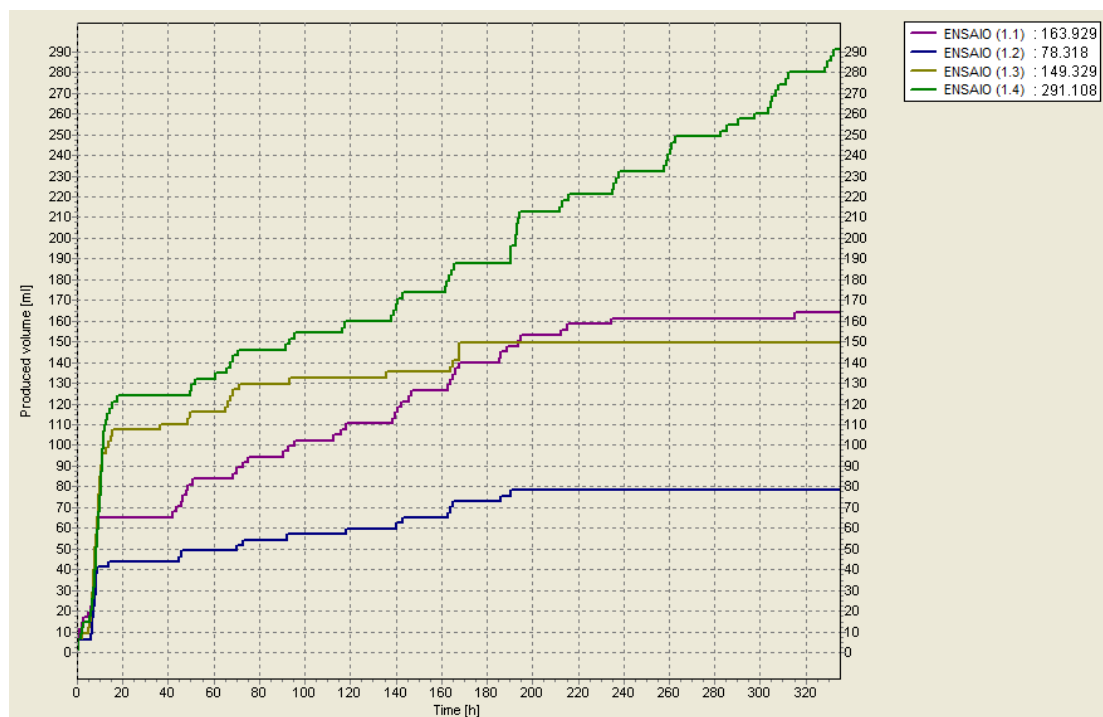


Figura 15 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 1.

O ensaio (1.3) embora apresentando uma produção global de biogás de 149 mL (Figura 15), a percentagem de metano foi muito baixa ou nula, conforme mostra a Figura 14, podendo não corresponder ao que efetivamente ocorreu, e estar associado a algum problema com o sensor (sensor danificado).

Tabela 2 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 1 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(1.1)	1	164	228	719	187	164	1000	260	26
(1.2)	2	78	456	172	35	328	239	49	21
(1.3)	3	149	684	218	0	492	304	0	0
(1.4)	4	291	912	319	115	656	444	160	36

4.2 Experiência 2

A Experiência 2, que decorreu entre 24 de novembro e 2 de dezembro de 2015, contou com quatro ensaios nas seguintes condições: (2.1) 2 g de substrato + 198 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (2.2) 4 g de substrato + 196 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (2.3) 6 g de substrato + 194 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (2.4) 8 g de substrato + 192 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃; para um substrato com valores de CQO e SV iguais aos da Experiência 1, assim como o inóculo, que também foi proveniente da ETAR de Bragança, recolhido em 3 de novembro de 2015. Estes ensaios foram realizados com a mesma proporção em massa dos ensaios da experiência 1, porém com o dobro de volume.

Nesta experiência todos os ensaios apresentaram resultados favoráveis de acordo com a literatura, sendo que o ensaio (2.1) (1% em massa) obteve a melhor produção de biogás, 1628 L/kg de SV (Tabela 3). A qualidade do biogás gerado registou uma concentração de metano de 57%, valor considerado satisfatório para um processo de DA. Contudo, o ensaio que apresentou a concentração mais elevada desta experiência foi o (1.2) (2% em massa), com um valor de 62% (Tabela 3; Figura 16), porém foi o que obteve o menor volume de biogás da experiência, 240 mL e conseqüentemente a menor produção, 366 L/kg de SV (Figura 17).

De acordo com a produção de metano, os valores encontrados foram todos acima de 226 L CH₄/kg SV, sendo que o melhor resultado, 931 L CH₄/kg SV é consideravelmente maior que os valores referidos na literatura. Estudos de Wang *et al.* (2014) apontam para valores de 725 L CH₄/kg SV usando resíduos de frutas e vegetais, valor este já considerado elevado. Ainda, Sanjaya *et al.* (2016) relatam uma produção de 658 L CH₄/kg SV para resíduos de laranja e 351 L CH₄/kg SV para os de banana. Além disso, as

concentrações obtidas também se encontram dentro da gama considerada satisfatória, demonstrando que o processo nestas condições apresenta um bom desempenho.

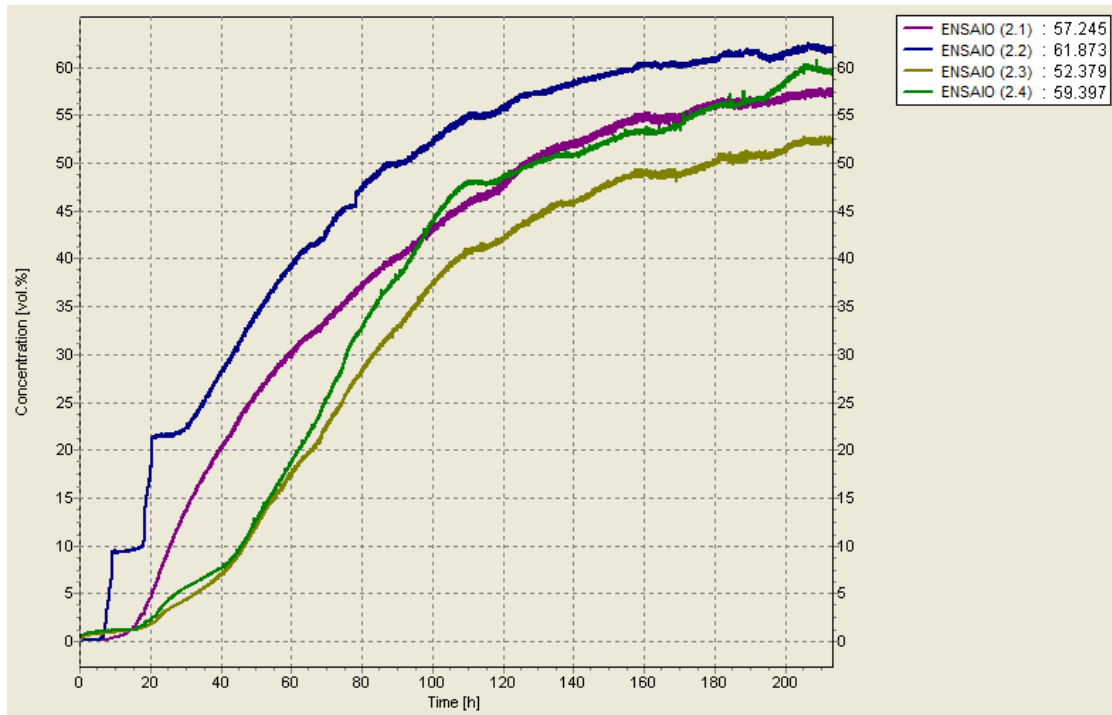


Figura 16 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 2.

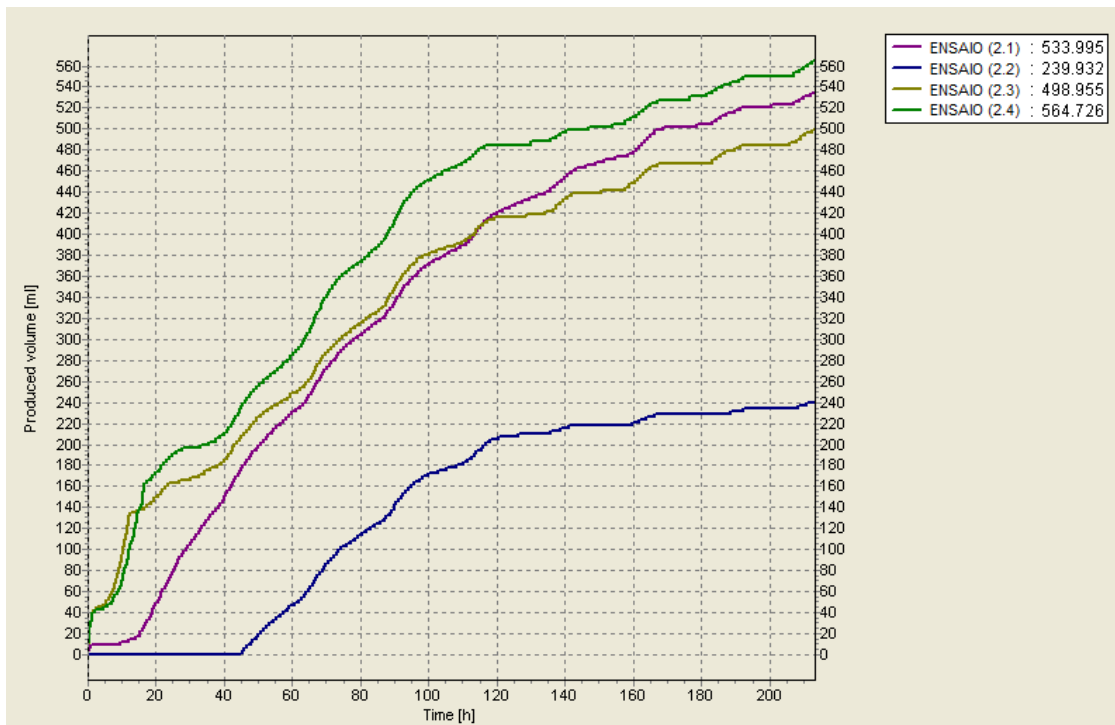


Figura 17 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 2.

Embora a razão em massa seja a mesma nos ensaios (1.1) e (2.1) (1%), o fato de termos duplicado a massa de substrato favoreceu de forma significativa o volume gerado de biogás, que passou de 1000 para 1628 L biogás/kg de SV (Figura 17). Também se registou um acréscimo na percentagem de metano, que de 26% no ensaio (1.1) passou para 57% no ensaio 2.1 (Figura 16). Uma razão para este fato pode ser a maior disponibilidade inicial de substrato que potenciou uma maior velocidade de crescimento da população microbiana, conduzindo a um melhor desempenho global do processo de digestão anaeróbia.

Estes ensaios decorreram durante aproximadamente 200 horas, sendo que a partir das 140 horas, a evolução do volume de biogás gerado apresentou uma subida ligeira, tendendo para um valor constante (Figura 17). Provavelmente, a não interrupção dos ensaios (2.1), (2.3) e (2.4) poderia ter permitido alcançar um volume de biogás maior, embora a sua qualidade estivesse a partir das 200 horas praticamente constante, como pode ser visualizado na Figura 16.

Tabela 3 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 2 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(2.1)	2	534	456	1171	670	328	1628	931	57
(2.2)	4	240	912	263	163	656	366	226	62
(2.3)	6	499	1368	365	191	984	507	266	52
(2.4)	8	565	1824	310	184	1312	430	256	59

Embora fosse expetável que um aumento da massa de kiwi se traduzisse num valor do volume de biogás crescente, tal não aconteceu, não sendo possível estabelecer qualquer tipo de relação, após análise dos dados da Tabela 3. O fator limitativo pode estar associado a uma população insuficiente de microrganismos anaeróbios face ao valores crescente da massa de substrato, o que se traduz numa razão alimento:microrganismos desajustada.

4.3 Experiência 3

No período de 4 a 17 de dezembro de 2015, decorreu a experiência 3, que consta de quatro ensaios nas seguintes condições: (3.1) 2 g de substrato + 198 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO_3 , (3.2) 4 g de substrato + 196 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO_3 , (3.3) 6 g de substrato + 194 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO_3 , (3.4) 8 g de substrato + 192 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO_3 ; para um substrato com as mesmas características das experiências anteriores, e um inóculo proveniente da ETAR de Bragança, recolhido em 3 de novembro de 2015. Esta experiência é similar à experiência 2, inclusive em relação ao inóculo, que também foi recolhido no dia 3 de novembro. Dessa forma, esta experiência pretende assegurar a eficiência das percentagens de massas utilizadas.

Apesar de todas as concentrações de metano registadas estarem dentro da gama considerada ideal para um processo de digestão anaeróbia (62 e 72%), com percentagem acima de 60 (Figura 18), em relação à produção de biogás apenas dois valores se encontram dentro do esperado, ensaios (3.1) e (3.3), sendo que a melhor produção ocorreu no primeiro (1% em massa), com 392 L/kg de SV (Tabela 3; Figura 19).

No início da experiência o pH da mistura no reator foi acertado a 7, também se adicionou bicarbonato de sódio, 150 mg/L, de forma a providenciar uma alcalinidade adequada ao processo de digestão anaeróbia conforme descrito na literatura (acima de 2000 mg CaCO_3 /L) (Fiore *et al.*, 2016).

Quando o processo foi interrompido, aproximadamente 360 horas, o pH variou entre 7 e 7,6 para todos os ensaios, se enquadrando nos valores considerados satisfatórios para o processo de DA, evidenciando que a alcalinidade adicionada foi suficiente para tamponar o meio. Um dos parâmetros que pode inibir a produção de biogás durante o processo são os AGV; a sua determinação no final dos ensaios conduziu a valores entre 400 e 700 mg/L, indicando que estão dentro da gama que não inibe o processo (até 1500 mg/L) (Ratanatamskul e Manpetch, 2016).

Dessa forma, quase todos os resultados da produção de metano obtidos nesta experiência, sendo 244 L/kg SV o maior (ensaio 3.1), são da mesma ordem de grandeza dos demais valores encontrados na literatura.

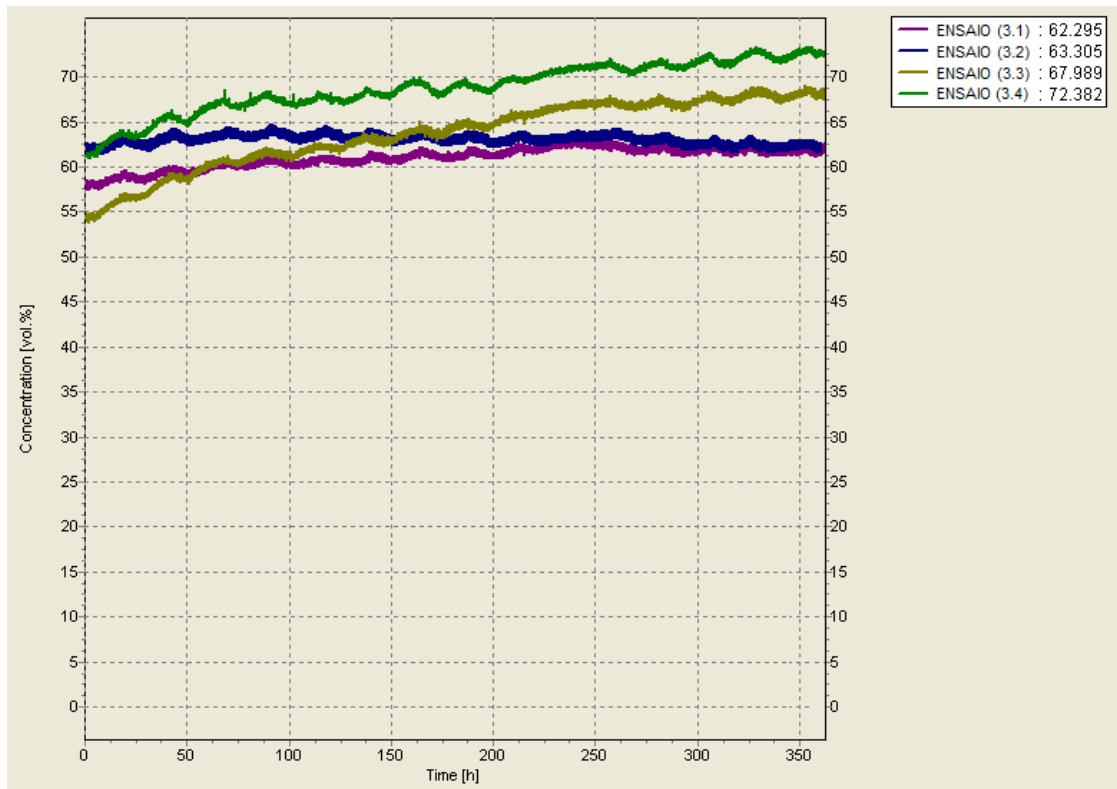


Figura 18 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 3.

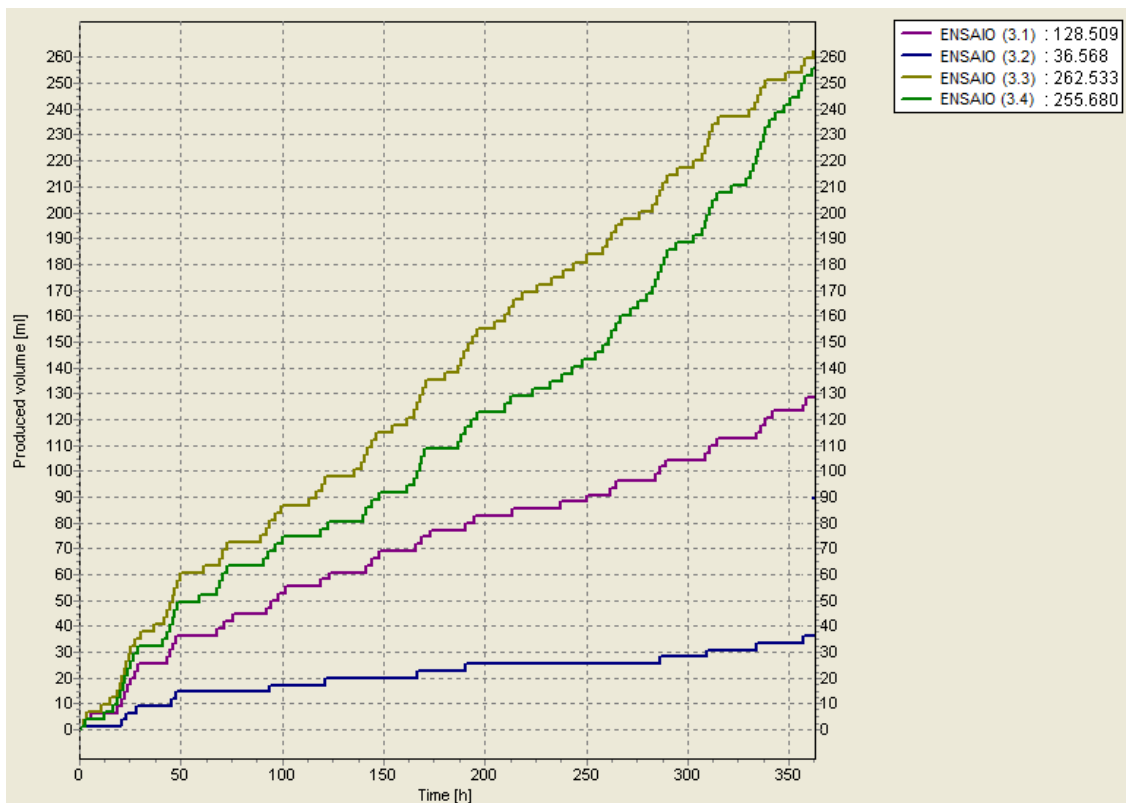


Figura 19 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 3.

Apesar de não apresentar resultados tão significativos quanto os da experiência 2, alguns dos resultados registrados foram bastante satisfatórios. O fato destes resultados apresentarem valores bem inferiores aos das experiência anterior pode ser explicado pela interrupção da experiência nas 360 horas, já que a experiência 4 é uma continuação desta, demonstrando que a reação de digestão anaeróbia ainda não tinha sido concluída e, por conseguinte, alcançado os valores de produção final de biogás.

Tabela 4 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 3 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(3.1)	2	129	456	282	176	328	392	244	62
(3.2)	4	37	912	41	26	656	56	36	63
(3.3)	6	263	1368	192	131	984	267	182	68
(3.4)	8	256	1824	140	102	1312	195	141	72

Em acordo com o referido para a experiência 2, uma vez mais, a um aumento da massa de substrato, não correspondeu um aumento proporcional do volume de biogás gerado no processo (Tabela 4). Teria sido útil na tentativa de encontrar uma explicação para o ocorrido, aquando do término dos ensaios determinar em cada um deles o valor do SV, já que este parâmetro permite aferir da população microbiana existente.

4.4 Experiência 4

A experiência 4 é uma continuação da experiência 3, porém houve uma substituição do ensaio (3.2) após as 360 horas, já que apresentava um volume de 37 mL, muito inferior aos demais. Dessa forma, o período de duração foi de 17 de dezembro de 2015, dia em que a amostra foi substituída, até 7 de janeiro de 2016. Os volumes registrados (Figura 21) tiveram que ser subtraídos dos volumes da experiência anterior (Figura 19), já que esta experiência só deve ser considerada a partir das 360 horas. Em relação à Figura 20, o mesmo não foi feito já que a concentração de metano é uma medida absoluta, sendo considerados, portanto, os valores tal e qual a figura mostra.

No que respeita à produção de biogás, os valores registrados (Tabela 5) foram satisfatórios, porém inferiores ao da experiência 2, sendo que o ensaio

com maior rendimento foi o (4.1) (1% em massa), com um valor de 564 L biogás/kg de SV. Contudo, para a maioria dos ensaios, os valores de concentração obtidos estão dentro da gama considerada ideal para um processo de DA, com valores entre 64 e 77%. Apenas o ensaio (4.2), ensaio substituto da experiência anterior, apresentou um valor bastante baixo no final do período de digestão, concentração de 13% de CH₄, demonstrando que a sua substituição não obteve resultados significativos

A maior produção de metano foi registada com 360 L/kg SV, valor este que é muito superior quando comparado aos 98 L CH₄/kg SV encontrados por Dinuccio *et al.* (2010) para talos de uvas. Porém, é um valor inferior quando comparado com os 480 L CH₄/kg SV que é relatado por Zhang *et al.* (2011) em relação aos resíduos de alimentos.

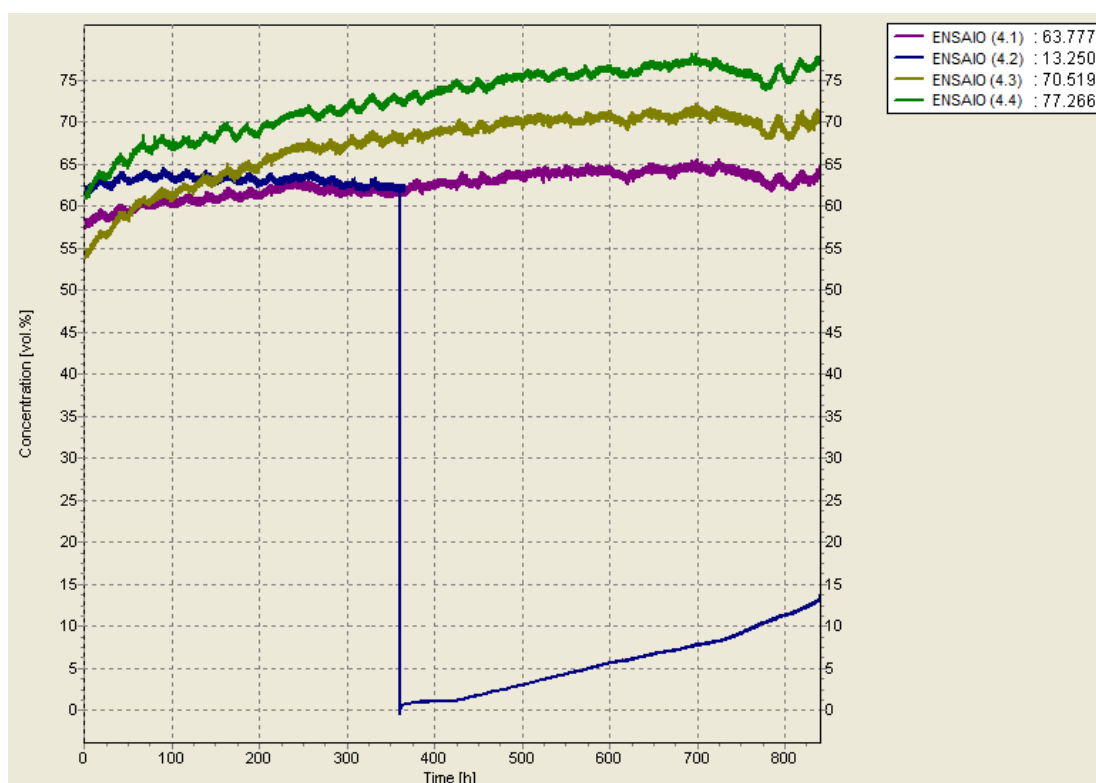


Figura 20 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 4.

Apesar de não ter registado valores tão expressivos como os 1628 L biogás/kg SV da experiência 2, os ensaios desta experiência obtiveram resultados satisfatórios em relação à produção de biogás, além de

apresentarem uma boa qualidade, já que as concentrações finais de metano foram elevadas, variando no intervalo 63 a 77%. Fica evidente, portanto, que as proporções de substrato e inóculo que foram testadas são eficientes e perfeitamente capazes de obter resultados satisfatórios para a valorização energética dos resíduos de kiwi.

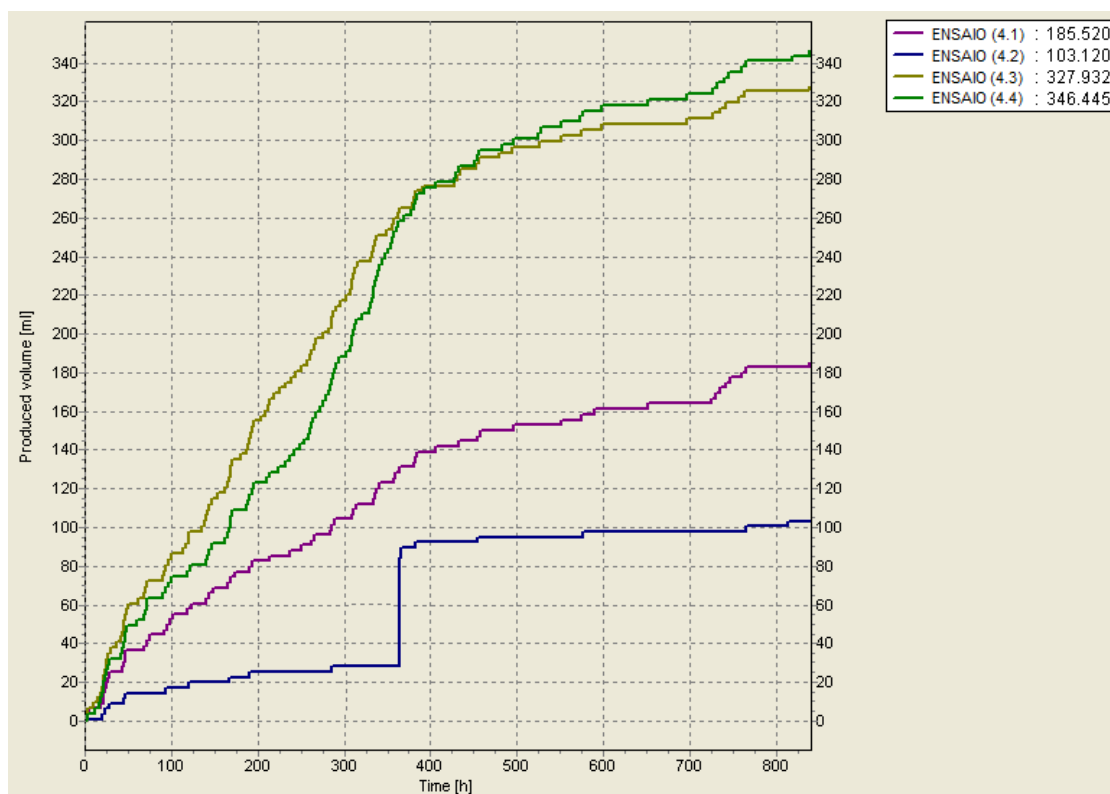


Figura 21 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 4.

Tabela 5- Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 4 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(4.1)	2	185	456	406	259	328	564	360	64
(4.2)	4	66	912	73	10	656	101	13	13
(4.3)	6	328	1368	240	169	984	333	235	71
(4.4)	8	346	1824	190	147	1312	264	204	77

4.5 Experiência 5

Nesta experiência, que decorreu entre os dias 8 e 16 de março de 2016, foram realizados quatro ensaios, com diferentes razões de C:N, nas seguintes

condições comuns: 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃ sendo que as razões C:N usadas foram 10:1, 25:1, 50:1 e 100:1, para os ensaios (5.1), (5.2), (5.3), (5.4), respectivamente. O substrato usado apresentava uma CQO de 228 g/L e uma quantidade de SV de 164 g/L, sendo o inóculo proveniente da ETAR de Bragança, e a sua colheita realizada em 7 de março de 2016.

Nas Figuras 22 e 23 podem ser visualizados os resultados obtidos para a qualidade do biogás (% CH₄) e o volume de biogás produzido, respetivamente. Esta experiência decorreu durante aproximadamente 200 horas, altura em que os ensaios foram interrompidos dado que os ensaios (5.1) e (5.4) a partir de 120 horas praticamente não produziram mais biogás, além da baixa qualidade apresentavam.

Os resultados desta experiência estão apresentados na Tabela 6, e foram obtidos valores de percentagem de metano, que variaram entre 2% e 16%, com volume produzido de 52 a 137 L biogás/kg SV. Valores muito inferiores ao que é considerado satisfatório e aos ensaios anteriores realizados com 4 g de substrato. Nos ensaios (1.4) (Tabela 2) e (2.4) (Tabela 3), usando 4 g de substrato (sem adição de N), foram registados volumes de biogás em torno de 430 L/kg SV e 59% de metano. Os reduzidos valores obtidos no conjunto destes ensaios podem ser devidos a algum tipo de inibição ou interferência na população microbiana, devido à adição de nitrato de potássio, para alcançar as razões C:N cujo efeito se pretendia avaliar.

Devido à falta de informações concretas sobre a quantidade de azoto presente no resíduo de kiwi, considerou-se desprezável a concentração existente no fruto. Baseado nisso, ao tentar encontrar proporções de C:N que fossem adequadas ao que é referenciado na literatura, obteve-se justamente o contrário.

Outra possível justificação para a baixa produtividade dos ensaios pode estar relacionada com o inóculo, já que o mesmo foi recolhido em março, altura em que as temperaturas estavam baixas, a temperatura nos digestores anaeróbios da ETAR próximas de 0°C, o que implica uma má qualidade da população microbiana na lama do digestor.

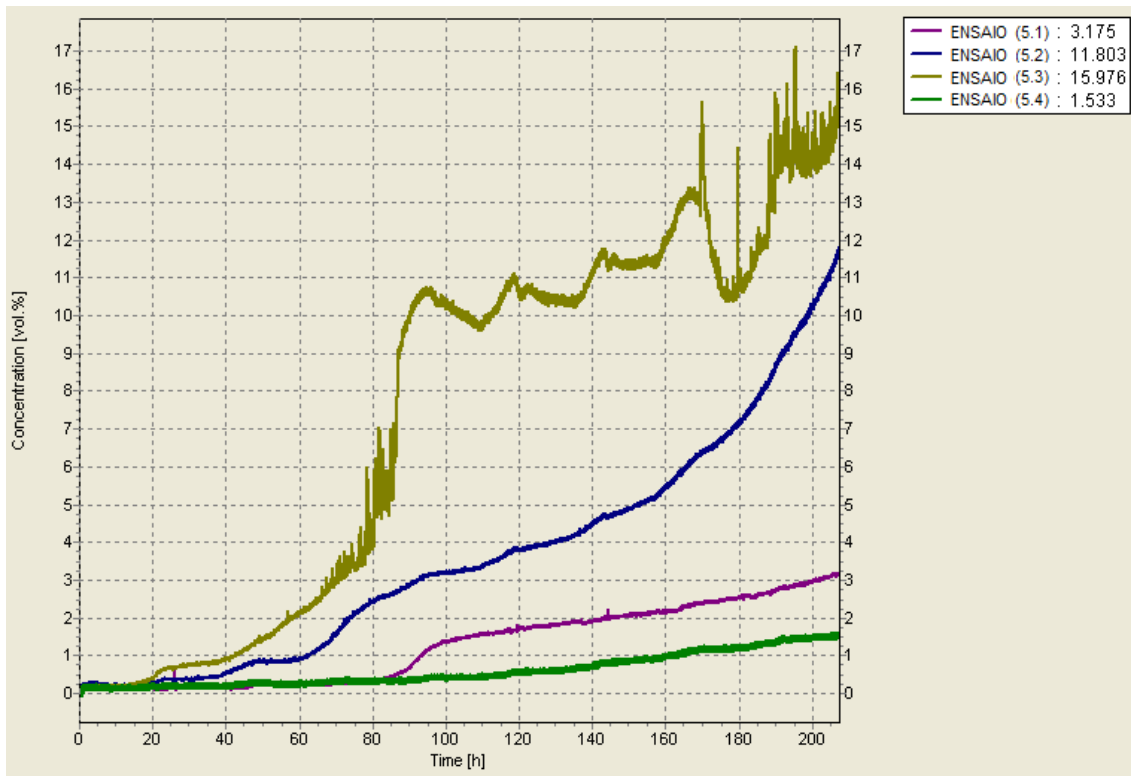


Figura 22 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 5.

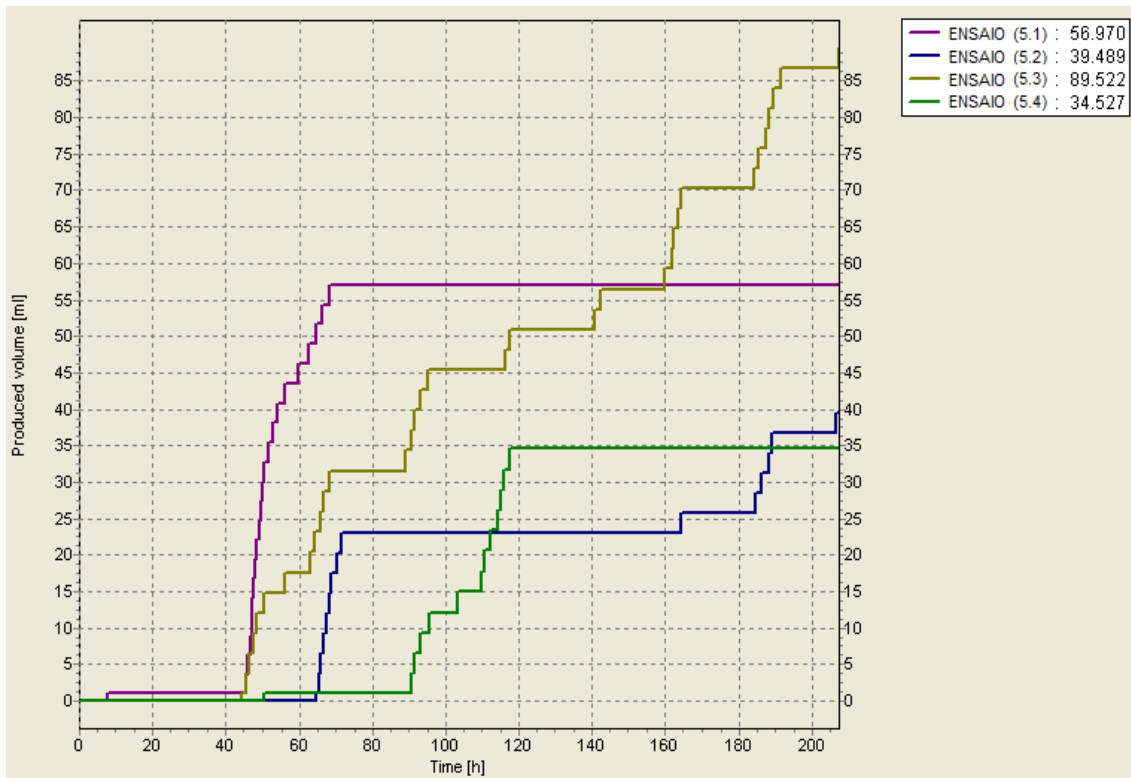


Figura 23 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 5.

Tabela 6 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 5 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(5.1)	4	57	912	62	2	656	87	3	3
(5.2)	4	39	912	43	5	656	60	7	12
(5.3)	4	90	912	98	16	656	136	22	16
(5.4)	4	35	912	38	1	656	53	1	2

4.6 Experiência 6

Nesta experiência, que decorreu de 2 a 6 de abril de 2016, foram realizados quatro ensaios, com diferentes razões de C:N, nas seguintes condições: (6.1) 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃ + 166,51 mg de KNO₃, (6.2) 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃ + 66,57 mg de KNO₃, (6.3) 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃ + 33,36 mg de KNO₃, (6.4) 4 g de substrato + 96 mL de inóculo + 150 mg de NaHCO₃ + 16,61 mg de KNO₃; para um inóculo proveniente da ETAR de Bragança, recolhida no dia 2 de abril de 2016. Essa experiência foi similar a experiência anterior, em que se pretendia avaliar a influência da relação C:N no processo de digestão anaeróbia, e dado que a anterior não permitiu tirar qualquer conclusão.

Nas Figuras 24 e 25 é apresentada a evolução no que diz respeito à qualidade do biogás e ao volume produzido, respetivamente.

Os resultados registados na Tabela 7 mostram valores praticamente inexpressivos para percentagem de CH₄ no biogás, demonstrando que o biogás gerado não tem qualquer interesse energético. Os valores relativos à produção também não foram suficientemente satisfatórios, sendo que o ensaio que registou o melhor resultado foi o (6.2) (razão C:N de 25:1), com um valor de 131 L/kg de SV, contudo corresponde a gases sem interesse para o objeto deste estudo.

Da Figura 25 verifica-se que a curva representativa ao volume de biogás gerado apresenta uma subida abrupta no instante inicial dos ensaios (biogás exclusivamente formado por CO₂ e outros gases, que não CH₄), e que após esse período a adição de KNO₃ pode ter provocado uma inibição total da atividade dos microrganismos.

Assim como na experiência anterior, o inóculo utilizado foi uma vez mais proveniente dos digestores anaeróbios da ETAR de Bragança, único equipamento na zona, contribuindo para que o processo não obtivesse resultados adequados.

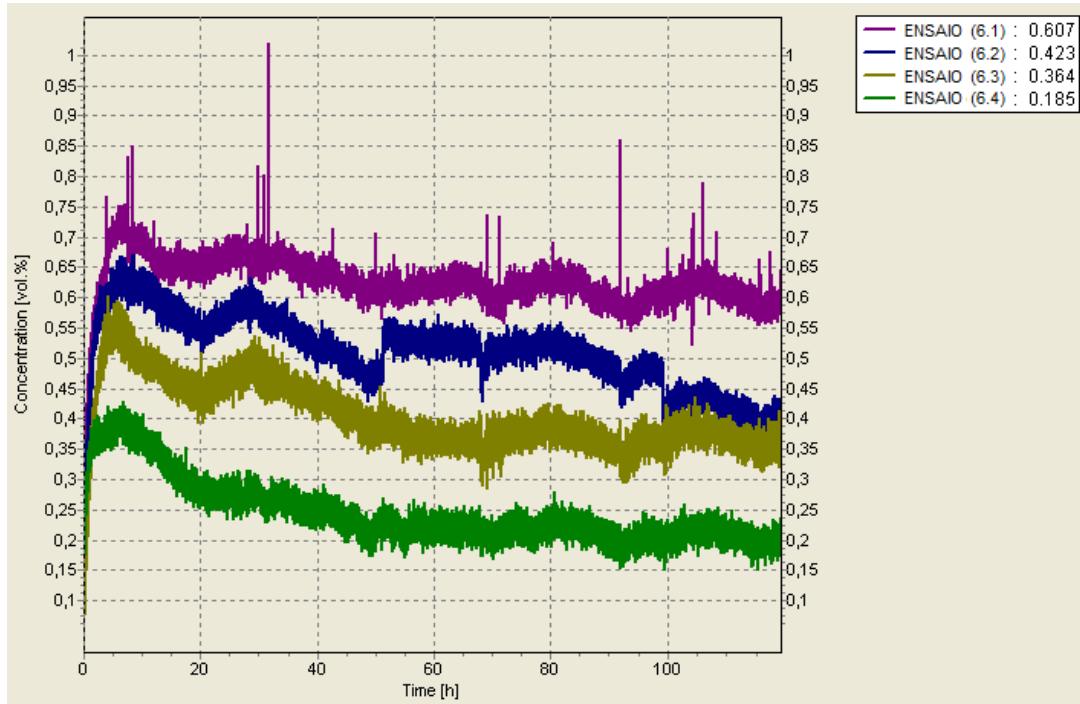


Figura 24 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 6.

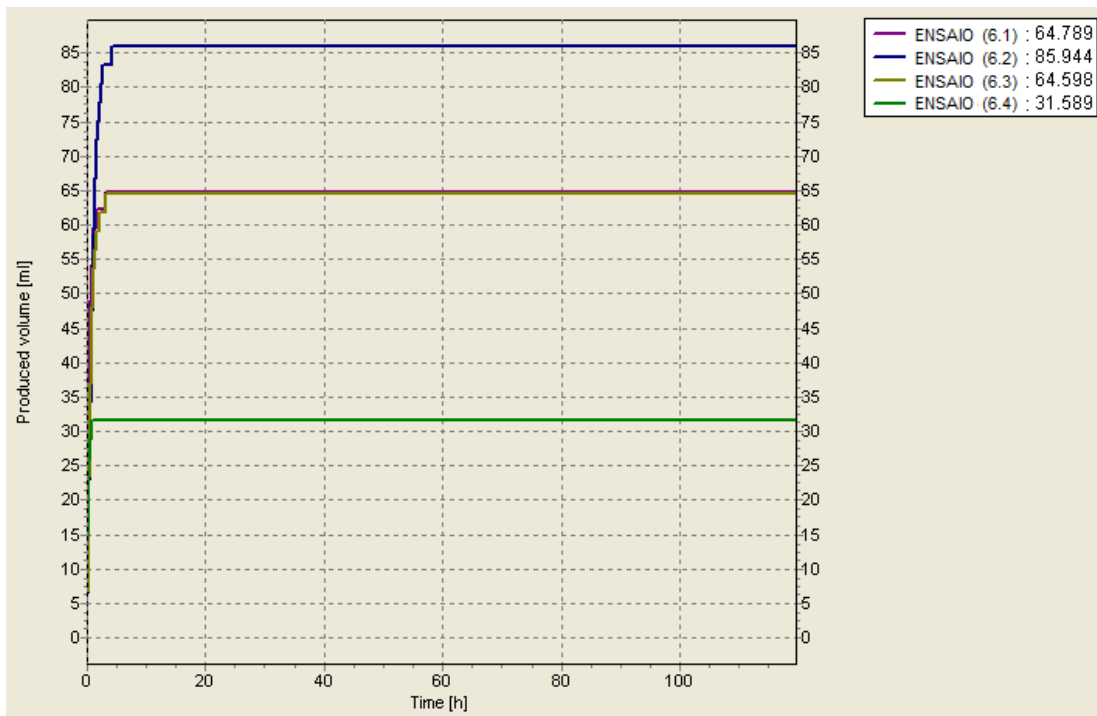


Figura 25 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 6.

Tabela 7 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 6 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(6.1)	4	65	912	71	0	656	99	1	1
(6.2)	4	86	912	94	0	656	131	1	0
(6.3)	4	65	912	71	0	656	98	0	0
(6.4)	4	32	912	35	0	656	48	0	0

4.7 Experiência 7

A experiência 7 foi conduzida no período de 7 a 12 de abril de 2016, tendo sido realizados quatro ensaios, nas condições seguintes: (7.1) 2 g de substrato + 198 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (7.2) 4 g de substrato + 196 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (7.3) 6 g de substrato + 194 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (7.4) 8 g de substrato + 192 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃; para um substrato com uma CQO de 228 g/L e uma quantidade de SV de 164 g/L e para um inóculo proveniente da ETAR de Bragança, recolhido em 7 de abril de 2016. A principal finalidade desta experiência era avaliar se o estado das lamas do digestor anaeróbio da ETAR de Bragança realmente obtiveram a influência destacada nas experiências 5 e 6, já que a razão substrato:inóculo utilizada já se mostrou eficiente anteriormente.

A maior produção de biogás foi registada pelo ensaio (7.2) (2% em massa), com um valor de 268 L/kg de SV (Tabela 8) e uma concentração de metano de 13%. Considerando esses valores com os demais apresentados pela Tabela 8, a qualidade do biogás ficou muito abaixo do considerado ideal para um processo de DA.

A evolução da percentagem de metano e volume de biogás está representada nas Figuras 26 e 27, respetivamente.

Dados os baixos valores de metano obtidos, a influência do inóculo pode ser comprovada. Isso pode ser explicado pelo fato de os digestores anaeróbios da ETAR de Bragança não terem um sistema de aquecimento, contribuindo para que a população microbiana das lamas não reúna características adequadas à sua utilização na época em que as lamas foram recolhidas.

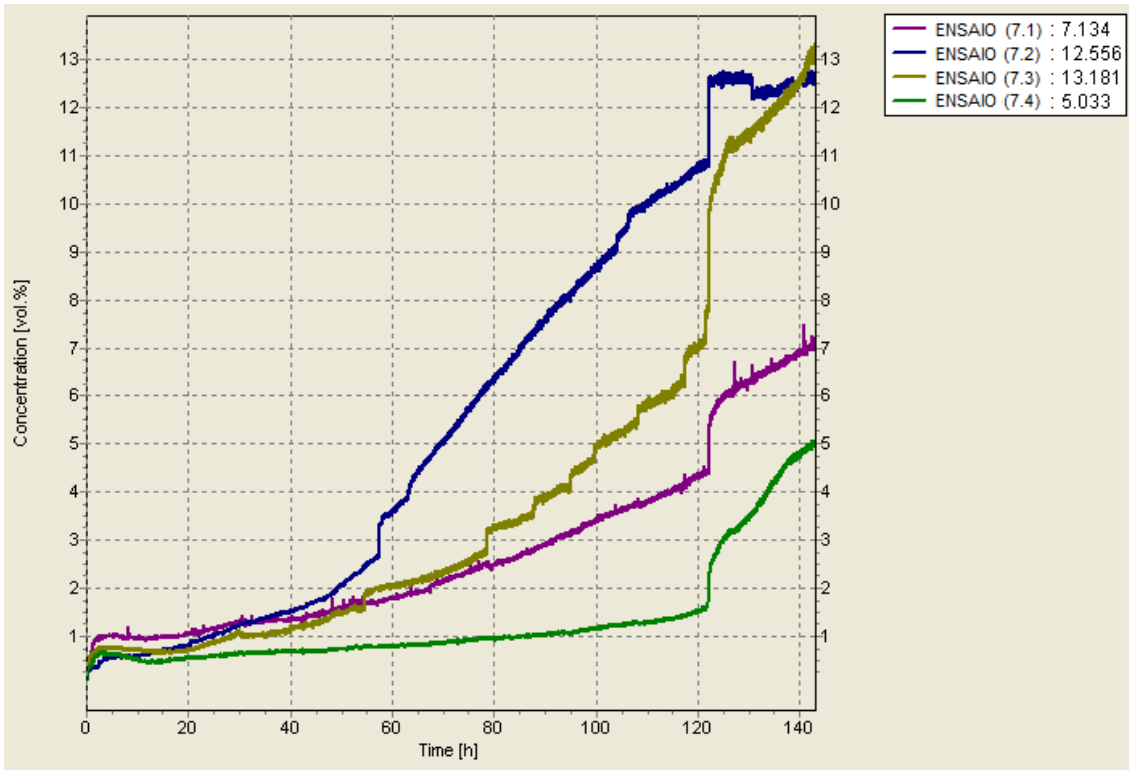


Figura 26 -Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 7.

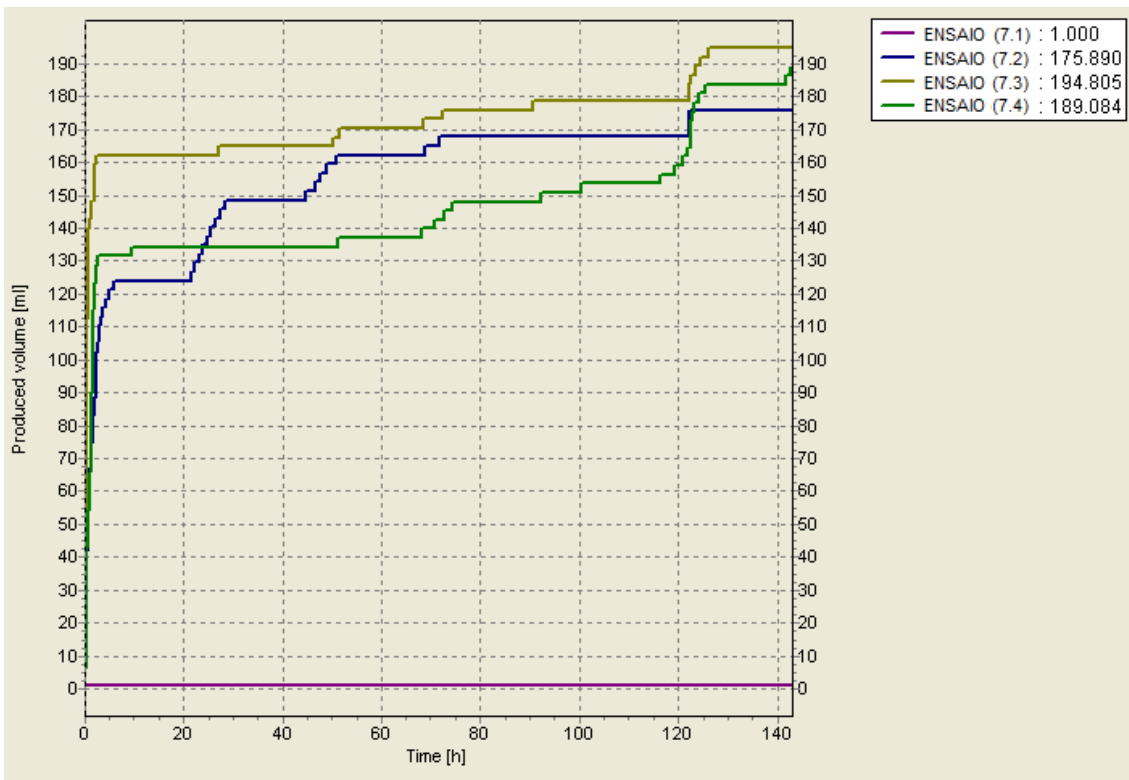


Figura 27 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 7.

Tabela 8 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 7 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(7.1)	2	1	456	2	0	328	3	0	7
(7.2)	4	176	912	193	24	656	268	34	13
(7.3)	6	195	1368	142	19	984	198	26	13
(7.4)	8	189	1824	104	5	1312	144	7	5

4.8 Experiência 8

A experiência 8, que decorreu do dia 12 ao dia 29 de abril de 2016, contou com a realização de quatro ensaios, nas seguintes condições: (8.1) 2 g de substrato + 198 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (8.2) 4 g de substrato + 196 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (8.3) 6 g de substrato + 194 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃, (8.4) 8 g de substrato + 192 mL de inóculo + 300 mg de NaHCO₃; para um substrato com uma CQO de 228 g/L e uma quantidade de SV de 164 g/L e para um inóculo proveniente de uma fossa séptica, recolhido em 12 de abril de 2016. Esta experiência teve como finalidade avaliar o inóculo proveniente de uma nova fonte.

No início da experiência o pH da mistura no reator foi acertado a 7, e adicionou-se também bicarbonato de sódio, 150 mg/L, de forma a providenciar uma alcalinidade adequada ao processo de digestão anaeróbia conforme descrito na literatura (acima de 2000 mg CaCO₃/L) (Fiore *et al.*, 2016).

Quando o processo foi interrompido, aproximadamente 400 horas, o pH variava entre 7 e 7,4 para todos os ensaios, enquadrando-se nos valores considerados satisfatórios para o processo de DA, e evidenciando que a alcalinidade adicionada foi suficiente para tamponar o meio. Um dos compostos que pode inibir a produção de biogás durante o processo são os AGV; assim, foram determinados para os 4 ensaios tendo-se registados valores entre 400 e 600 mg/L, o que confirma que estão dentro da gama que não inibe o processo (até 1500 mg/L) (Ratanatamskul e Manpetch, 2016).

A evolução dos resultados alcançados pode ser observada nas Figuras 28 e 29.

O ensaio (8.4) (4% em massa) foi o que registou a melhor produção de biogás, com um valor de 219 L/kg de SV, corresponde também a melhor

concentração de metano, 58%. Quando comparado com os restantes resultados apresentados na Tabela 9, o ensaio em questão foi o único que apresentou valores mais significativos tanto na qualidade, quanto no volume de biogás gerado no processo.

A maior produção de metano foi registada com 92 L/kg CQO, valor este muito inferior quando comparado aos 360 L CH₄/kg CQO encontrados por Maya-Altamina *et al.* (2008) para resíduos vegetais.

Como se demonstra, o inóculo tem influência no processo; as lamas que vinham sendo utilizadas foram substituídas por outras provenientes de uma fossa séptica. Contudo, apesar do inóculo ter sido recolhido na primavera, as temperaturas ainda estavam muito baixas, fazendo com que as lamas se encontrassem ainda em condições não totalmente satisfatórias. Dessa forma, a má eficiência do processo pode ser mais uma vez explicada pela inadequada condição do inóculo.

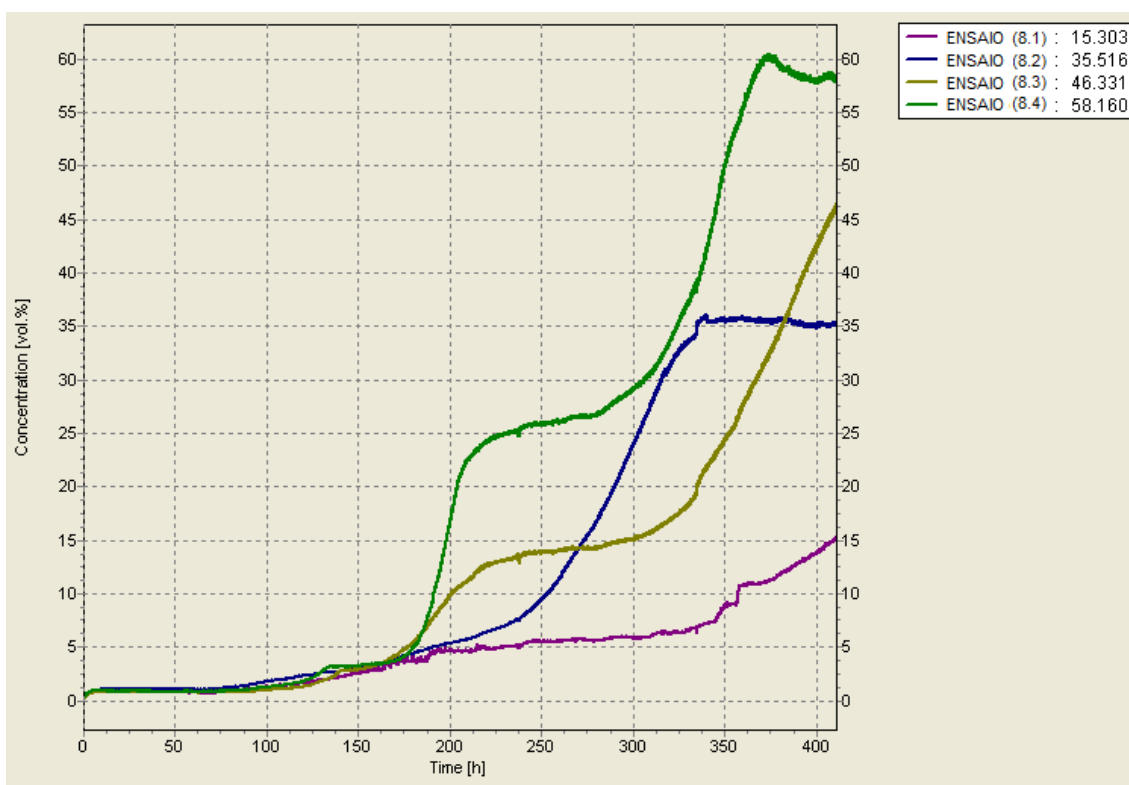


Figura 28 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 8.

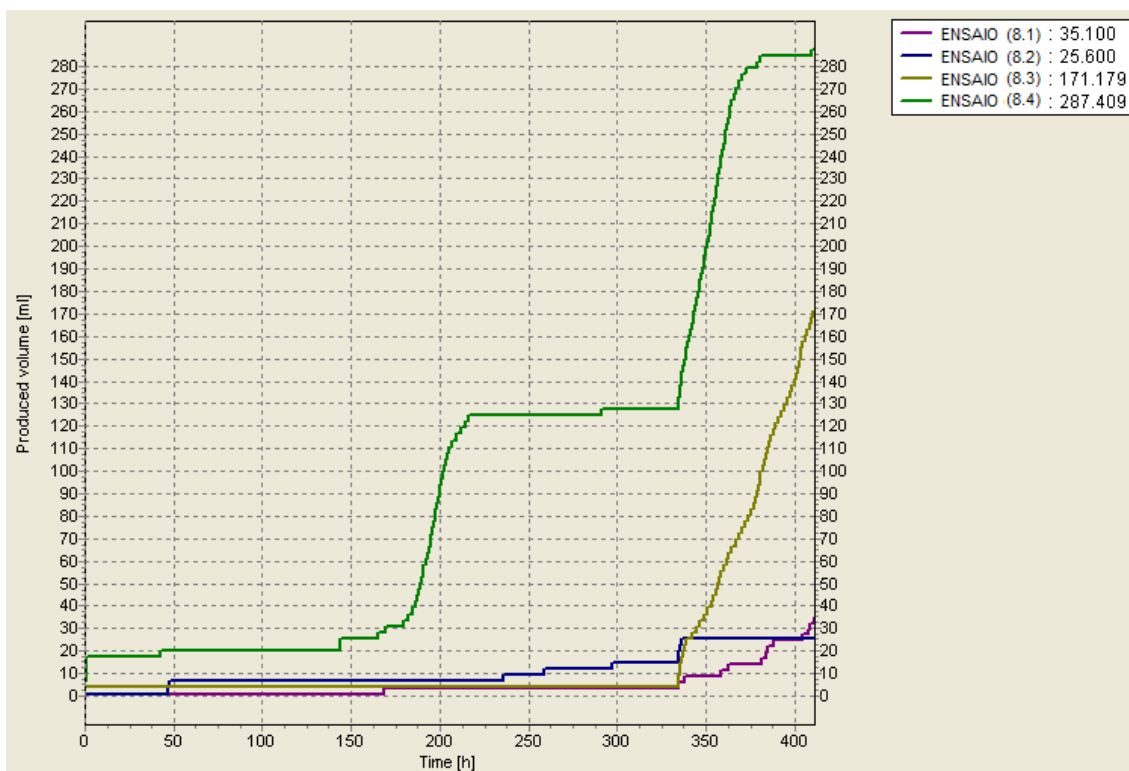


Figura 29 - Volume de biogás produzido no decorrer da Experiência 8.

Tabela 9 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 8 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(8.1)	2	35	456	77	12	328	107	16	15
(8.2)	4	26	912	28	10	656	39	14	36
(8.3)	6	171	1368	125	58	984	174	81	46
(8.4)	8	287	1824	158	92	1312	219	127	58

4.9 Experiência 9

Nesta experiência, que decorreu do dia 10 de maio de 2016 até ao dia 2 de junho de 2016, foram realizados cinco ensaios nas seguintes condições: (9.1) 12 g de substrato + 388 mL de inóculo + 600 mg de NaHCO₃, (9.2) 16 g de substrato + 384 mL de inóculo + 600 mg de NaHCO₃, (9.3) 20 g de substrato + 380 mL de inóculo + 600 mg de NaHCO₃, (9.4) 24 g de substrato + 376 mL de inóculo + 600 mg de NaHCO₃, (9.5) 16 g de substrato + 384 mL de inóculo + 600 mg NaHCO₃ + 666,04 mg de KNO₃; para um substrato com uma CQO e SV nas mesmas condições das experiências anteriores, e para um inóculo proveniente da ETAR do AVE, com colheita realizada em 9 de maio de 2016.

Os ensaios decorreram durante 550 horas, sendo que a evolução da qualidade do biogás se encontra representada na Figura 30 e o volume produzido na Figura 31.

O ensaio que registou a melhor produção de biogás e a maior concentração de metano (Tabela 10) foi o (9.4) (6% em massa), com um valor de 543 L/kg de SV e uma percentagem de 82%. O ensaio (9.3) (5% em massa) também apresentou resultados satisfatórios dentro do esperado para um processo de digestão anaeróbia, sendo que obteve um valor de 500 L/kg de SV para a produção de biogás e uma concentração de metano de 80%.

A produção máxima de metano obtida foi de 444 L CH₄/kg SV, valor superior quando comparado aos estudos de Scano *et al.* (2014), que define um volume de 430 L CH₄/kg SV para resíduos de frutas e vegetais, e próximos aos de Gunaseelan (2004), que reportam valores de 448, 356 e 473 L CH₄/kg SV para resíduos de manga, abacaxi e citrinos, respectivamente. Além disso, a percentagem de metano chega a 82, ficando dentro da gama considerada ideal por Eriksson (2010).

Nesta experiência a lama foi proveniente dos digestores anaeróbios da ETAR do AVE, em que os digestores anaeróbios da colheita estão providos de sistema de aquecimento, fazendo com que a população microbiana apresentasse características adequadas ao processo, resultando em valores significativos tanto em qualidade de metano quanto em produção de biogás. Apesar de apresentar proporções diferentes de substrato e inóculo das experiências anteriores, quando comparada aos melhores resultados obtidos com o uso da lama da ETAR de Bragança (1628 L biogás/kg SV e 62% de CH₄), a produção a partir da lama da ETAR do AVE obteve valores inferiores quanto a produção, 543 L biogás/kg de SV mas uma qualidade consideravelmente superior, 82% de metano, ambos para o ensaio (9.4)

Como o volume total nesta experiência foi quatro vezes maior que nos restantes ensaios, outra razão para os resultados satisfatórios pode ser a maior disponibilidade inicial de substrato que potenciou o crescimento da população microbiana, conduzindo a um melhor desempenho global do processo de digestão anaeróbia.

Assim como as experiências 5 e 6, esta também contemplou um ensaio em que se pretendia avaliar o efeito da razão carbono:azoto, tendo-se testado

uma razão C:N de 10:1 (ensaio 9.5). Os resultados obtidos, em termos de volume, foram similares aos do ensaio (9.2) em que se digeriu um massa de substrato igual (16 g), volumes de 990 mL (9.2) e de 973 mL (9.5), a que correspondem valores de 394 L biogás/kg SV e 371 L biogás/kg SV (Tabela 10), mas significativamente melhores que os registados nas experiências 5 e 6. Já no que se refere ao volume de metano produzido, o ensaio com adição de azoto (9.5) apresenta uma produção de 148 L CH₄/kg SV, um acréscimo de 25% relativamente à produção do ensaio 9.2 (169 L CH₄/kg SV). Acredita-se que como a lama utilizada foi proveniente de uma outra ETAR, esta pode ter algum défice de azoto (KNO₃), fazendo com que a sua adição tenha proporcionado condições mais adequadas aos microrganismos anaeróbios no processo de digestão.

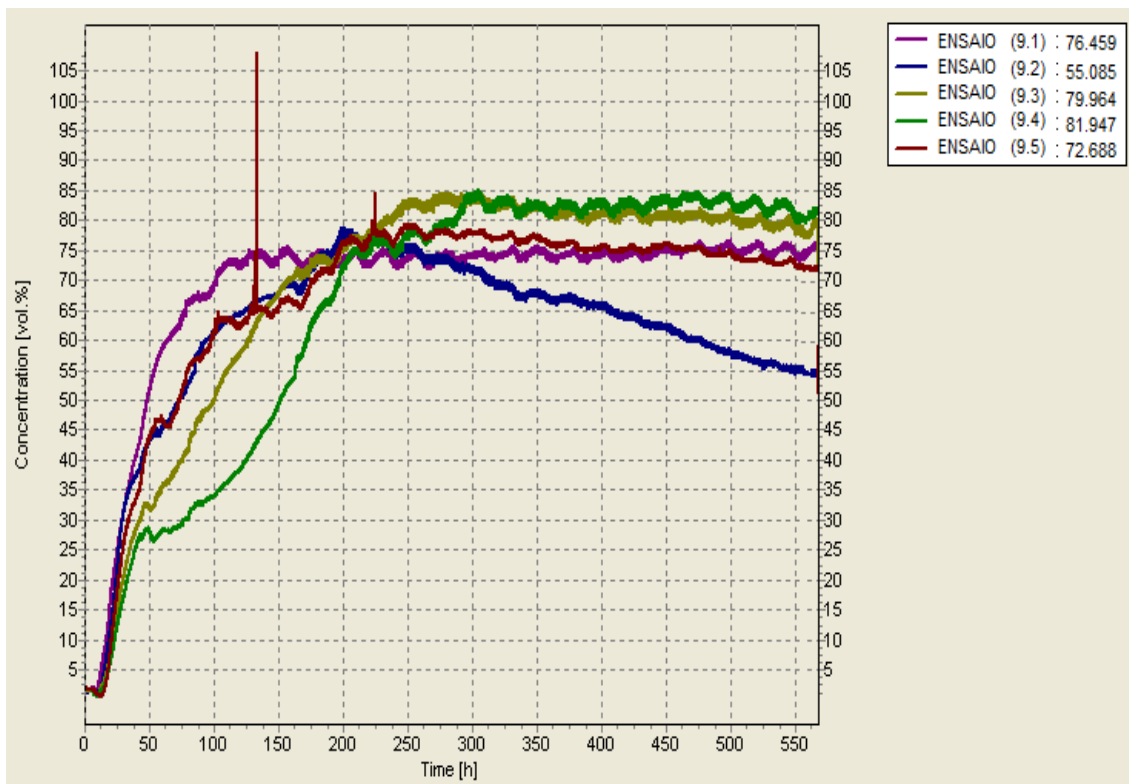


Figura 30 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 9.

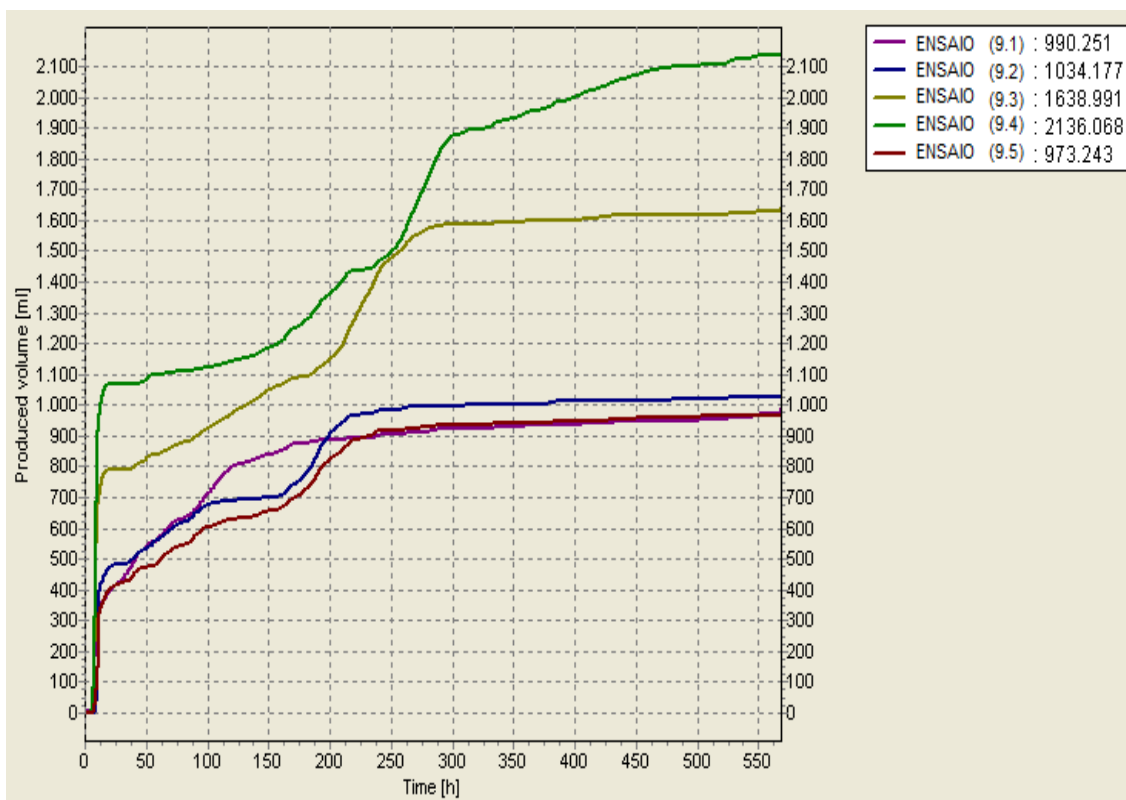


Figura 31 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 9.

Nos ensaios (9.1) a (9.4), é evidente uma correlação direta entre o volume de biogás formado e a massa de substrato adicionada no reator. Quando a massa de substrato aumentou duas vezes (de 12 g para 24 g), o volume de biogás produzido também duplicou, passando de 990 mL para 2136 mL.

Tabela 10 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 9 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(9.1)	12	990	2736	362	55	1968	503	77	76
(9.2)	16	1034	3648	283	122	2624	394	169	55
(9.3)	20	1639	4560	359	259	3280	500	360	80
(9.4)	24	2136	5472	390	320	3936	543	444	82
(9.5)	16	973	3648	267	106	2624	371	148	73

4.10 Experiência 10

Assim como as experiência 3 e 4, a experiência 10 é contínua à 9. Porém, neste caso, não houve substituição de amostra, e sim uma alimentação

do reator, com a mesma quantidade de substrato que foi adicionado do início da experiência 9, em quatro dos cinco ensaios. Dessa forma, o período de duração foi do dia 2 de junho de 2016, dia em que foi adicionado substrato às amostras, até o dia 15 de janeiro de 2016. Seguindo os mesmos parâmetros, os volumes registados (Figura 33) foram subtraídos aos volumes da experiência anterior (Figura 31).

A alimentação do reator demonstrou resultados positivos em relação à concentração, já que apresentou percentagens entre 73 e 85 (Figura 32). No que diz respeito à produção, obteve valores satisfatórios para todas as experiências, sendo que a experiência que mais produziu biogás foi a (10.5), com 647 L/kg SV.

Paralelamente aos resultados da experiência anterior, os que foram obtidos nesta experiência apresentaram valores superiores aos sugeridos por diversos autores, com produção máxima de 547 L CH₄/kg SV. Ragaglini *et al.* (2014) cita um volume de 392 L/Kg SV para resíduos de cana, enquanto que Bundhoo *et al.* (2016) expõe um valor de 356 e de 383 L CH₄/kg SV para esterco de porco e resíduos de comida, respectivamente.

Os resultados mostram ainda que, as concentrações foram todas superiores a 73%, ficando acima de valores encontrados na literatura, como por exemplo, 68% encontrado por Dinuccio *et al.* (2010) para o resíduo de milho, mas de forma a atender a gama considerada satisfatória por Eriksson (2010) (entre 45 e 85%).

Neste ensaio a melhor produção foi a que continha a relação C:N (razão 10:1) (ensaio 10.5), com uma produção de 647 L biogás/kg de SV e uma concentração de metano de 84%. Isso pode ser justificado pelos mesmos motivos da experiência 9, com um possível déficit de azoto ou potássio proveniente das lamas que foi potenciado pela adição de KNO₃.

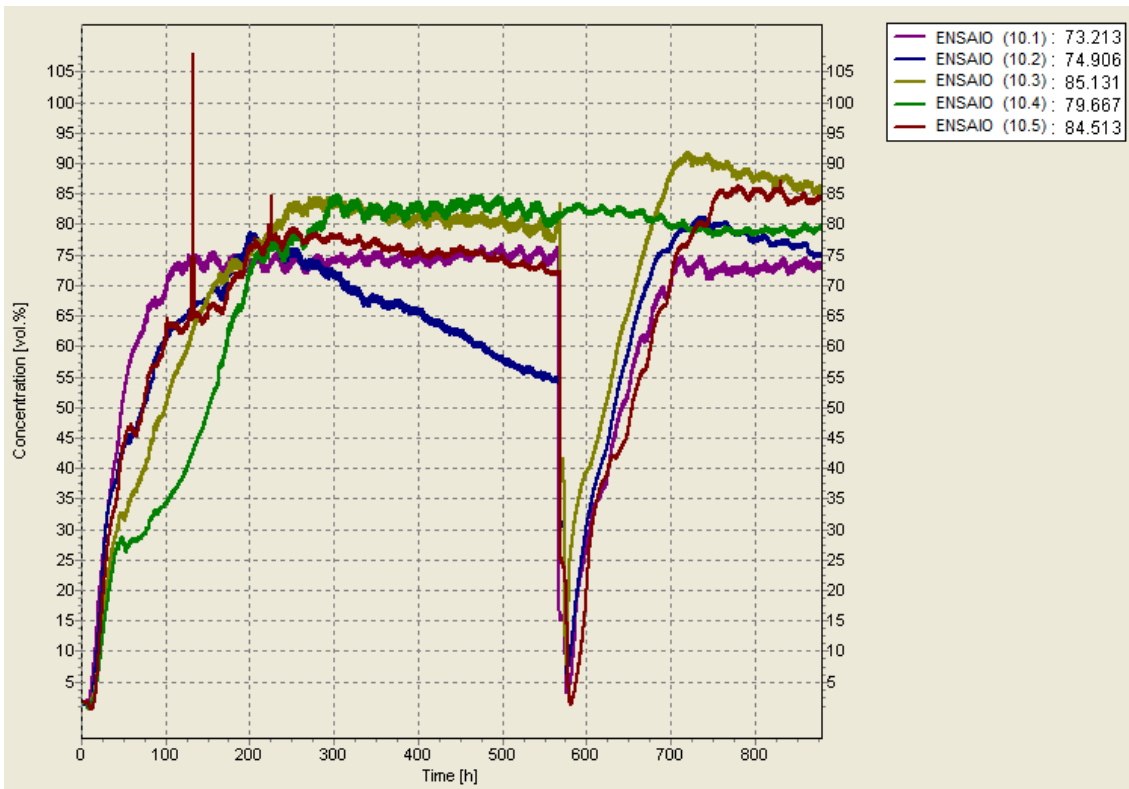


Figura 32 - Concentração de CH₄ no biogás durante o período da Experiência 10.

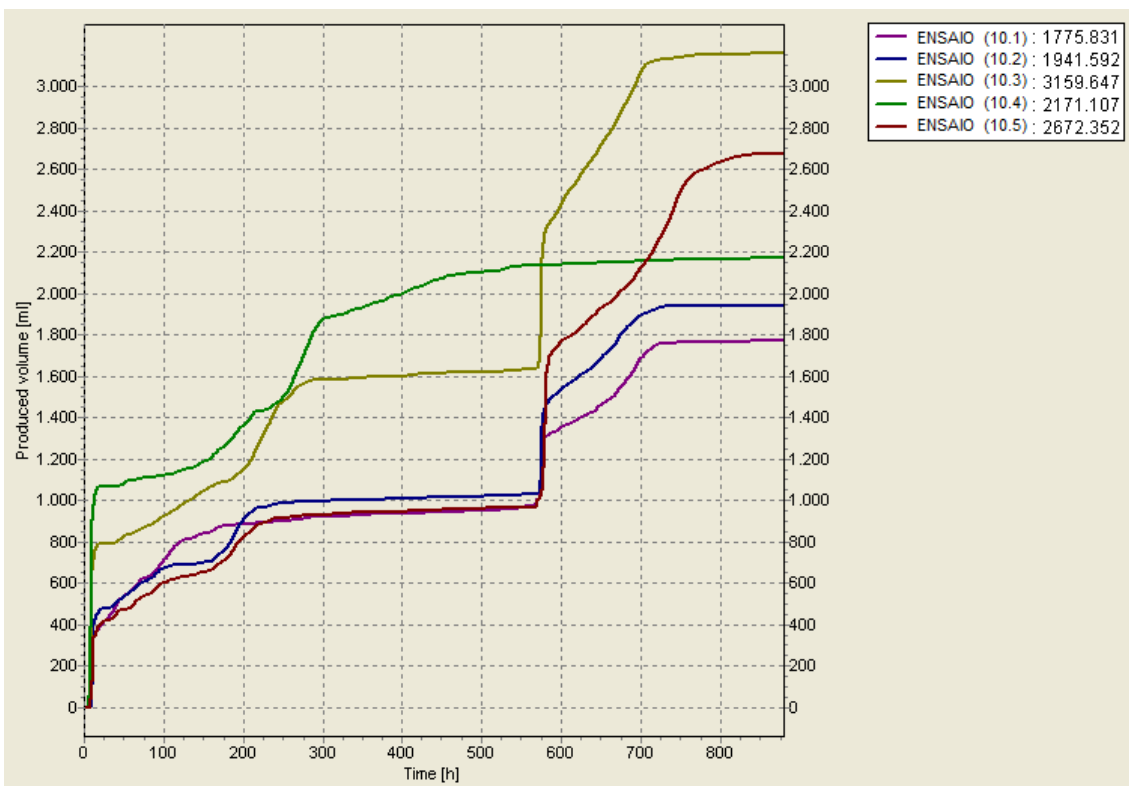


Figura 33 - Volume de biogás gerado no decorrer da Experiência 10

Tabela 11 - Valores de produção de biogás e qualidade na Experiência 10 (CQO₅ = 228 g/L e SV₅ = 164 g/L).

Ensaio	Substrato (g)	Volume biogás (mL)	CQO (mg)	L biogás/kg CQO	L CH ₄ /kg CQO	SV (mg)	L biogás/kg SV	L CH ₄ /kg SV	CH ₄ (%)
(10.1)	12	785	2736	287	209	1968	399	291	73
(10.2)	16	907	3648	249	186	2624	346	259	75
(10.3)	20	1521	4560	334	284	3280	464	395	85
(10.4)	24	2171	5472	397	316	3936	552	440	80
(10.5)	16	1699	3648	466	394	2624	647	547	84

4.11 Volume de Metano e Qualidade de Biogás para Diversos Resíduos

Diversos autores tem direcionado a sua investigação no sentido da valorização, sob o ponto de vista energético, ou mesmo resolver o problema com resíduos de diferentes tipos e origens. Na Tabela 12 são apresentados valores de produção de metano e qualidade de biogás para diferentes tipos de resíduo, incluindo os resultados mais favoráveis deste estudo.

Tabela 12 - Valores de produção e qualidade de CH₄ para diferentes resíduos.

Tipo de substrato	L CH ₄ /kg SV	% de CH ₄ no biogás	Autor
Bagaço de Uva	169	51	Fabbri <i>et al.</i> (2015)
Cevada	229	60	Dinuccio <i>et al.</i> (2010)
Citrinos	176	57	Su <i>et al.</i> (2016)
Cortes de Gramas	226	61	Poulsen e Adelard (2016)
Esterco de Vaca	68	44	Poulsen e Adelard (2016)
Frutas e vegetais	430	61	Scano <i>et al.</i> (2014)
Laranja	658	62	Sanjaya <i>et al.</i> (2016)
Milho	317	68	Dinuccio <i>et al.</i> (2010)
Oliva	259	81	Pellera e Gidaracos (2016)
Resíduos sólidos urbanos	350	64	Martin-Gonzalez <i>et al.</i> (2010)
Talos de Algodão	242	55	Adl <i>et al.</i> (2012)
Tomate	218	70	Dinuccio <i>et al.</i> (2010)
Kiwi	931	57	Este estudo
Kiwi	464	85	Este estudo

Como se observa é ampla a gama do volume de metano gerado no processo de digestão anaeróbia, sendo que o valor obtido neste estudo é bastante satisfatório (931 L CH₄/kg de SV).

Diversos autores registraram percentagens de metano superiores a 50%, valor considerado ponto de partida para tornar economicamente interessante a

valorização energética. Neste estudo, um dos ensaios proporcionou um valor bastante significativo, em torno de 85%.

4.12 Valorização Energética do Biogás Gerado

O principal objetivo deste trabalho, valorização de resíduos por meio da digestão anaeróbia, pode ser em última instância representada pela valorização energética e respetivo benefício económico. De seguida será apresentado, para a digestão anaeróbia em reator batch de uma tonelada de kiwi, o valor monetário bruto associado (excluindo custo e amortização de equipamentos, bem como custos de operação), tendo por base de comparação o gás natural. Para esse efeito, baseado em dados de Eriksson (2010), foi convertido o volume de biogás gerado no processo, e atendendo ao seu poder calorífico em função da percentagem de CH₄ (5,7 kWh/Nm³), no correspondente volume de gás natural.

Foi considerado para o efeito o ensaio que corresponde ao maior volume de biogás gerado (2.1), em que se registou uma produção de metano de 928 L/kg SV (1628 L biogás/kg SV; 57% CH₄).

Para o gás natural o conteúdo energético é de 11 kWh/Nm³ (Eriksson, 2010); considerando o valor 0,0688 € do kWh no mercado doméstico, isto corresponde a um valor de 0,76 € por m³ de gás natural. Tendo em consideração o conteúdo energético do biogás com 57% de CH₄, por comparação com o gás natural, obtém-se um valor de 0,39 €/Nm³ de biogás. Atendendo ao valor dos Sólidos Voláteis do Kiwi (16% em massa), por tonelada de resíduo é obtido um valor monetário bruto de 102 €.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, pode concluir-se que para os ensaios mais eficientes a relação substrato:inóculo foi variável, não sendo possível encontrar um padrão. Contudo, num número significativo de ensaios experimentais com substrato a 1% em massa, foram registados os maiores valores de volume de biogás (L biogás/kg SV), sendo que para 4% de substrato se obteve o biogás de melhor qualidade (% CH₄).

As experiências em que se pretendeu avaliar o efeito da adição de azoto, relação C:N, foram na sua maioria as de menor produtividade, efeito associado à adição de KNO_3 , que pode ter um efeito inibidor na atividade da população de microrganismos anaeróbios.

Concluiu-se ainda, que o estado do inóculo tem grande influência no processo de digestão anaeróbia. Para inóculo recolhido de digestores não aquecidos, na época fria do ano, os resultados não foram satisfatórios. Tal vem comprovar que temperaturas próximas de 0°C correspondem uma população microbiana com reduzida atividade, tornando a sua utilização inapropriada no processo de digestão anaeróbia.

Em relação ao volume de biogás produzido, o melhor resultado obtido foi correspondente ao ensaio (2.1) (1% em massa), em que foi registado um valor de 1628 L biogás/kg SV, com uma qualidade de 57% de CH_4 . Já em relação à qualidade do biogás, expressa em percentagem de metano, o melhor resultado obtido foi o do ensaio (10.3) (5% em massa), em que foi registado um valor de 85%, com uma produção de 464 L biogás/kg SV. Comparando esses valores com os da literatura, este estudo registou valores superiores aos obtidos em estudos similares utilizando resíduos agroindustriais, comprovando que o resíduo de kiwi possui características adequadas para o processo de digestão anaeróbia, sendo a sua valorização energética de extremo interesse.

6 TRABALHO FUTURO

Em termos de trabalho futuro, são apresentadas algumas sugestões que poderão conduzir a uma melhoria dos resultados obtidos. Seria interessante repetir as experiências que registaram melhores resultados, de forma a reiterar os valores obtidos nesse estudo. Sugere-se, ainda, que as experiências sejam controladas em relação ao conjunto de parâmetros de monitorização no início, durante e no final do processo; e que seja utilizado um inóculo com melhor qualidade.

Recomenda-se a realização de um ensaio final num reator batch à escala piloto, com um volume maior e um Tempo de Retenção Hidráulico maior, a fim de se obter resultados mais concretos no que respeita à estabilização do volume, já que em alguns casos o volume permaneceu

inalterado durante um período de tempo, tendo-se registado nova produção posteriormente.

Como o efeito da razão C:N no processo de digestão anaeróbia apresentou resultados poucos esclarecedores, propõe-se a realização de novos ensaios, de forma a obter informação relevante no que respeita às condições do meio.

Realização de ensaios na gama termófila, de modo a avaliar o ganho de produção, e se o processo é economicamente interessante.

Por fim, sugere-se que as lamas a usar como inóculo nas diversas experiências sejam proveniente do mesmo digestor anaeróbio e recolhido no mesmo dia, sendo armazenadas em frigorífico a 3-4°C, até futura utilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adl, M., Sheng, K., Gharibi, A. (2012). Technical assessment of bioenergy recovery from cotton stalks through anaerobic digestion process and the effects of inexpensive pre-treatments. *Applied Energy*, 93, 251-260.

Agência Portuguesa do Ambiente. Classificação de Resíduos. Disponível em: <<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=264>>. Acesso em: 14 abr. 2016.

Alves, J. F. M. (2015). Valorização de Resíduos por co-digestão anaeróbia. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energias Renováveis e Ambiente, Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781

Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. L. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 123, 143–156.

Brancoli, P. L. (2014). Avaliação experimental da co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos e lodo de esgoto em digestores têxteis. 85f. Monografia - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Bundhoo, Z. M. A., Mauthoor, S., Mohee, R. (2016). Potential of biogas production from biomass and waste materials in the Small Island Developing State of Mauritius. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1087-1100.

Carrilho, N. F. Q. (2012). Valorização de Bio-Resíduos Alimentares por Digestão Anaeróbia Descentralizada – Caso de Estudo: Campus da FCT/UNL. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Coelho, R. A. (2015). Obtenção de óleo de sementes de quiuí (*Actinidia deliciosa*) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom. 75 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná.

Crespo, E. J. M. (2013). Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares: Reutilização das frações líquidas e sólidas (state-of-art). 95f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia das Energias Renováveis e Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Dinuccio, E., Balsari, P., Gioelli, F., Menardo, S. (2010). Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresource Technology*, 101, 3780-3873.

Embrapa. (2004). Tratamento de Resíduos Sólidos. (2004). Disponível em: <<http://www.cpamn.embrapa.br/publicacoes/folders/2004/textoresiduos.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2016

Eriksson, O. (2010). Environmental technology assessment of natural gas compared to biogas. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/>> Acesso em: 2 jun. 2016

EurObserv'ER. (2014). Biogas Barometer. Disponível em <<http://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014/>>. Acesso em: 21 mai. 2016

Fabbri, A., Bonifazi, G., Serranti, S. (2014). Micro-scale energy valorization of grape marcs in winery production plants. *Waste Management*.

FAO - Food and Agricultural Organization. (2013). Impacts on natural resources. Summary Report. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf>> Acesso em: 16 abr. 2016

Fiore, S., Ruffino, B., Campo, G., Roati, C., Zanetti, M. C. (2016). Scale-up evaluation of the anaerobic digestion of food-processing industrial wastes. *Renewable Energy*. 96, 949-959.

Fonoll, X., Astals, S., Dosta, J., Mata-Alvarez, J. (2015). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1268-1274.

Foresti, E., Zaiat, M., Moraes, E. M., Adorno, M. A. T., Paim, A. P. S., Rodrigues, J. A. D., Ratusznei, S. M., Canto, C. S., Damasceno, L. H. S., Borzani, W. (2005). Métodos de Análises Físico-Químicas de Rotina de Águas Residuárias Tratadas Biologicamente. 85 f. Manual fornecido pela Universidade de São Paulo.

Giuliano, A., Bolzonella, D., Pavan, P., Cavinato, C., Cecchi, F. (2013). Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: Feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, 128, 612-618.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Molinuevo-Salces, B. (2015). Anaerobic digestion of microalgal biomass: Challenges, opportunities and research needs. *Bioresource Technology*, 198, 896–906.

GPP - Gabinete de Planeamento e Políticas. (2007). Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Portugal. Kiwi. Disponível em: <<http://www.gpp.pt/pbl/diagnosticos/SubFileiras/Kiwi.pdf>> Acesso em: 18 abr. 2016.

Gunaseelan, V. N. (2004). Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 26, 389-399.

Heydt, A. R., Cremonez, P. A., Parisotto, E. I. B., Meier, T. R. W., Teleken, J. G. (2015). Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Líquidos de Fecularia com Adição de Glicerol em fase Termofílica. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*. 498-514.

INE - Instituto Nacional de Estatística. (2014). Estatísticas Agrícolas 2014. *Instituto Nacional de Estatística*, 172. Disponível em: 4<https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=224773630&PUBLICACOESmodo=2>. Acesso em: 18 abr. 2016

Inoue, K. R. A. (2008). Produção de Biogás, Caracterização e Aproveitamento Agrícola do Biofertilizante Obtido na Digestão da Manipueira. 76 f. Dissertação (Pós-Graduação) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa.

Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., & Toda, T. (2010). Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(7), 601–608.

Jacinto, S. A. (2014). Sustentabilidade urbana: Análise de viabilidade da implementação de um digestor anaeróbio de Resíduos Orgânicos na freguesia dos Olivais, Lisboa. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014.

Jurgensen, D., Mochida, G. A., Carraro, A., Galperin, V., Medeiros, S. L., Alves, H. B., Duma, M. (2005). Programa de educação e qualificação tratando o esgoto ambiente legal: tratamento biológico anaeróbio. SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná.

Kafle, G. K., Kim, S. H., Sung, K. (2013). Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. *Bioresource Technology*, 127, 326-336.

Kalra, M. S., Panwar, J. S. (1986). Anaerobic Digestion of Rice Crop Residues. *Agricultural Wastes*, 17, 263-269.

Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737–1744.

Kumar, S., Nimchuk, N., Kumar, R., Zietsman, J., Ramani, T., Spiegelman, C., Kenney, M. (2016). Specific Model for the Estimation of Methane Emission from Municipal Solid Waste Landfills in India. *Bioresource Technology*.

Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 821–826.

Martin-Gonzalez, L., Colturato, L. F., Font, X., Vicent, T. (2010). Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with FOG waste from a sewage treatment plant: Recovering a wasted methane potential and enhancing the biogas yield. *Waste Management*, 30, 1854-1859.

Maya-Altamira, L., Baun, A., Angelidaki, I., Schmidt, J. E. (2008). Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters. *Water Research*, 42, 2195-2203.

Menardo, S., Airoidi, G., Balsari, P. (2012). The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresource Technology*, 104, 708–714.

Moço, E. A. S. (2012). Projeto de uma unidade produtora de biogás. 49 f. Projeto (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto Politécnico de Tomar.

Nanda, S., Isen, J., Dalai, A. K., & L Kozinski, J. A. (2016). Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 110, 296–30.

Nunes, R. M., Guarda, E. A., Serra, J. C. V., & Martins, A. A. (2013). Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. *Liberato*, 14, 113–123

Pellera F., Gidarakos, E. (2016). Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Pereira, A. I. C. (2013). Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agronómica, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Pereira, M. S., Godoy, T. P., Godoy, L. P., Bueno, P., & Wegner, S. (2015). Renewable energy : biogas and electricity from pig and cattle waste in UFSM. *Revista Eletrônica Em Gestão, Educação E Tecnologia Ambiental*, 19(3), 239–247.

Peres, L. J. S., Hussar, G. J., Beli, E. (2010). Eficiência do tratamento de esgoto doméstico de comunidades rurais por meio de fossa séptica biodigestora. *Engenharia Ambiental*, 7(1). 20-36.

Piatek, M., Lisowski, A., Kasprzycka, A., Lisowska, B. (2016). The dynamics of an anaerobic digestion of crop substrates with an unfavourable carbon to nitrogen ratio, *Bioresource Technology*.

Pires, A. F. F. E. (2009). Contribuição para o estudo de avaliação do desempenho de um sistema de estabilização anaeróbia e utilização do gás produzido. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Poulsen, T. G., Adelard, L. (2016). Improving biogas quality and methane yield via co-digestion of agricultural and urban biomass wastes. *Waste Management*, 54, 118-125.

Ragaglini, G., Dragoni, F., Simone, M., Bonari, E. (2014). Suitability of giant reed (*Arundo donax* L.) for anaerobic digestion: Effect of harvest time and frequency on the biomethane yield potential. *Bioresource Technology*, 152, 107-115.

Ratanatamskul, C., Manpetch, P. (2016). Comparative assessment of prototype digester configuration for biogas recovery from anaerobic co-digestion of food waste and rain tree leaf as feedstock. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1-8.

Rocha, A. J. S. (2014). Produção descentralizada de energia a partir de resíduos orgânicos e análise do ciclo de vida. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia e do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Figueiredo, M. C. B., Morais, J. P. S., Santaella, S. T., & Leitão, R. C. (2011). Valorização De Resíduos Da Agroindústria. *II Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários E Agroindustriais*, 98–105.

Sanjaya, A. P., Cahyanto, M. N., Millati, R. (2016). Mesophilic batch anaerobic digestion from fruit fragments. *Renewable Energy*, 1-7.

Scano, E. A., Asquer, C., Pistis, A., Ortu, L., Demontis, V., Cocco, D. (2014). 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*, 77, 22-30.

Schievano, A., D'Imporzano, G., & Adani, F. (2009). Substituting energy crops with organic wastes and agro-industrial residues for biogas production. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2537–2541.

Silva, W. R. (2009). Estudo Cinético do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Vegetais. 175 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba.

Silveira, G. S. (2009). Estudo de co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa).

Silveira, S. V., Anzanello, R., Simonetto, P. R., Gava, R., Garrido, L. R., Santos, R. S. S., Girardi, C. L. (2012). Aspectos Técnicos da Produção de Quivi. Documento Embrapa.

Su, H., Tan, F., Xu, Y. (2016). Enhancement of biogas and methanization of citrus waste via biodegradation pretreatment and subsequent optimized fermentation. *Fuel*, 181, 843-851.

Tamanini, C., Haully, M. C. D. O. (2004). Agro-industrial residues in biotechnological production of xylitol. *Semina: Ciências Agrárias*, 25(4), 315–330.

Tavares, A. P., Christmann, J. A. (2013). Tratamento e Reuso de Água em Abatedouro de Suínos. 47 f. Monografia - Curso de Tecnologia em Gestão Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Wang, L. Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, B., Li, X. (2014). Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. *Waste Management*, 34, 2627-2633.

Wu, Y., Wang, C., Liu, X., Ma, H., Wu, J., Zuo, J., Wang, K. (2016). A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. *Bioresource Technology*, 211, 16-23.

Zhang, L., Lee, Y., jahng, D. (2011). Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresource Technology*, 102, 5048-5059.

Zhao, C., Yan, H., Liu, H., Zhang, R., Chen, C., Liu, G. Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. *Waste Management*, 52, 295-301.

ANEXOS

A.1 Método 4500 - H⁺ B. Electrometric Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)

Esse método consistiu na medição do pH através de um eletrodo combinado de vidro, calibrado semanalmente com solução tampão.

Para determinar o valor de pH, uma amostra de 50 mL do resíduo de kiwi foi colocada em um goblet, e a mesma foi agitada com a ajuda de um agitador e barra magnética. Então, o eletrodo foi introduzido no goblet e assim que o valor foi estabilizado, chegou-se ao resultado.

A.2 Método 2320 B. Tritation Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)

Para determinar a alcalinidade foi utilizada a mesma amostra na qual determinou-se o pH e os mesmos aparelhos. Como o pH não deve ser menor que 4,3, adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) 6 M para elevar o pH até o valor neutro. Então, com a ajuda de uma bureta, adicionou-se H₂SO₄ 0,2 N à amostra para que mesma chegasse até o valor de 4,3, que corresponde ao valor limite de conversão de bicarbonatos em ácido carbônico.

O volume gasto de ácido foi anotado para que o valor da alcalinidade fosse calculado através da equação 3:

$$\text{Alcalinidade (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V \times N \times 50000}{V_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Em que,

V = volume gasto de H₂SO₄ (mL)

N = normalidade do H₂SO₄

V_{amostra} = Volume inicial da amostra (mL)

A. 3 Método 3.1.5. Titulométrico/Potenciométrico (Métodos de Análises Físico-Químicas de Rotina de Águas Residuárias Tratadas Biologicamente - 2005)

Assim como na determinação de pH e de alcalinidade, para a determinação dos ácidos voláteis também foi utilizada a mesma amostra e os mesmos aparelhos. Dessa vez, porém a amostra foi titulada até chegar a um pH de 3,3. Então, a mesma foi levada para ferver em uma placa de aquecimento durante 3 minutos para que o dióxido de carbono presente evaporasse. Após isso, esperou-se a amostra arrefecer e o valor de pH foi corrigido para 4,0 com a ajuda de NaOH 0,5 M. Por fim, titulou-se novamente a amostra com NaOH 0,5 M até o pH chegar à um valor de 7,0. O volume de base gasto foi utilizado para o cálculo da quantidade de ácidos voláteis presentes na amostra a partir da equação 4:

$$\text{Ácidos Gordos Voláteis} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{V \times N \times 60000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4)$$

Em que,

V = volume gasto de NaOH (mL)

N = molaridade do NaOH

V_{amostra} = Volume inicial da amostra (mL)

A.4 Método 2540 B. Total Solids Dried at 103-105°C (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)

Para a determinação dos sólidos totais presentes na amostra, 3 cadinhos de porcelana foram previamente secos na mufla à 550°C por 1 hora e em seguida arrefecidos em um esticador. Após, cada um foi pesado e seu valor anotado. Então, adicionou-se 100 mL de resíduo de kiwi em cada uma e levou-se para banho-maria em placa de aquecimento para evaporação do líquido. Finalmente, os cadinhos foram colocados na estufa à 105°C por uma hora, e após arrefecimento os mesmos foram pesados e os valores anotados. Esse procedimento foi repetido até que a diferença entre as massas fosse menor que 4%.

Então, a quantidade de sólidos totais foi definida à partir da equação 5:

$$\text{Sólidos Totais (mg/L)} = \frac{(M_f - M_i) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (5)$$

Em que:

M_f = Peso final do cadinho (com a amostra)

M_i = Peso inicial do cadinho (sem a amostra)

V_{amostra} = Volume utilizado da amostra (mL)

A.5 Método 2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)

Para a determinação dos sólidos voláteis, utiliza-se os resultados do método anterior. Após a secagem na estufa e posterior pesagem, nessa etapa os cadinhos são colocados na mufla à 550°C durante 15 minutos e depois deixou-se arrefecer no esticador para posterior pesagem. Da mesma forma, esse procedimento foi repetido até que a diferença entre as massas fosse menor que 4%. Assim determina-se a quantidade de sólidos fixos através da equação 6:

$$\text{Sólidos Fixos (mg/L)} = \frac{(M_f - M_i) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (6)$$

Em que:

M_f = Peso final do cadinho (com a amostra)

M_i = Peso inicial do cadinho (sem a amostra)

V_{amostra} = Volume utilizado da amostra (mL)

Com os valores obtidos nas equações 5 e 6, resultados dos sólidos totais e fixos, é possível determinar a quantidade de sólidos que se volatilizaram através da equação 7:

$$\text{Sólidos Voláteis (mg/L)} = \text{Sólidos Totais} - \text{Sólidos Fixos} \quad (7)$$

A.6 Método 5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 1998)

Para a determinação de CQO as amostras foram diluídas em 500, 1000 e 2000 vezes. Então, pipetou-se 2,5 mL de cada uma para tubos de vidro (com dimensões de 16 x 100 mm), juntamente com 1,5 mL de solução digestiva ($K_2Cr_2O_7$) e 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Após isso, colocou-se esferas de vidro dentro do tubo e colocou-os dentro do digestor por 2 horas à uma temperatura de 150°C. Após o processo de digestão, esperou-se a amostra arrefecer e transferiu as mesmas para Erlenmeyers, adicionando-se 2 gotas de ferroína para cada amostra. Então, as amostras foram tituladas com solução de sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0,1 M. O volume de FAS gasto na titulação foi utilizado para determinar a CQO através da equação 8:

$$CQO (mg O_2 /L) = \frac{(B - A) \times M \times 8000}{V_{amostra}} \times diluição \quad (8)$$

Em que:

A = Volume de FAS gasto com a titulação da amostra (mL)

B = Volume de FAS gasto com a titulação do branco (mL)

M = Molaridade do FAS

$V_{amostra}$ = Volume utilizado da amostra (mL)

Além do procedimento acima com o volume total de 7,5 mL, também foi feito um em que o volume total foi de 30 mL, sendo que os tubos foram de dimensões de 25 x 150 mm, o volume da amostra foi de 10 mL, da solução digestiva de 6 mL e da solução de ácido sulfúrico de 14 mL. O restante do procedimento se deu da mesma forma.