

Valorização Energética de Resíduos de Kiwi por meio da Digestão Anaeróbia

Matheus Maranhão Baumguertner

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Bragança para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins

Professora Doutora Cristiane Kreutz

Julho

2018

Valorização Energética de Resíduos de Kiwi por meio da Digestão Anaeróbia

Matheus Maranhão Baumguertner

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de
Bragança para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química
No âmbito da dupla diplomação com a Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR)

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins (IPB)

Professora Doutora Cristiane Kreutz (UTFPR)

Julho

2018

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Primeiramente, agradeço a Deus que me permitiu chegar até aqui.

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, apoio e paciência durante este trabalho.

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

A Engenheira Maria João Afonso, técnica do Laboratório de Processos Químicos, pela paciência e ajuda em todos os momentos.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa, e ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB) por todo o apoio.

A todos os professores do curso de Engenharia Química da UTFPR-PG por todos os ensinamentos transmitidos ao longo dos anos. Em especial a Professora Doutora Juliana de Abreu Pietrobelli que me acompanhou em todo o processo de Dupla Diplomação e a Professora Doutora Yara de Souza Tadano por ter despertado meu interesse na área da pesquisa ao me orientar em um projeto de Iniciação Científica.

A todos os professores do IPB, que foram extremamente atenciosos e acolhedores durante minha estadia em Portugal.

A toda minha família, em especial a minha mãe Edilaine e minha avó Isaura, por todo o apoio e incentivo.

A todos os amigos que me apoiaram e incentivaram a chegar até aqui

“Tudo o que temos de decidir é o que
fazer com o tempo que nos é dado”
Gandalf – O Senhor dos Anéis:
A Sociedade do Anel

RESUMO

A necessidade e procura mundial de energia elétrica tem crescido anualmente e apresenta tendência de aumento. Face a esta realidade, torna-se necessário diversificar as fontes de geração de energia para que o fornecimento seja mais confiável, diminuindo a dependência de uma única fonte. Entre as fontes alternativas utilizadas para produção de energia elétrica que mais tem crescido destacam-se as fontes renováveis. Nesta categoria encontra-se a geração de energia elétrica a partir da queima do biogás, produzido no processo de digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos. As frutas são bens alimentares perecíveis, cuja comercialização depende em grande medida da sua aparência. Este motivo dá origem a quantidades significativas de resíduos na cadeia produtiva e, uma adequada eliminação acarreta custos aos produtores e estruturas de comercialização. O kiwi é um fruto com origem na China, mas que é cultivado e comercializado em grande escala em todo o mundo, sendo Portugal um dos grandes produtores. Estima-se que cerca de 25% da produção de kiwi seja eliminada na forma de resíduo. Este problema criou uma oportunidade, pelo que este estudo teve como objetivo avaliar o potencial de geração de biogás utilizando kiwi como substrato pelo processo de DA, bem como otimizar as condições que favorecem o processo. Os ensaios iniciais foram realizados num reator do tipo batch de mistura completa, com volume de 200 mL, tendo sido testadas diferentes proporções de substrato/inóculo (massa de substrato de 2 - 40 g e volume de inóculo de 160 - 196 mL), adição de NaHCO_3 e com ou sem adição de nutrientes (NH_4Cl e KH_2PO_4). Os resultados mais satisfatórios foram obtidos no ensaio 3.2, com 8,4 g de resíduo de kiwi, 192 mL de lama de digestor anaeróbio, 500 mg de NaHCO_3 e adição de NH_4Cl e KH_2PO_4 , que registou a produção de 401 mL de CH_4 /g de sólidos voláteis, e concentração de metano de 77%. O ensaio referido anteriormente foi reproduzido num reator com 17 L de volume (ensaio 5.1). Os resultados obtidos não foram satisfatórios, demonstrando que não só o aumento da escala do reator, mas também o inóculo, e principalmente este, afetaram significativamente e de forma negativa o processo de DA. O kiwi demonstrou ser um substrato com bom potencial na produção de biogás pelo processo de DA, porém são necessários mais estudos para se definirem os parâmetros que possam otimizar o processo à uma escala industrial e, que possa tornar o processo viável e atrativo.

Palavras-chave: Biogás, Digestão Anaeróbia, Kiwi, Metano, Valorização Energética.

ABSTRACT

The world's needs and the demand for electricity has grown annually and is increasing. Faced with this reality, it is necessary to diversify the sources of energy generation so that the supply is more reliable, reducing dependence from a single source. Among the alternative sources used to produce electricity which most has been growing are renewable sources. In this category is the generation of electric energy from the burning of biogas, produced in the process of anaerobic digestion (AD) of organic waste. Fruits are perishable food, whose commercialization depends to a great extent on their appearance. This reason gives rise to significant amount of waste in the production chain and proper disposal entails costs to producers and marketing structures. Kiwi is a fruit that originates in China but is cultivate and marketed on a large scale throughout the world, with Portugal being one of the great producers. It is estimated that around 25% of kiwifruit production is disposed of as waste. This problem created an opportunity, so this study aimed to evaluate the potential of biogas generation using kiwi as substrate by the AD process, as well as to optimize the conditions that favor the process. The initial tests were carried out in a 200 mL mixed volume batch reactor, and different substrate/inoculum ratios (substrate mass of 2-40 g and inoculum volume of 160 - 196 mL) were tested, addition of NaHCO_3 and with or without added nutrients (NH_4Cl and KH_2PO_4). The most satisfactory results were obtained in test 3.2, with 8.4 g of kiwi residue, 192 mL of anaerobic digester sludge, 500 mg of NaHCO_3 and addition of NH_4Cl and KH_2PO_4 , which recorded the production of 401 mL CH_4/g volatile solids and methane concentration of 77%. The above test was reproduced in a reactor with 17 L volume (test 5.1). The results obtained were not satisfactory, demonstrating that not only the increase in the scale of the reactor, but also the inoculum, and especially this one, significantly and negatively affected the AD process. Kiwi had been shown to be a substrate with good potential for biogas production by the AD process, but further studies are needed to define the parameters that can optimize the process on an industrial scale and that can make the process feasible and attractive.

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

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XV
LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DA QUADROS	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
2 RESÍDUOS	5
2.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	6
2.2 RESÍDUOS DE KIWI.....	7
2.3 RESÍDUOS EM PORTUGAL.....	8
2.3.1 <i>Resíduos Urbanos</i>	8
2.3.2 <i>Resíduos Setoriais</i>	10
3 DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA)	11
3.1 HIDRÓLISE.....	12
3.2 ACIDOGÉNESE.....	13
3.3 ACETOGÉNESE.....	13
3.4 METANOGÉNESE.....	14
3.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA - TIPOS DE REATORES.....	14
3.5.1 <i>Digestor com crescimento bacteriano suspenso</i>	15
3.5.2 <i>Digestor com crescimento bacteriano de filme fixo</i>	16
3.5.3 <i>Digestor de manto de lama de fluxo ascendente (UASB)</i>	17
3.5.4 <i>Digestores psicrófilico, mesofílico e termofílico</i>	18
3.5.5 <i>Digestores em um e dois estágios</i>	18
3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DA.....	21
3.6.1 <i>Composição química do substrato</i>	21
3.6.2 <i>Temperatura</i>	22
3.6.3 <i>pH e alcalinidade</i>	22
3.6.4 <i>Razão C:N</i>	23
3.6.5 <i>Tempo de Retenção</i>	24
3.6.6 <i>Carga Orgânica na Alimentação</i>	24
3.6.7 <i>Agitação</i>	25
3.6.8 <i>Teor de sólidos</i>	25
3.7 VANTAGENS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	25
4 ESTUDOS RECENTES	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1 POTENCIAL TEÓRICO DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS.....	33
5.2 SUBSTRATO E INÓCULO.....	35
5.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS.....	37
5.4 REATORES.....	37
5.4.1 <i>Reator R1</i>	38

5.4.2	<i>Reator R18</i>	40
5.5	SÉRIES DE ENSAIOS	43
5.5.1	<i>Série 1</i>	43
5.5.2	<i>Série 2</i>	44
5.5.3	<i>Série 3</i>	45
5.5.4	<i>Série 4</i>	46
5.5.5	<i>Série 5</i>	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1	POTENCIAL TEÓRICO DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	49
6.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES – SUBSTRATO E INÓCULO.....	53
6.2.1	<i>Substrato (Kiwi)</i>	53
6.2.2	<i>Inóculo (lama do digestor anaeróbio)</i>	54
6.3	SÉRIES DE ENSAIOS	55
6.3.1	<i>Série 1</i>	55
6.3.2	<i>Série 2</i>	57
6.3.3	<i>Série 3</i>	62
6.3.4	<i>Série 4</i>	68
6.3.5	<i>Série 5</i>	75
6.4	RESULTADOS DAS ANÁLISES – REATORES R1 E R18.....	80
7	CONCLUSÕES	83
7.1	TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%CH ₄	Percentagem, em volume, de metano presente no biogás gerado
AGV	Ácidos Gordos Voláteis
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CQO	Carência Química de Oxigênio
DA	Digestão Anaeróbia
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
hab.	Habitantes
IEA	<i>International Energy Agency</i>
INE	Instituto Nacional de Estatística - Portugal
LER	Lista Europeia de Resíduos
MM	Massa Molar
N	Azoto
NH ₃ -N	Azoto na forma de amónia
NTK	Azoto Total Kjeldahl
P _b	Produtividade de biogás
P _{CH₄}	Produtividade de metano
rpm	Rotações por minuto
RU	Resíduos Urbanos
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
TWh	terawatt hora
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blancket</i>
UE	União Europeia
V _b	Volume de biogás produzido
V _{CH₄}	Volume de metano produzido

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de Digestão Anaeróbia	11
Figura 2 – Exemplos de digestores do tipo filme fixo	17
Figura 3 – Desenho esquemático de um digestor de um estágio.....	19
Figura 4 – Digestor em dois estágios 1	20
Figura 5 – Digestor em dois estágios 2	20
Figura 6 – Digestor em dois estágios 3	21
Figura 7 – Substrato (kiwi triturado)	36
Figura 8 – Inóculo (lama anaeróbia).....	36
Figura 9 – Aparato experimental do R1.....	38
Figura 10 – Aparato experimental do R18.....	40
Figura 11 – Valores da %CH ₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 1 ..	56
Figura 12 – Valores da %CH ₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 2 ..	58
Figura 13 – Valores de V _b para os ensaios da Série 2.....	59
Figura 14 – Valores de V _{CH₄} para os ensaios da Série 2	60
Figura 15 – Valores de P _b para os ensaios da Série 2.....	61
Figura 16 – Valores de P _{CH₄} para os ensaios da Série 2	61
Figura 17 – Valores de %CH ₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 3 ..	64
Figura 18 – Valores de V _b para os ensaios da Série 3.....	65
Figura 19 – Valores de V _{CH₄} para os ensaios da Série 3	66
Figura 20 – Valores de P _b para os ensaios da Série 3.....	66
Figura 21 – Valores de P _{CH₄} para os ensaios da Série 3	67
Figura 22 – Valores de %CH ₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 4 ..	70
Figura 23 – Valores de V _b para o ensaio 4.2.....	71
Figura 24 – Valores de V _{CH₄} para o ensaio 4.2	72
Figura 25 – Valores de P _b para o ensaio 4.2.....	73
Figura 26 – Valores de P _{CH₄} para o ensaio 4.2	74
Figura 27 – Valor da %CH ₄ no biogás gerado para o ensaio da Série 5.....	76
Figura 28 – Volume de biogás gerado no ensaio 5.1, durante um período de 90 dias.....	77
Figura 29 – Valor calculado para o volume de metano no ensaio 5.1.....	78
Figura 30 – Volume de biogás gerado por massa de sólidos voláteis no ensaio 5.1	78
Figura 31 – Volume de metano por massa de sólidos voláteis no ensaio 5.1 ..	79
Figura 32 – Variação dos valores de pH do meio no ensaio 5.1	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados e resultados dos trabalhos recentes citados	31
Tabela 2 – Especificações dos ensaios da Série 1	43
Tabela 3 – Especificações dos ensaios da Série 2	44
Tabela 4 – Especificações dos ensaios da Série 3	46
Tabela 5 – Especificações dos ensaios da Série 4	47
Tabela 6 – Especificações do ensaio da Série 5.....	48
Tabela 7 – Resumo das características dos ensaios realizados	48
Tabela 8 – Composição do kiwi.....	50
Tabela 9 – Dados dos componentes do kiwi que serão utilizados para os cálculos	51
Tabela 10 – Conversão dos teores de lipídios, proteínas e carboidratos para a unidade de g/g SV.....	52
Tabela 11 – Dados utilizados para o cálculo do volume teórico de CH ₄ produzido.....	52
Tabela 12 – Resultados do cálculo do volume teórico de CH ₄ produzido	52
Tabela 13 – Resultados das análises do substrato	54
Tabela 14 – Resultados das análises do inóculo	55
Tabela 15 – Valores de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} nos ensaios da Série 2.....	57
Tabela 16 – Valores de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} nos ensaios da Série 3.....	63
Tabela 17 – Valores máximos de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} nos ensaios da Série 3.....	63
Tabela 18 – Valores de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} nos ensaios da Série 4.....	69
Tabela 19 – Valores máximos de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} nos ensaios da Série 4.....	69
Tabela 20 – Valores de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b , P _{CH₄} e pH no ensaio da Série 5..	76
Tabela 21 – Valores máximos de V _b , %CH ₄ , V _{CH₄} , P _b e P _{CH₄} no ensaio da Série 5	76
Tabela 22 – Resultado das análises do conteúdo dos reatores R1 e R18.....	81

LISTA DA QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros analisados e seus métodos de referência	37
Quadro 2 – Componentes do sistema do reator R1 e suas funções	39
Quadro 3 – Componentes do sistema do reator R18 e suas funções	42

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados da IEA – *International Energy Agency* (Agência Internacional de Energia na tradução para o português) a geração de energia no mundo passou de 6131 TWh em 1973 para 24255 TWh em 2015 e a participação das energias renováveis, excluindo-se a hídrica, aumentou de 0,6% para 7,1% no mesmo período. Os biocombustíveis, categoria que engloba o biogás, foram responsáveis por uma parcela de 1,9% do total de energia elétrica gerada no mundo em 2015. Neste mesmo ano a capacidade total de geração de eletricidade por meio de fontes renováveis no mundo era de 5534 TWh (IEA, 2017a, 2017b). De acordo com as estimativas da IEA (2015) no período de 2014 a 2020 a capacidade de geração de eletricidade por meio de fontes renováveis deve crescer 40%, atingindo 7150 TWh em comparação aos 5420 TWh em 2014.

Uma das fontes renováveis para a geração de eletricidade é o biogás produzido pelo processo de digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos. O biogás é constituído basicamente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). O processo de DA é um método eficiente de degradação bioquímica da biomassa e propicia o tratamento e o aproveitamento energético de uma série de fontes de biomassa, principalmente subprodutos e resíduos agrícolas (Abbasi *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2017).

As frutas são materiais perecíveis e facilmente degradados por microrganismos. Por serem perecíveis, no decorrer das etapas do processo produtivo são gerados resíduos, devido aos impactos sofridos e também à degradação natural devido ao tempo decorrido entre a colheita e o consumo. O destino mais comum para os resíduos de frutas é a deposição em aterros, esta é uma opção barata, mas que pode gerar uma série de problemas ambientais, como contaminação do solo e emissão de gases de efeito estufa (Sanjaya *et al.*, 2016).

O kiwi (*Actinidia deliciosa*) é um fruto originário da China e foi somente no final do século XIX que sua cultura foi introduzida no ocidente, seu cultivo primeiro se desenvolveu na Nova Zelândia e depois foi se espalhando pelo mundo. Em 1973 o cultivo do kiwi começou em Portugal e hoje o país ocupa a

11^a posição na produção mundial da fruta (FAO, 2013; Franco, 2008; Silveira *et al.*, 2012).

Na cadeia produtiva do kiwi gera-se uma grande quantidade de resíduos, uma vez que cerca de 25% dos frutos produzidos são descartados segundo estimativas de Coelho (2015). O descarte deste resíduo acarreta custos aos produtores e por este motivo há grande interesse em se obter outro fim para este material, um deles pode ser seu aproveitamento energético, pela produção de biogás por meio da DA.

O objetivo deste trabalho foi investigar a valorização dos resíduos de kiwi por meio da sua conversão em biogás com a aplicação do processo de digestão anaeróbia.

1.1 ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está dividido em 7 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução e uma visão geral do estudo e seu objetivo.

No capítulo 2 são apresentados os conceitos e definições sobre resíduos em geral, sendo também abordados os resíduos agroindustriais, resíduos de kiwi e por fim uma visão geral sobre a situação atual da gestão de resíduos em Portugal. São ainda abordadas as implicações ambientais e econômicas da geração e da deposição destes resíduos.

No capítulo 3 pode-se encontrar os conceitos da digestão anaeróbia e uma explicação mais detalhada das fases do processo. São explicadas as etapas do processo, tipos de reatores comumente utilizados, parâmetros do processo que mais influenciam o seu desempenho e por fim as vantagens do processo de DA no tratamento de resíduos.

No capítulo 4 é apresentada uma compilação de alguns estudos científicos recentemente publicados que abordam a utilização da DA no tratamento de resíduos e também estudos do potencial de produção de biogás a partir de vários tipos de resíduos.

No capítulo 5 são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Primeiro é descrito o método de cálculo do potencial teórico de produção de biogás de um material orgânico. Na sequência são apresentados

o inóculo e o substrato utilizados (de onde foram obtidos, como foram preparados e utilizados), os parâmetros físico-químicos analisados e suas metodologias de referência e, por fim são descritos os reatores utilizados e as séries de ensaios realizados.

No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados e estes resultados são discutidos frente à literatura disponível.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões encontradas, com base nos resultados obtidos nos ensaios realizados e algumas sugestões para trabalhos futuros que tratem do mesmo tema.

2 RESÍDUOS

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) define resíduo como sendo qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz, tem a intenção ou a obrigação de se desfazer (Ferrão *et al.*, 2011). Partindo desta definição pode-se entender como resíduo todo o material que após utilização pelo detentor se torna indesejado.

A deposição inadequada dos resíduos pode causar danos na saúde humana e no meio ambiente, para se evitar que isso ocorra é necessária uma política adequada de deposição de resíduos. Um ponto fundamental para a correta deposição dos resíduos é a sua separação e classificação na origem, pois assim encaminha-se cada tipo de resíduo para o destino mais adequado (APA, 2017). Com a finalidade de padronizar esta classificação dos resíduos os Estados-Membros da União Europeia adotam uma lista única, a Lista Europeia de Resíduos (LER).

A LER é dividida em 20 capítulos, os quais agrupam resíduos de acordo com a atividade geradora. Cada capítulo é dividido em um ou mais subcapítulos e cada subcapítulo contém uma descrição breve de cada resíduo que este engloba. Portanto, para um resíduo ser identificado com exatidão nos padrões da LER, ele tem que receber um código com 6 dígitos, os dois primeiros correspondentes ao capítulo, os dois seguintes correspondentes ao subcapítulo e os dois últimos correspondentes à descrição do resíduo na LER (APA, 2017).

O Decreto Lei nº 71/2016 de 4 de Novembro (2016) define que a ordem de prioridade das ações de gerenciamento de resíduos a ser seguida deve ser a prevenção e redução da geração, reutilização, reciclagem, outros tipos de valorização e eliminação. Esta mesma legislação também define as operações de eliminação, valorização e as medidas de prevenção de geração de resíduos. As operações de valorização dos resíduos são aquelas que tem como principal resultado a transformação dos resíduos em algo útil, como por exemplo a sua utilização como combustível ou outro meio de produção de energia, digestão anaeróbia ou compostagem de substâncias orgânicas.

De acordo com Silva e Cervieri (2015) o aterro sanitário é visto como a forma mais correta de deposição final dos resíduos, porém é uma operação bastante complexa, já que envolve um conjunto de etapas, desde a seleção do local onde será instalado até cuidados após o fim da sua vida útil.

Com a crescente geração de resíduos e subprodutos em processos produtivos a gestão de resíduos vem ganhando importância, por ser uma fonte geradora de matéria-prima alternativa (algumas vezes de baixo custo) e ao mesmo tempo contribui para a redução da utilização de recursos naturais. Com o objetivo de diminuir o descarte de resíduos na natureza e de reduzir o consumo de recursos naturais, tem-se empenhado para reintegrar estes resíduos nos processos produtivos, por meio, por exemplo, da reciclagem, do reuso e da recuperação (de material ou energética) (Santos *et al.*, 2014).

2.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Resíduos agroindustriais são aqueles provenientes do processamento de produtos agrícolas nas agroindústrias. São exemplos de resíduos agroindustriais o sabugo no processamento do milho, a casca no processamento do coco, bagaço de frutas na indústria de sucos, entre outros (Paes Filho *et al.*, 2012).

Os resíduos agroindustriais, resultantes do processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, madeiras, etc.) e de origem animal (laticínios, avicultura, suinocultura, etc.), apresentam uma grande variedade de constituintes na sua composição, o que abre um leque de oportunidades de agregação de valor a estes resíduos (Rosa *et al.*, 2011).

Segundo Rosa *et al.* (2011), os elevados custos associados ao tratamento, transporte e disposição final dos resíduos tem levado a adoção de medidas visando a minimização da geração ou o reuso dos resíduos bem como a busca por novos usos dos subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis.

Nunes *et al.* (2013) analisou uma série de estudos recentes que propõem a utilização de resíduos agroindustriais para a produção de etanol de segunda geração. Resíduos como, palha de trigo, palha de arroz, palha de

cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar e pseudocaule de bananeira, foram analisados e se mostram como alternativas viáveis à utilização da cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração, visto que apresentam características semelhantes ou até melhores quando comparados os teores de celulose.

Rosa *et al.* (2011) apresentam alguns dos produtos que podem ser produzidos por meio de processos de valorização dos resíduos agroindustriais, são eles, nanocelulose, biopolímeros, compósitos, hidrogéis, espumas, esponjas, bioadesivos, etanol, biogás, ácidos orgânicos e corantes encapsulados.

2.2 RESÍDUOS DE KIWI

O kiwi é uma fruta originária das regiões altas e úmidas do vale do Rio Yang-Tzé na China, os habitantes locais já consumiam as frutas há muito tempo, mas foi apenas no final do século XIX que botânicos que visitavam a China trouxeram sementes para o ocidente, Europa, Estados Unidos e Nova Zelândia. Foi na Nova Zelândia que a cultura do kiwi se desenvolveu primeiro, as sementes foram sendo selecionadas até se conseguir algumas das variedades que hoje são cultivadas (Silveira *et al.*, 2012).

Em 1973 o kiwi foi introduzido em Portugal, mas foi só na década de 80 que ocorreu um grande avanço na cultura da fruta devido à boa produtividade alcançada e ao bom preço de venda (Franco, 2008).

O kiwi tem altos teores de vitamina C e minerais (principalmente potássio, fósforo e magnésio) se comparado com outras frutas, como maçã e limão. O kiwi pode ser consumido de forma in natura ou processado, como por exemplo na forma de sucos, iogurtes, geleias e outros derivados (Silveira *et al.*, 2012).

No cultivo comercial do kiwi recomenda-se o raleio dos frutos durante a produção, este processo tem como finalidade a eliminação dos frutos em excesso para que os frutos finais sejam maiores e tenham maior valor de mercado, este processo gera uma quantidade considerável de resíduos de frutos ainda no campo. No processo de colheita também se gera uma

quantidade considerável de resíduos de frutos, pois recomenda-se que os frutos pequenos, deformados ou lesionados sejam descartados (Silveira *et al.*, 2012).

Segundo estimativas apresentadas por Coelho (2015) cerca de 25% dos frutos produzidos são descartados. Estes descartes ocorrem por danos devido ao impacto, abrasão, cortes e compressão que ocorrem ao longo das etapas de colheita, beneficiamento, armazenamento e transporte. O descarte deste material gera custos aos produtores e por este motivo há um grande interesse na valorização destes resíduos.

De acordo com os últimos valores disponíveis na base de dados da FAO (2013) os maiores produtores mundiais de kiwi são a China (1765847 toneladas), Itália (453737 toneladas) e Nova Zelândia (402932 toneladas). Portugal ocupa a 11^a posição nesta classificação com uma produção de 21306 toneladas do fruto no ano de 2013. Dados de 2015, da produção de kiwi em Portugal são encontrados nos levantamentos do INE (2016a) e mostram que foram produzidas 28331 toneladas de kiwi e a região norte foi a maior produtora, sendo responsável por 81,9% (23205 toneladas) deste total.

2.3 RESÍDUOS EM PORTUGAL

Segundo os dados mais recentes disponíveis sobre a geração de resíduos em Portugal, divulgados pelo INE (2016b), em 2014 foram produzidos 4,7 milhões de toneladas de resíduos urbanos (RU) e as empresas geraram ou operaram 11,3 milhões de toneladas de resíduos setoriais. Ainda de acordo com INE (2016b) no período de 2010 a 2014 a quantidade de RU valorizados cresceu em um ritmo de 3,7% ao ano e a parcela dos resíduos setoriais valorizados passou de 71% para 80%.

2.3.1 Resíduos Urbanos

A destinação dos RU foi dividida nas seguintes proporções no ano de 2014: 49% para a deposição em aterro; 20,7% para a valorização energética; 14,1% para a valorização orgânica e 13,6% para a recolha seletiva. O volume

per capita anual de RU eliminado em aterro em Portugal, 222 Kg/hab.ano, é superior em 75 Kg/hab.ano à média da União Europeia (UE) que tem valores de 147 Kg/hab.ano (INE, 2016b).

Como pode-se observar na divisão da destinação dos RU, o método mais utilizado para a eliminação destes resíduos é a deposição em aterro, apesar desta ser a última opção de acordo com a hierarquia de gestão de resíduos. Porém, a quantidade de RU destinado aos aterros tem diminuído em média 1,6% desde 1995, quando este percentual chegava a 90,2% (INE, 2016b).

A valorização energética consiste na aplicação de processos térmicos, incineração, para a obtenção de energia e vapor, e foi o destino de 973 mil toneladas dos RU em 2014 (INE, 2016b).

A valorização orgânica consiste na utilização de processos de tratamento biológicos que possibilitem a obtenção de produtos que possam ser utilizados como fertilizante agrícola e em alguns casos o aproveitamento do biogás gerado no processo de decomposição dos resíduos para a geração de energia. As vantagens da valorização orgânica são, o desvio dos resíduos biodegradáveis dos aterros, o que gera um aumento da vida útil dos mesmos, a redução da emissão de gases de efeito estufa, e no caso da digestão anaeróbia a recuperação do biogás para a geração de energia elétrica (INE, 2016b).

No ano de 2014 Portugal gerou 453 Kg/hab.ano de RU, o que deixa o país abaixo da média da UE em quase 20 Kg/hab.ano, que é de 470 Kg/hab.ano. Já em relação a gestão de RU, o país se encontra a quase 20 pontos percentuais abaixo da média da UE com 51,0% de valorização de RU (INE, 2016b).

Os países da UE que apresentam as maiores taxas de valorização dos RU são Dinamarca (737 Kg/hab.), Luxemburgo (546 Kg/hab.) e Alemanha (536 Kg/hab.). Portugal ocupa a décima terceira posição entre os 28 estados membros, com 231 Kg/hab., valor que fica 25% abaixo da média da UE que é de 309 Kg/hab. (INE, 2016b).

2.3.2 Resíduos Setoriais

No ano de 2014, de acordo com dados do INE (2016b), 80% dos resíduos setoriais produzidos foram valorizados em Portugal.

O setor da indústria transformadora foi o que mais gerou resíduos setoriais, com um total de 2,7 milhões de toneladas de resíduos, destacando-se as indústrias de Pasta, Papel e Cartão com 528,6 mil toneladas e as Metalúrgicas de Base com 497,8 mil toneladas. Estas duas indústrias combinadas representaram 38,3% do total dos resíduos gerados pelas indústrias transformadoras (INE, 2016b).

Segundo dados no INE (2016b), Portugal apresenta uma das menores taxas de resíduos setoriais encaminhados para eliminação, 37,8%, bem abaixo da média da UE que é de 49,9%.

3 DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA)

A digestão anaeróbia (DA) é classificada como um processo bioquímico de conversão, no qual bactérias convertem o material biodegradável em biogás sob condições anaeróbias, ou seja, na ausência de oxigênio. Este processo ocorre em quatro etapas distintas (Figura 1), hidrólise, acidogénese ou fermentação, acetogénese e metanogénese (Appels *et al.*, 2011; Divya *et al.*, 2015; Mirzoyan *et al.*, 2010; Patinvoh *et al.*, 2017).

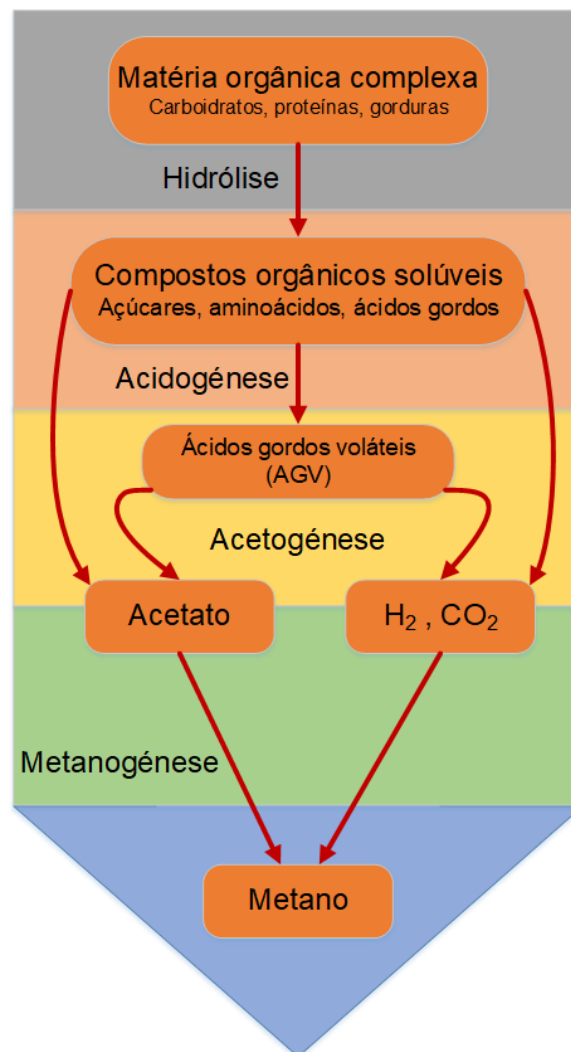


Figura 1 – Processo de Digestão Anaeróbia

Na etapa de hidrólise a matéria orgânica insolúvel e compostos de alto peso molecular como lipídios, polissacarídeos e proteínas, são convertidos em compostos orgânicos solúveis. Estes compostos são consumidos na etapa

seguinte, a acidogénese, para produção de ácidos gordos voláteis (AGV), amónia (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), H_2S e outros subprodutos (Appels *et al.*, 2008; Patinvoh *et al.*, 2017).

Na etapa de acetogénese os álcoois e ácidos orgânicos produzidos na etapa anterior são convertidos principalmente em ácido acético e também em CO_2 e H_2 . A última etapa do processo é a metanogénese, na qual o metano (CH_4) é produzido por dois grupos distintos de bactérias, um grupo quebra o acetato em metano e dióxido de carbono (grupo acetotrófico), enquanto o outro grupo utiliza o hidrogênio e o dióxido de carbono (grupo hidrogenotrófico) para produzir o metano (Appels *et al.*, 2008; Patinvoh *et al.*, 2017).

A seguir são apresentados mais detalhes acerca de cada uma das etapas do processo de digestão anaeróbia.

A composição comum do biogás produzido no processo de DA é de cerca de 55-65% de CH_4 , 30-40% de CO_2 , frações de vapor de água e traços de gases como H_2S e H_2 (Abbasi *et al.*, 2012; Appels *et al.*, 2011; Ozturk e Demirciyeva, 2013).

O resultado do processo de DA pode sofrer influência de diversos fatores, como a composição química do substrato e do inóculo, temperatura, pH, razão C:N, tempo de retenção, carga orgânica da alimentação, entre outros. A influência de cada um destes fatores no processo é detalhada nas seções a seguir.

3.1 HIDRÓLISE

Na etapa de hidrolise, bactérias hidrolíticas que podem ser anaeróbias ou anaeróbias facultativas, convertem compostos complexos e insolúveis em compostos mais simples e solúveis que podem ser consumidos nas etapas seguintes do processo. São convertidos por exemplo, carboidratos complexos em açúcares simples, lipídios complexos em ácidos gordos e proteínas complexas em aminoácidos (Gerardi, 2003; Patinvoh *et al.*, 2017). Como resultado da degradação das proteínas é liberado também azoto na forma de amónia (Silveira, 2009).

Esta etapa é geralmente a fase limitante da velocidade do processo de digestão anaeróbia quando o substrato possui um teor elevado de sólidos, como por exemplo efluentes suínos, bovinos e lamas domésticas. Por outro lado, quando são utilizados substratos facilmente biodegradáveis, a metanogénese ou a acetogénese se apresentam como etapa limitante do processo (Patinvoh *et al.*, 2017; Silveira, 2009).

3.2 ACIDOGÉNESE

Na etapa de acidogénese os compostos simples presentes na solução são consumidos por diversos tipos de bactérias anaeróbias facultativas ou anaeróbias que realizam uma série de processos fermentativos. Estes processos fermentativos produzem CO₂, H₂, álcoois, ácidos orgânicos, alguns compostos orgânicos nitrogenados e alguns compostos orgânicos sulfurados. O produto mais importante desta etapa é o ácido acético, porque ele é o ácido orgânico utilizado como substrato pelas bactérias metanogénicas (Gerardi, 2003; Patinvoh *et al.*, 2017)

A quantidade e o tipo de produtos resultantes das reações presentes nesta fase dependem predominantemente da pressão parcial de H₂ no digestor, que interfere diretamente na atividade dos microrganismos utilizadores de hidrogénio. Para baixas pressões de H₂ (<10 Pa) há a produção quase que exclusiva de acetato, CO₂ e H₂. Em condições de pressão parcial de H₂ elevada, há a produção de produtos intermediários como etanol, lactato, propionato e butirato. Uma vez que o produto de maior interesse desta fase é o acetato, a melhor condição de operação para um digestor é com baixa pressão parcial de H₂ (Silveira, 2009).

3.3 ACETOGÉNESE

Na etapa da acetogénese ocorre a conversão dos subprodutos da etapa anterior (álcoois e ácidos orgânicos – como propionato, butirato e valerato) em ácido acético, H₂ e CO₂, que irão ser consumidos posteriormente na metanogénese. O acetato e o propionato são os produtos intermediários

que, normalmente, se encontram em maiores quantidades nos reatores anaeróbios (Abbasi *et al.*, 2012; Gerardi, 2003; Patinvoh *et al.*, 2017; Silveira, 2009).

O processo de conversão é favorecido apenas em condições de baixa pressão parcial de H₂ (< 10 Pa) para a degradação dos AGV e valores < 100 Pa para a degradação do etanol. Estas condições de pressão parcial de H₂ são dependentes da atividade dos microrganismos utilizadores de H₂ (Silveira, 2009). A pressão parcial de H₂ com valores próximos de 0,1 Pa é uma condição de operação que favorece a formação de acetato no meio por meio da reação dos intermediários propionato, butirato e etanol com água (Chernicharo, 2015).

3.4 METANOGENÉSE

Na etapa da metanogénese ocorre a formação do metano, principalmente a partir do ácido acético, dióxido de carbono e hidrogénio gasoso, mas outros produtos formados nas etapas anteriores (formato, metanol e metilamina) podem ser utilizados direta ou indiretamente pelas bactérias metanogénicas para a produção de metano e dióxido de carbono. Todos os compostos que não podem ser degradados pelas bactérias metanogénicas acumulam-se no reator na forma de sobrenadante (Abbasi *et al.*, 2012; Gerardi, 2003; Silveira, 2009).

3.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA - TIPOS DE REATORES

Os reatores onde ocorre o processo de DA são também chamados de digestores e podem operar de modo descontínuo (tipo batch), contínuo ou semi-contínuo. Na operação descontínua, o reator é alimentado apenas no início com todo o material necessário para o processo e este fica retido até o fim do processo de digestão. Na operação contínua a alimentação do reator é feita de forma contínua enquanto no modo semi-contínuo a alimentação é intermitente (Silveira, 2009).

Os modos de operação contínuo e semi-contínuo são preferíveis pois permitem o crescimento constante dos microrganismos através do controlo da alimentação (Silveira, 2009). Já o modo de operação do tipo batch é utilizado principalmente em escala de laboratório para testar o potencial de produção de biogás dos mais diversos substratos.

Os digestores podem ser classificados basicamente quanto a três características, o sistema de crescimento bacteriano (suspenso ou fixo), a temperatura de operação (psicrófila, mesófila ou termófila) e configuração (um estágio ou dois estágios). Dentro destas classificações podem existir ainda mais variações dos tipos de digestores (Gerardi, 2003).

A seguir são apresentadas as descrições e representações gráficas de alguns tipos de reatores utilizados para o processo de DA em modo contínuo, mais informações acerca de outros tipos de reatores que podem ser utilizados neste processo bem como suas representações gráficas podem ser encontrados nos trabalhos de Abbasi *et al.* (2012) e PROBIOGÁS (2015).

3.5.1 Digestor com crescimento bacteriano suspenso

Nos digestores com sistema de crescimento bacteriano suspenso as bactérias responsáveis pelo processo de DA ficam suspensas na solução com o substrato, todo o material orgânico do digestor é misturado por agitação intermitente ou constante. A alimentação do digestor pode ser realizada de modo contínuo ou intermitente. Neste tipo de digestor o tempo de retenção de sólidos (TRS) é igual ao tempo de retenção hidráulico (TRH), pois os microrganismos encontram-se diluídos no líquido em digestão e serão removidos junto com o efluente. Este fato torna a operação com este tipo de reator dependente do crescimento contínuo de novos microrganismos para substituir aqueles perdidos com o efluente, as bactérias anaeróbias possuem um tempo de duplicação de 5 a 10 dias. Por isso o TRH deste tipo de reator não deve ser inferior a 10 dias para que se tenha um processo eficaz (Gerardi, 2003; Silveira, 2009).

3.5.2 Digestor com crescimento bacteriano de filme fixo

Os digestores com o sistema de crescimento bacteriano de filme fixo são também chamados de digestores de biomassa fixa ou ainda de reatores de filtro anaeróbio. Este tipo de digestor favorece o crescimento bacteriano, que é relativamente lento, por apresentar TRS relativamente longos e curtos TRH. Neste tipo de digestor a biomassa é suportada por um meio poroso que permite a passagem do substrato líquido, mas que mantém biomassa no lugar, os meios porosos mais comuns de serem utilizados são cascalho, plástico e rocha. O fluxo de substrato neste sistema pode ser ascendente (da base para o topo do digestor) ou descendente (do topo para a base do digestor) (Abbasi *et al.*, 2012; Gerardi, 2003; Silveira, 2009).

Este tipo de digestor tem como vantagem ser extremamente resistente a variações de carga orgânica e outras perturbações operacionais, como alterações de pH e a presença de compostos inibitórios. Suas desvantagens estão ligadas à deterioração da estrutura do leito devido ao acúmulo de sólidos não biodegradáveis, fato que se torna mais relevante quando se opera com efluentes que contém elevados teores de sólidos. Este sistema é capaz de realizar o tratamento de vários tipos de resíduos, ao promover um bom contato entre o substrato e as bactérias e, pode também operar numa ampla faixa de temperatura (4 a 55°C) (Gerardi, 2003; Silveira, 2009). Há vários tipos de digestores com sistema de biomassa fixa, esquemas de quatro destes tipos são apresentados na Figura 2.

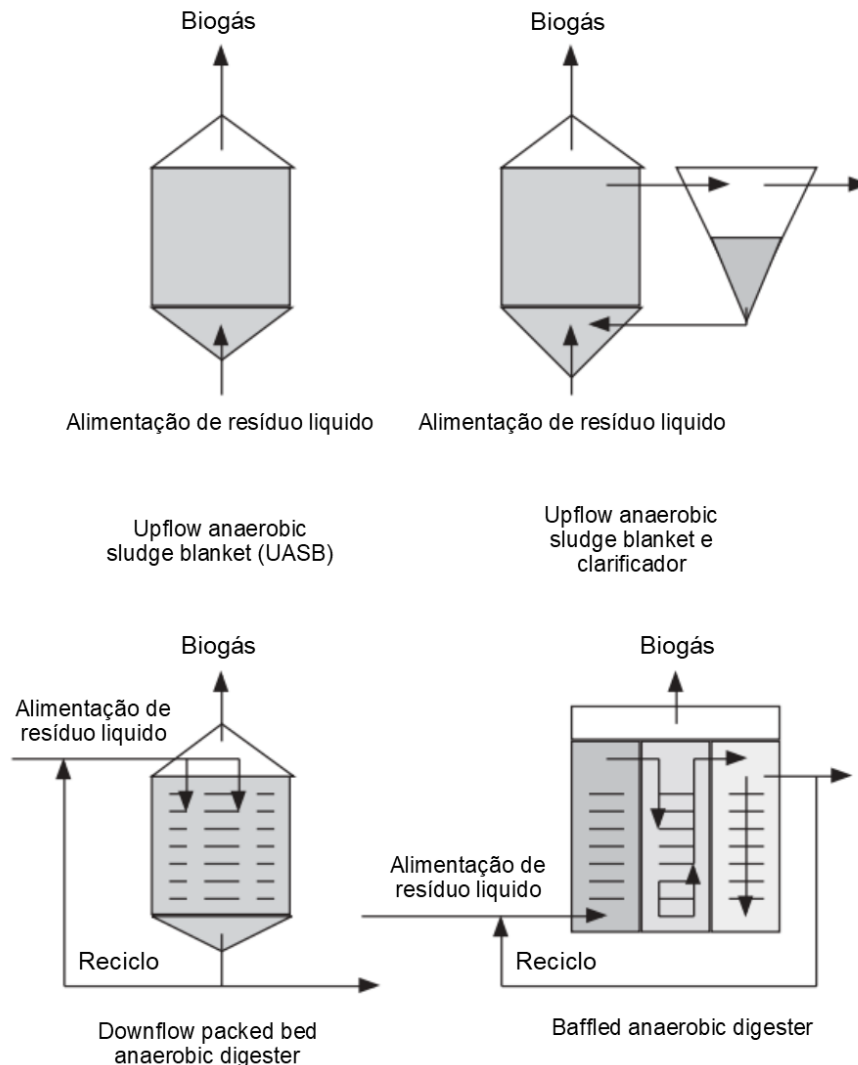


Figura 2 – Exemplos de digestores do tipo filme fixo
Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

3.5.3 Digestor de manto de lama de fluxo ascendente (UASB)

Este tipo de digestor é um dos mais utilizados atualmente para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais. Neste sistema, o efluente líquido tem fluxo ascendente e passa por um manto de biomassa, não é necessário material de suporte para a biomassa e isto reduz significativamente os custos da operação deste tipo de reator (Silveira, 2009).

3.5.4 Digestores psicofílico, mesofílico e termofílico

Os digestores recebem esta classificação com base na faixa de temperaturas em que operam. Os digestores psicofílicos operam em temperaturas próxima da temperatura ambiente, de 5 a 20°C. Este tipo de digestor tem sua aplicação limitada por apresentar TRS próximo de 100 dias, sendo que o exemplo mais comum deste tipo de digestor são as lagoas anaeróbias (Gerardi, 2003).

Os digestores mesofílicos operam a temperaturas na gama de 30 a 35°C; é o tipo de reator mais comumente utilizado, pois apresenta duas principais vantagens frente aos outros dois tipos. A primeira é que há mais microrganismos mesofílicos na natureza do que psicofílicos ou termofílicos. A segunda vantagem é que é mais barato manter o digestor em condições mesófilas do que em condições termófilas (Gerardi, 2003).

Os digestores termofílicos operam em uma faixa de temperatura de 50 a 60°C, este tipo de digestor é usado comumente em tratamento de resíduos industriais onde o calor necessário para o aquecimento do digestor já está disponível. Devido à elevada temperatura de operação, a produção de metano nestes digestores ocorre rapidamente e há uma significativa destruição dos patógenos presentes nos resíduos (Gerardi, 2003).

3.5.5 Digestores em um e dois estágios

Os digestores em um estágio consistem em apenas um reator. Os materiais contidos no interior do digestor separam-se naturalmente em “camadas”, processo chamado de estratificação, com o decorrer do processo de digestão. Estas “camadas” são, em ordem do fundo para o topo do digestor, o material digerido, lama ativada (bactérias), sobrenadante, espuma e gás. Um desenho esquemático deste tipo de digestor é apresentado na Figura 3 (Gerardi, 2003).

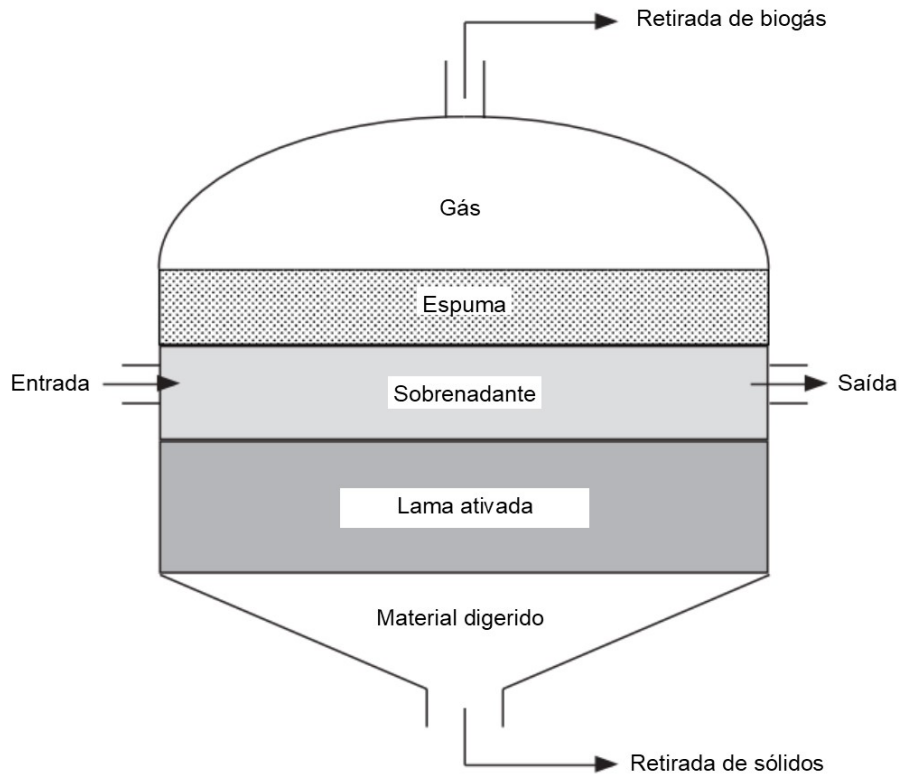


Figura 3 – Desenho esquemático de um digestor de um estágio
Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

Os sistemas de digestores em dois estágios consistem em pelo menos dois tanques separados, existem poucas variações deste tipo de sistema. Este sistema apresenta maiores eficiências e estabilidade do que os digestores em um estágio. Existem basicamente três configurações de sistemas de digestores em dois estágios: 1 – no primeiro estágio ocorre a produção de ácidos e no segundo estágio ocorre a produção de metano (Figura 4); 2 – a digestão do substrato e a produção de metano ocorrem simultaneamente e continuamente em um estágio e no segundo estágio ocorre a separação das fases do conteúdo do digestor e o armazenamento do material digerido, isto é possível pois apenas o primeiro estágio é continuamente agitado (Figura 5); 3 – a diferença entre os estágios é a temperatura de operação, o primeiro estágio opera em temperatura mesofílica e o segundo estágio opera em temperatura termofílica, este sistema tem a vantagem de conseguir uma redução significativa do número de patógenos presentes no material digerido (Figura 6) (Gerardi, 2003).

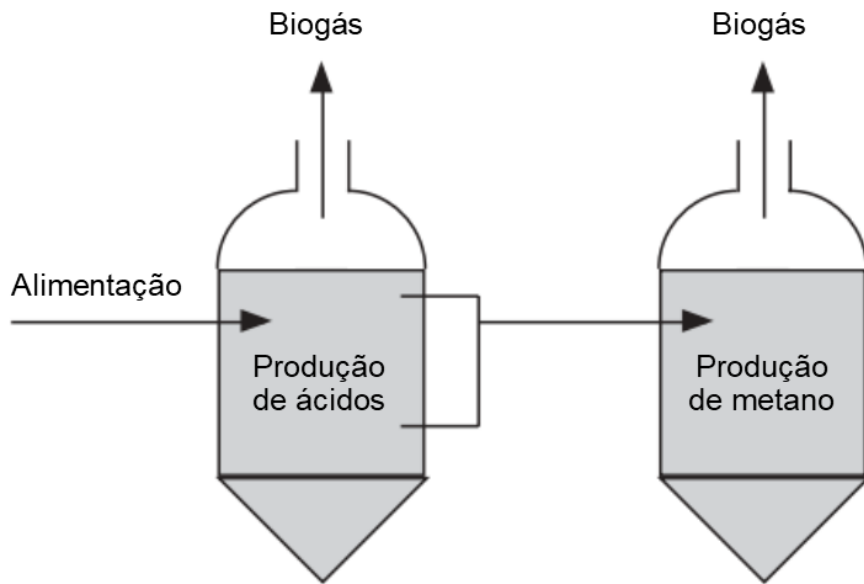


Figura 4 – Digestor em dois estágios 1
Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

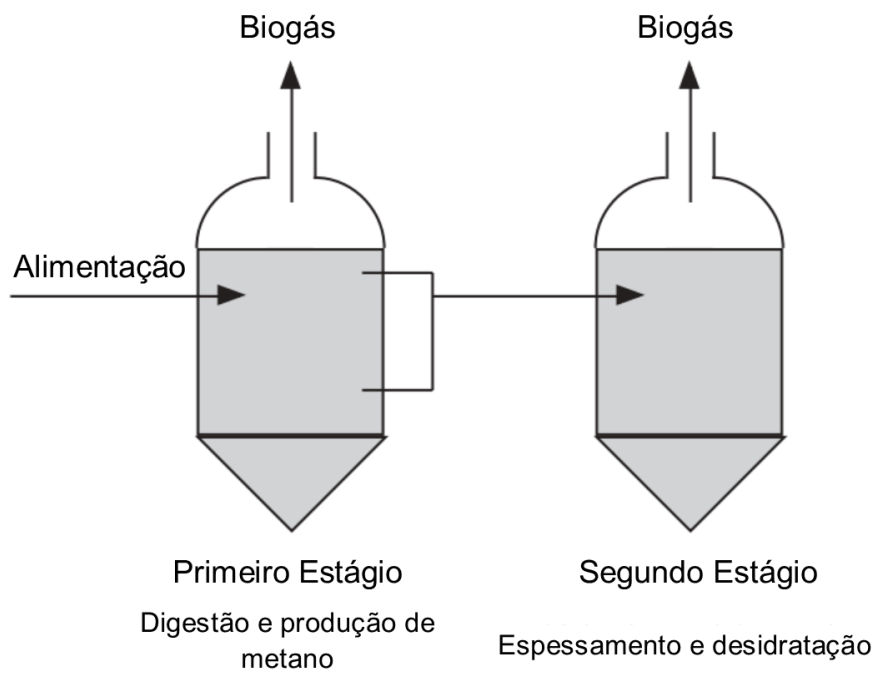


Figura 5 – Digestor em dois estágios 2
Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

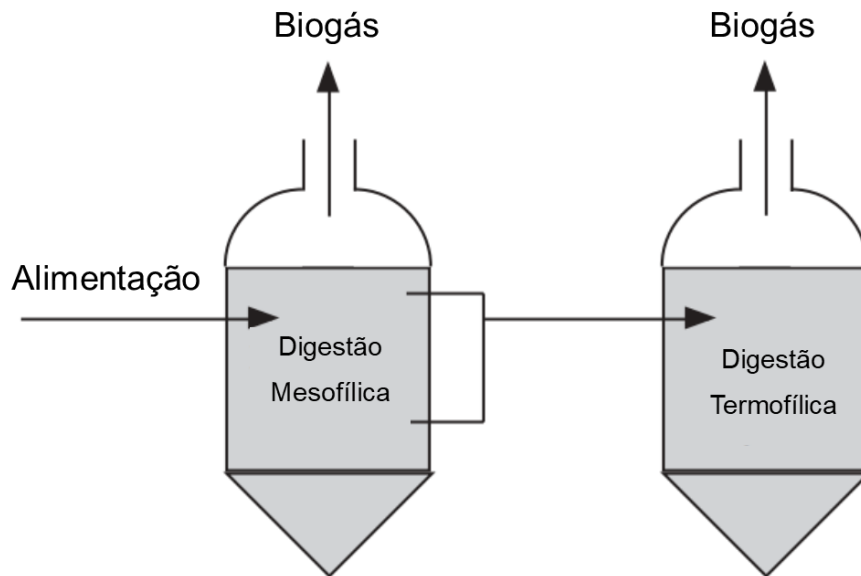


Figura 6 – Digestor em dois estágios 3
Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DA

Há vários fatores que interferem no resultado do processo da DA, entre eles estão a composição química do substrato, temperatura, pH, alcalinidade, razão C:N, teor de fósforo, tempo de retenção, carga orgânica na alimentação, agitação e teor de sólidos, suas influências são apresentadas a seguir.

3.6.1 Composição química do substrato

Saber a composição química do substrato que se pretende tratar por digestão anaeróbia é muito importante, pois cada resíduo tem um tipo específico de composto orgânico predominante e isto pode acarretar alguns problemas no processo.

Resíduos alimentares, incluindo os resíduos de indústria de açúcar e de processamento de frutas e vegetais e plantas no geral são ricos em carboidratos, principalmente açúcares simples e dissacarídeos. Estes compostos são facilmente convertidos em Ácido Gordos Voláteis (AGVs). Altos níveis de açúcares simples no digestor fazem com que haja uma rápida acumulação de AGVs e isso acarreta um abaixamento do pH, que leva a supressão da metanogênese (Hagos *et al.*, 2017).

Materiais orgânicos com altos teores de proteínas, como resíduos de matadouros e estrume de porcos e frango, contêm grupos amina ($-\text{NH}_3$) que são convertidos em iões amónia durante a degradação das proteínas, este ião tem grande poder de inibição da atividade microbiana e altas concentrações dele pode levar ao colapso do processo de DA (Hagos *et al.*, 2017).

Resíduos com altos teores de gorduras são produzidos pela indústria alimentar, matadouros, indústria de óleos alimentares, entre outras fontes. A utilização destes resíduos no processo de DA é comum, pois são de fácil degradação, porém se o resíduo for alimentado ao digestor com altas concentrações de gorduras vários problemas podem ocorrer, como entupimentos e adsorção à biomassa (o que pode inibir a atividade microbiana) (Hagos *et al.*, 2017).

3.6.2 Temperatura

A temperatura é um dos principais fatores para a sobrevivência e crescimento da população de microrganismos durante a DA e consequentemente para o bom desempenho do processo. Há três faixas de temperatura utilizadas no processo de DA, psicrófila (25°C), mesófila (por volta dos 35°C) e termófila (por volta dos 55°C). Os microrganismos têm um melhor crescimento na gama mesofílica e termofílica. Genericamente, um aumento da temperatura tem um efeito positivo na atividade microbiana o que acelera o processo de digestão, mas o processo com temperaturas termofílicas é mais difícil de controlar e necessita de muito mais energia para manter o digestor a temperatura constante (Abbasi *et al.*, 2012; Hagos *et al.*, 2017).

3.6.3 pH e alcalinidade

A maior parte dos microrganismos prefere meios com pH neutro, porém o processo de DA envolve mais de uma espécie de microrganismos e estes têm preferências distintas quanto à acidez do meio. Para cada etapa do processo há um valor de pH ótimo para a atividade dos seus grupos

microbianos. A faixa de pH ótimo para o processo de DA situa-se no intervalo 6,8 a 7,2 (Hagos *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2013).

Os microrganismos metanogênicos são muito sensíveis a variações de pH e preferem valores próximos a 7. Os microrganismos responsáveis pela fase de acidogênese são relativamente mais tolerantes e suportam uma faixa 4 a 8,5. Porém para os processos de hidrólise e acidogênese os valores ótimos de pH são de 5,5 a 6,5. Esta diferença entre os valores ótimos de pH para cada uma das fases do processo de DA é o principal motivo para a utilização de sistemas de digestão em duas etapas, uma acidogênica e outra metanogênica (Hagos *et al.*, 2017).

Alcalinidade é a capacidade do meio em neutralizar ácidos e assim impedir uma rápida mudança de pH. Valores de alcalinidade na faixa de 2500 a 5000 mg CaCO₃/L são recomendados para que o meio tenha uma boa capacidade de resistir a mudanças no pH (Raposo *et al.*, 2012).

3.6.4 Razão C:N

A razão carbono:azoto (C:N) reflete nos níveis de nutrientes do substrato para a digestão. Uma razão C:N alta induz a uma baixa solubilidade de proteínas e leva a baixas concentrações de azoto amoniacal e ácidos. Porém razões excessivamente altas causam uma concentração de azoto insuficiente para a manutenção da população microbiana, causando uma rápida degradação do azoto pelos microrganismos, gerando uma baixa produção de biogás. Uma razão C:N com valores muito baixos acarreta o acúmulo de N na forma de amônia o que leva a um aumento no pH do sistema. As bactérias responsáveis pelo processo de DA consomem o carbono disponível no meio cerca de 30 a 35 vezes mais rápido do que consomem o azoto. Devido a este fato, a razão C:N ótima para o processo de DA está na faixa entre 20 e 35, sendo comumente utilizado um valor de 25 ou 30 (Abbasi *et al.*, 2012; Hagos *et al.*, 2017; Mao *et al.*, 2015; Silveira, 2009).

Outro nutriente importante para o metabolismo dos microrganismos responsáveis pelo processo de DA é o fósforo (P) que na forma de vários compostos tem atuação fundamental na formação da ATP (adenosina

trifosfato) e da NADP (nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato) que são responsáveis pelo transporte de energia. O valor da razão N:P recomendado para o bom desempenho do processo é de 5:1 (FNR, 2010; Pozdniakova, 2013; Rizvi *et al.*, 2015).

3.6.5 Tempo de Retenção

O tempo de retenção é o tempo necessário para a digestão de toda a matéria orgânica presente no digestor. Este tempo depende da temperatura de operação, da carga orgânica alimentada e da composição química do substrato. Existem dois tempos de retenção envolvidos no processo, o Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) e o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH). O primeiro corresponde ao tempo que os sólidos (microrganismos) permanecem no digestor, enquanto que o segundo, razão entre o volume do digestor e o caudal de alimentação, representa o tempo que a fração líquida permanece dentro do digestor. Para tratar um efluente em condições mesofílicas é necessário um TRH que varia de 15 e 30 dias. O TRH deve ser sempre superior ao tempo de duplicação dos microrganismos de crescimento mais lento envolvidos no processo, comumente as bactérias metanogénicas (Mao *et al.*, 2015; Silveira, 2009).

3.6.6 Carga Orgânica na Alimentação

A carga orgânica na alimentação ao digestor é a quantidade de sólidos que está sendo alimentada no digestor por dia em contínuo. A produção de biogás aumenta com o aumento da carga orgânica alimentada, mas até certo ponto, se este limite for ultrapassado o processo pode ser seriamente perturbado. Cargas orgânicas elevadas causam mudanças do ambiente interno do digestor muito rapidamente, causando inibição temporária das fases iniciais da fermentação (Mao *et al.*, 2015).

3.6.7 Agitação

A agitação do digestor é um fator que tem grande influência no bom desenvolvimento do processo. A agitação tem como função melhorar o contato entre o substrato e a biomassa; tornar uniforme a temperatura e a concentração de substrato em todo o reator; evitar a formação de camada de espuma na superfície da fração líquida do reator e evitar a deposição da lama no fundo do digestor. Os métodos de agitação mais utilizados são a recirculação exterior da lama, agitação mecânica interna e injeção do biogás produzido. A intensidade da agitação tem influência na inibição do processo, digestores com agitação de baixa intensidade suportam melhor cargas orgânicas mais elevadas do que digestores sujeitos a níveis mais elevados de agitação (Abbasi *et al.*, 2012; Silveira, 2009).

3.6.8 Teor de sólidos

Os diferentes tipos de sistemas de DA podem operar com diferentes concentrações de sólidos em seu interior, porém o mais comum é que este valor fique entre 10 e 25%. Caso o sistema contenha baixo teor de sólidos, as partículas presentes podem se depositar no fundo do reator e não serem degradadas de maneira apropriada. Por outro lado, se o sistema tiver um teor de sólidos muito elevado, a agitação fica mais complicada e o gás produzido pode encontrar dificuldades para se desprender até a superfície do reator (Abbasi *et al.*, 2012).

3.7 VANTAGENS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo de DA ocorre em meio aquoso, possibilitando assim que fontes de biomassa com altos teores de água possam ser utilizadas diretamente como substratos, sem precisarem de nenhum tipo de pré-tratamento. Este fato não ocorre em outras formas de aproveitamento da biomassa, como a combustão, pirólise e gaseificação, onde para se obter bons

rendimentos a biomassa não pode apresentar altos teores de água, sendo necessário a sua secagem prévia (Appels *et al.*, 2011).

Na maioria dos casos o biogás produzido é aproveitado energeticamente em sistemas de geração combinada de calor e de energia elétrica. Estes sistemas apresentam tipicamente eficiências elétrica e térmica de 33% e 45%, respectivamente. A lama (material digerido) produzida, comumente rica em nutrientes (principalmente com compostos de azoto e fósforo), pode ser utilizada como fertilizante na agricultura, mediante uma caracterização prévia e de acordo com a legislação em vigor. O processo de DA não é viável apenas para aplicações em larga escala, pode ser aplicado também em pequena escala (Appels *et al.*, 2011; Ayala-Parra *et al.*, 2017; Sawatdeenarunat *et al.*, 2016).

Podem ser utilizados diversos tipos de material orgânico como substratos no processo de DA, fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos de óleo, gordura animal, resíduos de culturas energéticas e agrícolas, estrume e lamas resultantes do tratamento de águas residuais são os materiais mais comuns. A co-digestão (associação de mais de um substrato no mesmo processo de digestão) tem se mostrado mais eficiente na maioria dos casos (Appels *et al.*, 2011; Patinvoh *et al.*, 2017).

4 ESTUDOS RECENTES

Alves (2015) estudou os efeitos de diferentes misturas de substratos na digestão anaeróbia (DA), os substratos utilizados foram – lamas de recirculação de ETAR, fração líquida de chorume bovino, efluente vinícola e gorduras de ETAR. Biomassa proveniente de um reator de DA de ETAR foi utilizada como inóculo. A DA ocorreu em um reator do tipo batch, com temperatura constante de 35°C. O melhor resultado obtido neste estudo correspondeu a uma produção de biogás de 230 mL/g de SVT (aos 45 dias de operação) com a máxima concentração de CH₄ (60,7%) sendo atingida aos 59 dias de operação. Estes resultados foram obtidos em experiências que utilizaram como substratos lamas de recirculação e fração líquida de chorume, com duração total de 92 dias.

Dahunsi *et al.* (2016a) estudou o potencial de produção de biogás por digestão anaeróbia da casca de *Telfairia occidentalis* (uma variedade de abóbora muito comum na região sudeste da Nigéria), utilizando 3 tipos diferentes de pré-tratamento. Os ensaios experimentais realizaram-se num reator do tipo batch e como inóculo foi utilizado rúmen bovino fresco. A fim de obter dados que possibilitassem a otimização do processo foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para a planificação das experiências. Foram realizados um total de 50 experiências, em que os parâmetros temperatura, pH, tempo de retenção, sólidos totais, sólidos voláteis e tipos de pré-tratamentos foram avaliados no processo de otimização. O resultado mais satisfatório, antes da otimização dos parâmetros, foi obtido na experiência que utilizou o substrato submetido a 3 pré-tratamentos, conforme descrito por Dahunsi *et al.* (2016b): mecânico (trituração em moinho de martelos), térmico (aquecimento em banho-maria a 80°C por 1 hora) e químico (tratamento com NaOH). Nesta experiência a produção de biogás foi de 163,920 mL/g SV contendo 66,5% de metano (Dahunsi *et al.*, 2016a). Os parâmetros ótimos foram: temperatura de 30,02°C, pH 7,9, tempo de retenção de 20,03 dias, ST igual a 5,94 g/Kg e SV igual a 4,01 g/Kg. Ao reproduzir o ensaio com melhor desempenho e aplicando os parâmetros otimizados, foi

observada uma produção de 164,258 mL de biogás/g SV (Dahunsi *et al.*, 2016a).

A produção de biogás pelo processo de digestão anaeróbia de resíduos de tâmaras, foi estudada por Lattieff (2016), que avaliou a influência dos parâmetros – razão de sólidos na amostra, temperatura, e recirculação do material digerido. As experiências foram realizadas em reator batch, com controle automático da temperatura. A produção de biogás aumentou com a diminuição da razão de sólidos e com a adição de material digerido, tendo apresentado uma diminuição com o aumento da temperatura. Os melhores resultados obtidos por Lattieff (2016) para a produção de biogás foram de 203 mL/g SV para as condições: temperatura de 37°C, teor de sólidos de 0,15 (quociente entre as massas de resíduo e de água) e com adição de material digerido ao substrato.

Menardo e Balsari (2012) realizaram vários testes experimentais para avaliar o potencial de produção de biogás de diversos subprodutos agroindustriais (milho, palha de arroz, palha de trigo, kiwi, cebolas e dois resíduos orgânicos de produtos com data de validade expirada - pão seco e uma mistura de produtos lácteos) em reator tipo batch. O inóculo utilizado foi lama digerida de digestor anaeróbio em operação. Os substratos sólidos passaram por processo de redução de tamanho (cerca de 2 cm). Nos ensaios foi utilizada uma razão de 1:3 entre as quantidades de sólidos voláteis de substrato e inóculo. Foi utilizado um reator de 2 litros, em que foram adicionados o substrato, inóculo e 300 mL de água deionizada, temperatura constante (40°C) e o tempo decorrido foi de 45-65 dias. Nas experiências conduzidas por Menardo e Balsari (2012) os resultados obtidos para os substratos milho, palha de arroz, palha de trigo, kiwi, cebolas, pão seco e produtos lácteos foram registados valores para a produção de biogás de 420, 674, 570, 800, 809, 650 e 966 mL de biogás/g SV, respetivamente; o conteúdo em metano foi de 49%, 55%, 49%, 46%, 47%, 47% e 56%, respetivamente; a produção de CH₄ foi de 214, 381, 285, 371, 378, 313 e 554 mL de CH₄/g SV, respectivamente.

Quatro tipos de frutas (laranja, banana, mangostim e rambutã) foram objeto de estudo por Sanjaya *et al.* (2016). As frutas foram separadas em partes – semente, polpa e casca; foi ainda avaliado se o estado de

conservação da fruta (fresca ou podre), interfere no processo de DA. As experiências foram conduzidas em reator batch sob condições mesofílicas (35°C). Em cada experiência foram usados 600 mg SV de inóculo (lama de digestor anaeróbio), 150 mg SV de substrato e água destilada até completar 30 mL de volume. Todas as experiências foram realizadas em triplicado e a produção de biogás acompanhada durante 60 dias. Os resultados obtidos por Sanjaya *et al.* (2016) mostram que a maior parte dos substratos analisados são capazes de produzir metano em quantidades razoáveis, a exceção foram as cascas de laranja, magostim e rambutã podre que não obtiveram valores significativos de digestibilidade (razão entre o volume de CH₄ produzido e a quantidade de CH₄ que teoricamente poderia ser produzida). Os valores de produção de metano obtidos nas experiências ficaram entre 202,75 ± 40,86 e 657,89 ± 63,58 mL CH₄/g SV e com valores de conteúdo de CH₄ entre 0 e 62,3%. Pode-se observar também que a produção de metano utilizando as sementes como substrato foi superior à produção com polpa como substrato, que por sua vez foi maior que a produção de metano com cascas.

Yan *et al.* (2017) estudou a produção de metano a partir de 20 tipos de vegetais comuns na China. Usaram como inóculo lama de um digestor anaeróbio, em reatores do tipo batch com volume total de 500 mL, e uma concentração de SV na alimentação de 5 g/L. A razão substrato/inóculo utilizada foi de 1:1, água destilada foi adicionada ao reator até atingir o volume de trabalho de 250 mL. O oxigênio dos reatores foi retirado com a injeção de azoto e em seguida os reatores foram vedados e colocados numa incubadora a temperatura controlada (37°C), sendo que os reatores foram agitados manualmente, durante 1 minuto duas vezes ao dia. Os ensaios tiveram a duração de 25 dias, observando-se que o substrato com maior produção de CH₄ foi *Brassica oleracea L. var. botrytis L.* com 249,61 mL/g SV e o que apresentou a menor produção foi o *Nepeta cataria L.* com 81,52 mL/g SV.

Gonçalves (2016) estudou a produção de metano a partir da digestão do kiwi, utilizando como inóculo lama de um digestor anaeróbio. O reator utilizado no estudo foi do tipo batch, sendo que o volume utilizado variou no decorrer dos ensaios. Os ensaios ocorreram na faixa mesofílica, com temperaturas próximas aos 35°C. A agitação dos reatores foi feita com agitador magnético de forma intermitente, agitando 15 minutos e ficando parado outros

15 minutos. A massa de substrato, volume de inóculo e aditivos foram variados nos diferentes ensaios para se verificar a influência destes parâmetros na produção de biogás. O ensaio que obteve a maior produção de biogás, 1628 mL biogás/g SV com 57% de CH₄, era composto por 2 g de kiwi, 198 mL de inóculo e 300 mg de NaHCO₃. O ensaio que obteve a maior percentagem de CH₄ no biogás produzido, 85% CH₄ e 464 mL biogás/g SV, era composto por 40 g de kiwi (20 g adicionadas no início e 20 g adicionadas no dia 23), 380 mL de inóculo e 600 mg de NaHCO₃.

Ayala-Parra *et al.* (2017) estudou a produção de metano a partir da digestão anaeróbia da biomassa de algas utilizando como inóculo lama de um digestor anaeróbio de uma estação de tratamento de água residuais. O reator utilizado foi do tipo batch com volume total de 4 L e operou a uma temperatura de 30°C por um período de 42 dias. A alga utilizada no estudo foi a *Chlorella sorokiniana* 1412 cultivada em laboratório especificamente para o estudo. Foi estudado o potencial de produção de metano da alga sem nenhum pré-tratamento e de amostras que passaram por dois tipos diferentes de pré-tratamento, uma foi submetida a ultrassom e outra a um processo de extração de lipídios. O potencial de produção de metano obtido para as amostras de biomassa foi de 298 mL CH₄/g SV para a amostra sem pré-tratamento, 388 mL CH₄/g SV para a amostra submetida a ultrassom e 253 mL CH₄/g SV para a amostra submetida a extração de lipídios.

Paulista (2017) estudou a produção de metano a partir da digestão anaeróbia do glicerol residual da produção de biodiesel submetido a diferentes tipos de pré-tratamentos. Os estudos foram realizados em um reator do tipo batch com volume de 0,5 L e em um reator do tipo UASB com volume útil de 16,5 L, ambos os reatores operaram com temperaturas na fase mesófila, entre 35 e 40°C, por um período de 30 dias. Os melhores resultados obtidos foram: no reator tipo batch a produção de 1153 mL CH₄/g glicerol com a utilização de uma concentração de glicerol de 0,2% e que foi submetido a ultrassom por 15 h; no reator tipo UASB a produção de 4000 mL CH₄/g glicerol com a utilização de uma alimentação de 0,34 Kg CQO/m³.dia de glicerol que foi submetido previamente a 15 h de ultrassons.

Em seguida na Tabela 1 é apresentado um resumo dos estudos recentes referidos anteriormente nesta seção.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados e resultados dos trabalhos recentes citados

Substrato	Inóculo	Temperatura (°C)	Reator	Duração (dia)	Produtividade de biogás (mL/g SV)	Produtividade de CH ₄ (mL/g SV)	CH ₄ no biogás (%)	Autor
Lamas de recirculação e Fração Líquida de chorume bovino	Lama de digestor anaeróbio de ETAR	35	Batch	92	230	nd	60,7	Alves (2015)
Casca de <i>Telfairia occidentalis</i>	Rúmen bovino	30-40	Batch	nd	163,92	nd	66,5%	Dahunsi <i>et al.</i> (2016a)
		30,02	Batch	20,03	164,258	nd	nd	
Tâmara	nd	37	Batch	nd	203	nd	nd	Lattieff (2016)
Milho				65	420	214	49%	
Palha de arroz				65	674	381	55%	
Palha de trigo				60	570	285	49%	
Kiwi	Lama de digestor anaeróbio	40	Batch	60	800	371	46%	Menardo e Balsari (2012)
Cebola				55	809	378	47%	
Pão seco				50	650	313	47%	
Mistura de produtos lácteos				45	966	554	56%	
Laranja, Banana, Mangostim e Rambutã	Lama de digestor anaeróbio	35	Batch	60	nd	202,75±40,86 - 657,889±63,58	0-62,3%	Sanjaya <i>et al.</i> (2016)

Tabela 1 – Parâmetros utilizados e resultados dos trabalhos recentes citados (cont.)

Substrato	Inóculo	Temperatura (°C)	Reator	Duração (dia)	Produtividade de biogás (mL/g SV)	Produtividade de CH ₄ (mL/g SV)	CH ₄ no biogás (%)	Autor
<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>botrytis</i> L	Lama de digestor anaeróbio	37	Batch	25	nd	249,61	nd	Yan <i>et al.</i> (2017)
Kiwi	Lama de digestor anaeróbio de ETAR	35	Batch	8 ^a	1628	nd	57	Gonçalves (2016)
				39	464	nd	85	
Biomassa de algas	Lama de digestor anaeróbio de ETAR	30	Batch	42	nd	253 a 388	nd	Ayala-Parra <i>et al.</i> (2017)
Glicerol residual	Lama de digestor anaeróbio de ETAR	35 a 40	Batch	30	nd	1153 ^b	77	Paulista (2017)
			UASB			4000 ^b	nd	

nd – valor não disponível

^a – valor aproximado de dias equivalente a 200 horas

^b – valores em unidade de mL CH₄/g glicerol

5 MATERIAIS E MÉTODOS

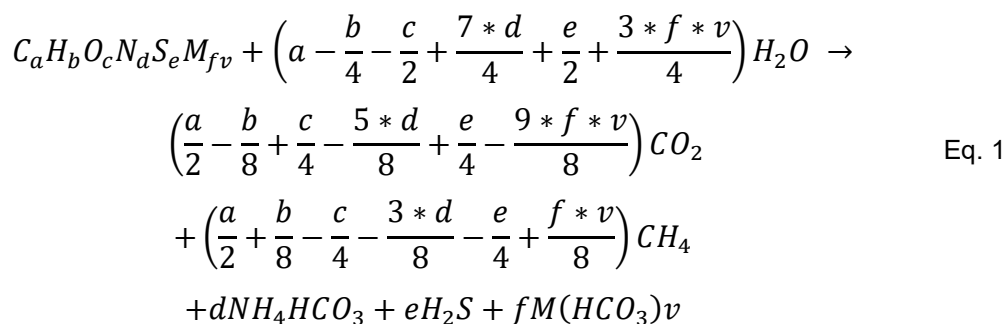
Nesta seção são descritos os materiais e os métodos utilizados para a realização do presente trabalho. Primeiramente é descrito o método utilizado para o cálculo teórico do potencial de produção de biogás para um material orgânico que possa ser utilizado como substrato no processo de DA. Na sequência são apresentados o substrato e o inóculo escolhidos para a realização dos ensaios deste trabalho. Em seguida são apresentados os parâmetros analisados e as metodologias as quais foram seguidas para suas determinações.

Os reatores utilizados nos ensaios deste trabalho e as séries de ensaios realizados são também apresentados e descritos nesta seção.

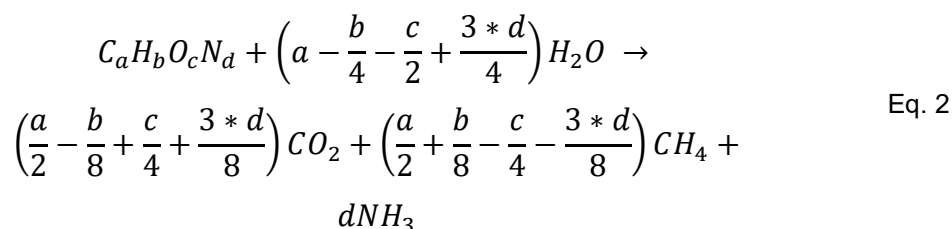
5.1 POTENCIAL TEÓRICO DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

O processo de DA pode ser aplicado a uma grande variedade de materiais, teoricamente qualquer material orgânico pode ser utilizado para a produção de biogás por meio deste processo. Porém, nem sempre este material orgânico vai proporcionar a produção de uma quantidade de biogás que compense os gastos atrelados a sua utilização neste processo de valorização. Por este motivo foram desenvolvidos modelos matemáticos que conseguem estimar o potencial de produção de biogás de diferentes tipos de materiais orgânicos (Labatut *et al.*, 2011).

Sabendo-se a composição elementar do substrato que pretende-se utilizar, principalmente os teores de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e azoto (N), é possível calcular o potencial de produção de biogás por meio da Eq. 1 proposta por Symons e Buswell (1933).



Simplificando a Eq. 1 para considerar apenas os elementos C, H, O e N e considerando que o elemento N será convertido em NH₃, obtem-se a Eq. 2 que é apresentada também por Feng *et al.* (2013), Nielfa *et al.* (2015) e Pardo *et al.* (2017).



Considerando as massas molares dos elementos C, H, O e N iguais a 12, 1, 16 e 14 g/mol, respectivamente, e que 1 mol de um gás, como é o caso do CH₄, corresponde a um volume de 22,4 L em condições normais de temperatura e pressão. O volume de metano produzido pode ser calculado então pela Eq. 3 apresentada por Lesteur *et al.* (2010) e Raposo *et al.* (2011) e utilizada aqui de forma simplificada, desconsiderando-se a parte referente ao enxofre (S).

$$V_{CH_4} [mL CH_4/g SV] = \frac{\left[\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3 * d}{8} \right) \right] * 22400}{12 * a + b + 16 * c + 14 * d}
\tag{Eq. 3}$$

Para o cálculo do potencial teórico de produção de metano de um determinado substrato podem ser utilizados os teores de proteínas, carboidratos e lipídios deste substrato, estes teores são normalmente expressos em relação à massa de sólidos voláteis presentes no substrato,

assim tem-se o resultado da Eq. 3 em unidade de mL de CH₄ por g de sólidos voláteis (SV) (Pardo *et al.*, 2017; Patinvoh *et al.*, 2017).

Assumindo que a composição das proteínas seja C₅H₇O₂N, dos carboidratos seja C₆H₁₀O₅ e dos lipídios seja C₅₇H₁₀₄O₆, assim como descrito por Angelidaki e Sanders (2004) e Møller *et al.* (2004).

A utilização dos teores de lipídios, proteínas e carboidratos para o cálculo do potencial teórico de produção de CH₄ de um material orgânico apresenta a vantagem de utilizar apenas as frações biodegradáveis presentes no material para este cálculo, assim o potencial de produção não é tão superestimado quanto quando se calcula este potencial utilizando apenas a composição elementar do material, que não diferencia as frações biodegradáveis das porções não-biodegradáveis (Lesteur *et al.*, 2010; Pardo *et al.*, 2017).

5.2 SUBSTRATO E INÓCULO

O substrato utilizado nos ensaios foi resíduo de kiwi, recolhidos de uma unidade de distribuição alimentar da cidade de Bragança. Os kiwis foram cortados em pequenos pedaços e em seguida foram triturados com a utilização de um liquidificador da marca Moulinex modelo LM310E com potência de 500W até que o resíduo ficasse o mais líquido possível, apresentando uma aparência pastosa (Figura 7). Este processo de diminuição do tamanho de partícula do substrato foi necessário, pois quanto mais líquido o substrato, maior será sua superfície de contato e assim mais eficiente será sua degradação. Após ser triturado, o substrato foi acondicionado em um frasco de vidro e armazenado em frigorífico a 4°C até sua utilização.



Figura 7 – Substrato (kiwi triturado)

A utilização de inóculo facilita o início do processo de DA, uma vez que fornece microrganismos que transformarão a matéria orgânica (substrato) nos produtos desejados. O inóculo utilizado nos ensaios do presente trabalho foi lama anaeróbia proveniente dos digestores anaeróbios da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Bragança (Figura 8). O inóculo foi coletado por duas vezes, sendo a primeira logo no início dos estudos e este foi utilizado nas 3 primeiras Séries de ensaios. Para a realização dos ensaios das Séries 4 e 5 foi coletado novamente o inóculo da ETAR devido ao grande volume que foi necessário para a realização destes ensaios. Depois de coletado o inóculo foi armazenado em frigorífico a 4°C até sua utilização.



Figura 8 – Inóculo (lama anaeróbia)

5.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS

Os parâmetros físico-químicos analisados e os métodos de referência utilizados nas análises são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Parâmetros analisados e seus métodos de referência

Parâmetro	Método analítico de referência
pH (escala de sorensen)	Método 4500 - H ⁺ B do Standard Methods (APHA, 1998)
ST (g/L)	Método 2540 B do Standard Methods (APHA, 1998)
SF (g/L)	Método 2540 E do Standard Methods (APHA, 1998)
SV (g/L)	Método 2540 E do Standard Methods (APHA, 1998)
NH ₃ -N (mg/L)	Método 4500 - NH ₃ C do Standard Methods (APHA, 1998)
NTK (mg/L)	Método 4500 - N _{org} B do Standard Methods (APHA, 1998)
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Método 2320 B do Standard Methods (APHA, 1998)
CQO (g O ₂ /L)	Método 5220 D do Standard Methods (APHA, 1998)
AGV (mg/L)	Método descrito por Buchauer (1998)

O kiwi (substrato utilizado neste trabalho) foi analisado e foram determinados os seguintes parâmetros: ST, SF, SV e CQO. O inóculo utilizado (lama de digestor anaeróbio) foi analisado e foram determinados os seguintes parâmetros: ST, SF e SV. A lama resultante do processo de digestão dos ensaios 4.2 e 5.1 foi analisada e foram determinados os seguintes parâmetros: pH, ST, SF, SV, NH₃-N, NTK, Alcalinidade, CQO e AGV. Os resultados de cada uma destas análises são apresentados na seção 6.2.

5.4 REATORES

As experiências relatadas neste estudo foram conduzidas em reatores do tipo batch com agitação, foram utilizados dois reatores diferentes para as experiências em questão. Algumas características como dimensões e especificações de operação foram diferentes para os reatores. De seguida são apresentados os reatores utilizados e os equipamentos utilizados em conjunto com eles para a realização das experiências.

5.4.1 Reator R1

O reator denominado R1 e o sistema completo, com todos os componentes utilizados para a realização das experiências são mostrados na Figura 9. O reator R1 é um frasco de vidro com volume total de 500 mL e com 3 aberturas, das quais duas foram utilizadas, a abertura não utilizada foi vedada com uma rolha de borracha. Na abertura superior foi acoplado o sensor de metano (BlueSens BCS-CH4biogas) e na abertura lateral com rosca foi acoplado o medidor de volume de biogás (Ritter MGC – 1 V3.0).

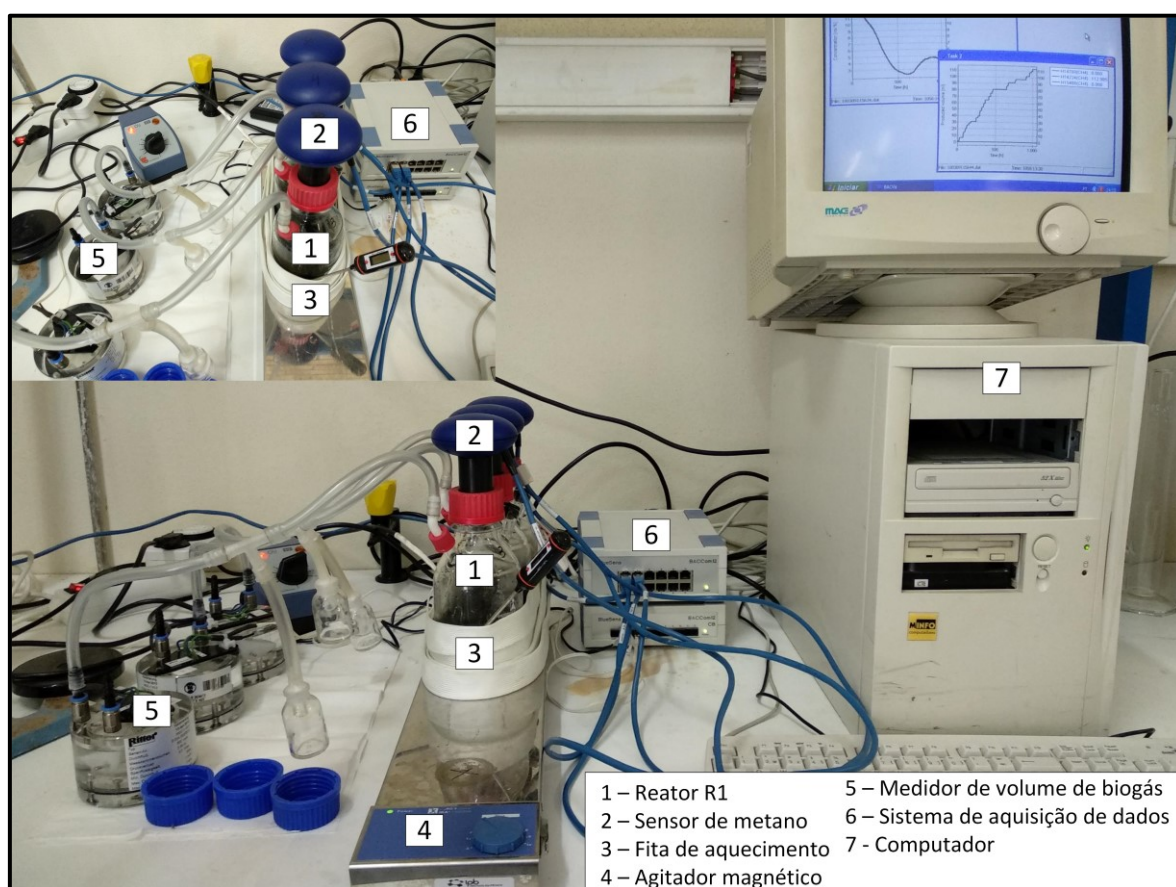


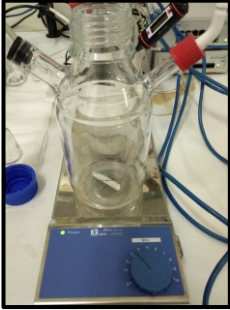




Figura 9 – Aparato experimental do R1

O controle de temperatura do reator foi feito por meio de uma fita de aquecimento acoplada a uma unidade de controle (Electrothermal MC242) e a agitação foi feita com um agitador magnético (IKA RO 5P), o agitador foi ligado em um temporizador (Aslo ASTH) para que ocorresse uma agitação intermitente, 15 minutos com agitação e 15 minutos sem agitação. A aquisição de dados do volume de biogás produzido e da porcentagem de metano

presente no gás produzido foi feita continuamente. Os sensores enviam os dados ao sistema de aquisição de dados (BlueSens BACCom12) e este transmite ao *software* BACVis *Version* 7.6.0.2 da BlueSens que permite a visualização dos dados no ecrã.

Cada componente do sistema utilizado em conjunto com o reator R1 é apresentado separadamente no Quadro 2.

Quadro 2 – Componentes do sistema do reator R1 e suas funções

Componente do sistema	Nome e função
	<p>Reator de mistura completa tipo batch com agitador magnético</p>
	<p>Sensor de metano: medição contínua da percentagem de metano no gás produzido (%CH₄)</p>
	<p>Fita de aquecimento e unidade de controle: mantém o sistema a temperatura pretendida</p>
	<p>Medidor de volume de biogás produzido: informa ao <i>software</i> o volume de gás produzido (mL)</p>
	<p>Unidade de aquisição de dados dos sensores: faz a transmissão dos dados dos sensores para o <i>software</i> BACVis</p>

5.4.2 Reator R18

O reator denominado R18 e o sistema completo, com todos os componentes utilizados para a realização dos ensaios são mostrados na Figura 10.

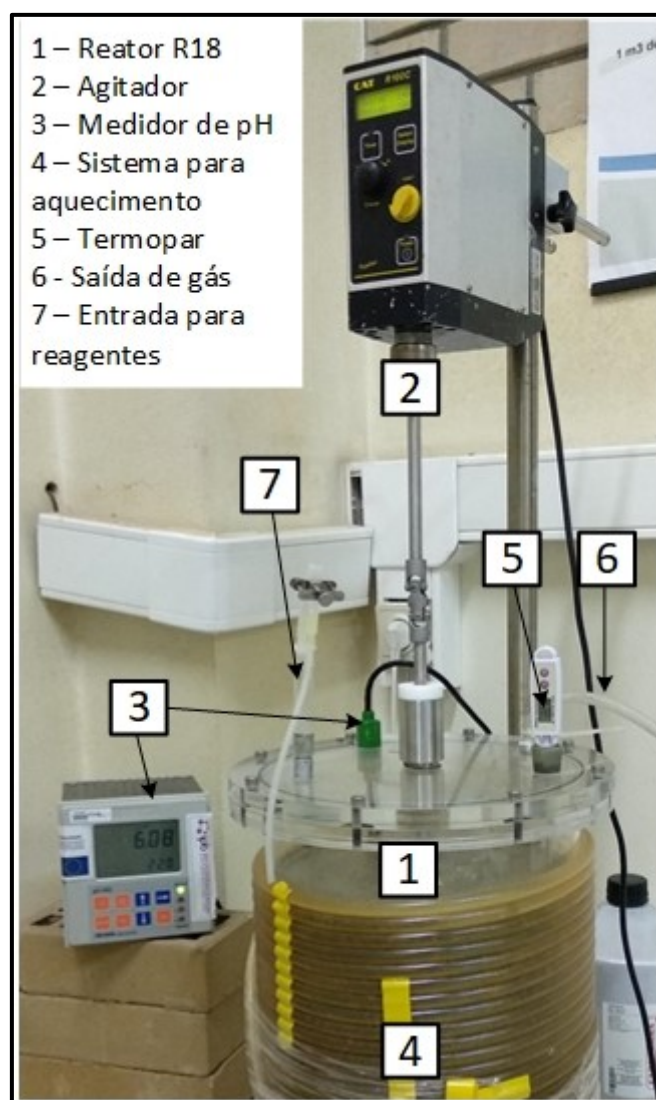


Figura 10 – Aparato experimental do R18

O reator R18 é um cilindro de acrílico com volume total de cerca de 20 L e volume útil de 17 L. A abertura do reator é feita pela remoção da tampa superior, que tem fixado no seu centro o eixo do agitador interno do reator. A tampa possui quatro furos, um foi utilizado para fixar o medidor de pH (Hanna Instruments pH 500), outro para fixar o medidor de temperatura do tipo termopar, o terceiro foi utilizado como saída para o biogás produzido e o quarto

foi utilizado como entrada para os reagentes que fossem necessários serem adicionados durante o processo.


O reator foi envolto por uma mangueira de plástico por onde circula água quente proveniente do banho termostático, que utilizou uma unidade de controle de temperatura J. P. Selecta Tectron Bio e uma bomba (Grundfos UPE 25-40 180), afim de se manter uma temperatura constante (35-40°C) dentro do reator. A agitação foi realizada com o agitador interno do próprio reator acoplado a uma unidade de agitação com rotação ajustável (CAT R100C), esta unidade de agitação pode ser programada para se desligar depois de um determinado tempo, porém apenas pode ser religada de modo manual, devido a isto neste reator a agitação foi feita de 12 em 12 h aproximadamente, sendo que utilizou-se 70 rpm para a agitação.

O método de medição dos dados de volume de biogás produzido e percentagem de metano presente no biogás foram realizadas de forma um pouco diferente do descrito para o sistema do reator R1, sendo que, a mangueira conectada no reator R18 levava o biogás produzido para um frasco com as mesmas características do reator R1, esta mangueira se conectava ao frasco por meio da abertura lateral sem rosca, no topo do frasco estava fixado o sensor de metano (BlueSens BCS-CH4biogas) e na outra abertura lateral do frasco conectava-se outra mangueira que levava o biogás produzido para o medidor de volume de biogás.

A percentagem de metano presente no gás produzido foi medida de forma contínua, o sensor enviava os dados ao sistema de aquisição de dados (BlueSens BACCom12) e este transmitia ao *software* BACVis *Version 7.6.0.2* da BlueSens que permitia a visualização dos dados no ecrã, o intervalo entre cada medida foi de 20 segundos. O volume de biogás produzido foi obtido por meio de um medidor por deslocamento de volume, sendo este constituído por uma garrafa plástica ligada à mangueira que levava o biogás produzido no reator e uma proveta.

Cada componente do sistema utilizado em conjunto com o reator R18 é apresentado separadamente no Quadro 3.

Quadro 3 – Componentes do sistema do reator R18 e suas funções

Componente do sistema	Nome e função
	<p>Reator de mistura completa tipo batch com agitador interno</p>
	<p>Sensor de metano: medição contínua da percentagem de metano no gás produzido (%CH₄)</p>
	<p>Medidor de pH</p>
	<p>Banho termostático, unidade de controle e bomba: mantém o sistema a temperatura pretendida</p>
	<p>Medidor de volume de biogás produzido por deslocamento de volume (mL)</p>
	<p>Unidade de aquisição de dados dos sensores: faz a transmissão dos dados dos sensores para o <i>software</i> BACVis</p>
	<p>Unidade de agitação: mantém a velocidade de agitação desejada no interior do reator</p>

5.5 SÉRIES DE ENSAIOS

Foram realizadas experiências em batch como forma de se determinar o potencial de produção de metano do kiwi e também para se determinar algumas condições ótimas de operação do processo, como por exemplo a carga orgânica de substrato (kiwi) que se deve aplicar em relação ao volume de inóculo (lama) utilizado. Todos os ensaios foram conduzidos sob condições mesofílicas, com temperaturas por volta dos 35-40°C.

Os ensaios das Séries 1, 2 e 3 foram realizados com a finalidade de comprovar alguns resultados apresentados por Gonçalves (2016) e para avaliar o comportamento do sistema com diferentes especificações. Estes ensaios foram realizados no reator R1.

Na sequência foram realizados, simultaneamente, os ensaios das Séries 4 e 5, porém os ensaios da Série 4 foram realizados no reator R1 e o ensaio da Série 5 no reator R18.

5.5.1 Série 1

A Série 1 consistiu na realização simultânea de 3 ensaios no reator R1 com basicamente as mesmas condições para que se pudesse ter uma ideia do potencial de produção de biogás do substrato escolhido. Em cada um dos ensaios foram adicionados 1,5 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para regular a alcalinidade do sistema. Na Tabela 2 são apresentadas as especificações dos ensaios, como a quantidades de substrato (kiwi) e inóculo (lama da ETAR) utilizados e demais adições realizadas.

Tabela 2 – Especificações dos ensaios da Série 1

Ensaio	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO_3 (mg)
1.1	2,3	198	310,2
1.2	2,0	198	304,3
1.3	2,1	198	305,2

Nesta série de ensaios o objetivo foi obter a percentagem de metano (%CH₄) que o substrato escolhido era capaz de produzir sob as condições de operação escolhidas.

5.5.2 Série 2

A Série 2 consistiu na realização de 3 ensaios no reator R1 com basicamente as mesmas condições para que se pudesse avaliar o volume de biogás produzido (V_b) e a percentagem de metano presente neste biogás (%CH₄). Em cada um dos ensaios foram adicionados 1,5 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para regular a alcalinidade do sistema. Na Tabela 3 são apresentadas as especificações dos ensaios.

Tabela 3 – Especificações dos ensaios da Série 2

Ensaio	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (mg)
2.1	2,2	198	301,9
2.2	2,0	198	301,0
2.3	2,1	198	302,3

Nesta série de ensaios foi possível calcular o volume de metano produzido (V_{CH₄}), a produtividade de biogás (P_b) e a produtividade de metano (P_{CH₄}), uma vez que foram coletados os dados de volume de biogás produzido e a percentagem de metano presente neste gás. Além destes dados, para estes cálculos são necessários saber a quantidade de substrato em cada ensaio e o teor de sólidos voláteis no substrato, estes dados já são conhecidos. Com estes dados calcula-se V_{CH₄}, P_b e P_{CH₄} utilizando as equações Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7, que são apresentadas a seguir.

$$V_{CH_4} = \frac{V_b * \%CH_4}{100} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

V_{CH₄} é o volume de metano produzido (mL)

V_b é o volume de biogás produzido (mL)

%CH₄ é a percentagem de metano presente no biogás produzido

$$SV_n = m_{S_n} * m_{SV_S} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

SV_n é a massa de sólidos voláteis no ensaio n (g SV)

m_{S_n} é a massa de substrato adicionado no ensaio n (g)

m_{SV_S} é a massa de sólidos voláteis presentes no substrato (g SV/g substrato)

$$P_b = \frac{V_b}{SV_n} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

P_b é a produtividade de biogás (mL biogás/g SV)

V_b é o volume de biogás produzido (mL)

SV_n é a massa de sólidos voláteis no ensaio n (g SV)

$$P_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{SV_n} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

P_{CH_4} é a produtividade de metano (mL CH₄/g SV)

V_{CH_4} é o volume de biogás produzido (mL)

SV_n é a massa de sólidos voláteis no ensaio n (g SV)

5.5.3 Série 3

A Série 3 consistiu na realização de 4 ensaios no reator R1, nos quais a massa de substrato adicionada foi variada para que se pudesse avaliar o comportamento do processo de digestão anaeróbia sob estas condições. Em cada um dos ensaios foram adicionados 2,5 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para regular a alcalinidade do sistema. Nesta série de ensaios foram também adicionados sais (NH₄Cl como fonte de N e KH₂PO₄ como fonte de P)

com a intenção de regular a relação C:N:P do sistema, mantendo assim, uma condição ótima destes nutrientes. As especificações de cada ensaio e as adições de sais em cada um deles são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações dos ensaios da Série 3

Ensaio	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (mg)	NH ₄ Cl (mg)	KH ₂ PO ₄ (mg)
3.1	4,2	196	501,5	226,0	52,9
3.2	8,4	192	500,4	453,0	106,0
3.3	20,3	180	503,0	1130,2	260,0
3.4	40,1	160	504,0	2261,9	519,7

Para saber o quanto de cada um dos sais teriam que ser adicionados em cada ensaio, foi assumido que uma relação C:N:P ótima para o sistema era de 150:5:1 e considerou-se o teor de carbono presente no kiwi como sendo 443 mg C/g Kiwi como apresentado por Gonçalves (2016).

Nesta série de ensaios foram coletados os dados de volume de biogás produzido (V_b) e a percentagem de metano presente no biogás ($\%CH_4$) e foram calculados os valores de volume de metano produzido (V_{CH_4}), produtividade de biogás (P_b) e de produtividade de metano (P_{CH_4}) utilizando as equações Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7.

5.5.4 Série 4

A Série 4 consistiu na realização de 3 ensaios no reator R1 nos quais a massa de substrato adicionada foi variada, para que se pudesse avaliar o comportamento do processo de digestão anaeróbia sob estas condições. Em cada um dos ensaios foram adicionados 2,5 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para regular a alcalinidade do sistema. Nesta série de ensaios foram também adicionados sais (NH₄Cl como fonte de N e KH₂PO₄ como fonte de P) com a intenção de regular a relação C:N:P do sistema, mantendo assim, uma condição ótima destes nutrientes. Foram escolhidas as condições de operação que apresentaram melhores resultados na Série 3 para que fossem repetidas nesta Série de ensaios. Foram realizados dois ensaios com 8 g de substrato e 192 mL de inóculo e um ensaio com 4 g de substrato e 196 mL de inóculo. As

especificações de cada ensaio e as adições de sais em cada um deles são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Especificações dos ensaios da Série 4

Ensaio	Substrato(g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (mg)	NH ₄ Cl (mg)	KH ₂ PO ₄ (mg)
4.1	4,0	196	519,9	234,3	53,1
4.2	8,2	192	503,9	453,3	106,1
4.3	8,2	192	503,2	453,2	107,2

O inóculo destes ensaios foi diferente do utilizado nos ensaios anteriores, pois o ensaio da Série 5 necessitou de cerca de 17 L de inóculo e o laboratório não dispunha de espaço refrigerado capaz de acondicionar este volume de inóculo, por este motivo um novo inóculo foi coletado da mesma fonte, porém em data posterior. Com isso optou-se por realizar os ensaios da Série 4 como teste do inóculo a ser utilizado no ensaio da Série 5.

Nesta série de ensaios foram coletados os dados de volume de biogás produzido (V_b) e a percentagem de metano presente no biogás ($\%CH_4$) e foram calculados os valores de volume de metano produzido (V_{CH_4}), produtividade de biogás (P_b) e de produtividade de metano (P_{CH_4}) utilizando as equações Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7.

5.5.5 Série 5

Na Série 5 foi realizado um ensaio no reator R18 utilizando as mesmas proporções de substrato/inóculo que apresentaram os melhores resultados nas experiências das séries anteriores. Este ensaio teve como objetivo avaliar se o aumento da escala do reator iria interferir no desempenho do sistema, e se as melhores condições determinadas previamente também se aplicavam a este reator.

Neste ensaio também foram adicionados 2,5 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para regular a alcalinidade do sistema e sais (NH₄Cl como fonte de N e KH₂PO₄ como fonte de P) com a intenção de regular a relação C:N:P do sistema, mantendo assim, uma condição ótima destes nutrientes.

O inóculo utilizado foi diferente do utilizado nas Séries 1, 2 e 3, mas igual ao utilizado na Série 4, que serviu de base para comparação dos resultados obtidos nesta série. As especificações do ensaio e adições de sais realizadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificações do ensaio da Série 5

Ensaio	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (g)	NH ₄ Cl (g)	KH ₂ PO ₄ (g)
5.1	775,50	17000	45,2	40,7	9,4

Nesta série de ensaios foram coletados os dados de volume de biogás produzido (V_b) e a percentagem de metano presente no biogás ($\%CH_4$) e foram calculados os valores de volume de metano produzido (V_{CH_4}), produtividade de biogás (P_b) e de produtividade de metano (P_{CH_4}) utilizando as equações Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7.

Na Tabela 7 é apresentado um resumo da caracterização de cada um dos ensaios realizados neste trabalho.

Tabela 7 – Resumo das características dos ensaios realizados

Ensaio	Substrato (g)	Inóculo (mL)	Sais adicionados		
			NaHCO ₃	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄
1.1	2,3	198	Sim	Não	Não
1.2	2,0	198	Sim	Não	Não
1.3	2,1	198	Sim	Não	Não
2.1	2,2	198	Sim	Não	Não
2.2	2,0	198	Sim	Não	Não
2.3	2,1	198	Sim	Não	Não
3.1	4,2	196	Sim	Sim	Sim
3.2	8,4	192	Sim	Sim	Sim
3.3	20,3	180	Sim	Sim	Sim
3.4	40,1	160	Sim	Sim	Sim
4.1	4,0	196	Sim	Sim	Sim
4.2	8,2	192	Sim	Sim	Sim
4.3	8,2	192	Sim	Sim	Sim
5.1	775,50	17000	Sim	Sim	Sim

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com a realização deste trabalho e estes resultados são discutidos tendo como base a literatura disponível sobre o tema abordado.

6.1 POTENCIAL TEÓRICO DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Os dados de composição do kiwi, substrato utilizado neste estudo, são encontrados na literatura em estudos que tem como objetivo principal a obtenção de dados nutricionais deste alimento. Sendo assim, a composição é expressa em relação a uma certa porção comestível do alimento, sendo a base de cálculo utilizada nos estudos consultados de 100 g da porção comestível do kiwi. Dados nutricionais do kiwi podem ser encontrados em trabalhos publicados recentemente desenvolvidos por Henare (2016), Padmanabhan e Paliyath (2016), Pérez-Burillo *et al.*, (2018) e Sivakumaran *et al.*, (2018) e na base de dados nutricionais USDA (2018).

Os dados mais completos a serem utilizados nos cálculos pretendidos para este estudo são apresentados no trabalho de Sivakumaran *et al.* (2018). Os autores deste trabalho determinaram a composição de duas variedades de kiwi (Sun Gold e Sweet Green) e compilaram dados já disponíveis em bases de dados de outras duas variedades (Hort16A e Hayward). Na Tabela 8 é apresentada alguma informação presente no trabalho citado e que será utilizada nos cálculos a seguir.

Para que fosse possível o cálculo do potencial teórico de produção de biogás do kiwi utilizando diretamente a Eq. 3 seria necessário que os teores de lipídios, proteínas e carboidratos estivessem expressos em termos da quantidade de SV do kiwi, porém os dados encontrados trazem estes teores expressos em termos de uma porção comestível deste alimento. Portanto, os cálculos foram realizados a partir da Eq. 2.

Tabela 8 – Composição do kiwi

Componente do alimento (unidade)	Valor por 100 g de porção comestível			
	Sun Gold	Sweet Green	Hort16A	Hayward
Lipídios (g)	0,28	0,24	0,56	0,66
Proteínas (g)	1,02	1,27	1,23	1,17
Carboidratos (g)	15,79	17,63	14,25	14,03
Água (g)	82,44	80,34	83,2	83,49
Sólidos Totais (g)	17,56	19,66	16,8	16,51
Massa de 1 kiwi (g por kiwi)	111,8	107,5	112,6	110,6
Porção comestível (% em massa)	72,3	75,2	73,7	66,6
N total (g)	0,16	0,2	0,2	0,19
P (mg)	25,2	28,6	29	33,8

Fonte: Sivakumaran *et al.* (2018)

Partindo da Eq. 2 e resolvendo-a com as composições químicas já descritas para os lipídios, proteínas e carboidratos, chega-se ao resultado de que 1 mol de lipídio produz 40 moles de CH_4 , 1 mol de proteína produz 2,5 moles de CH_4 e 1 mol de carboidrato produz 3 moles de CH_4 . Considerando as massas molares dos elementos C, H, O e N iguais a 12, 1, 16 e 14 g/mol, respectivamente, tem-se que as massas molares dos lipídios, proteínas e carboidratos são iguais a 884, 113 e 162 g/mol, respectivamente. Sabendo que 1 mol de um gás, como é o caso do CH_4 , corresponde a um volume de 22,4 L em condições normais de temperatura e pressão, pode-se calcular o volume de metano que os componentes do kiwi podem produzir.

A partir dos dados já citados foi possível encontrar uma relação de qual o volume de CH_4 pode ser produzido por unidade de massa de cada um dos componentes do kiwi. Para se obter esta relação, dividiu-se o volume de CH_4 que 1 mol de cada componente pode produzir pela massa molar de cada um deles, assim obtém-se que 1 g de lipídios pode produzir 1013,57 mL de CH_4 , 1 g de proteína pode produzir 495,58 mL de CH_4 e 1 g de carboidrato pode produzir 414,81 mL de CH_4 . Os dados citados acima estão sintetizados na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados dos componentes do kiwi que serão utilizados para os cálculos

Componente	Fórmula	MM (g/mol)	moles de CH ₄ produzidos	Volume de CH ₄ (mL)	Volume CH ₄ (mL/g)
Lipídio	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884	40	896000	1013,57
Proteína	C ₅ H ₇ O ₂ N	113	2,5	56000	495,58
Carboidrato	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	3	67200	414,81

Para poder comparar os resultados deste cálculo com os resultados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho e também em outros disponíveis na literatura foi necessário expressar os resultados do volume de CH₄ produzido em termos de SV presente no kiwi. Da Tabela 8 pode obter-se a quantidade de ST presentes em 100 g de porção comestível de kiwi. A determinação laboratorial efetuada neste trabalho para o kiwi mostra que os SV representam 94% dos ST. Utilizando estes dados pode-se transformar as massas dos componentes apresentados na unidade de g/100 g de porção comestível para g/g SV. Este cálculo foi realizado através da Eq. 8 para cada componente e variedade de kiwi. Os valores utilizados e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

$$m_{c,SV} = \frac{m_{c,pc}}{ST * 0,94} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

$m_{c,SV}$ é a massa do componente (lipídios, proteínas ou carboidratos) em unidades de g/g SV

$m_{c,pc}$ é a massa do componente em unidade de g/100 g pc

ST é a massa de sólidos totais em unidade de g/100 g pc

Para obter-se os volumes de metano que as quatro variedades de kiwi são capazes de produzir nas unidades desejadas, ou seja, mL de CH₄/g SV, foram utilizados os valores apresentados na Tabela 10 e multiplicados pelos valores do volume de CH₄ que 1 g de cada componente é capaz de produzir, valores apresentados na última coluna da Tabela 9. Para calcular o potencial de produção de CH₄ para cada variedade de kiwi, somou-se os volumes de

cada um dos componentes. Em seguida fez-se uma média do potencial de produção de CH₄ das quatro variedades apresentadas. Os dados utilizados para os cálculos são apresentados na Tabela 11 e os valores obtidos para o metano gerado são apresentados na Tabela 12.

Tabela 10 – Conversão dos teores de lipídios, proteínas e carboidratos para a unidade de g/g SV

Componente (unidade)	Sun Gold	Sweet Green	Hort16A	Hayward
Lipídios (g/100 g pc)	0,28	0,24	0,56	0,66
Proteínas (g/100 g pc)	1,02	1,27	1,23	1,17
Carboidratos (g/100 pc)	15,79	17,63	14,25	14,03
ST (g/100 g pc)	17,56	19,66	16,8	16,51
SV (g/100 g pc)	16,51	18,48	15,79	15,52
Lipídios (g/g SV)	0,01696	0,01299	0,03546	0,04253
Proteínas (g/g SV)	0,06179	0,06872	0,07789	0,07539
Carboidratos (g/g SV)	0,95660	0,95398	0,90236	0,90403

pc - porção comestível do kiwi

Tabela 11 – Dados utilizados para o cálculo do volume teórico de CH₄ produzido

	mL CH ₄ /g	Sun Gold	Sweet Green	Hort16A	Hayward
		g/g SV			
Lipídios	1013,57	0,01696	0,01299	0,03546	0,04253
Proteínas	495,57	0,06179	0,06872	0,07789	0,07539
Carboidratos	414,81	0,95660	0,95398	0,90236	0,90403

Tabela 12 – Resultados do cálculo do volume teórico de CH₄ produzido

	Sun Gold	Sweet Green	Hort16A	Hayward
	mL CH ₄ /g SV			
Lipídios	17,19	13,16	35,94	43,10
Proteínas	30,62	34,06	38,60	37,36
Carboidratos	396,8	395,7	374,3	375,0
Total	444,6	442,9	448,9	455,5
Média	448			

Todos os volumes apresentados na Tabela 12 são expressos em relação aos SV presentes em uma porção comestível de 100 g de kiwi, pois as quantidades dos componentes do kiwi foram determinadas tendo esta porção como base para a expressão dos resultados. Sendo assim, nestes dados não são considerados os componentes presentes na casca do kiwi, pois estas

foram retiradas antes da análise da presença dos componentes de interesse. Porém, no presente trabalho foi utilizado a porção total do kiwi, ou seja, a casca não foi descartada, esta foi triturada junto com a polpa para depois serem utilizados como substrato no processo de DA que aqui foi estudado.

Estes cálculos não levam em consideração os efeitos inibitórios que podem ocorrer durante o processo de DA, sendo que os resultados obtidos por meio destes cálculos apresentam quase sempre resultados superiores aos obtidos experimentalmente (Lesteur *et al.*, 2010; Pardo *et al.*, 2017).

A composição do kiwi, substrato utilizado nos ensaios deste trabalho, varia de acordo com a variedade (Henare, 2016; Padmanabhan e Paliyath, 2016; Park *et al.*, 2011; Sivakumaran *et al.*, 2018) e ainda com o local de cultivo (Barea-Álvarez *et al.*, 2016; D'Evoli *et al.*, 2015). Porém esta variação da composição não é significativa, por este motivo os cálculos aqui realizados podem ser considerados como uma primeira estimativa do potencial de produção para todos os kiwis.

6.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES – SUBSTRATO E INÓCULO

A seguir são apresentados os resultados das análises realizadas com o substrato (kiwi) e com o inóculo (lama).

6.2.1 Substrato (Kiwi)

Os resultados das análises realizadas com o substrato (kiwi) são apresentados na Tabela 13, todos os valores dos parâmetros são expressos em relação a massa ou volume de kiwi. Os parâmetros ST, SV e SF foram determinados em relação à massa de substrato (massa de sólido/massa de substrato), depois os valores foram convertidos para volume de substrato (massa de sólido/volume de substrato) utilizando-se a densidade determinada para o substrato. Os valores de CQO também foram obtidos em relação a massa de substrato e depois convertidos para volume de substrato.

A densidade obtida para o substrato utilizado neste estudo tem valor muito próximo ao apresentado por Razavi e BahramParvar (2007) que relatam um valor de 996 Kg/m³ (0,996 g/mL) para a densidade real do kiwi.

Tabela 13 – Resultados das análises do substrato

Parâmetro	Valor
ST (g/g)	0,1768
SV (g/g)	0,1658
SF (g/g)	0,0110
ST (g/L)	176,3279
SV (g/L)	165,3573
SF (g/L)	10,9706
CQO (mg O ₂ /g)	226,944
CQO (g O ₂ /L)	226,338
Densidade (g/mL)	0,99733

O teor de carbono (C) no kiwi foi determinado por Gonçalves (2016) como sendo de 443 mg C/g kiwi. O valor foi adotado neste estudo para o cálculo da quantidade de C presente em cada ensaio e assim poder determinar as necessidades em sais contendo N e P.

Como pode ser observado na Tabela 8, as quantidades de N e P presentes no kiwi são muito pequenas, valores médios de 0,19 g N e 29,2 mg P por 100 g da fração comestível das variedades de kiwi analisadas (Sivakumaran *et al.*, 2018). Dado o reduzido valor, considerou-se que o kiwi não possuía estes nutrientes, sendo que a quantidade necessária para satisfazer a razão C:N:P de 150:5:1 no sistema foi alcançada por adição dos sais NH₄Cl e KH₂PO₄.

6.2.2 Inóculo (lama do digestor anaeróbio)

Os resultados das análises realizadas com o inóculo (lama) são apresentados na Tabela 14; todos os valores dos parâmetros são expressos em relação ao volume de lama e, correspondem ao inóculo utilizado nos ensaios das Séries 4 e 5.

Tabela 14 – Resultados das análises do inóculo

Parâmetro	Valor
ST (g/L)	14,08
SV (g/L)	10,70
SF (g/L)	3,38
Densidade (g/mL)	1,00092

Um parâmetro importante do inóculo é a razão entre SV e ST, pois indica a quantidade de matéria orgânica presente no inóculo, parte esta que contém os microrganismos que serão responsáveis por degradar a matéria orgânica (substrato) no processo de DA. Menores valores desta razão correspondem a uma maior estabilização da lama e com isso uma menor quantidade de matéria orgânica (Al-Jamal e Mahmoud, 2009; Andreoli *et al.*, 2015).

A relação SV/ST obtida a partir dos dados da Tabela 14 tem o valor de 0,76, valor que está de acordo com o reportado por Andreoli *et al.* (2015) para lama não digerida (0,75 - 0,80).

6.3 SÉRIES DE ENSAIOS

A seguir são apresentados e discutidos os resultados das diversas Séries de ensaios realizadas no presente estudo.

6.3.1 Série 1

Os ensaios da Série 1 decorreram durante 23 dias, tendo sido neste período coletados dados da percentagem de metano presente no biogás produzido (%CH₄). Os ensaios foram interrompidos assim que se observou uma tendência de queda da percentagem de metano no biogás produzido, uma vez que o objetivo era apenas avaliar o potencial de produção de metano para o substrato em análise.

Os ensaios permitiram alcançar um valor máximo de %CH₄ ao 22º dia, tendo os ensaios 1.1, 1.2 e 1.3 registado valores de 70,3, 80,6 e 70,8 %CH₄, respectivamente, uma média de 73,9% de CH₄. Na Figura 11 pode ser

acompanhado o comportamento da %CH₄ para os três ensaios que compõem a Série 1, entre os dias 12 e 23.

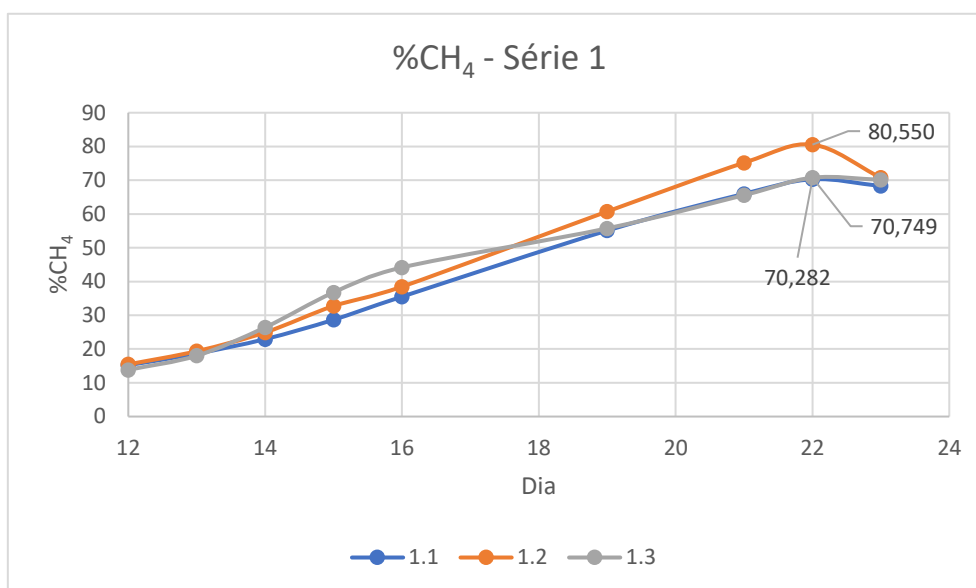


Figura 11 – Valores da %CH₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 1

Os dados obtidos nesta série de ensaios confirmaram que o substrato escolhido, kiwi, é capaz de produzir biogás rico em metano em um tempo relativamente curto.

Estes ensaios possuíam as mesmas especificações de uma das experiências realizadas por Gonçalves (2016) – 2 g de substrato, 198 mL de inóculo e 300 mg de NaHCO₃, sendo que, com estas especificações a autora obteve a maior produção de biogás. Gonçalves (2016) obteve biogás contendo 57% de CH₄ enquanto que Menardo e Balsari (2012) obtiveram biogás contendo 46% de CH₄, e como pode ser observado na Figura 11, o biogás produzido nos ensaios da Série 1 deste trabalho superaram os valores desses estudos no que se refere à concentração de CH₄ no biogás produzido.

Os resultados destes ensaios foram superiores aos resultados obtidos por outros autores que estudaram a digestão anaeróbia de outros tipos de resíduos, Alves (2015) obteve 60,7% de metano no biogás utilizando como substrato Lamas de recirculação e fração líquida de chorume bovino enquanto que Dahunsi *et al.* (2016a) obteve 66,5% de metano utilizando casca de *Telfairia occidentalis* como substrato.

6.3.2 Série 2

Os ensaios da Série 2 decorreram por um período total de 27 dias. Neste período foram coletados dados do volume de biogás produzido (V_b) e percentagem de metano no biogás produzido ($\%CH_4$). Os ensaios 2.1 e 2.3 foram interrompidos no dia 22, uma vez que não apresentavam variação no volume de biogás produzido. O ensaio 2.2 foi mantido por mais 5 dias, porém, uma interrupção no fornecimento de energia elétrica ao laboratório forçou o desligamento dos equipamentos e por consequência o ensaio foi interrompido.

Os ensaios desta série tinham basicamente as mesmas especificações dos ensaios da Série 1: cerca de 2 g de substrato, 198 mL de inóculo e 300 mg de $NaHCO_3$. A Série 2 teve por objetivo a comprovação dos dados obtidos na Série 1, bem como a coleta dos valores de V_b para que fosse possível o cálculo dos parâmetros V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} .

Os valores dos parâmetros coletados (V_b e $\%CH_4$) e dos parâmetros calculados (V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4}) são apresentados na Tabela 15, sendo que os dados apresentados para os ensaios 2.1 e 2.3 são referentes ao dia 22 e os dados do ensaio 2 são referentes ao dia 27. A última linha da Tabela 15 apresenta os dados do ensaio 2.2* - este representa o ensaio 2.2, porém os dados apresentados são referentes ao 22º dia. Os valores apresentados na Tabela 15 foram também os valores máximos registrados nestes ensaios.

Tabela 15 – Valores de V_b , $\%CH_4$, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} nos ensaios da Série 2

Ensaio	V_b (mL)	$\%CH_4$	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
2.1	53,3	52,5	28,0	146,0	76,7
2.2	319,8	60,6	193,8	964,3	584,4
2.3	69,4	46,2	32,1	199,3	92,1
2.2*	194,2	40,7	79,0	585,5	238,3

* Os dados apresentados são do ensaio 2.2 referentes ao dia 22

Para os cálculos dos parâmetros V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} foram utilizadas as equações Eq. 4, Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7.

O comportamento dos dados coletados e calculados nestes ensaios é apresentado nas Figura 12, Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16. Sendo

os dados dos ensaios 2.1 e 2.3 do dia 1 ao dia 22 e os dados do ensaio 2.2 do 1º ao 27º dia.

Apesar de os ensaios desta Série terem basicamente as mesmas especificações dos ensaios da Série 1 não foi observada a mesma qualidade do biogás produzido (%CH₄), como pode ser observado na Figura 12. Era expectável que o biogás produzido apresentasse novamente valores de %CH₄ em torno de 70-80%, tendo sido ligeiramente inferiores.

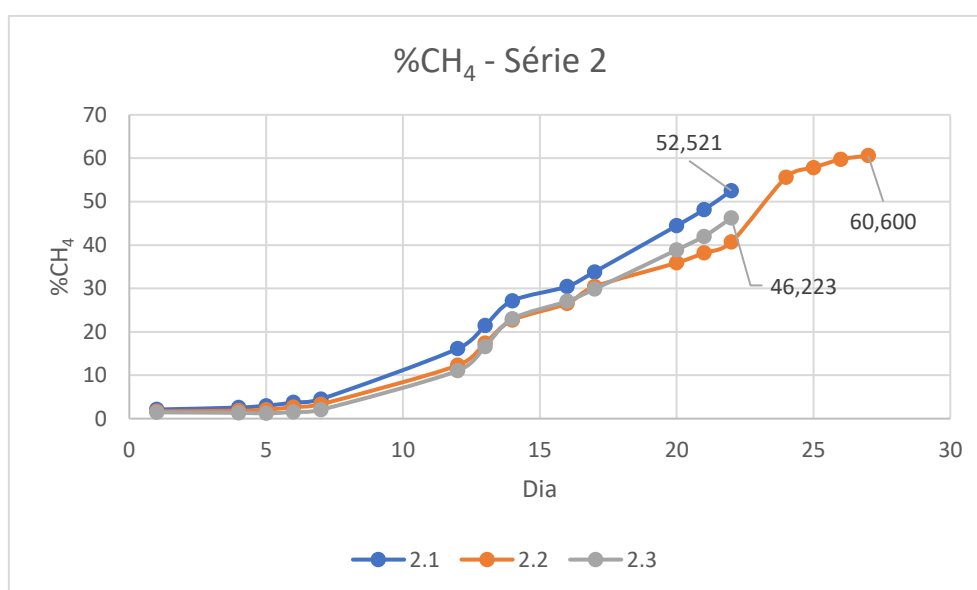


Figura 12 – Valores da %CH₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 2

A percentagem de CH₄ presente no biogás produzido nesta Série (46,2 – 60,6%) ficou mais próximo aos valores obtidos em estudos anteriores que utilizaram kiwi como substrato. Menardo e Balsari (2012) obtiveram biogás com 46% de CH₄ na digestão do kiwi, enquanto Gonçalves (2016) obteve, em três experiências semelhantes as aqui relatados, valores entre 57 e 64% de CH₄ para o biogás produzido.

Na Figura 13 é apresentada a variação dos valores de volume de biogás produzido (V_b) durante o período no qual decorreu a Série. Pode observar-se que a totalidade do biogás produzido nos ensaios 2.1 e 2.3 foi detectado nas primeiras horas da Série e boa parte do volume computado para o ensaio 2.2 também foi registado neste período.

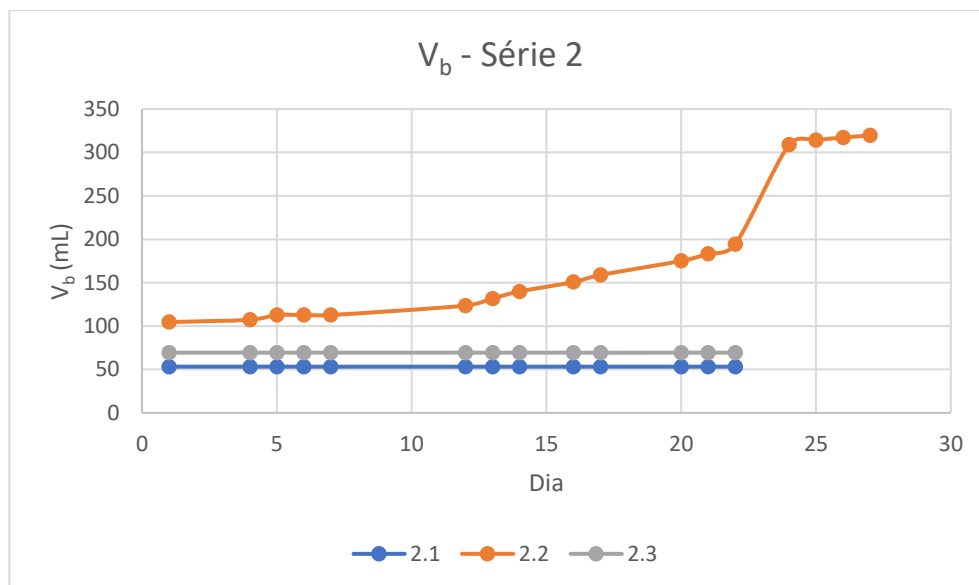


Figura 13 – Valores de V_b para os ensaios da Série 2

Os ensaios 2.1 e 2.3 registraram valores de V_b praticamente constantes, 53,3 e 69,4 mL, respectivamente. O ensaio 2.2 alcançou volume de 319,8 mL como seu máximo. Gonçalves (2016) realizou três experiências em condições semelhantes e obteve valores de V_b que variaram entre 129 e 534 mL de biogás. Comparando os resultados obtidos com o já reportado na literatura, observa-se que o ensaio 2.2 obteve um desempenho satisfatório, apesar de ter registrado valores ligeiramente inferiores aos relatados anteriormente.

Na Figura 14 está representado o volume de CH_4 produzido (V_{CH_4}) em função do tempo (dia) para os três ensaios desta Série, sendo que os valores foram calculados a partir da Eq. 4.

Pode-se observar na Figura 14 que até o dia 7 os valores de V_{CH_4} são praticamente iguais a zero, devido aos baixos valores de $\%CH_4$ detectados até essa data. A partir do dia 12 a curva passa a descrever uma trajetória ascendente, em concordância com o que ocorre na curva de $\%CH_4$. Este comportamento ascendente é mais visível na curva do ensaio 2.2 pois os valores de V_b e $\%CH_4$ deste ensaio apresentam este mesmo comportamento neste período, enquanto os valores de V_b dos demais ensaios ficam estagnados no mesmo patamar desde o início da coleta de dados.

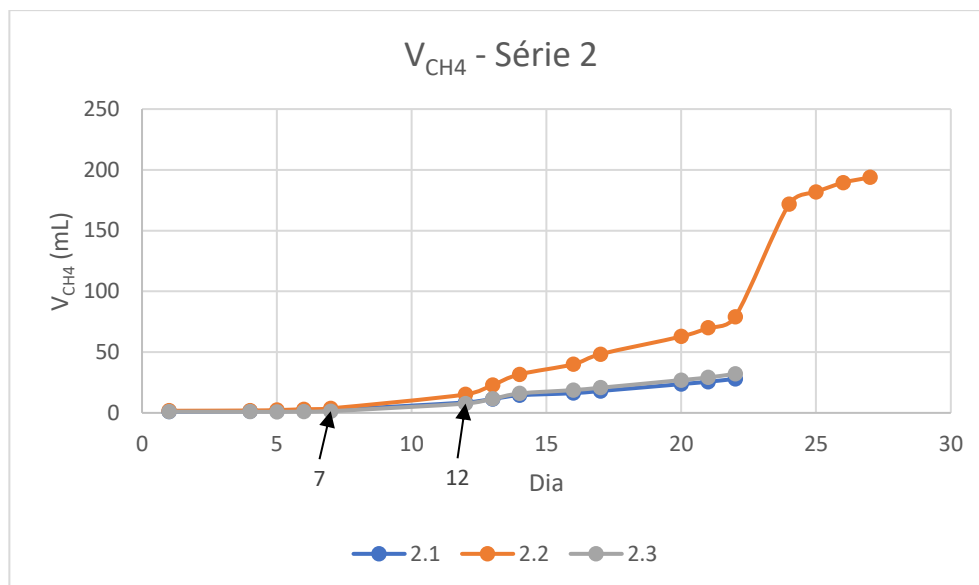


Figura 14 – Valores de V_{CH_4} para os ensaios da Série 2

Para experiências idênticas de Gonçalves (2016), foi possível obter valores que variam de 80 a 304 mL de metano, valores estes que o autor não apresenta, mas fornece os dados necessários para seu cálculo.

Ao se comparar os valores de V_{CH_4} obtidos nos ensaios deste trabalho com os relatados na literatura, observa-se que o ensaio com melhor resultado (ensaio 2.2) apresenta valores dentro do esperado, já que atingiu o valor de 193,8 mL de CH_4 , ficando próximo ao maior valor relatado por Gonçalves (2016).

Na Figura 15 é apresentada a variação da produtividade de biogás (P_b) nos ensaios 2.1, 2.2 e 2.3 durante o tempo da Série. As curvas apresentadas nesta figura apresentam o mesmo comportamento das curvas de V_b (Figura 13), pois o parâmetro P_b é calculado usando a Eq. 6 e depende apenas de V_b e da quantidade de SV do substrato.

Como pode ser observado na Tabela 15 e na Figura 15, os valores máximos de P_b foram registrados no ensaio 2.2, que no dia 22 registou 585,5 mL biogás/g SV e no dia 27 registou o valor de 964,3 mL biogás/g SV. Na literatura pode-se encontrar valores de 800 mL biogás/g SV (Menardo e Balsari, 2012) e 1628 mL biogás/g SV (Gonçalves, 2016).

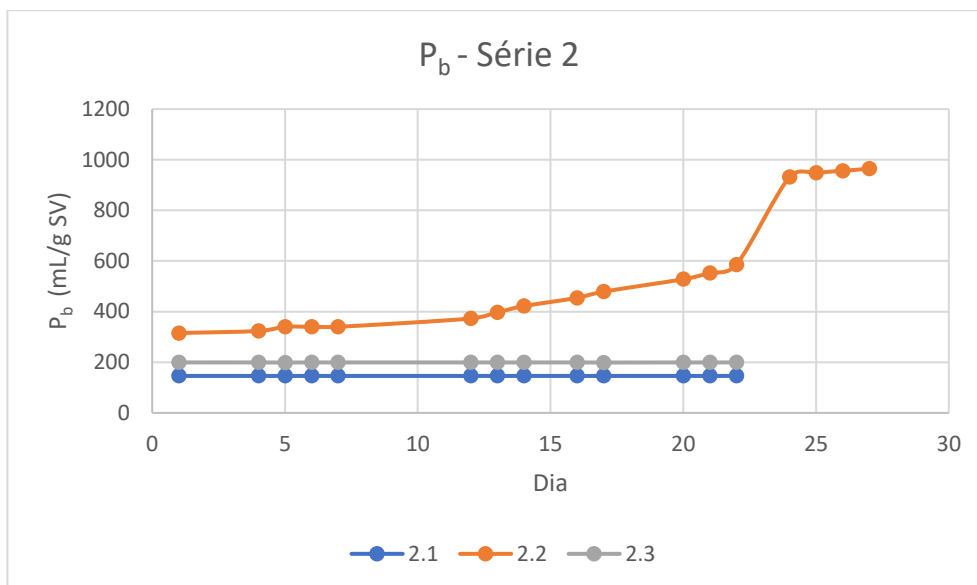


Figura 15 – Valores de P_b para os ensaios da Série 2

Na Figura 16 é apresentada a variação da produtividade de metano (P_{CH_4}) durante o período dos ensaios. As curvas mostram o mesmo comportamento das curvas de V_{CH_4} (Figura 14), pois P_{CH_4} é calculado por meio da Eq. 7 que depende apenas do valor de V_{CH_4} e da quantidade de SV no substrato.



Figura 16 – Valores de P_{CH_4} para os ensaios da Série 2

Como pode ser visualizado na Tabela 15 e na Figura 16, o valor máximo para P_{CH_4} foi obtido no ensaio 2.2 – dia 22 com um valor de 238,3 mL CH_4 /g SV e no dia 27 de 584,4 mL CH_4 /g SV, sendo este último o

valor máximo obtido nesta Série. Menardo e Balsari (2012) reportam o valor de 371 mL CH₄/g SV com a utilização de kiwi no processo de DA. Gonçalves (2016) para condições semelhantes às utilizadas nestas experiências refere valores de 244 e 928 mL CH₄/g SV. Os valores de P_{CH₄} obtidos na Série 2 estão bem mais próximos dos valores reportados por Menardo e Balsari (2012).

Os resultados obtidos no ensaio 2.2 ao final dos 27 dias foram superiores aos resultados obtidos por outros autores que estudaram a digestão anaeróbia de outros resíduos, por exemplo, Yan *et al.* (2017) obteve 249,61 mL CH₄/g SV com a digestão de *Brassica oleracea L.*, já Ayala-Parra *et al.* (2017) obteve o máximo de 388 mL CH₄/g SV utilizando biomassa de algas como substrato.

6.3.3 Série 3

Os quatro ensaios da Série 3 decorreram durante 26 dias, tendo-se registados dados do volume de biogás produzido (V_b) e da percentagem de metano presente no biogás produzido (%CH₄). O volume de biogás gerado nos ensaios 3.1 a 3.3 foi medido com os mesmos sensores usados nos ensaios anteriores, porém para o ensaio 3.4 foi utilizado um medidor por deslocamento de volume de água, igual ao utilizado para medir o volume de biogás produzido no reator R18.

O objetivo da realização desta Série foi o de avaliar outras proporções para substrato e inóculo e observar o comportamento do processo de DA sob estas condições (Tabela 4).

Na Tabela 16 são apresentados os valores dos parâmetros V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} para os ensaios desta série no dia 26, último dia em que se realizou a coleta de dados. Já na Tabela 17 são apresentados os valores máximos alcançados por cada um dos parâmetros coletados e calculados, também indica em que dia ocorreu este valor, sendo que esta informação é apresentada entre parênteses.

Tabela 16 – Valores de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} nos ensaios da Série 3

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
3.1	46,7	59,7	27,8	67,0	40,0
3.2	759,1	69,1	524,4	545,0	376,5
3.3	643,6	12,4	79,5	191,2	23,6
3.4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 17 – Valores máximos de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} nos ensaios da Série 3

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
3.1	46,7 (‡)	70,3 (19)	32,8 (19)	67,0 (‡)	47,1 (19)
3.2	759,1 (26)	76,6 (19)	558,3 (19)	545,1 (26)	400,8 (19)
3.3	643,6 (‡)	16,4 (4)	105,4 (4)	191,2 (‡)	31,3 (4)
3.4	0,0 (‡)	1,0 (1)	0,0 (‡)	0,0 (‡)	0,0 (‡)

Nota: Os dados apresentados entre parênteses a frente dos valores são os dias em que estes valores ocorreram

‡ valor registrado repetidas vezes durante o período da Série

A variação dos dados coletados e calculados para os ensaios desta Série é apresentada nas Figura 17, Figura 18, Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

Na Figura 17 é mostrada a variação dos valores de %CH₄ coletados durante o tempo no qual decorreram os ensaios desta Série, sendo que o melhor desempenho verificou-se para os ensaios 3.1 e 3.2. O ensaio 3.3 teve um início promissor, até o dia 4, comportamento idêntico aos dos ensaios 3.1 e 3.2, mas a partir do dia 5 os valores registados caíram e mantiveram-se por volta dos 10% de CH₄ até final do período da Série. Para o ensaio 3.4 a percentagem de metano registada foi praticamente nula durante todo o período.

Menardo e Balsari (2012) reportam a produção de biogás com um teor de 46% de CH₄ utilizando o mesmo substrato, porém não especificam as quantidades de massa de substrato e volume de inóculo utilizadas nas experiências.

Gonçalves (2016) realizou oito experiências similares, variando somente a quantidade de NaHCO₃ adicionado, 300 mg contra os 500 mg neste estudo. Quatro experiências realizadas pela autora são semelhantes ao ensaio 3.1 (4 g de substrato e 196 mL de inóculo), sendo que os valores obtidos variaram entre 13 e 63% de CH₄, enquanto que o ensaio 3.1 do presente trabalho foram superados 70% de CH₄. Outras quatro experiências realizados

por Gonçalves (2016) foram semelhantes ao ensaio 3.2 (8 g de substrato e 192 mL de inóculo), sendo referidos valores entre 5 e 77% de CH₄, tendo duas experiências registrado valores superiores aos 70% de CH₄. Para o ensaio 3.2 foram obtidos 76,6% de metano no biogás, o que mostra concordância com os resultados já relatados.

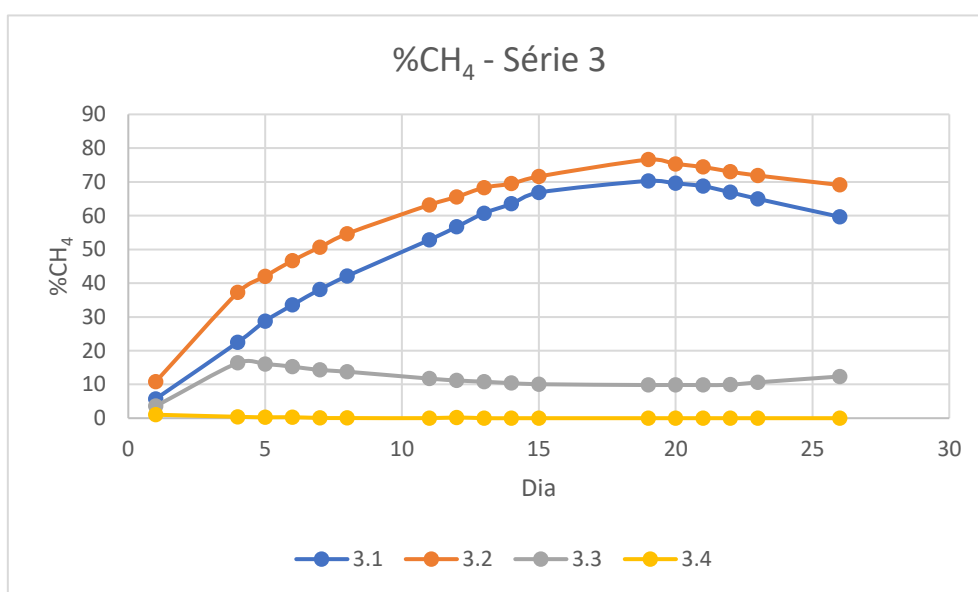


Figura 17 – Valores de %CH₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 3

Com base nos resultados obtidos nestes ensaios, pode-se concluir que as proporções de substrato e inóculo utilizadas nos ensaios 3.1 e 3.2 são as que favorecem a produção de biogás mais rico em metano. Comparando os resultados obtidos com dados da literatura, a maior adição de NaHCO₃ e de sais fornecedores de nutrientes, N e P, contribui para uma maior qualidade do biogás gerado no processo de DA.

Na Figura 18 é mostrada a variação dos valores do volume de biogás (V_b) registrados para o período experimental de 26 dias. Ao observar as curvas, fica evidente que os ensaios 3.2 e 3.3 foram os que apresentaram melhor desempenho. Pode-se notar que com exceção do ensaio 3.2, os demais tiveram quase a totalidade do valor de V_b computado logo no primeiro dia e estes valores se mantiveram praticamente constantes até o fim do período da Série. Este mesmo comportamento já havia sido detectado nas medidas de V_b na Série 2 e isto pode ser consequência de algum problema no sensor de volume utilizado.

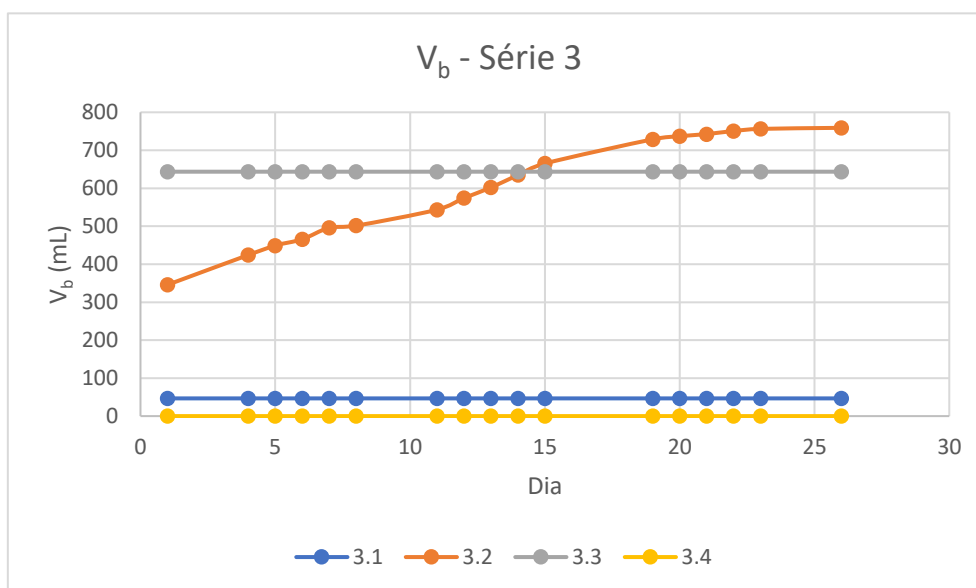


Figura 18 – Valores de V_b para os ensaios da Série 3

Gonçalves (2016) realizou quatro experiências semelhantes ao ensaio 3.1 nos quais obteve valores de V_b que variaram de 37 a 240 mL, já o ensaio 3.1 do presente estudo registou uma produção de biogás de 46,7 mL. O mesmo autor realizou outras quatro experiências semelhantes ao ensaio 3.2 nos quais obteve valores de V_b que variaram de 189 a 565 mL, já no ensaio 3.2 é possível observar uma produção de biogás de 759,1 mL.

Uma comparação entre os resultados deste estudo com os de Gonçalves (2016) permite concluir que as especificações do ensaio 3.2 favorecem uma maior produção de biogás no processo de DA utilizando kiwi como substrato.

Na Figura 19 é mostrada a variação dos valores de V_{CH_4} dos ensaios da Série 3 durante o tempo de realização da mesma. Os valores de V_{CH_4} foram calculados por meio da equação Eq. 4, que é função das variáveis V_b e $\%CH_4$.

Da Figura 19, verifica-se que o único ensaio que apresentou resultados relevantes foi o ensaio 3.2. Os baixos valores apresentados pelos ensaios 3.1 e 3.4 devem-se ao reduzido volume de biogás gerado nestes ensaios, já os valores do ensaio 3.3 devem-se à baixa qualidade do biogás neste ensaio.

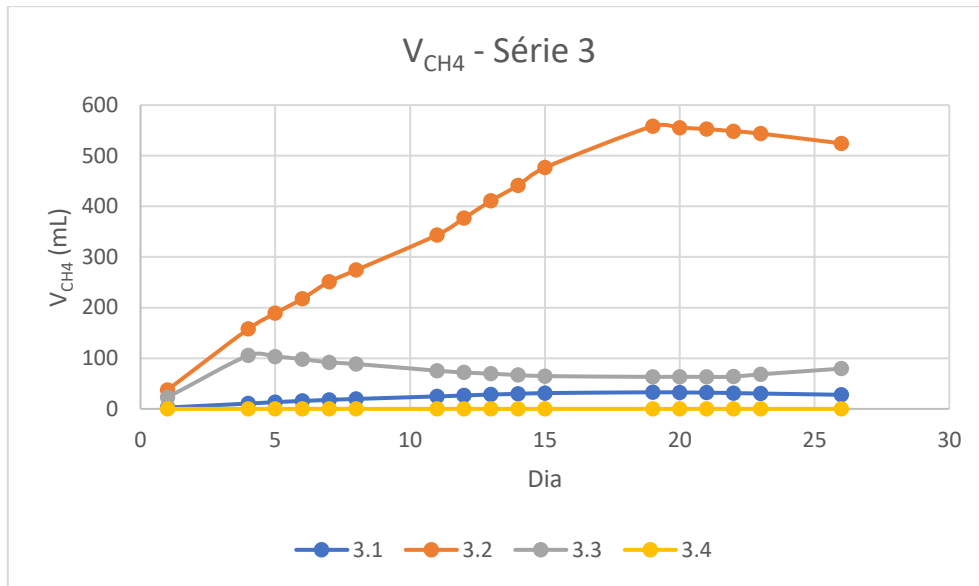


Figura 19 – Valores de V_{CH_4} para os ensaios da Série 3

Na Figura 20 pode-se observar a variação de P_b durante o decurso da Série 3. Os valores de P_b são calculados a partir da Eq. 6, e dependem do volume de biogás gerado e da quantidade de sólidos voláteis do substrato.

Ao se comparar as curvas das Figura 18 e Figura 20, observa-se que há um deslocamento da curva do ensaio 3.3 para baixo da curva do ensaio 3.2, associado à quantidade de SV do substrato presente em cada ensaio: 1,39 g e 3,36 g para os ensaios 3.2 e 3.3, respetivamente.

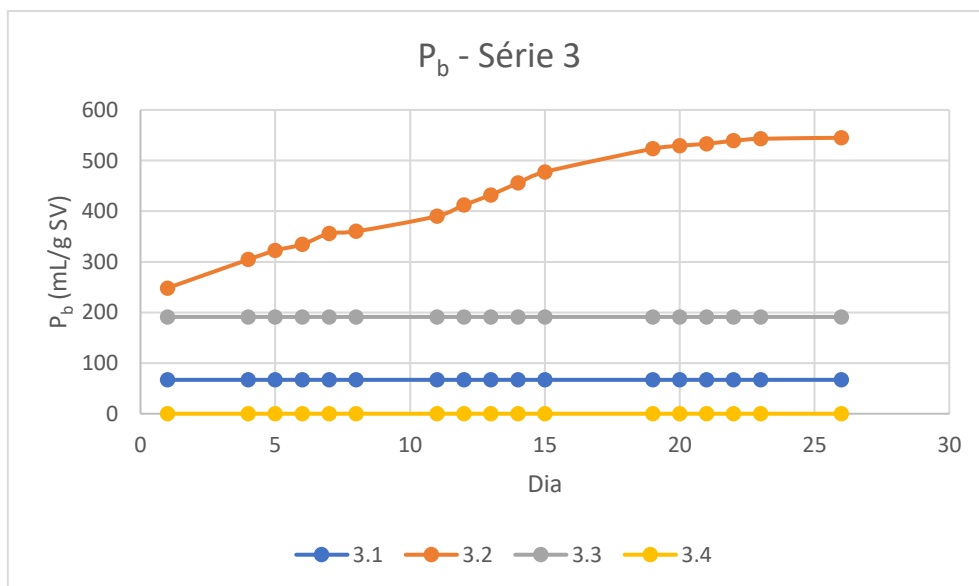


Figura 20 – Valores de P_b para os ensaios da Série 3

De acordo com a Figura 20, a maior produtividade em termos de biogás gerado foi registada no ensaio 3.2, com um máximo de 545 mL biogás/g SV. Em estudo de Menardo e Balsari (2012) é referido um valor de 800 mL biogás/g SV na digestão anaeróbia do mesmo substrato. Já Gonçalves (2016), para condições idênticas às deste estudo (diferença somente na massa de bicarbonato adicionado), obteve valores no intervalo 144 – 430 mL biogás/g SV.

Na Figura 21 é mostrado como variou o volume de metano produzido nos quatro ensaios desta Série com o tempo. Como já foi referido anteriormente, os valores resultam da aplicação da Eq. 7, função de V_{CH_4} e da massa de SV do substrato. As curvas apresentam basicamente o mesmo comportamento que na Figura 19, havendo apenas um leve deslocamento da curva do ensaio 3.3 para baixo, devido a seu grande valor de SV e baixo valor de V_{CH_4} .

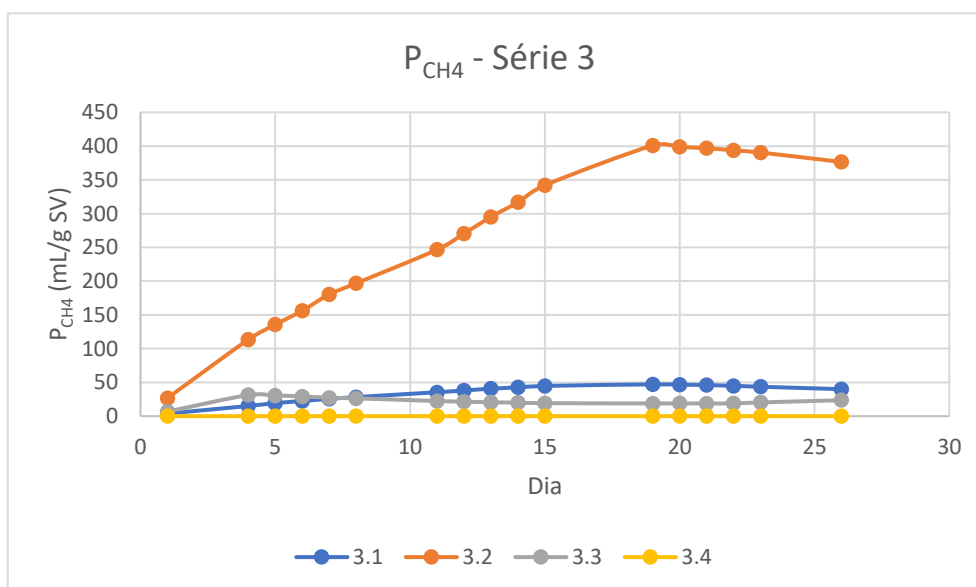


Figura 21 – Valores de P_{CH_4} para os ensaios da Série 3

Da Figura 21, constata-se que apenas para o ensaio 3.2 foram obtidos valores de P_{CH_4} satisfatórios, atingindo o máximo de 401 mL CH_4 /g SV. Menardo e Balsari (2012) relatam um valor de 371 mL CH_4 /g SV para a DA do kiwi.

Como foi apresentado no início desta seção, o objetivo da realização desta Série de ensaios foi avaliar o comportamento do sistema quando a

massa de substrato variava de forma significativa (2x, 5x e 10x o valor inicial) e o volume de inóculo permanece praticamente constante. Ao variar a massa de substrato estamos a aumentar significativamente a massa de SV presente. Os ensaios 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 foram realizados com 4,2, 8,4, 20,3 e 40,1 g de substrato, o que representa em termos de SV 0,696, 1,393, 3,366 e 6,648 g, respetivamente.

Os ensaios 3.3 e 3.4, maiores massas de substrato, mostraram que o processo de DA não se desenvolve bem nestas condições. Uma das prováveis causas deste fraco desempenho seria o excesso de substrato para a quantidade de inóculo presente, haveria excesso de matéria orgânica para os microrganismos presentes e isto acarretaria uma inibição temporária nas etapas iniciais do processo de DA, conforme relatado em Mao *et al.* (2015). Porém, após um certo período, o processo deveria normalizar, o que não se veio a verificar. Uma causa possível para esta ineficiência do processo de DA pode estar relacionada com a quantidade de nutrientes adicionados ao meio, agindo como fator de inibição da atividade microbiana no sistema.

6.3.4 Série 4

Os ensaios da Série 4 decorreram por um período total de 90 dias, neste período foram coletados os dados do volume de biogás produzido (V_b) e a percentagem de metano presente no biogás ($\%CH_4$). Durante os onze primeiros dias de ocorrência destes ensaios ocorreram uma série de problemas com os sensores utilizados na coleta de dados dos ensaios, como a não transmissão das leituras ao *software* e erros nas leituras, porém conseguiu-se contornar estes problemas e dar seguimento aos ensaios, sendo apenas os sensores reiniciados. Por este motivo os dados referentes aos onze primeiros dias destes ensaios foram descartados por não serem consistentes.

O objetivo desta Série foi o de obter dados para comparar com os dados da Série 5, uma vez que estas duas Séries utilizam inóculo coletado em uma data diferente daquele utilizado nas Séries anteriores e isto pode acarretar grandes diferenças no resultado alcançado. Foi escolhida a relação substrato/inóculo que mostrou bom desempenho nas Séries anteriores para ser

utilizada nestes ensaios, sendo assim, foi selecionada a relação de 8 g de substrato para 198 mL de inóculo, que mostrou bom desempenho no ensaio 3.2. Adotou-se também a adição dos sais para a correção da alcalinidade e para o fornecimento dos nutrientes necessários ao processo.

Na Tabela 18 são apresentados os valores dos parâmetros coletados (V_b e %CH₄) e dos parâmetros calculados (V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4}) para estes ensaios no dia 90, último dia em que se realizou a coleta de dados. Já a Tabela 19 apresenta os valores máximos alcançados por cada um dos parâmetros, também indica em que dia ocorreu este valor, sendo que esta informação é apresentada entre parênteses em frente ao respectivo dado.

Tabela 18 – Valores de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} nos ensaios da Série 4

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
4.1	— ^a	4,4	— ^a	— ^a	— ^a
4.2	296,0	8,8	26,1	217,7	19,2
4.3	— ^a	7,7	— ^a	— ^a	— ^a

^a – Valor não registrado devido a um problema com o sensor de V_b

Durante a realização destes ensaios os medidores de volume de biogás utilizados nos ensaios 4.1 e 4.3 apresentaram problemas que não foram possíveis de serem resolvidos. Como o objetivo destes ensaios era de obter dados para que se pudesse comparar os resultados da Série 5 e o ensaio de maior interesse, 4.2 – que tinha a mesma proporção de substrato e inóculo do ensaio da Série 5 – não teve problema com o medidor de volume do biogás, optou-se por dar prosseguimento aos ensaios. Por este motivo os dados de volume de biogás produzido e os parâmetros calculados que dependem deste dado são iguais a zero para os ensaios 4.1 e 4.3.

Tabela 19 – Valores máximos de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} nos ensaios da Série 4

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
4.1	— ^a	57,1 (18)	— ^a	— ^a	— ^a
4.2	296,0 (89 a 90)	63,0 (34)	109,0 (35)	217,7 (89 a 90)	80,1 (35)
4.3	— ^a	61,3 (34)	— ^a	— ^a	— ^a

Nota: Os dados apresentados entre parênteses a frente dos valores são os dias em que estes valores ocorreram

^a – Valor não registrado devido a um problema com o sensor de V_b

O comportamento dos dados coletados e calculados nestes ensaios é apresentado nas figuras Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26. Os dados dos ensaios 4.1 e 4.3 são apresentados apenas na Figura 22 (%CH₄), pois os outros parâmetros são iguais a zero ao longo de todo o tempo devido ao problema nos medidores de volume utilizados nestes ensaios.

Na Figura 22 são mostrados os valores registados de %CH₄ para cada um dos ensaios realizados nesta Série no período do dia 12 ao dia 90. Como pode ser observado na figura e já exposto nas tabelas Tabela 18 e Tabela 19 os ensaios atingiram valores satisfatórios de %CH₄, entre os quais se destaca o valor máximo de 63,0 %CH₄ atingido pelo ensaio 4.2 no dia 34. Menardo e Balsari (2012) relatam valores de 46% de CH₄ no biogás produzido no processo de DA utilizando kiwi como substrato. Gonçalves (2016) realizou 3 experiências com especificações semelhantes às dos ensaios desta Série e relata a obtenção de valores que variaram de 59 a 77% CH₄. Comparando os resultados obtidos com os relatados na literatura observa-se que os ensaios realizados apresentaram valores de %CH₄ compatíveis com os valores esperados para o processo de DA nas condições utilizadas.

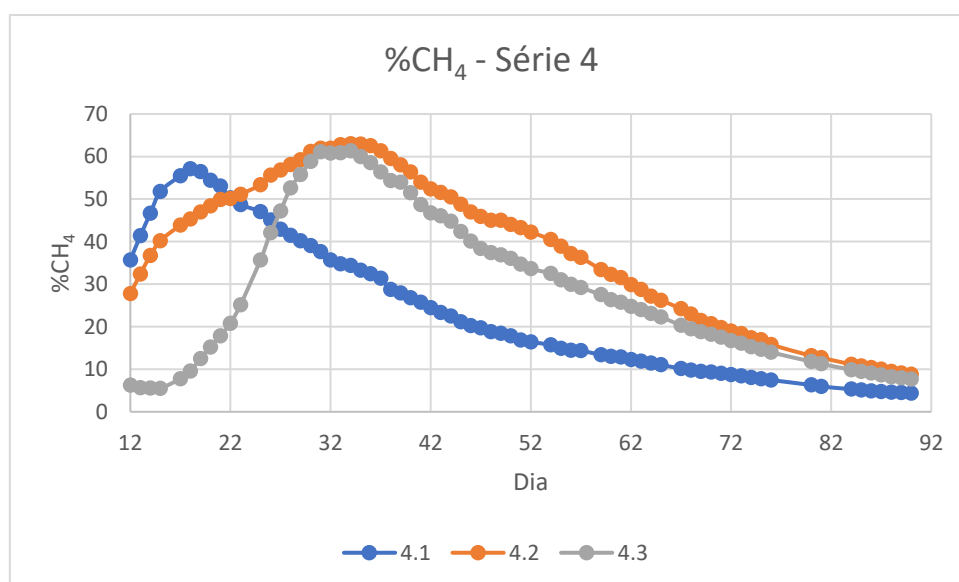


Figura 22 – Valores de %CH₄ no biogás gerado para os ensaios da Série 4

Ao comparar os valores registados no ensaio 4.2 com os valores do ensaio 3.2, que possuem quase as mesmas características, observa-se que o ensaio 4.2 tem um desempenho abaixo do que o esperado, uma vez que

deveria repetir o desempenho do ensaio 3.2. A característica mais relevante que é diferente entre estes ensaios é o inóculo utilizado, portanto, esta pode ser a causa do baixo desempenho do ensaio 4.2, tendo o inóculo deste ensaio uma qualidade inferior à do utilizado no ensaio 3.2.

Na Figura 23 são mostrados os valores de V_b registados para o ensaio 4.2 durante o período em que foram recolhidos estes dados, período que ocorreu entre os dias 12 e 90. Como já exposto no início desta seção, ocorreram problemas com os sensores de volume de biogás utilizados nos ensaios 4.1 e 4.3, problemas estes que acarretaram o registro nulo do volume de biogás e por este motivo as curvas destes ensaios não aparecem na Figura 23 e nem nas figuras dos parâmetros calculados que dependem do valor de V_b .

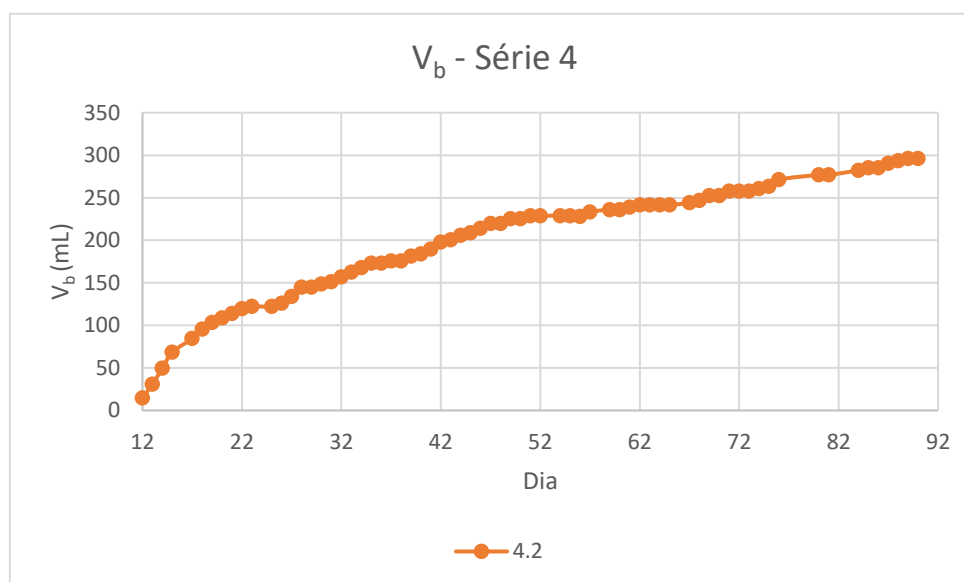


Figura 23 – Valores de V_b para o ensaio 4.2

Os valores de V_b registados para o ensaio 4.2 (Figura 23) mostram um comportamento crescente ao longo de todo o período do experimento e talvez os valores continuassem a aumentar se o ensaio não tivesse sido interrompido, já que os dados indicam uma tendência de crescimento.

O valor máximo que o ensaio 4.2 registou foi de 296,0 mL de biogás produzido, sendo que valor esperado era de cerca de 760 mL de biogás ou valores próximos aos registados no ensaio 3.2 que foi utilizado como referência para este. A causa do baixo desempenho do ensaio 4.2 pode ser a utilização de inóculo diferente daquele usado no ensaio anterior, um inóculo com menor

qualidade em termos de disponibilidade de microrganismos pode levar a um baixo desempenho do processo de DA.

Gonçalves (2016) realizou três experiências em condições semelhantes e obteve valores de V_b que variaram de 256 a 565 mL. Comparando os valores obtidos com os relatados por esta autora, pode-se ver que o ensaio 4.2 registou valores próximos aos valores mínimos obtidos pela autora.

Os valores calculados de V_{CH_4} para o ensaio 4.2 durante o período da Série 4 são apresentados na Figura 24. Estes valores são calculados por meio da equação Eq. 4 e depende dos valores coletados de % CH_4 e V_b e por este motivo os dados dos ensaios 4.1 e 4.3 não são apresentados, já que os valores de V_b para estes ensaios foi nulo durante todo o tempo.

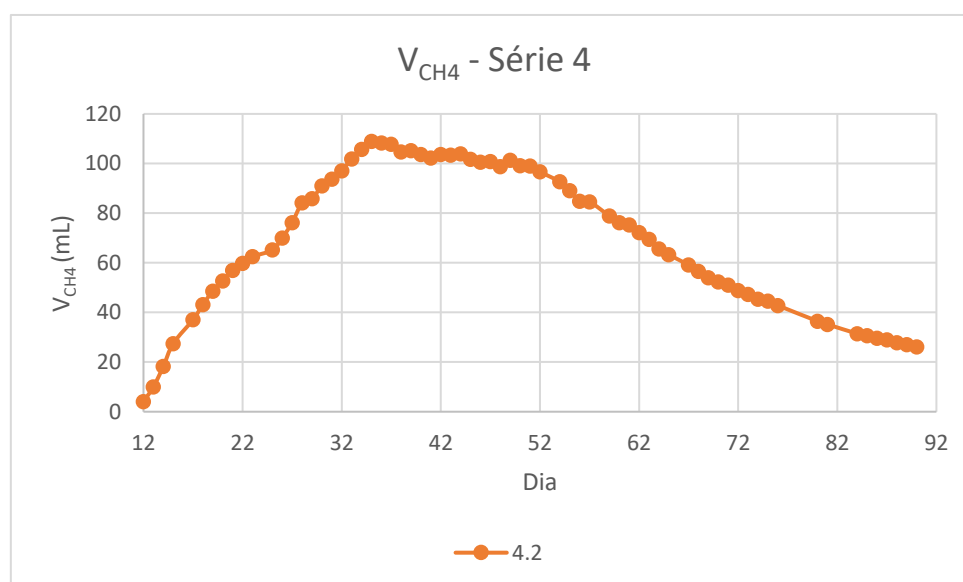


Figura 24 – Valores de V_{CH_4} para o ensaio 4.2

O valor máximo de V_{CH_4} alcançado pelo ensaio 4.2 foi de 109,0 mL, porém o esperado era a obtenção de um volume próximo de 558 mL que foi o volume registado no ensaio 3.2 que serviu de referência para este ensaio.

Gonçalves (2016) realizou três experiências com características semelhantes ao ensaio 4.2 e apesar de não mencionar explicitamente os valores de V_{CH_4} que obteve, fornece os dados necessários para que seja possível realizar este cálculo. Realizando os cálculos tem-se que a autora obteve valores que variaram de 184,3 a 333,3 mL de CH_4 . Ao se comparar

estes valores com o valor máximo obtido no ensaio 4.2 nota-se claramente que o ensaio apresentou um baixo rendimento para este parâmetro, tendo registado um valor abaixo do mínimo obtido pela autora mencionada.

Na Figura 25 são apresentados os valores registados de P_b durante o período no qual decorreu a Série. Os valores de P_b são calculados por meio da equação Eq. 6, que depende dos valores de V_b registados e da massa de SV presente em cada ensaio. Como os valores de V_b do ensaio 4.2 são os únicos não nulos registados, apenas a curva dos valores deste ensaio é apresentada na figura.

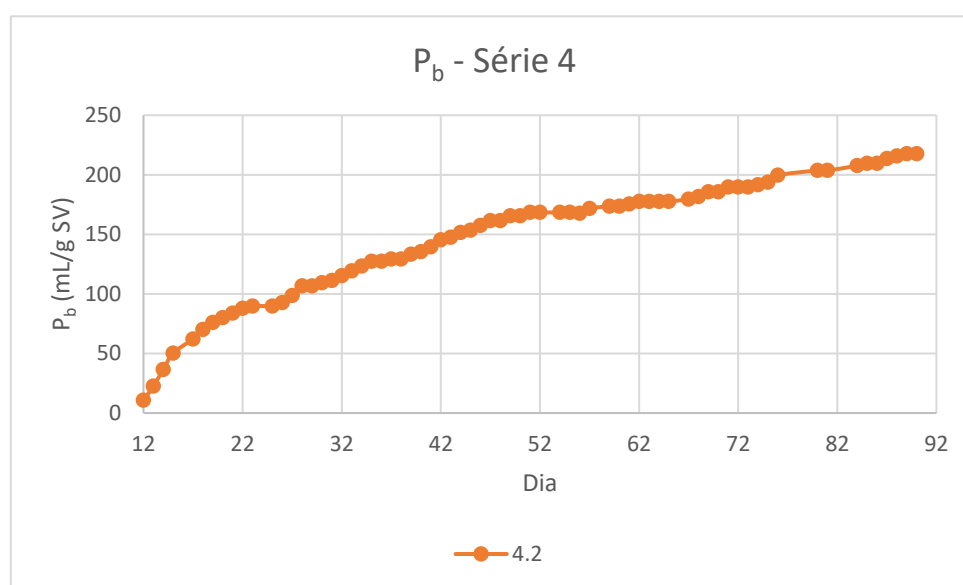


Figura 25 – Valores de P_b para o ensaio 4.2

O valor máximo de P_b registado no ensaio 4.2 foi de 217,7 mL biogás/g SV, porém era esperado que se registrasse valores próximos aos 545 mL biogás/g SV, pois este foi o valor registado no ensaio 3.2 que serviu de referência para este ensaio.

Gonçalves (2016) realizou três experiências em condições semelhantes e obteve valores de P_b que variaram de 145 a 430 mL biogás/g SV. Comparando estes valores com os registados no ensaio 4.2 pode-se dizer que o ensaio teve um desempenho razoável em termos de P_b , pois apresentou valores intermediários aos obtidos pelo autor do estudo anterior. Por outro lado, Menardo e Balsari (2012) obtiveram o valor de 800 mL

biogás/g SV ao utilizar o kiwi como substrato no processo de DA, valor muito maior que o registado no ensaio 4.2.

Na Figura 26 são mostrados os valores de P_{CH_4} calculados para o ensaio 4.2 durante o período no qual ocorreu a Série, os valores de P_{CH_4} são calculados por meio da equação Eq. 7 que é função de V_{CH_4} e SV de cada ensaio, e devido ao fato de os valores de V_{CH_4} dos ensaios 4.1 e 4.3 serem nulos, durante todo o tempo da Série, seus valores de P_{CH_4} também são nulos e não são apresentados na figura.

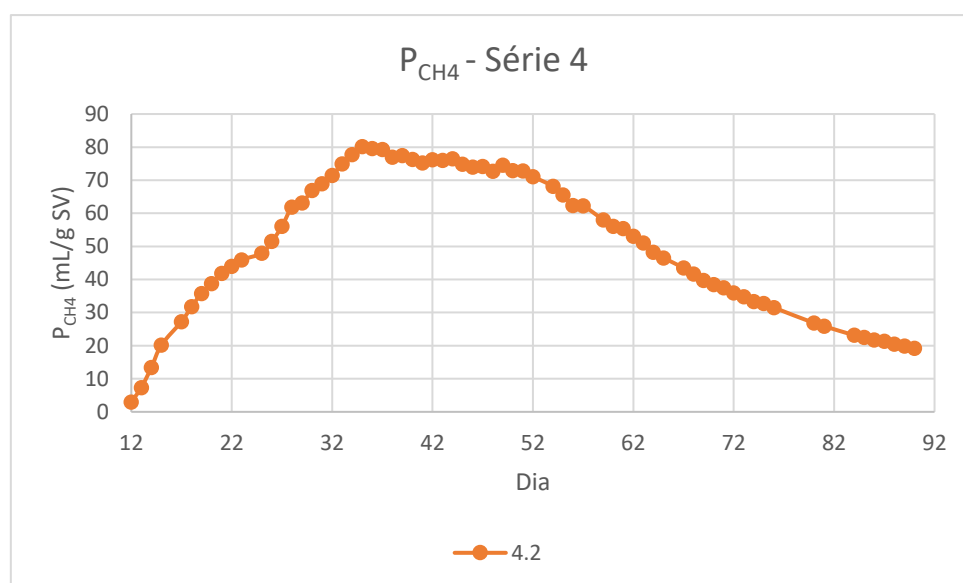


Figura 26 – Valores de P_{CH_4} para o ensaio 4.2

O valor máximo de P_{CH_4} atingido pelo ensaio 4.2 foi de 80,1 mL CH₄/g SV, porém, era esperado que registrasse valores próximos de 400 mL CH₄/g SV que foi o valor registado no ensaio 3.2 que serviu de referência para este ensaio. A diferença entre os ensaios é basicamente o inóculo utilizado, que tem origem na mesma fonte, mas foram coletados em datas distintas (junho de 2017 e fevereiro de 2018). O baixo desempenho do ensaio 4.2, no que diz respeito aos valores de P_{CH_4} , pode ser atribuído a uma menor qualidade do inóculo utilizado quando comparado com aquele utilizado no ensaio 3.2, já que os outros aspectos que podem influenciar no processo se mantiveram praticamente inalterados em ambos.

Menardo e Balsari (2012) obtiveram o valor de 371 mL CH₄/g SV ao utilizarem kiwi como substrato no processo de DA, valor bem acima do

registado no ensaio deste estudo. Gonçalves (2016) realizou três experiências em condições semelhantes às utilizadas no ensaio 4.2 e apesar de não explicitar os valores de P_{CH_4} obtidos, fornece os dados para seu cálculo. Realizando o cálculo observa-se que a autora obteve valores que variam de 241,8 a 437,4 mL CH_4/g SV, valores também superiores aos obtidos no ensaio aqui realizado. Ao se comparar os resultados obtidos no ensaio 4.2 com os valores resultantes do cálculo teórico da produção de CH_4 apresentados na seção 6.1, observa-se que o ensaio não obteve bom desempenho, já que era esperado que alcançasse valores de até 448 mL CH_4/g SV.

6.3.5 Série 5

Esta Série corresponde à realização de apenas 1 ensaio com duração total de 90 dias, em que foram recolhidos dados do volume de biogás produzido (V_b), percentagem de metano presente no biogás produzido ($\%CH_4$) e valores de pH do sistema. O ensaio desta série foi realizado simultaneamente aos ensaios da Série 4 e enfrentou os mesmos problemas com os sensores nos dias iniciais. Por este motivo os dados referentes a este período inicial não foram considerados também para esta série.

Como já citado anteriormente, esta foi a única experiência realizada no reator R18, e teve como objetivo avaliar o comportamento do processo de DA neste reator de maior dimensão, quando aplicadas as condições já estudadas para o reator R1. Para este ensaio optou-se por utilizar a proporção substrato/inóculo do ensaio 3.2, que havia demonstrado um bom desempenho em relação aos outros ensaios realizados (8 g de substrato para 192 mL de inóculo). Foram também adicionados os nutrientes azoto e fósforo e corrigida a alcalinidade do meio.

Na Tabela 20 são apresentados os valores dos parâmetros recolhidos (V_b , $\%CH_4$ e pH) e dos parâmetros calculados (V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4}) correspondentes ao final do período em avaliação (90º dia). Os valores máximos para os parâmetros anteriormente enumerados podem ser encontrados na Tabela 21.

Tabela 20 – Valores de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b , P_{CH_4} e pH no ensaio da Série 5

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)	pH
5.1	530	8,6	45,5	4,1	0,35	6,95

Tabela 21 – Valores máximos de V_b , %CH₄, V_{CH_4} , P_b e P_{CH_4} no ensaio da Série 5

Ensaio	V_b (mL)	%CH ₄	V_{CH_4} (mL)	P_b (mL/g SV)	P_{CH_4} (mL/g SV)
5.1	530 (88 a 90)	13,9 (23)	45,5 (90)	4,1 (88 a 90)	0,35 (90)

Nota: Os dados apresentados entre parênteses a frente dos valores são os dias em que estes valores ocorreram

A variação dos dados obtidos experimentalmente e calculados neste ensaio é apresentada nas figuras Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32.

Na Figura 27 são mostrados os valores de %CH₄ registados durante o período no qual o ensaio foi realizado. O valor máximo de %CH₄ registado neste ensaio foi de 13,9%, valor bem abaixo do esperado, face aos ensaios iniciais, em torno de 60% do ensaio 4.2. Os baixos valores obtidos demonstram a ineficiência do processo de digestão anaeróbia a esta escala, para as condições experimentais utilizadas.

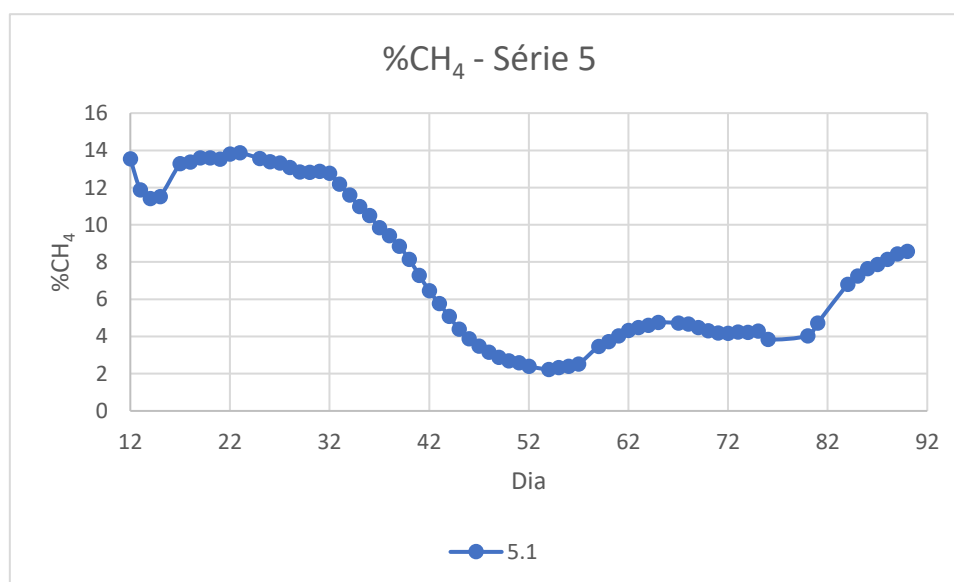


Figura 27 – Valor da %CH₄ no biogás gerado para o ensaio da Série 5

Na Figura 28 é mostrado o volume de biogás gerado para o período experimental atrás referido. O valor total de V_b foi de 530 mL, valor bem abaixo

do esperado se tivermos em consideração que o ensaio foi realizado com um volume total de 17 L.

O ensaio 4.2, que serviu de referência para a definição da proporção substrato/inóculo nesta experiência, com 200 mL de volume total, registou uma produção de biogás próxima de 300 mL (1,5 mL de biogás/mL de solução). A manter-se esta razão, esperava-se uma produção em torno de 25 L de biogás. Pode observar-se na Figura 28 que os valores de V_b mantiveram uma tendência crescente durante o período em análise, e se o ensaio se prolongasse o volume total gerado poderia sofrer um incremento, contudo, sempre longe das expectativas iniciais.

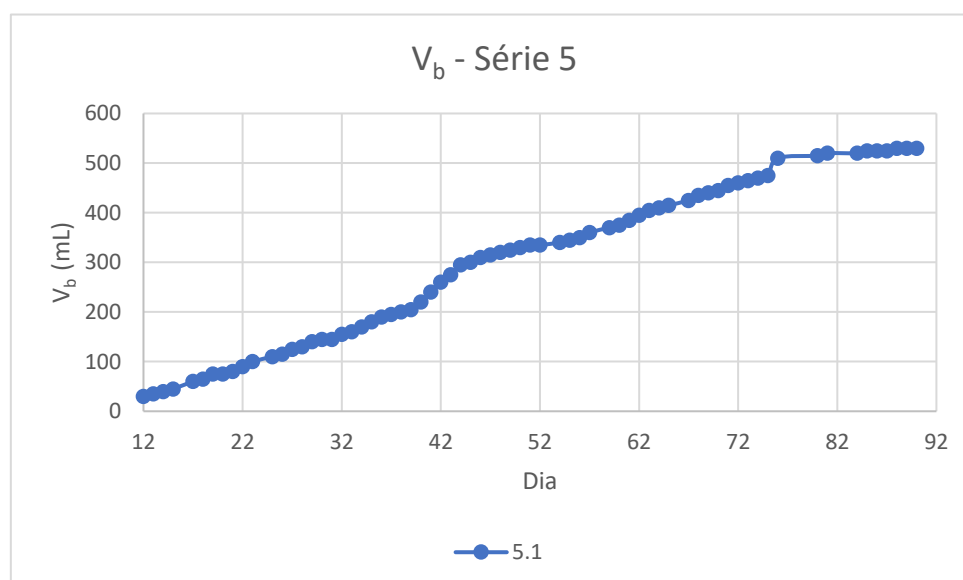


Figura 28 – Volume de biogás gerado no ensaio 5.1, durante um período de 90 dias

Na Figura 29 são mostrados, para o ensaio 5.1, os valores calculados para V_{CH_4} a partir da Eq. 4; o valor máximo registado foi de 45,5 mL CH_4 .

Uma vez mais, comparando o volume máximo de metano produzido nesta experiência (45,5 mL CH_4 ; Tabela 21), tendo por referência o ensaio 4.2 (109 mL CH_4 ; Tabela 19) os resultados mostraram-se decepcionantes.

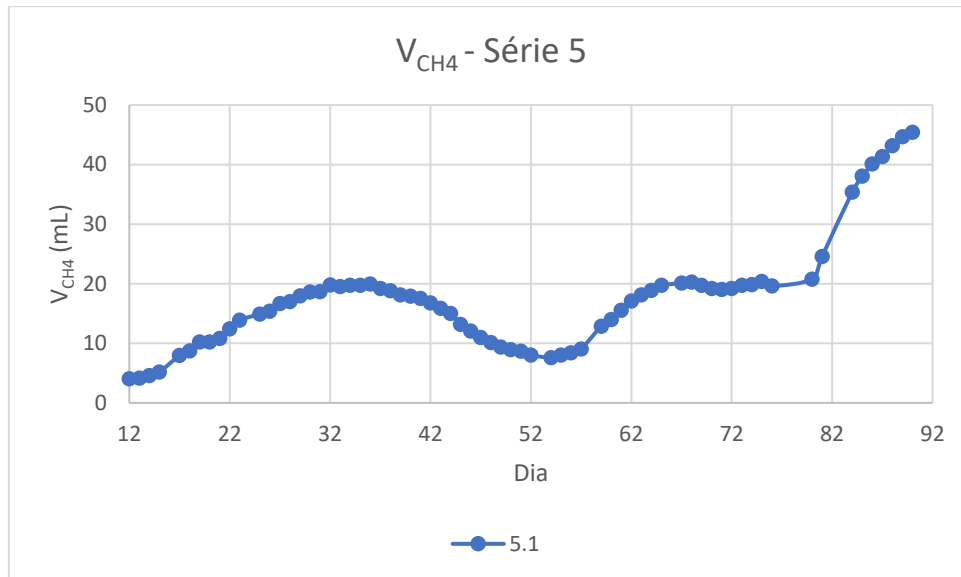


Figura 29 – Valor calculado para o volume de metano no ensaio 5.1

Na Figura 30 são mostrados os valores calculados de P_b para este ensaio, usando a Eq. 6. O valor máximo obtido para a produtividade de biogás foi de 4,1 mL biogás/g SV, valor muito abaixo do esperado que seria a obtenção de valores próximos de 218 mL biogás/g SV (ensaio 4.2).

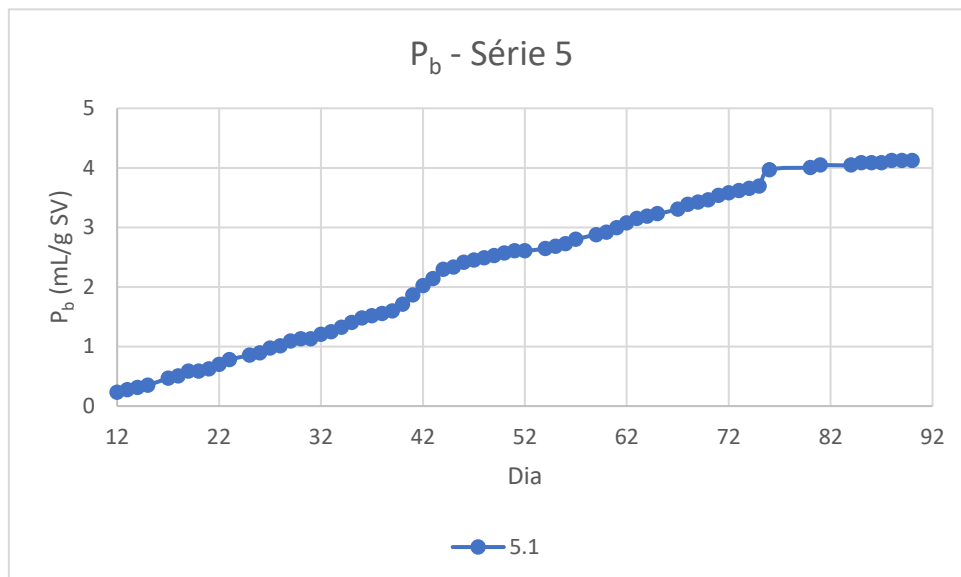


Figura 30 – Volume de biogás gerado por massa de sólidos voláteis no ensaio 5.1

Na Figura 31 é mostrado o volume de metano por massa de sólidos voláteis (P_{CH_4}) para o ensaio 5.1. Os valores de P_{CH_4} são calculados a partir de Eq. 7 e, são função de V_{CH_4} e da quantidade de SV do substrato.

O valor máximo de P_{CH_4} registado para o ensaio 5.1 foi de 0,35 mL CH_4 /g SV, valor este que ficou muito abaixo do esperado, já que o ensaio 4.2 que serviu como referência para este ensaio atingiu um valor de 80 mL CH_4 /g SV.

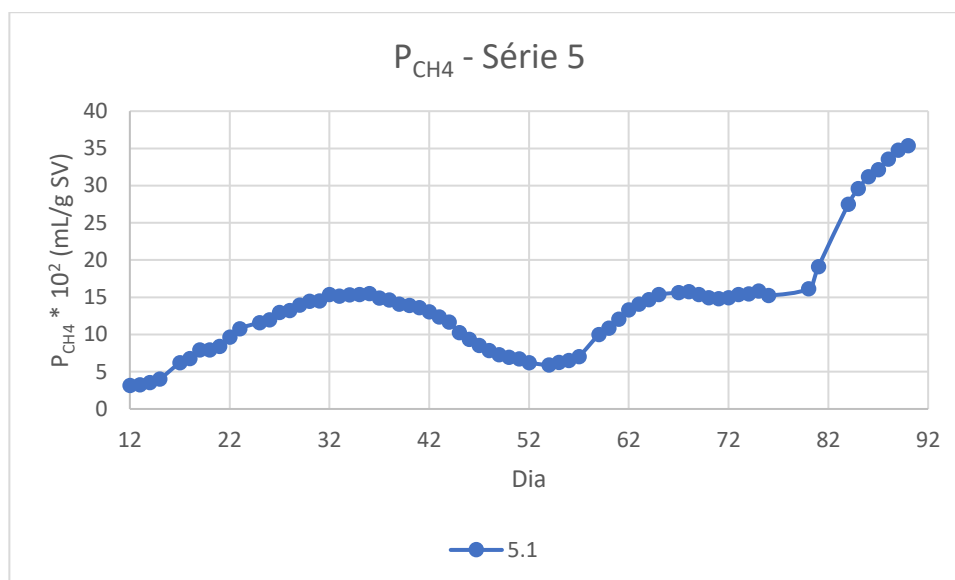


Figura 31 – Volume de metano por massa de sólidos voláteis no ensaio 5.1

Na Figura 32 pode ser observada variação do pH no ensaio 5.1 ao longo do tempo. Pode-se perceber que no início os valores estavam próximos de 6,3, e com o decorrer da experiência o valor do pH foi aumentando, tendo estabilizado em torno de 7.

O processo de DA ocorre de maneira mais eficaz quando o sistema apresenta valores de pH na faixa de 6,8 a 7,2 e os valores registados mostram que o processo estava operando dentro desta faixa. Porém, ao se analisar o conteúdo do reator R18 no final do ensaio constatou-se que este apresentava um pH de 8,18. Valor significativamente superior ao registado pelo medidor de pH acoplado ao reator, e acima da faixa de pH para a qual o processo de digestão anaeróbia apresenta melhor desempenho.

A causa para esta discrepância de valores poderá ter sido o posicionamento do eletrodo do medidor de pH no reator. Ao estar fixado na tampa superior do reator, a leitura estava a ser realizada na porção de líquido no topo. Este fato combinado com o tipo de agitação adotado (com intervalos muito longos entre os períodos com e sem agitação) pode ter contribuído para

que o eletrodo registrasse apenas o pH da porção líquido mais superior do reator, não indicando uma leitura que representasse o pH do sistema como um todo. Este problema poderia ser superado com a adoção de um eletrodo que alcançasse a parte média do reator, ou a instalação de múltiplos eletrodos, mas não foi possível adotar nenhuma destas opções por falta de eletrodos e por falta de locais para instala-los no reator.

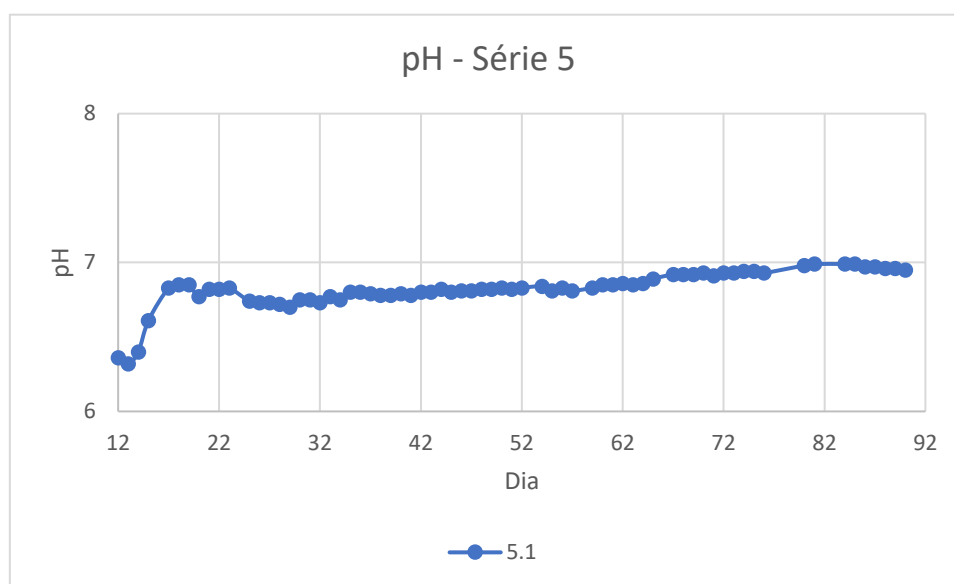


Figura 32 – Variação dos valores de pH do meio no ensaio 5.1

6.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES – REATORES R1 E R18

A seguir são apresentados os resultados das análises realizadas com os conteúdos dos reatores R1 e R18 ao final do período de duração dos ensaios das Séries 4 e 5.

Os valores obtidos para um conjunto de parâmetros do conteúdo dos reatores R1 (ensaio 4.2) e R18 (ensaio 5.1) no final do processo da DA são apresentados na Tabela 22.

Os valores da razão SV/ST são parâmetros importantes de serem observados. Para lama digerida, Andreoli *et al.* (2015) reporta valores de 0,6 a 0,65 enquanto que Halalsheh *et al.* (2005) reporta valores de 0,58 a 0,65, como indicadores de um processo que alcançou bom desempenho. Os valores obtidos a partir dos dados da Tabela 22 são de 0,60 para R1 e 0,63 para R18,

indicando que o reator R1 alcançou um grau de estabilização maior da lama produzida ao final do processo de DA.

Tabela 22 – Resultado das análises do conteúdo dos reatores R1 e R18

Parâmetro	Valor	
	R1 – ensaio 4.2	R18 – ensaio 5.1
ST (g/L)	17,05	14,575
SV (g/L)	10,21	9,139
SF (g/L)	6,84	5,437
Densidade (g/mL)	1,0050	0,9952
pH	8,5	8,2
AGV (mg/L)	nd	8,5
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	5840	5897
NH ₃ -N (mg/L)	632,2	598,9
NTK (mg/L)	698,8	739,9

nd – valor do parâmetro não determinado.

Hagos *et al.* (2017) relata que os valores de pH que proporcionam melhor desempenho do processo de DA são aqueles no intervalo de 6,8 a 7,2, porém os valores registados tanto no ensaio 4.2 quanto no ensaio 5.1 não se encontram neste intervalo, sendo os valores registados de 8,5 e 8,2, respectivamente. De acordo com o mesmo autor, estes valores de pH mais altos favorecem apenas os microrganismos responsáveis pela fase de acidogénese, prejudicando ou até mesmo inativando a ação dos microrganismos responsáveis pelas outras fases do processo de DA. Este pode ter sido um fato determinante para a baixa eficiência de produção de CH₄ nos referidos ensaios.

Raposo *et al.* (2012) recomenda que os valores de alcalinidade no reator se situem na gama 2500 a 5000 mg CaCO₃/L para que o processo obtenha bom desempenho. Os valores registados para os ensaios 4.2 e 5.1 ficaram acima do limite superior, o que pode ter contribuído para a ineficiência do processo de DA nestes ensaios.

7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir que o substrato selecionado, resíduo de kiwi, tem bom potencial de produção de metano pelo processo de digestão anaeróbia. Nos ensaios experimentais realizados foram obtidos valores máximos de 81% de CH₄ no biogás gerado (ensaio 1.2) e uma produção de 584 mL CH₄/g SV (ensaio 2.2).

Foi possível observar que a razão substrato/inóculo tem grande influência na eficiência do processo, sendo que uma grande quantidade de substrato influencia negativamente a produção de biogás.

A qualidade do inóculo mostrou-se um parâmetro de grande importância, devendo avaliar-se a sua qualidade antes da utilização no processo.

A experiência 5, que estudou o aumento de escala do reator não permitiu obter bons resultados, sendo que o motivo pode estar relacionado com o próprio design do reator, e no processo em si com a baixa qualidade do inóculo, pelo que é importante trabalho adicional no sentido de determinar as verdadeiras causas.

Na comparação dos resultados obtidos no presente estudo com a literatura, observa-se que o resíduo de kiwi apresenta valores de produção de metano (volume CH₄/ massa de SV) superiores aos de outros resíduos agroindustriais.

Pode-se concluir que os resíduos de kiwi possuem características favoráveis e potencial na valorização energética pelo processo de digestão anaeróbia.

7.1 TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão listadas algumas sugestões para trabalhos que futuramente venham a tratar do mesmo assunto deste estudo.

Análise da composição do kiwi em sua totalidade, preparando as amostras de forma idêntica ao substrato utilizado na DA, triturando a fruta inteira.

Realizar ensaios de DA com kiwi sem a adição de nutrientes, de modo a avaliar qual a extensão do impacto no desempenho do processo.

Testar o processo em outros tipos de reatores, como por exemplo um reator do tipo UASB.

Utilizar um reator do tipo batch com outra configuração, por exemplo, que disponha de pontos de coleta de amostras do seu conteúdo para que possa ser feito o acompanhamento das características físico-químicas de seu conteúdo.

Avaliação de diferentes modelos cinéticos (modelo primeira ordem, modelo modificado de Gompert e modelo de Chen e Hashimoto) na previsão do potencial bioquímico de produção de metano (BMP) e comparação com os resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

- Abbasi, T., Tauseef, S. M., & Abbasi, S. A. (2012). *Biogas Energy*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1040-9>
- Al-Jamal, W., & Mahmoud, N. (2009). Community onsite treatment of cold strong sewage in a UASB-septic tank. *Bioresource Technology*, *100*(3), 1061–1068. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.050>
- Alves, J. F. M. (2015). *Valorização de resíduos por co-digestão anaeróbia*. (Dissertação de Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis, Instituto Politécnico de Viana do Castelo). Obtido de <http://hdl.handle.net/20.500.11960/1517>
- Andreoli, C. V., von Sperling, M., & Fernandes, F. (2015). Sludge Treatment and Disposal. *Water Intelligence Online*, *6*, 9781780402130–9781780402130. <https://doi.org/10.2166/9781780402130>
- Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *3*(2), 117–129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- APA. (2017). Guia de Classificação de Resíduos. Obtido de [https://www.apambiente.pt/_zdata/Politiclas/Residuos/Classificacao/Manual de Classificacao de resduos_20170316.pdf](https://www.apambiente.pt/_zdata/Politiclas/Residuos/Classificacao/Manual%20de%20Classificacao%20de%20resduos_20170316.pdf)
- APHA. (1998). APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*, 552.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Appels, L., Lauwers, J., Degrève, J., Helsen, L., Lievens, B., Willems, K., ... Dewil, R. (2011). Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(9), 4295–4301. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.121>

- Ayala-Parra, P., Liu, Y., Field, J. A., & Sierra-Alvarez, R. (2017). Nutrient recovery and biogas generation from the anaerobic digestion of waste biomass from algal biofuel production. *Renewable Energy*, *108*, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.085>
- Barea-Álvarez, M., Delgado-Andrade, C., Haro, A., Olalla, M., Seiquer, I., & Rufián-Henares, J. Á. (2016). Subtropical fruits grown in Spain and elsewhere: A comparison of mineral profiles. *Journal of Food Composition and Analysis*, *48*, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.02.001>
- Buchauer, K. (1998). A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. *Water S.A*, Vol. 24, 49–56.
- Chernicharo, C. A. de L. (2015). Anaerobic Reactors. *Water Intelligence Online*, 6. <https://doi.org/10.2166/9781780402116>
- Coelho, R. A. (2015). *Obtenção de óleo de sementes de quiuí (Actinidia deliciosa) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom*. (Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná). Obtido de [http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Tese Renata Coelho.pdf](http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Tese%20Renata%20Coelho.pdf)
- D'Evoli, L., Moscatello, S., Lucarini, M., Aguzzi, A., Gabrielli, P., Proietti, S., ... Lombardi-Boccia, G. (2015). Nutritional traits and antioxidant capacity of kiwifruit (*Actinidia deliciosa* Planch., cv. Hayward) grown in Italy. *Journal of Food Composition and Analysis*, *37*, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.06.012>
- Dahunsi, S. O., Oranusi, S., Owolabi, J. B., & Efevbokhan, V. E. (2016a). Comparative biogas generation from fruit peels of fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis*) and its optimization. *Bioresource Technology*, *221*, 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.065>
- Dahunsi, S. O., Oranusi, S., Owolabi, J. B., & Efevbokhan, V. E. (2016b). Mesophilic anaerobic co-digestion of poultry dropping and *Carica papaya* peels: Modelling and process parameter optimization study. *Bioresource Technology*, *216*, 587–600. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.118>

- Decreto Lei nº 71/2016 de 4 de Novembro (2016). Obtido de http://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_print_articulado.php?tabela=leis&artigo_id=&nid=981&nversao=&tabela=leis
- Divya, D., Gopinath, L. R., & Merlin Christy, P. (2015). A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 690–699. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.055>
- FAO. (2013). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Obtido de http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity
- Feng, L., Li, Y., Chen, C., Liu, X., Xiao, X., Ma, X., ... Liu, G. (2013). Biochemical Methane Potential (BMP) of Vinegar Residue and the Influence of Feed to Inoculum Ratios on Biogas Production. *BioResources*, 8(2), 2487–2498. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2487-2498>
- Ferrão, P., Pinheiro, L., Ribeiro, P., Niza, S., Santos, C., Vilão, R., ... Feliciano, M. (2011). Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020. Lisboa. Obtido de https://www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=10
- FNR. (2010). Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização. *Gülzow*, 5, 233. Obtido de biogasportal.info
- Franco, J. (2008). História E Desenvolvimento Comercial. Em M. D. Antunes (Ed.), *Kiwi, Da produção à comercialização*. Ciências da Terra - Universidade do Algarve.
- Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471468967>
- Gonçalves, B. C. (2016). *Eliminação / Valorização de Resíduos de Frutas (kiwi) por Digestão Anaeróbia*. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Instituto Politécnico de Bragança). Obtido de <http://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/13163>
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., & Lu, X. (2017). Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(September 2016), 1485–1496. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184>

- Halalsheh, M., Sawajneh, Z., Zu'bi, M., Zeeman, G., Lier, J., Fayyad, M., & Lettinga, G. (2005). Treatment of strong domestic sewage in a 96 m³UASB reactor operated at ambient temperatures: Two-stage versus single-stage reactor. *Bioresource Technology*, 96(5), 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.014>
- Henare, S. J. (2016). The Nutritional Composition of Kiwifruit (*Actinidia* spp.). Em *Nutritional Composition of Fruit Cultivars* (pp. 337–370). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408117-8.00015-5>
- IEA. (2015). *Renewable Energy - Medium-Term Market Report 2015*. International Energy Agency. <https://doi.org/10.1787/9789264107922-en>
- IEA. (2017a). *Key world energy statistics*. International Energy Agency. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- IEA. (2017b). *Renewables information : Overview*. International Energy Agency. Obtido de <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/renewables-information---2017-edition---overview.html>
- INE. (2016a). *Estatísticas Agrícolas 2015*. Instituto Nacional de Estatística, I. P. Lisboa-Portugal. Obtido de https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=271434407&PUBLICACOESStema=55505&PUBLICACOESmodo=2
- INE. (2016b). *Estatísticas dos Resíduos 2014*. Instituto Nacional de Estatística, I. P. Lisboa-Portugal. Obtido de https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=255970741&PUBLICACOESStema=55523&PUBLICACOESmodo=2
- Labatut, R. A., Angenent, L. T., & Scott, N. R. (2011). Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, 102(3), 2255–2264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.035>
- Lattieff, F. A. (2016). A study of biogas production from date palm fruit wastes. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1191–1195. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.139>

- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G., & Steyer, J. P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry*, 45(4), 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.018>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Menardo, S., & Balsari, P. (2012). An Analysis of the Energy Potential of Anaerobic Digestion of Agricultural By-Products and Organic Waste. *BioEnergy Research*, 5(3), 759–767. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9188-0>
- Mirzoyan, N., Tal, Y., & Gross, A. (2010). Anaerobic digestion of sludge from intensive recirculating aquaculture systems: Review. *Aquaculture*, 306(1–4), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2010.05.028>
- Møller, H. B., Sommer, S. G., & Ahring, B. K. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, 26(5), 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.008>
- Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*, 5(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.10.005>
- Nunes, R. de M., Guarda, E. A., Serra, J. C. V., & Martins, Á. A. (2013). Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. *Revista Liberato*, 14(22), 113–238. Obtido de [http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.14,n.22\(2013\)/03.res?duos agroindustriais.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.14,n.22(2013)/03.res?duos%20agroindustriais.pdf)
- Ozturk, B., & Demirciyeva, F. (2013). Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes. *Chemical Engineering Journal*, 222, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.062>
- Padmanabhan, P., & Paliyath, G. (2016). Kiwifruit. Em *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 490–494). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00409-8>

- Paes Filho, F. de A., Souza, J. E. A. de, & Carvalho, R. K. A. de. (2012). Avaliação econômica financeira da utilização dos resíduos de biomassa considerando a logística para aproveitamento em fornos e fornalhas de uma cerâmica vermelha em Arapiraca – AL. *VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação*. Obtido de <http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/3363/2442>
- Pardo, G., Moral, R., & del Prado, A. (2017). SIMSWASTE-AD- A modelling framework for the environmental assessment of agricultural waste management strategies: Anaerobic digestion. *Science of the Total Environment*, 574, 806–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.096>
- Park, Y. S., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Suhaj, M., Cvikrová, M., ... Gorinstein, S. (2011). Comparison of the contents of bioactive compounds and the level of antioxidant activity in different kiwifruit cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(7), 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.08.010>
- Patinvoh, R. J., Osadolor, O. A., Chandolias, K., Sárvári Horváth, I., & Taherzadeh, M. J. (2017). Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresource Technology*, 224, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.083>
- Paulista, L. O. (2017). *Valorização energética do glicerol através da digestão anaeróbia*. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Instituto Politécnico de Bragança). Obtido de <http://hdl.handle.net/10198/14419>
- Peng, J. F., Song, Y. H., Wang, Y. L., Yuan, P., & Liu, R. (2013). Spatial succession and metabolic properties of functional microbial communities in an anaerobic baffled reactor. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 80, 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.02.006>
- Pérez-Burillo, S., Oliveras, M. J., Quesada, J., Rufián-Henares, J. A., & Pastoriza, S. (2018). Relationship between composition and bioactivity of persimmon and kiwifruit. *Food Research International*, 105(November 2017), 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.022>
- Pozdniakova, T. A. (2013). *Valorisation of Animal By-Products by Anaerobic Digestion*. (Dissertation for PhD degree in Environmental Engineering, University of Porto). Obtido de <http://hdl.handle.net/10216/99512>

- PROBIOGÁS. (2015). *Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás*. Projeto Brasil–Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil. Obtido de <http://www.cidades.gov.br/images/stories/ArquivosSNSA/probiogas/probiogas-tecnologias-biogas.pdf>
- Raposo, F., De La Rubia, M. A., Fernández-Cegrí, V., & Borja, R. (2012). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 861–877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., de la Rubia, M. A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., ... de Wilde, V. (2011). Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), 1088–1098. <https://doi.org/10.1002/jctb.2622>
- Razavi, S. M. A., & BahramParvar, M. (2007). Some Physical and Mechanical Properties of Kiwifruit. *International Journal of Food Engineering*, 3(6). <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1276>
- Rizvi, H., Ahmad, N., Abbas, F., Bukhari, I. H., Yasar, A., Ali, S., ... Riaz, M. (2015). Start-up of UASB reactors treating municipal wastewater and effect of temperature/sludge age and hydraulic retention time (HRT) on its performance. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 780–786. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.016>
- 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–II SIGERA*, 1(Palestras), 98–105. Obtido de <http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/p12.pdf>
- Sanjaya, A. P., Cahyanto, M. N., & Millati, R. (2016). Mesophilic batch anaerobic digestion from fruit fragments. *Renewable Energy*, 98, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.059>

- Santos, M. R. dos, Teixeira, C. E., & Kniess, C. T. (2014). Avaliação de desempenho ambiental na valorização de resíduos sólidos de processos industriais. *Revista de Administração da UFSM*, 7(Especial), 75–92. <https://doi.org/10.5902/1983465912982>
- Sawatdeenarunat, C., Nguyen, D., Surendra, K. C., Shrestha, S., Rajendran, K., Oechsner, H., ... Khanal, S. K. (2016). Anaerobic biorefinery: Current status, challenges, and opportunities. *Bioresource Technology*, 215, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.074>
- Silva, F. da, & Cervieri, L. (2015). TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS : uma grande contribuição para o meio ambiente. *Revista Maiêutica*, 3(1), 41–47. Obtido de https://publicacao.uniasselvi.com.br/index.php/GAM_EaD/article/view/1331/480
- Silveira, S. V. da, Anzanello, R., Simonetto, P. R., Gava, R., Garrido, L. da R., Santos, R. S. S. dos, & Girardi, C. L. (2012). Aspectos Técnicos da Produção de Quivi. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho.
- Silveira, G. dos 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*. (Dissertação de Mestrado em Energia e Bioenergia, Universidade Nova de Lisboa). Obtido de <http://hdl.handle.net/10362/2513>
- Sivakumaran, S., Huffman, L., Sivakumaran, S., & Drummond, L. (2018). The nutritional composition of Zespri® SunGold Kiwifruit and Zespri® Sweet Green Kiwifruit. *Food Chemistry*, 238(September 2012), 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.118>
- Symons, G. E., & Buswell, A. M. (1933). The Methane Fermentation of Carbohydrates 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 55(5), 2028–2036. <https://doi.org/10.1021/ja01332a039>
- USDA. (2018). National Nutrient Database for Standard Reference Release Legacy April , 2018 Full Report (All Nutrients) 09148, Kiwifruit, green, raw. Obtido 21 de Maio de 2018, de <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/09148?n1=%7BQv%3D1%7D&fgcd=&man=&facet=&count=&max=25&sort=default&qlookup=kiwifruit&offset=&format=Full&new=&measureby=&Qv=1&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=ing=>

Yan, H., Zhao, C., Zhang, J., Zhang, R., Xue, C., Liu, G., & Chen, C. (2017). Study on biomethane production and biodegradability of different leafy vegetables in anaerobic digestion. *AMB Express*, 7(1), 27. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0325-1>