

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE CAMPINAS

JHENIFER STEFANI LOPES

**AVALIAÇÃO DO USO DE NANOPARTÍCULAS NO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS**

**CAMPINAS
2022**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE CAMPINAS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, AMBIENTAIS E DE TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM SISTEMAS DE
INFRAESTRUTURA URBANA**

**AVALIAÇÃO DO USO DE NANOPARTÍCULAS NO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Sistemas de Infraestrutura Urbana do Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias da Pontifícia Universidade Católica de Campinas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas de Infraestrutura Urbana.

Área de Concentração: Sistemas de Infraestrutura Urbana,

Mestranda: Jhenifer Stefani Lopes

Orientador (a): Prof. (a). Dr. (a). Betânia Hoss Lunelli.

Ficha catalográfica elaborada por Vanessa da Silveira CRB 8/8423
Sistema de Bibliotecas e Informação - SBI - PUC-Campinas

665.776
L864a

Lopes, Jhenifer Stefani

Avaliação do uso de nanopartículas no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos / Jhenifer Stefani Lopes. - Campinas: PUC-Campinas, 2022.

74 f.: il.

Orientador: Betânia Hoss Lunelli.

Dissertação (Mestrado em Sistemas de Infraestrutura Urbana) - Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologia, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Biogás. 2. Nanopartículas. 3. Digestão anaeróbia. I. Lunelli, Betânia Hoss. II. Pontifícia Universidade Católica de Campinas. Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana. III. Título.

CDD 22. ed. 665.776

JHENIFER STEFANI LOPES

**AVALIAÇÃO DO USO DE NANOPARTÍCULAS NO
PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Sistemas de Infraestrutura Urbana do Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias da Pontifícia Universidade Católica de Campinas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas de Infraestrutura Urbana. Área de Concentração: Sistemas de Infraestrutura Urbana.
Orientador (a): Prof. (a). Dr. (a). Betânia Hoss Lunelli.

Dissertação defendida e aprovada em 23 de junho de 2022 pela Comissão Examinadora constituída dos (as) seguintes professores (as):



Profa. Dra. Betânia Hoss Lunelli
Orientadora da Dissertação e Presidente da Comissão Examinadora
Pontifícia Universidade Católica de Campinas



Profa. Dra. Renata Kelly Mendes Valente
Pontifícia Universidade Católica de Campinas



Dra. Cintia Regina Sargo
Laboratório Nacional de Biorrenováveis - LNBR/CNPEM

Cada vez que você faz uma opção está transformando sua essência em alguma coisa um pouco diferente do que era antes.

C. S. Lewis

AGRADECIMENTOS

À PUC-Campinas pelas oportunidades concedidas.

Aos meus pais Samuel e Renata por todo apoio durante a minha formação.

À Prof^ª. Dra. Betânia Hoss Lunelli pela sua orientação, todo apoio e reciprocidade. Sua orientação foi fundamental para que eu pudesse aprender a fazer pesquisa, sem nunca desanimar.

Agradeço ao Professor Augusto pelo empréstimo de equipamento que tornou todo o projeto possível.

Agradeço ao Dr. Wyllerson Gomes, Luiz Bonugli, Prof. Dr. Omar Teschke e ao LNI IFGW Unicamp, por todo auxílio na análise de microscopia de força atômica.

Agradeço ao técnico do laboratório Ricardo Jimenez, por sempre me auxiliar e estar disponível para ajudar.

Agradeço a todos que fizeram parte da minha formação e me ajudaram a chegar até aqui.

RESUMO

LOPES, J. S. **Avaliação do uso de nanopartículas no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos**. 2022. 74f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana da Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, SP, 2022.

O território brasileiro é o lar de quase todos os tipos possíveis de fontes primárias para produção de energia. Nos últimos anos, o país avançou significativamente quando comparado a outros países em desenvolvimento na busca por níveis mais baixos de emissões de carbono. Nessa perspectiva, fontes não convencionais, como o biogás, acabaram ganhando maior atenção em sua participação na matriz energética brasileira. No entanto, o uso do biogás tende a avançar ainda mais no Brasil, principalmente devido à enorme disponibilidade e diversidade de resíduos orgânicos. O uso desses resíduos para a geração de eletricidade, calor e biocombustíveis estão entre as melhores práticas para a produção de energia limpa e totalmente sustentável. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do uso de nanopartículas de ferro na produção de biogás a partir do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos, em especial, os provenientes da Central de Abastecimento de Campinas. As principais etapas do processo foram avaliadas e buscou-se otimizá-las através da adição de aditivos minerais na forma de nanopartículas, a fim de aumentar a produção de biogás e, conseqüentemente, a eficiência deste como fonte alternativa de energia. Nanopartículas a base de óxido de ferro foram utilizadas devido às suas propriedades intrínsecas favoráveis ao metabolismo dos microrganismos. As nanopartículas foram sintetizadas em laboratório e seu uso foi avaliado experimentalmente, tendo como foco os produtos produzidos durante as etapas da digestão anaeróbia. A partir dos resultados obtidos foi possível avaliar o potencial de produção de biogás a partir de resíduos sólidos orgânicos provenientes de Centrais de Abastecimento e a influência das nanopartículas de óxido de ferro nas etapas do processo de digestão anaeróbia, em especial, na acidogênese e acetogênese. Nos ensaios com adição de nanopartículas de óxido de ferro, utilizando teores de inóculo e de umidade de 7% e 42%, respectivamente, e temperatura de 34 °C um aumento de 55,53% na conversão de substrato e uma redução de 90,65% na concentração final de sólidos foram observados quando comparados aos ensaios sem adição de nanopartículas, nas mesmas condições operacionais. Os resultados obtidos nesse estudo podem, portanto, ser de grande interesse para as cidades que contam com Centrais de Abastecimento, uma vez que existe um consenso de que a busca por soluções alternativas e sustentáveis para a produção de energia – que apoiem a transição de uma matriz fóssil para uma renovável, diversificada e com foco no uso de recursos locais – é essencial, principalmente, após um cenário de crise.

Palavras-chave: Biogás. Nanopartículas. Digestão Anaeróbia. Dejetos equinos. Bioenergia. Sustentabilidade.

ABSTRACT

LOPES, J. S. **Evaluation of the use of nanoparticles in the anaerobic digestion process of organic solid waste.** 2022. 74f. Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana da Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, SP, 2022.

The Brazilian territory is home to almost every possible type of primary source for energy production. In recent years, the country has advanced significantly when compared to other developing countries in the search for lower levels of carbon emissions. In this perspective, non-conventional sources, such as biogas, have ended up gaining more attention in their participation in the Brazilian energy matrix. However, the use of biogas tends to advance even further in Brazil due to the enormous availability and diversity of organic waste. The use of these residues for the generation of electricity, heat, and biofuels is among the best practices to produce clean and sustainable energy. Within this context, this work aimed to evaluate the influence of the use of iron nanoparticles in the production of biogas from the process of anaerobic digestion of organic solid waste, especially from the Supply Center of Campinas. The main steps of the process were evaluated, and attempts were made to optimize them by adding mineral additives in the form of nanoparticles to increase biogas production and, consequently, its efficiency as an alternative energy source. Iron oxide-based nanoparticles were used because of their intrinsic properties favorable to the metabolism of microorganisms. The nanoparticles were synthesized in the laboratory and their use was experimentally evaluated, focusing on the products produced during the steps of anaerobic digestion. From the results obtained, it was possible to evaluate the potential of biogas production from organic solid waste from Supply Centers and the influence of iron oxide nanoparticles in the steps of the anaerobic digestion process, especially in acidogenesis and acetogenesis. In the tests with the addition of iron oxide nanoparticles, using inoculum and moisture contents of 7% and 42%, respectively, and a temperature of 34 °C, a 55.53% increase in substrate conversion and a 90.65% reduction in final solids concentration were observed when compared to the tests without the addition of nanoparticles, under the same operating conditions. The results obtained in this study can therefore be of great interest to cities that have Supply Centers since there is a consensus that the search for alternative and sustainable solutions for energy production – which support the transition from a fossil to a renewable matrix, is diversified and focused on the use of local resources - is essential, especially after a crisis scenario.

Keywords: Biogas. Nanoparticles. Anaerobic digestion. Equine manure. Bioenergy. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS).....	15
Figura 2. Processo de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia.....	24
Figura 3. Representação do preparo e condicionamento das Fases 1 e 2 do processo de digestão anaeróbia.....	38
Figura 4. Etapas do desenvolvimento experimental do trabalho.....	42
Figura 5. Resíduos de batata, maçã, manga, inhame e mamão com o tamanho de partícula reduzido	43
Figura 6. Substrato preparado a partir da mistura dos resíduos descritos na Tabela 2.....	43
Figura 7. Massa retida em função do diâmetro médio da partícula.....	44
Figura 8. Análise UV - Visível Nanopartículas de Óxido de Ferro	45
Figura 9. Diferença de absorvância em solução de corante de azul de metileno com e sem adição de nanopartículas.....	46
Figura 10. Sistema de digestão anaeróbio após 30 dias de incubação	47
Figura 11. Absorvância das amostras dos ensaios avaliados nas condições do ponto central do planejamento experimental.....	47
Figura 12. Atração das nanopartículas de ferro sintetizadas por ímã.....	48
Figura 13. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). Topografia e perfil vertical destacado obtidos pela força de van der Waals; b) imagem 3D da mesma região.....	49
Figura 14. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) Força magnética e perfil de força atraente correspondente em nN da linha verde; b) 3D da magnitude da força para a região completa. O sinal de menos representa uma força atraente	50
Figura 15. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) Amplitude magnética obtida com gradientes de campo magnético e perfil vertical (distância para amostra em μm); b) Amplitude magnética 3D obtida para a mesma região.....	51
Figura 16. Imagem de microscopia de força atômica das nanopartículas sintetizadas: (a) topografia em $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de dimensão; (b) marcação das nanopartículas selecionadas para análise de perfil (c) mudança de ângulo de iluminação para destaque; (d) ampliação de 500 nm da imagem	53
Figura 17. Perfil das nanopartículas de ferro selecionadas em função do seu tamanho	54
Figura 18. Cromatograma do ensaio 9 (ponto central).....	59
Figura 19. Cromatograma dos ensaios 10 e 10* (ponto central).....	60

Figura 20. Cromatograma dos ensaios 9* e 10* (ponto central com adição de nanopartículas).	61
Figura 21. Cromatograma dos ensaios 1 e 1*.....	61
Figura 22. Placa de contagem após 30 dias de incubação. a) ensaio 1 (sem adição de nanopartículas); b) ensaio 1* (com adição de nanopartículas).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do biogás	31
Tabela 2. Tipo e quantidade de resíduos	32
Tabela 3. Análise gravimétrica do dejetos equino (inóculo).....	33
Tabela 4. Materiais usados na síntese das nanopartículas de óxido de ferro (Fe ₃ O ₄)	35
Tabela 5. Parâmetros avaliados no planejamento fatorial 2 ³	39
Tabela 6. Matriz codificada dos parâmetros	40
Tabela 7. Características da Fase 1 (inóculo)	40
Tabela 8. Características da Fase 2 (substrato).....	41
Tabela 9. Dados de dimensão das nanopartículas de ferro selecionadas.....	54
Tabela 10. Resultados dos parâmetros dos ensaios de digestão anaeróbia.....	56
Tabela 11. Concentrações de ácido láctico e ácido acético	58
Tabela 12. Resultado do volume de gás produzido	62
Tabela 13. Número de colônias observado	63

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	13
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	16
1.2 Organização da Dissertação	17
CAPÍTULO 2	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Resíduos sólidos urbanos	18
2.2 Fontes alternativas de energia.....	19
2.3 Gestão sustentável	22
2.4 Digestão anaeróbia	23
2.5 Nanopartículas (NPs).....	28
2.6 Biogás	30
CAPÍTULO 3	32
3 METODOLOGIA	32
3.1 Coleta dos resíduos orgânicos	32
3.2 Caracterização dos resíduos orgânicos	33
3.2.1 Tamanho da partícula.....	33
3.3.2 Teor de umidade.....	34
3.3.3 Determinação do teor de cinzas	34
3.3.4 Determinação de sólidos totais.....	34
3.3.5 Determinação da matéria orgânica.....	35
3.3.6 Determinação de nitrogênio total	35
3.4 Síntese das nanopartículas	35
3.4.1 Caracterização das nanopartículas	36
Espectroscopia no UV-visível	36
Microscopia de força atômica	36
3.5 Digestão anaeróbia	37

3.5.1 Planejamento de experimentos.....	38
3.5.2 Inóculo.....	40
3.5.3 Substrato.....	41
3.5.4 Produtos da Digestão Anaeróbia.....	41
3.5.5 Avaliações microbianas	42
CAPÍTULO 4.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Resultados da caracterização do substrato e inóculo.....	43
4.2 Nanopartículas	45
4.3 Digestão anaeróbia	55
4.3.1 Influência dos parâmetros avaliados sobre o processo de digestão anaeróbia	55
4.3.2 Análise cromatográfica de ácido lático e ácido acético	57
4.3.3 Volume de gás produzido.....	62
4.3.4 Contagem de colônias	63
CAPÍTULO 5.....	65
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
REFERÊNCIAS	66

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento da população e, conseqüentemente, sua necessidade por bens de consumo e energia, trazem à tona o debate sobre o desafio de encontrar um equilíbrio entre demanda e produção que assegure e promova um desenvolvimento sustentável, aliado a um gerenciamento adequado e eficiente para o tratamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados (GHOFRANI-ISFAHANI et al., 2020). Segundo dados do World Cities Report, a partir de 2020 tem se observado um crescente interesse do setor público e privado em acelerar seus esforços por soluções sustentáveis para os maiores desafios do mundo, consolidando os conjuntos de acordos das Nações Unidas que formam coletivamente a agenda de desenvolvimento global aprimorados nos últimos cinco anos (HABITAT, 2020). Entre esses acordos pode-se destacar a Nova Agenda Urbana ao estimular a valorização da urbanização sustentável, como um dos pilares para o desenvolvimento do esforço global de recuperar melhor os impactos causados pela pandemia do COVID-19 e cumprir as metas ambiciosas do Acordo de Paris sobre mudanças climáticas, pois uma urbanização sustentável contribui para a prosperidade econômica, qualidade ambiental, equidade social e fortalecimento das instituições cívicas e culturais (HABITAT, 2020).

Em uma de suas publicações no ano de 2019, as Nações Unidas (ONU) afirmaram que a população mundial deverá aumentar em 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos, saindo dos atuais 7,7 bilhões para 9,7 bilhões habitantes em 2050, sendo sua maioria absorvida pelas áreas urbanas (ONU, 2019a). Como consequência, haverá um aumento considerável no consumo de energia e na geração de resíduos.

De acordo com a Administração de Informações sobre Energia dos Estados Unidos (EIA – U.S. *Energy Information Administration*) o consumo de energia deverá crescer quase 50% entre 2018 e 2050 (EIA, 2019). No que diz respeito à geração de resíduos, estudos estimam que os níveis de geração de RSU aumentará para cerca de 4 bilhões de toneladas até 2050, à medida que os níveis de urbanização e renda aumentam (ONU, 2019b). Nesse sentido, é essencial garantir um desenvolvimento urbano que responda de forma harmoniosa às altas demandas de energia e aos altos níveis de geração de resíduos (OUDA et al., 2016). Entende-se hoje, quase que de forma unânime, que a implementação e a adoção contínua de alternativas para a geração de energia limpa e renovável são fundamentais para assegurar o desenvolvimento sustentável das novas gerações.

Ainda dentro dessa perspectiva, segundo o relatório do Banco Mundial (KAZA et al., 2018), a taxa de geração de resíduos sólidos urbanos é muito maior que a atual taxa de urbanização, com uma quantidade prevista de 2,2 bilhões de toneladas até 2025, sendo o principal constituinte desse material alimentos desperdiçados, uma rica fonte de energia que ao ser descartada sem tratamento adequado pode representar uma ameaça à saúde da população, devido à falta de saneamento, e ao meio ambiente, uma vez que em seu processo natural de decomposição há uma grande emissão de gases de efeito estufa (GEE) (ALI et al., 2018).

Em 2018, somente no Brasil, foram geradas cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (AGÊNCIA BRASIL, 2019), o que corresponde uma geração média de 383,2 kg/pessoa/ano, sendo 51,4% correspondente a resíduos orgânicos. Em países como França, Itália e Reino Unido, essa porcentagem representa, em média, apenas 36% do total gerado (WASTE ATLAS, 2019). Recentemente, a crise desencadeada pela pandemia do COVID-19 mudou a dinâmica da geração de resíduos globalmente em quase todos os setores, levando a um aumento expressivo na geração de resíduos. Segundo o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2021, a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) nos domicílios brasileiros cresceu cerca de 4%, com uma média de 1,07 kg/hab/dia, de modo que o país alcançou a marca de 82,5 milhões ton/ano (ABRELPE, 2021).

É sabido que o aproveitamento dos resíduos para produção de energia limpa é uma das alternativas mais atraentes para o seu fornecimento num futuro sustentável. Permitindo com isso, lidar simultaneamente com dois grandes desafios globais, que são o aumento dos níveis de resíduos devido ao crescimento da população mundial e da urbanização; e a mitigação de emissões de gases de efeito estufa (GEE) impulsionadas por combustíveis fósseis. Dentro dessa perspectiva, tecnologias baseadas no conceito de *Waste-to-Energy* (WTE) mostram-se bastante promissoras, uma vez que elas podem ser aplicadas em ambas as direções (ALQATTAN et al., 2018).

Em vista de um futuro sustentável, em setembro de 2015 na sede das Nações Unidas (ONU) em Nova York, foi elaborado um ambicioso plano de ação com temas humanitários que devem servir como prioridade nas políticas públicas internacionais até 2030. O plano foi denominado de Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável e contém, ao todo, um conjunto de 17 objetivos (Figura 1).

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) afirmam que, para atingirmos um desenvolvimento sustentável, é urgentemente necessário que medidas ousadas e transformadoras sejam tomadas. O objetivo 7, especificamente, onde são estabelecidas as

diretrizes para a busca de uma energia renovável e sustentável, define as seguintes metas (ONU, 2019b):

- a) garantir o acesso universal a serviços energéticos, confiáveis e modernos;
- b) aumentar substancialmente a participação de energia renovável na matriz global de energia até 2030;
- c) dobrar a taxa da eficiência energética nos países do mundo até 2030;
- d) facilitar o acesso a tecnologias para geração de energia renovável e limpa e promover o investimento necessário em infraestrutura para geração e distribuição de energia até 2030;
- e) aumentar a oferta de serviços de energia modernos e sustentáveis para todos os países em desenvolvimento, por meio da expansão de sua infraestrutura e atualização de sua tecnologia até 2030.

A adoção de políticas públicas e de novas legislações são, portanto, fundamentais para promover e fomentar uma transição energética focada em recursos renováveis e de origem regional. O aproveitamento de resíduos para a geração de eletricidade, calor e biocombustíveis, estão entre as melhores práticas para a geração de uma energia limpa e totalmente sustentável. Neste sentido, a produção de biogás por digestão anaeróbia, vem despertando cada vez mais o interesse de instituições governamentais e de pesquisa, tendo como uma de suas principais vertentes a sua aplicação para a conversão de resíduos sólidos orgânicos em bioenergia (ANGELI et al., 2018).

Figura 1. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS).



Fonte: ONU, 2015.

Atualmente, 54% da população mundial vive em cidades, sendo responsável por cerca de 70% do total das emissões de CO₂ antropogênico, principal constituinte dos gases do efeito

estufa (GEE). Somado a isto, como destacado anteriormente, estimativas atuais preveem uma população de 9,7 bilhões de habitantes para 2050, com 66% de seus habitantes vivendo em áreas urbanas (ANGELI et al., 2018). Em virtude disso, a digestão anaeróbia vem sendo apontada como uma solução bastante promissora, principalmente, por representar uma tecnologia com soluções conectadas as crescentes necessidades de desenvolvimento sustentável, uma vez que ela pode ser empregada tanto no tratamento de resíduos urbanos (fração orgânica) quanto na produção de bioenergia, além de contribuir para redução da emissão de gases de efeito estufa e disposição de resíduos biodegradáveis em aterros sanitários (WARD et al., 2008; GOLDEMBERG, 2009; ARAUJO, 2017; ANGELI et al., 2018; PANTALEO; GENNARO; SHAH, 2013). Outra importante característica da digestão anaeróbia diz respeito a possibilidade de uso do lodo residual do processo como biofertilizante, o qual pode ser aplicado diretamente na fertilização de solos como suplementação ou complementação dos fertilizantes comerciais, promovendo a recuperação de parte de seus nutrientes e minerais (ANGELI et al., 2018).

A adoção de políticas públicas e de novas legislações são, portanto, fundamentais para promover e fomentar uma transição energética focada em recursos renováveis e de origem regional, baseada no aproveitamento de resíduos para a geração de uma energia limpa e totalmente sustentável.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo, avaliar o processo de digestão anaeróbia para a conversão de resíduos sólidos orgânicos em bioenergia, através do uso de nanopartículas como aditivos para maximizar a produção de biogás.

Para alcançar o objetivo geral do trabalho, as seguintes etapas foram realizadas:

- Desenvolvimento experimentalmente, em escala de bancada, do processo de digestão anaeróbia para produção de biogás utilizando resíduos sólidos orgânicos provenientes da Central de Abastecimento de Campinas.

- Síntese das nanopartículas a base de óxido de ferro.
- Avaliação do desempenho de nanopartículas a base de óxido de ferro no processo de digestão anaeróbia proposto para a produção de biogás.
- Avaliação da influência do uso de nanopartículas na viabilidade técnica da produção de biogás a partir de resíduos sólidos orgânicos.

1.2 Organização da Dissertação

A dissertação está dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo é realizada uma contextualização do uso de resíduos sólidos orgânicos para a produção de biogás e, também são apresentados os objetivos principal e específicos do trabalho.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre os temas mais relevantes para o desenvolvimento dessa dissertação, como resíduos sólidos urbanos, fontes alternativas de energia, digestão anaeróbia e nanopartículas.

A metodologia utilizada durante todo o desenvolvimento experimental do trabalho é apresentada no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos ao longo do desenvolvimento dessa dissertação.

No último capítulo é apresentada uma conclusão geral do trabalho realizado e algumas sugestões de trabalhos futuros são elencadas.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os principais temas envolvidos no desenvolvimento desse trabalho tais como, resíduos sólidos urbanos, fontes alternativas de energia, gestão sustentável, digestão anaeróbia, nanopartículas e biogás.

2.1 Resíduos sólidos urbanos

Diante de uma população e economia crescentes as projeções de geração de resíduos no futuro são preocupantes, segundo o Fundo Mundial para a Natureza (WWF), o Brasil atualmente se encontra na quarta posição entre países que possuem maior produção de resíduos sólidos urbanos e, a sua disposição final é uma das principais problemáticas da atualidade (KAZA et al., 2018).

De acordo com a NBR. 10.004 da ABNT os resíduos gerados pelas atividades antrópicas doméstica e comercial são classificados como Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), os quais possuem uma composição variada dependendo das condições ambientais, dos hábitos culturais de sua população e fatores socioeconômicos (ABNT, 2004).

Diante do aumento populacional e da expansão das áreas urbanas, atrelado à complexidade da composição dos resíduos com alto risco de contaminantes, é fundamental definir e implementar políticas públicas adequadas com objetivo de garantir a destinação correta dos resíduos sólidos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída em 2010 pela Lei nº 12.305, estabelece aos setores público e privado as diretrizes e os instrumentos relativos à gestão integrada e ao gerenciamento adequado de resíduos sólidos (MOUSTAKAS et al., 2020).

Dentro do contexto da economia circular, onde os resíduos passam a ser considerados como recursos, pois além de evitar o desperdício promovem a sustentabilidade, se pode considerar que tecnologias voltadas à gestão dos resíduos sólidos atuam desde a redução, por meio de *design* de produtos e embalagens, até a reciclagem de materiais que podem ser reaproveitados pela indústria e o comércio (OTTONI; DIAS; XAVIER, 2020; SANTOS et al., 2018).

Segundo um estudo da Associação Internacional de Resíduos Sólidos (ISWA), o Brasil gasta aproximadamente R\$ 1,5 bilhão por ano no tratamento de doenças relacionadas ao contato inadequado de pessoas com RSU. Em relação aos impactos causados ao meio ambiente entre

os anos de 2010 e 2014, o custo dos danos ambientais associados aos RSU ficou entre US\$ 1,4 bilhão e US\$ 2,8 bilhões, respectivamente. Em média, a composição dos resíduos sólidos urbanos gerados é composta por cerca de 50% de resíduos alimentares e/ou materiais de origem orgânica (TISI, 2019). Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), a quantidade global de resíduos provenientes de alimentos compreende aproximadamente 1,6 bilhão de toneladas, que se não forem tratados de maneira adequada, podem produzir até 3,3 bilhões de toneladas de CO₂, principal constituinte dos GEE (CHOWDHURY, 2021).

Estima-se que os RSU pós-reciclagem (já desconsiderando a reciclagem e a reutilização de parte desses resíduos) chegam a 1,2 bilhão de toneladas por ano no mundo, sendo que somente 0,2 bilhão (ou 16,6%) são tratados através de tecnologias de recuperação energética. Além disso, apenas 20% dos RSU aterrados são dispostos em aterros realmente sanitários, que são aqueles que possuem mecanismos de contenção para redução de emissões líquidas e/ou gasosas para o meio ambiente (DUTRA et al., 2019). Nesse contexto, o tratamento de resíduos sólidos, assim como o seu aproveitamento energético, são opções alinhadas à PNRS, sendo que alternativas como a incineração, a compostagem e a digestão anaeróbia ganham cada vez mais força.

2.2 Fontes alternativas de energia

Nas últimas décadas tem se observado avanços significativos relacionados aos esforços para a redução das emissões de gases poluentes, tendo como objetivo mitigar e desacelerar às mudanças climáticas. Atualmente, observa-se em todo o mundo, um comprometimento com o desenvolvimento de estudos relacionados a produção de energia limpa com menor impacto ambiental e maior rendimento energético a um custo mínimo, visando o desenvolvimento sustentável das infraestruturas urbanas (JACKSON et al., 2018).

De acordo com os relatórios do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) com à exploração de novas fontes de energia limpa se observa um decaimento na intensidade média de emissão de carbono ao longo do tempo, evidenciando a necessidade no avanço da implementação de energias alternativas para a estabilização das concentrações de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera em um nível significativo para o controle dos efeitos climáticos. Nessa tendência, o Brasil possui um compromisso histórico e voluntário, que por meio da Lei 12.187/2009 que trata da Política Nacional sobre a Mudança do Clima (PNMC), atribuiu parâmetros de redução de emissões de GEE ao seu planejamento (SANTOS, 2021). Frente a isso, a expansão e incorporação das fontes limpas e renováveis foram impulsionadas,

com uma meta de obtenção de 45% de energias renováveis na composição da matriz elétrica em 2030, visto a predominância do uso de fontes hídricas, um recurso fragilizado com estiagens, ressaltando a necessidade de uma maior diversificação e investimentos em recursos regionais (EPE, 2018).

A transição energética para sistemas de energia mais sustentáveis representa um grande desafio tecnológico, pois requer aumentos significativos na implantação de formas alternativas de tecnologias baseadas em energia renovável, adoção de marcos de políticas públicas e de preços internacionais de energia competitivos, bem como oferecer condições locais para o empreendedorismo e a disponibilidade de recursos e tecnologia (EPE, 2016).

A implementação da produção de energia a partir de fontes renováveis pode ocorrer a partir de diferentes estratégias de incentivo para alavancar o mercado, com ações de curto ou longo prazo (AQUILA et al., 2017). A ampla exploração de fontes energéticas alternativas no Brasil é referência internacional, sendo um cenário estimulante para a regulamentação de novos mercados, aprimorando o planejamento de energia a longo prazo levando em consideração questões econômicas, sociais e ambientais (BONDARIK et al., 2018).

Reichert; Souza (2021) demonstraram em seu trabalho que no Brasil o fornecimento de eletricidade provém majoritariamente de fontes renováveis com a predominância das hidrelétricas sendo, portanto, necessário o uso de fontes térmicas para o suprimento da demanda em períodos de estiagem. Mediante aos efeitos reversos a essa dependência, o estudo sugere maior participação de fontes renováveis não convencionais, como biomassa para a diversificação e segurança da matriz elétrica.

Em 2016 foi reportado, nas estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil, uma redução de 7,0% em relação ao ano anterior por parte do setor de energia, representando um reflexo do menor consumo de combustíveis fósseis, principalmente, por parte do setor de transporte rodoviário. Entretanto, a redução também se sucede da recessão econômica do país e conseqüente diminuição da atividade industrial. No ano de 2018 foi alcançado uma participação mundial de fontes renováveis na matriz elétrica de 26%, enquanto no Brasil a participação atingiu 83,3%. O registro de emissões per capita no Brasil foi de 2,0 tCO₂/hab, ou seja, um brasileiro ao produzir e consumir energia emite em média 7,5 vezes menos GEE do que um americano (DUTRA et al., 2019; EPE, 2019).

Ações para o desenvolvimento atreladas a conceitos de responsabilidade ambiental, são asseguradas no Brasil por instrumentos legais além dos previstos na PNMC, tais como normas que fomentam e regulamentam o setor energético, como a Lei da Política Energética Nacional, nº 9.478/1997, a Lei da Política Nacional de Biocombustíveis (Renovabio), nº 13.576/2017 e

as Resoluções Normativas da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), que regulamentam a microgeração e minigeração de energia distribuída, como a nº 482/2012. A regulamentação sobre as instituições financeiras responsabiliza a inserção da sustentabilidade no crescimento econômico junto de ações efetivas no enfrentamento das alterações climáticas e suprimento da demanda nacional.

O Brasil sendo detentor de uma forte atividade agrícola cujos resíduos são ricos em matéria orgânica, aliado a uma crescente população e um aumento exponencial na geração de resíduos sólidos urbanos e, de tecnologias que permitem o tratamento destes resíduos e a geração de energia como o biogás, pode levar à uma economia circular com geração de energia, captura e sequestro de carbono, emissões negativas e, conseqüentemente, à mitigação das mudanças climáticas (BRIGAGÃO et al., 2021).

A produção de biogás está em constante implementação no Brasil, enquanto essa tecnologia já se encontra amplamente incorporada à matriz energética dos países europeus. Em 2018 o Brasil registrou 276 unidades instaladas para a geração de biogás, nas quais 69% eram para a produção de eletricidade. Sendo utilizado, predominantemente, resíduos agrícolas como substrato, entretanto, as plantas de processamento de resíduos sólidos urbanos ou de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgoto, apesar de reduzidas, demonstram grande potencial (MITO, 2019).

Atualmente, o Brasil possui um grande potencial de energia renovável, atingindo uma geração distribuída de 4 GW de potência instalada em 2020 (ANEEL, 2020). Segundo Bezerra (2019), o desenvolvimento do mercado livre de energia elétrica e a microgeração de energia, bem como o desenvolvimento de tecnologias para redução do custo de geração, levaram a formação de um novo perfil de consumidor, muito mais flexível e adepto a novas oportunidades, que compreendam a redução de custos, inovação tecnológica, eficiência energética a adesão de valores como a sustentabilidade.

Em janeiro de 2022 a lei 14.300/2022 instituiu o marco legal da microgeração e minigeração distribuída, no qual o consumidor brasileiro pode gerar sua própria energia elétrica a partir de fontes renováveis ou cogeração qualificada. Inclusive pode fornecer o excedente para a rede de distribuição de sua localidade. Assim, a lei ressalta o crescimento e a relevância da geração distribuída no setor elétrico, e fornece segurança jurídica para os agentes que atuam no segmento, permitindo o desenvolvimento do setor de forma saudável (BRASIL, 2022).

Devido a sua heterogeneidade, o território brasileiro possibilita a exploração de diferentes alternativas de energia, destacando-se os cenários favoráveis a exploração dos recursos eólico, hídrico e de biomassa, que podem ser aproveitados para fins de geração

distribuída ou centralizada de energia. E, conseqüentemente, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis, redução das emissões de GEE, segurança energética e controle das mudanças climáticas. Além da melhoria da qualidade de vida nos centros urbanos, com uso de tecnologias regionais que ao gerarem energia contribuam com outros produtos de valor agregado, como por exemplo, para a melhoria do índice de tratamento de resíduos orgânicos gerados no país.

2.3 Gestão sustentável

A sustentabilidade busca o uso inteligente dos recursos para a sua preservação e redução de impactos favorecendo qualidade ao meio ambiente, a economia e a sociedade. Desta forma, a valorização dos resíduos através da sua transformação em energia tem despertado interesse de diversos países, em especial os europeus, onde a tecnologia conhecida como *Waste-to-Energy* (WTE) já vem sendo aplicada em escala industrial. Uma tecnologia que contribui para o controle de mudanças climáticas, pois segundo estudos do IPCC (2006), o sistema WTE emite baixas quantidades de GEE, como gás carbônico e metano. Sendo reconhecido como um dos sistemas de tratamento de resíduos mais ambientalmente sustentáveis (MOUSTAKAS et al., 2020). Países membros da União Europeia, Estados Unidos, China, Índia, entre outros priorizaram a técnica de WTE para o tratamento de resíduos, pois além de dar uma destinação sustentável aos resíduos, contribui para a geração de energia elétrica limpa e renovável (SILVA; MARQUES; EL-DEIR, 2020).

O Japão, outro país modelo na gestão sustentável de resíduos e um dos líderes neste mercado que engloba modelos de negócio que usam tecnologia para transformar resíduos, principalmente os não-recicláveis e orgânicos em fontes de energia renováveis, recupera mais de 70% dos seus resíduos sólidos (MARTINEZ, 2021).

No Brasil, cerca de 40% dos resíduos são depositados de maneira inadequada, gerando problemas socioambientais. De acordo com relatório da ABRELPE (2020) isso representa um impacto na saúde de mais de 70 milhões de brasileiros e gera custos de bilhões de reais por ano aos setores públicos. Para uma gestão sustentável é interessante investimentos para o aproveitamento do potencial energético dos resíduos, aliando fontes renováveis e a prevenção de danos ambientais.

A recuperação energética de resíduos pode ser feita por meio de tratamento biológico, através do processo de digestão anaeróbia, que trata a matéria orgânica, devidamente separada do lixo comum. Como também por tratamento térmico, utilizando tecnologias de incineração,

que processam resíduos sólidos misturados. Ambos os tratamentos resultam em uma fonte de energia renovável e limpa – podendo substituir o uso de combustíveis fósseis e com uma pegada ecológica muito maior.

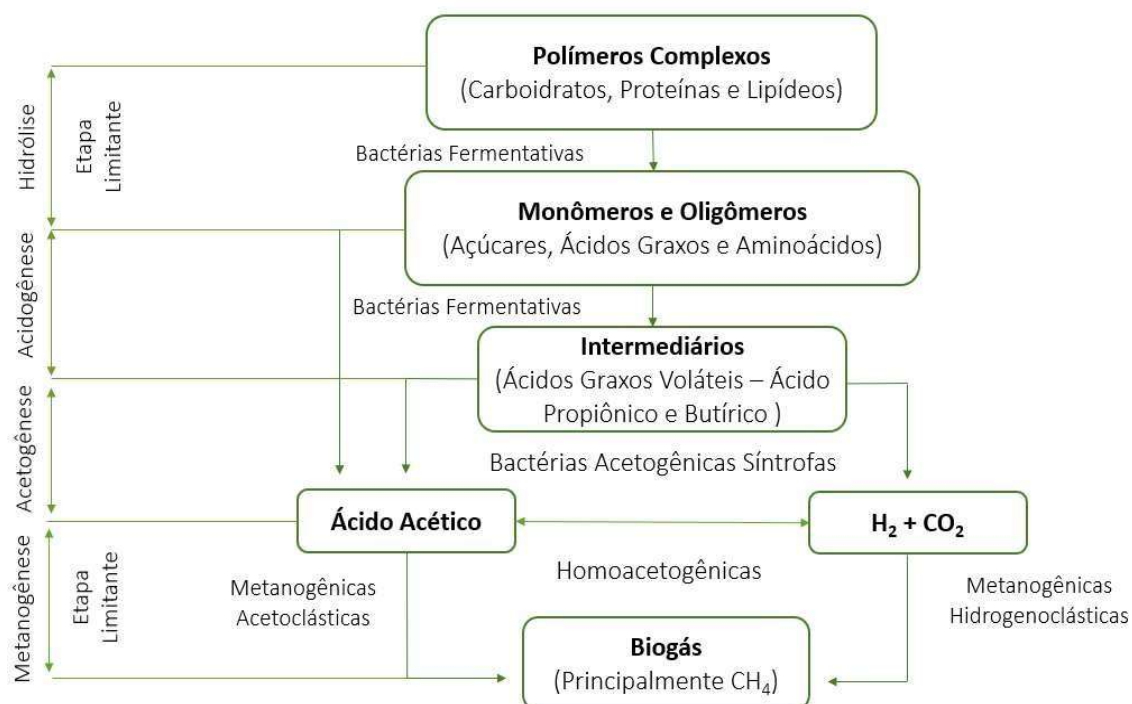
Segundo a Associação Brasileira de Recuperação Energética de Resíduos (ABREN) o Brasil tem potencial para a construção de até 250 usinas *Waste-to-Energy*, com 20 megawatts (MW) de potência instalada. Somadas ao potencial de usinas de biogás a partir de recursos sólidos urbanos, elas podem atender até 7,9% da demanda de eletricidade do país e gerar investimentos de cerca de R\$ 200 bilhões (MARTINEZ, 2021).

Aproveitar o potencial energético dos resíduos, também é uma forma de tornar o acesso à energia e ao saneamento básico mais abrangentes. O processo de digestão anaeróbia possui baixo custo operacional e de manutenção e pode ser adaptado a diferentes contextos locais, sendo uma alternativa para comunidades isoladas e/ou de baixa renda, que não contam com rede de fornecimento de energia ou serviço de gestão de resíduos não-recicláveis (MARTINEZ, 2021).

2.4 Digestão anaeróbia

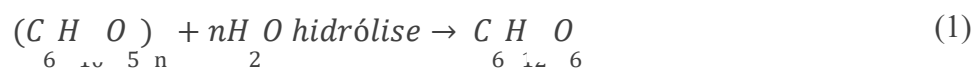
A digestão anaeróbia ou biodigestão é um processo biológico natural que envolve uma série de reações bioquímicas onde compostos orgânicos complexos são degradados por diferentes espécies de microrganismos em condições anóxicas, gerando como principal produto um biogás rico em metano. O processo ocorre em quatro estágios principais, conduzidos de forma sequencial por diferentes culturas de microrganismos, como descrito pela Figura 2. Cada etapa é realizada por diferentes grupos de microrganismos, em sintrofia, e podem requerer diferentes condições ambientais (KUNZ; STEINMETZ; DO AMARAL., 2019).

Figura 2. Processo de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia.

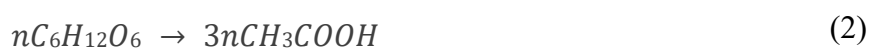


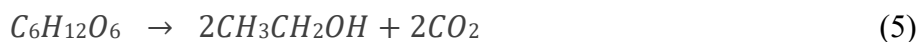
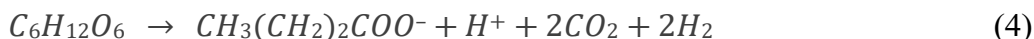
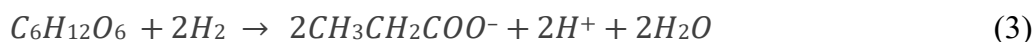
Fonte: Adaptado de Chen et al., 2016.

Na primeira etapa, chamada de hidrólise, ocorre a transformação da matéria orgânica complexa como carboidratos, proteínas e lipídios pelas bactérias hidrolíticas (reação 1), que ao liberarem enzimas, por meio de reações bioquímicas, decompõem compostos orgânicos em produtos solúveis como açúcares, ácidos graxos e aminoácido de modo a serem processados pelas células (GERARDI, 2003; ABBASI; TAUSEEF; ABBASI, 2011). As bactérias hidrolíticas são resistentes à uma ampla faixa de pH (4-11) (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2009). Entretanto, de acordo com estudo realizado por ZHANG et al. (2005), melhores resultados são obtidos em pHs entre 6 e 8.

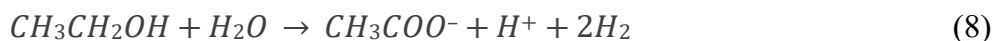
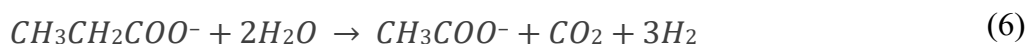


Na sequência, ocorre a etapa de acidogênese (reações 2 a 5) (KRISHNA; KALAMDHAD, 2014), onde os produtos solúveis da hidrólise são metabolizados no interior das células microbianas (bactérias acidogênicas) formando componentes intermediários, tais como ácidos graxos voláteis e álcoois, além de promover o surgimento e crescimento de novas células microbianas (GHOFRANI-ISFAHANI et al., 2020; CYSNEIROS et al., 2012; PHAM et al., 2012).





Os ácidos orgânicos produzidos durante a acidogênese são oxidados parcialmente na etapa de acetogênese, terceira etapa da digestão anaeróbia, formando hidrogênio, dióxido de carbono e acetato (reações 6 a 8). Apesar da formação de ácidos ao longo da biodigestão as bactérias acetogênicas e as bactérias presentes na fase final possuem um desempenho enzimático ideal em um meio com o pH variando entre 6,5 e 8. Portanto, para uma melhor estabilização do processo de digestão anaeróbia deve-se respeitar essa faixa de pH (CHERNICHARO, 2007).



Na última etapa, chamada de metanogênese, o H_2 e o acetato são convertidos em (metano pelas bactérias metanogênicas (GHOFRANI-ISFAHANI et al., 2020). As bactérias que atuam nesta fase são estritamente anaeróbias classificados dentro do domínio das *Archaeas*. Existem dois mecanismos básicos para a geração de metano, o acetoclástico e o metanogênese hidrogenotrófico. No primeiro, as bactérias acetotróficas fermentam o ácido acético em CH_4 e CO_2 (reação 9), os principais grupos representantes são as *Methanosarcina thermophila*, que utilizam o acetato, *Methanosaeta* e *Methanohalophilus portucalensis*, que produzem metano a partir do grupo metil do ácido acético e estão presentes em maior quantidade (BAUER et al., 2008).

Já no segundo mecanismo, as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas usam CO_2 e H_2 para produzir gás metano (reação 10). Entre as famílias que se destacam podemos citar *Methanosarcina*, *Methanohalophilus*, *Methanomicrobium*, *Methanoculleus* (BAUER et al., 2008; KRISHNA; KALAMDHAD, 2014; POSTAWA; SZCZYGIEŁ; KUŁAŻYŃSKI, 2021).



Apesar das *archeas* metanogênicas acetoclásticas liberarem menos energia que as hidrogenotróficas, estas processam CO_2 para a produção de metano. Isso ajuda na redução da quantidade final de gás carbônico no biogás gerado. Essa característica é explorada por

tecnologias mais modernas para gerar biogás com um percentual cada vez maior de metano (BAUER et al., 2008; MACHADO, 2016).

Em relação a taxa de crescimento da população bacteriana da metanogênese, há grande sensibilidade das bactérias às mudanças bruscas de ambiente fazendo com que a taxa seja baixa. Assim, alterações de temperatura podem causar desequilíbrio nas culturas envolvidas no processo de digestão anaeróbia, principalmente nas bactérias metanogênicas (MACHADO, 2016). Portanto, os microrganismos da digestão anaeróbia devem ser adaptados à faixa de temperatura ideal de trabalho. Para as bactérias mesofílicas, que operam numa faixa de 20 a 45 °C, o processo é interrompido em temperaturas abaixo de 10 °C, enquanto acima de 65 °C, devido ao excesso de calor, as enzimas perdem a função de degradar a matéria orgânica (BAUER et al., 2008).

A caracterização da matéria orgânica é de grande importância para determinar ou prever a eficiência do processo de digestão anaeróbia. Quanto maior for a quantidade de matéria orgânica presente no resíduo a ser tratado, maior será o potencial de produção de biogás (MACHADO, 2016). Segundo Khalid et al. (2011) e Puyuelo et al. (2011), a relação entre carbono e nitrogênio (C/N) ideal para a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos varia entre 20 e 35. No entanto, Bouallagui et al. (2009) sugerem que a relação C/N entre 22 e 25 parece ser apropriada para a digestão anaeróbia de resíduos de frutas e hortaliças. Valores abaixo deste intervalo indicam substratos ricos em proteína e quando submetidos à digestão anaeróbia resultam na liberação de elevados teores de amônia livre. Por outro lado, valores acima de 25 indicam falta de nitrogênio, ou seja, limitações na formação de proteína, que resultam em consequências negativas quanto à energia e metabolismo dos microrganismos (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2011 citado por EDWIGES, 2017).

Conhecendo-se o valor de nitrogênio na amostra é possível avaliar o equilíbrio da relação C:N no sistema, sendo que uma razão elevada induz a uma baixa taxa de solubilização de proteína e baixas concentrações de nitrogênio no sistema, conseqüentemente, há a rápida degradação do nitrogênio pelos microrganismos, diminuindo a geração de biogás inviabilizado a produção (MAO et al., 2015).

De acordo com a literatura, a hidrólise dos carboidratos fermentescíveis é a etapa limitante do processo, exigindo muitas vezes a adoção de estratégias que levem ao aumento da velocidade global de reação e, conseqüentemente, da produção de biogás. Dentre algumas estratégias destacam-se a codigestão com outros substratos (ex. dejetos da suinocultura e/ou vinhaça), a realização de pré-tratamentos químicos, físico-químicos ou biológicos e a adição de aditivos (ALI; MAHAR; SHERAZI, 2019). No entanto, alguns estudos afirmam que o tipo do

pré-tratamento (químico ou físico-químico) ou a alta dosagem de enzimas, no caso do pré-tratamento biológico, podem elevar consideravelmente os custos operacionais do processo, inviabilizando a sua aplicação para a produção de bioenergia. Os efeitos inibitórios de substâncias e a interação entre diferentes microrganismos no processo de digestão são fatores-chave para que se tenha um processo eficiente (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; AMANI; NOSRATI; SREEKRISHNAN, 2010). Vários estudos buscam identificar os fatores que inibem o processo de digestão anaeróbia, bem como propor métodos que possam estimular as interações sintróficas de diferentes microrganismos e suas reações químicas associadas no processo de digestão (DOBRE; NICOLAE; MATEI, 2014; ANUKAM et al., 2019).

Mesmo que o processo de digestão anaeróbia esteja bem estabelecido para a produção de energia renovável e para valorização de resíduos orgânicos, a otimização de seus parâmetros operacionais ainda é essencial, principalmente, quando se deseja promover o aumento das interações entre as diferentes culturas microbianas e, conseqüentemente, aumentar a produção de metano.

Nesse contexto, a adição de compostos inorgânicos externos, como, por exemplo, nanopartículas a base de magnetita e zeólita, pode ser uma alternativa interessante e de baixo custo. Esses compostos são biocompatíveis e agem sobre o metabolismo dos microrganismos estimulando suas atividades biológicas, favorecendo as transformações enzimáticas nos processos da digestão anaeróbia e, conseqüentemente, o aumento da produção de metano (GHOFRANI-ISFAHANI et al., 2020; LIU et al., 2015; VINTILOIU et al., 2013).

Elementos como Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Mo são reportados na literatura como sendo agentes decisivos para a multiplicação das bactérias metanogênicas. Por apresentarem transferência direta de elétrons entre espécies, esses materiais nanométricos penetram facilmente na parede celular do microrganismo, participando da sua nutrição e da troca de elétrons com outros microrganismos. Além disso, Se, Co, Ni, Mo e W desempenham um papel importante nas reações metabólicas inerentes a formação de metano, atuando como cofatores enzimáticos necessários ao equilíbrio do processo de digestão anaeróbia (GHOFRANI-ISFAHANI et al., 2020; ABDELSALAM et al., 2017).

No entanto, a dosagem desses aditivos deve ser avaliada de acordo com cada substrato utilizado, a fim de se evitar uma possível contaminação, que por sua vez pode resultar no retardamento do processo. Desta forma, é importante avaliar a influência da adição de compostos externos (nanopartículas) sobre os parâmetros cinéticos do processo de digestão e de produção de biogás, visando o seu máximo rendimento (ALI; MAHAR; SHERAZI, 2019).

Conforme informações apresentadas no trabalho desenvolvido por Chowdhury (2021), a digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos apresentou melhores resultados na análise do ciclo de vida (LCA) quando comparado a outras fontes de energias renováveis, como a hídrica, solar e eólica. A qualidade dos produtos obtidos e parâmetros de operação estão diretamente ligados as características da matéria-prima.

O biogás produzido pelo processo de digestão anaeróbia pode ter várias outras aplicações além da geração de eletricidade, como, por exemplo, ser destinado ao aquecimento doméstico, utilizado como combustível veicular, participar da cogeração de eletricidade e calor, ser injetado na rede de gás natural como biometano (após tratamento e purificação), como também ser empregado na indústria química.

2.5 Nanopartículas (NPs)

Nanopartículas são materiais que se apresentam na dimensão de 1 a 100 nanômetros. Nessa faixa as partículas sofrem mudanças do estado de ligação dos átomos ou da molécula que constituem as partículas, de maneira que os novos materiais formados exibem propriedades magnéticas, mecânicas, ópticas, químicas e elétricas, as quais dependem da forma e tamanho, e que não são apresentadas pelos mesmos materiais na forma macroscópica, despertando o interesse tanto para investigações fundamentais como para aplicações (HOSOKAWA et al., 2007).

Nanopartículas como as de óxidos de ferro, especificamente, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente, porém acima da temperatura de *Curie*, apresentam comportamento paramagnético. Na escala nanométrica apresentam comportamento super paramagnético para temperaturas acima da temperatura de bloqueio, ou seja, possuem alto valor de magnetização de saturação e ausência de histerese (LETTI, 2017).

Estas propriedades as colocam como candidatas potenciais para um vasto número de aplicações tecnológicas em áreas que vão da eletrônica (blindagem eletromagnética, spintrônica, etc.) à medicina, seja para diagnóstico e/ou terapia. Os sistemas SPION (do inglês super paramagnetic iron oxide nanoparticles) são formados por ferritas cúbicas de óxidos de ferro com estrutura espinélio, representada pela fórmula $MFexOy$, em que M representa os cátions metálicos bivalentes, incluindo o ferro, o manganês, o cobalto, o níquel, o cobre, o zinco ou cádmio (LETTI, 2017).

O uso de campo magnético na digestão anaeróbia vem chamando atenção entre os pesquisadores devido ao seu baixo consumo de energia no caso de sistemas que precisam de energia para gerar o campo magnético induzido ou mesmo nenhum consumo de energia para sistemas que utilizam ímãs para realizar o tratamento (PESSOA; SOBRINHO; KRAUME, 2020).

Assim, os nanomateriais de óxido de ferro com inércia química, baixa nocividade e biocompatibilidade indicam um potencial notável em combinação com a biotecnologia (GUPTA; GUPTA, 2005). Gombos et al. (2013) usaram ferrato (VI) para remover compostos orgânicos em águas residuais urbanas secundárias cujas taxas de remoção de DBO diminuíram cerca de 40% durante o tempo de exposição. Bani (2015) mostrou que o ferro de valência zero devido à sua propriedade de redução única, a presença de área de superfície e alta atividade no substrato de carbono é usado para remover nitrato (HESNI et al., 2020).

Alguns óxidos metálicos podem atuar como canais eletrônicos entre acetogênicos e metanogênicos em processos de transferência direta de elétrons interespecíes (DIET) devido à sua boa condutividade elétrica composicional. Assim esses óxidos podem atuar como doadores de elétrons liberando íons metálicos, como Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , podendo aumentar a hidrólise de matéria orgânica complexa, melhorando sua biodegradação (XU et al., 2020).

De maneira que há perspectivas futuras, a utilização de nanopartículas magnetizadas (NPs de Fe) em processos de digestão anaeróbia para conversão de matéria orgânica em energia é bastante promissora. Isso se deve à alta área superficial, estrutura porosa e propriedades supermagnéticas, que podem atuar como ativadores de um catalisador de degradação, como um fotocatalisador (KWEINOR; RATHILAL, 2020).

Estudos prévios têm demonstrado que reatores sob influência de magnetismo podem colaborar na produção de biogás. Matos *et al.* (2016) investigaram a influência de um campo magnético na atividade microbiológica, sinalizando assim uma possível influência positiva no processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos, através do aumento na velocidade de consumo de açúcar, crescimento microbiano e variação do pH.

Leite (2020) avaliou o efeito da suplementação do meio com sulfato de ferro. O autor usou vinhaça no processo de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia e, obteve um processo estável e sem acúmulo de produtos intermediários, porém não alcançou um aumento na produtividade e da qualidade do biogás.

Segundo Leite (2020), o material particulado de ferro pode não ter grande impacto na produção de biogás sem a adição de outros metais para atuarem na atividade microbiológica, mas pode atuar como um filtro e ajudar na estabilidade do processo.

Nas últimas décadas, novas rotas sintéticas para produção de nanopartículas magnéticas tais como, a coprecipitação química em meio aquoso e a decomposição térmica de compostos de coordenação foram desenvolvidas. Estes métodos permitem o controle do formato e do tamanho dos nanomateriais, além da dispersão de tamanho. Em alguns casos, as nanopartículas são monodispersas e podem ser produzidas em grandes quantidades a baixo custo (MAHMOUDI et al., 2011).

Um dos métodos químicos mais utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas é a coprecipitação química de íons de metais de transição em meio aquoso. Tal método utiliza baixa temperatura de síntese, equipamentos de baixo custo e a possibilidade de sintetizar grandes quantidades de partículas com propriedades controladas. O tamanho, a forma e a composição das nanopartículas dependem de diversos fatores como: tipo de sais de ferro utilizados (cloretos, sulfatos, nitratos), razão molar dos íons de ferro $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, temperatura da reação, pH do meio, concentração dos íons, velocidade de agitação, entre outros.

2.6 Biogás

Resíduos agropecuários, resíduos agroindustriais, resíduos sólidos urbanos, aterros de resíduos orgânicos, esgoto sanitário e fermentação de dejetos animais estão entre as fontes mais importantes para geração de biogás. No entanto, sua composição e, conseqüentemente, a concentração de metano varia diretamente com o tipo de matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia e as com condições operacionais dos biodigestores. De forma geral, a composição do biogás apresenta em média cerca de 50-75% de metano (CH_4) e 25-50% de dióxido de carbono (CO_2), além de traços de outros elementos como vapor de água (H_2O), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3), conforme apresentado na Tabela 1. Sua utilização pode ser direcionada à geração de energia térmica, elétrica ou para produção de biometano (biogás com uma concentração de metano superior a 96,5%), visando atender à demanda industrial ou uso como combustível veicular (RAÍZEN, 2019; KUNZ; STEINMETZ; DO AMARAL., 2019). Contudo, a heterogeneidade dos resíduos sólidos orgânicos e a necessidade de lidar com altos teores de carboidratos no processo de digestão anaeróbia representam um desafio a implantação da tecnologia.

Segundo o relatório do CIBiogas (2019), 78% das plantas de biogás em operação no país são de pequeno porte. A produção descentralizada de energia por meio do biogás traz soluções estratégicas e tecnológicas para problemas relacionados ao fornecimento e ao consumo de energia, por meio das *microgrids*, ou seja, pequenas redes de distribuição de

energia, que atendem demandas locais e de áreas remotas. Além das *smart grids*, também conhecidas como redes inteligentes de energia, que englobam tecnologias que aumentam a eficiência e qualidade dos sistemas de geração de eletricidade, sendo muito relevante para o desenvolvimento regional.

Tabela 1. Composição química do biogás.

Componentes	Concentrações (v/v)
CH ₄	50 – 75 %
CO ₂	25 – 50 %
H ₂ S	0 – 5000 ppm
NH ₃	0 – 500 ppm
N ₂	0 – 5 %
H ₂ O (vapor)	1 – 5 %

Fonte: Adaptado de Edwiges, 2017.

Para a efetiva integração ao setor de biocombustíveis a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia precisa ser técnica e economicamente viável, em comparação não apenas com as demais fontes de bioenergia, mas também com os combustíveis fósseis tradicionais, além de ser tecnicamente adequada ao local de implantação. Assim o biogás representa uma fonte energética viável e apta a melhorias e otimizações (POSTAWA; SZCZYGIEL; KUŁAŻYŃSKI, 2021).

Após a produção, o biogás terá que ser purificado. Um dos componentes que deve ser removido é o gás sulfídrico (H₂S), por ser altamente corrosivo para a maioria dos equipamentos utilizados nos processos de conversão energética. É necessário remover a umidade do gás, pois a presença de água reduz o seu poder calorífico, afetando o processo de queima, a temperatura adiabática de chama e limites de inflamabilidade. Uma das aplicações que requer grau de pureza mais elevado é o uso veicular. Para esse uso, o biogás precisa apresentar uma fração elevada de metano (> 95%) e ter a remoção de todo CO₂ presente e outras impurezas, passando a ser denominado após a purificação de biometano, o qual também pode ser utilizado como substituto ao gás natural (KUNZ; STEINMETZ; DO AMARAL, 2019). O investimento em infraestruturas para o aproveitamento do biogás e seus derivados contribui também para a diversificação da matriz energética brasileira, o que eleva a segurança energética no país.

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o uso de nanopartículas como aditivos para maximizar a produção de biogás durante o processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos. Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica de Campinas. Na sequência será apresentada a metodologia de pesquisa utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Coleta dos resíduos orgânicos

Os resíduos orgânicos utilizados na digestão anaeróbia foram frutas e vegetais que não estavam em condições adequadas para o consumo. A seleção dos resíduos foi realizada a partir de dados fornecidos pela Central de Abastecimento de Campinas (CEASA), onde buscou-se selecionar os resíduos de frutas e vegetais com maior oferta ao longo do ano. A partir de dados disponíveis na literatura foram avaliados os teores de carbono e de nitrogênio presentes nos resíduos previamente selecionados a fim de encontrar uma razão ideal de carbono e nitrogênio, visto que a presença dos nutrientes deve se apresentar de forma equilibrada para que se tenha um melhor desempenho no processo de digestão anaeróbia para produção de biogás.

A quantidade de nitrogênio e carbono é um fator importante na produção de biogás, visto que servem de alimentos para as bactérias anaeróbias, as quais utilizam o nitrogênio para formar sua estrutura celular e o carbono para obter energia (JAIN et al. 2015).

A partir da avaliação dos teores de carbono e nitrogênio presentes nos resíduos, seis tipos foram selecionados e são apresentados na Tabela 2, a seguir. Como inóculo no processo foi utilizado dejetos de equinos.

Tabela 2. Tipo e quantidade de resíduos.

Resíduo	Percentual na mistura (%)
Banana	30,0
Batata	22,0
Inhame	45,0
Maçã	1,0
Mamão	1,0
Manga	1,0

Fonte: Própria.

3.2 Caracterização dos resíduos orgânicos

3.2.1 Tamanho da partícula

Os resíduos de frutas e vegetais selecionados foram previamente processados para redução do tamanho da partícula para aproximadamente 1 cm e, conseqüentemente, aumento da sua área superficial, de forma a contribuir com a disponibilidade dos nutrientes aos microrganismos, auxiliando o desenvolvimento das reações bioquímicas e favorecendo principalmente a etapa de hidrólise em que os microrganismos trabalham com moléculas mais complexas.

Para o dejetos de equino, utilizado como inóculo nos ensaios, foi realizada análise granulométrica utilizando um conjunto de peneiras Tyler. As peneiras foram montadas em ordem crescente do tamanho de abertura da malha, tendo a peneira do fundo uma abertura por malha de 0,149 mm e a peneira de topo 2,38 mm. Foram transferidos para a peneira do topo 50 g de dejetos equino seco e triturado. Em seguida, o sistema de peneiras foi agitado mecanicamente por cerca de quinze minutos. Ao término da agitação a fração retida na peneira de 100 Mesh foi utilizada no processo de digestão anaeróbia. Na Tabela 3 são mostrados os dados na análise gravimétrica realizada.

Tabela 3. Análise gravimétrica do dejetos equino (inóculo).

Nº da peneira (Mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (g)
8	2,38	1,53
14	1,41	4,85
20	0,84	4,95
35	0,50	16,48
60	0,250	9,18
100	0,149	13,01

Fonte: Própria.

Angelidaki et al. (2009) apontam que o tamanho das partículas é um parâmetro importante na taxa de produção de biogás, pois a redução da granulometria da amostra contribui para uma maior reatividade e reduz o tempo de degradação.

3.3.2 Teor de umidade

Os teores de umidade da mistura dos resíduos e do inóculo foram obtidos pelo método gravimétrico. Amostras de resíduos e de inóculo contendo, aproximadamente, 2,0 g de material, previamente pesado, foram levadas à estufa e mantidas à 100 °C por 2 h, até atingir massa constante.

A umidade da amostra é expressa em porcentagem e é definida como a massa de água presente na amostra pela massa total da amostra x 100, conforme mostrado na Equação 1, a seguir.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{\text{massa da água}}{\text{massa total da amostra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

3.3.3 Determinação do teor de cinzas

Foi realizada a determinação de cinza total da mistura dos resíduos de alimentos (banana, batata, inhame, maçã, mamão e manga) e do dejetos equino.

Para a determinação do teor de cinzas foi utilizada a Equação 2.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de cinzas}}{\text{massa de sólidos secos}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

As amostras foram colocadas em placas de Petri e levadas a estufa e mantidas à 100 °C durante duas horas. Após o tempo de secagem, as placas com amostras foram resfriadas em dessecador e, em seguida, pesadas. As amostras foram transferidas para cadinhos calcinados e estes, colocados em uma mufla à 550 °C por 3 h, com objetivo de obter cinzas brancas.

3.3.4 Determinação de sólidos totais

O teor de sólidos é expresso em porcentagem e foi determinado utilizando a Equação 3, a seguir.

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{\text{massa da amostra seca}}{\text{massa total da amostra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

3.3.5 Determinação da matéria orgânica

A partir da massa de cinzas e da massa total da amostra (em base seca) foi possível determinar o teor matéria orgânica utilizando a Equação 4.

$$\text{Teor de matéria orgânica} = \left(\frac{\text{massa de sólidos secos} - \text{massa de cinzas}}{\text{massa total da amostra em base seca}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

3.3.6 Determinação de nitrogênio total

O nitrogênio total das amostras de resíduo e inóculo foi determinado utilizando o Método de Kjeldahl. O método consiste na mistura de 0,1 g de amostra com 2,05 g de catalisador (sulfato de cobre (CuSO₄) e sulfato de sódio (Na₂SO₄)). Na sequência a mistura é colocada em tubos para que ocorra a digestão. Hidróxido de sódio (40%) é adicionado ao produto obtido da digestão e submetido à destilação. O destilado é coletado em solução de ácido bórico com indicador (vermelho de metila 0,2% e azul de metileno 0,2%). Procedendo-se em seguida à titulação com solução padrão de ácido clorídrico. A determinação de nitrogênio total foi realizada no Instituto Brasileiro de Análises (IBRA).

3.4 Síntese das nanopartículas

As nanopartículas de óxido de ferro utilizadas nos ensaios de digestão anaeróbia foram sintetizadas no Laboratório de Pesquisa da Faculdade de Química e os materiais usados na síntese são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Materiais usados na síntese das nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄).

Materiais	Especificações	Marca
Cloreto de férrico anidro (FeCl ₃)	Cloreto de férrico anidro Teor 98,0%	Vetec
Sulfato de ferro (FeSO ₄ .7H ₂ O)	Sulfato de ferro (OSO) P.A.-A.C.S. Teor 99,0%	Synth
Hidróxido de sódio (NaOH)	Hidróxido de sódio P.A. Teor 99,0%	Synth
Água deionizada	Água milli-Q	Laboratório de química da PUC-Campinas

Fonte: Própria.

Para a síntese das nanopartículas foi utilizado o método de coprecipitação proposto por Ballesteros (2012). O método consiste em uma mistura de sais em ambiente aquoso seguido de precipitação de um hidróxido. A coprecipitação é um método apropriado para preparação de nanopartículas em grandes quantidades, pois é um processo de baixo custo e ocorre à baixa temperatura, quando comparado aos métodos convencionais (SOUZA, 2008).

O processo de síntese por coprecipitação ocorre em duas etapas, na primeira, chamada de nucleação, ocorre a formação de centros de cristalização. Na segunda etapa, ocorre o crescimento das partículas. A formação da magnetita (Fe_3O_4) pode ser representada pela reação química (11).



Foi preparada uma solução de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de íons ferro com soluções de cloreto de ferro (FeCl_3) e sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), na proporção 2:1. Em agitação, e a uma temperatura de 100°C foi gotejado uma solução $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de sódio até se alcançar um pH entre 12-13. A partir dessa solução um precipitado foi formado e, esse foi lavado com água destilada e centrifugado até alcançar pH 7.

3.4.1 Caracterização das nanopartículas

Após a síntese das nanopartículas, as suas propriedades foram determinadas utilizando as técnicas descritas a seguir.

Espectroscopia no UV-visível

A leitura da absorbância das nanopartículas de ferro sintetizadas foi realizada com cubetas de quartzo de 1 mm e 10 mm (Microsanal S/A) em um espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo Uv Spectrophotometer UV-1800 na faixa de comprimento de onda 200 nm a 800 nm.

Microscopia de força atômica

O tamanho e a forma das nanopartículas de ferro foram investigados por meio de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM). As suspensões de nanopartículas foram aplicadas em superfícies de silício ($20 \times 20 \text{ mm}$) e secas ao ar por pelo menos 2 h à 20°C sob 60% de umidade. As imagens topográficas de AFM sem contato foram obtidas com um Thermo Microscope AutoProbe CP-Research no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do Instituto de Física da UNICAMP, utilizando a constante de mola ultrabaixa do seu *cantilever* de nitreto de silício (Si_3N_4) (ca. $0,03 \text{ N m}^{-1}$), com uso de pontas de pequena curvatura (ca. 5 nm de raio)

e a taxa de varredura de 1 a 4 Hz. As medidas das dimensões das partículas foram obtidas com o software AFM.

Microscopia de força magnética

A microestrutura magnética das nanopartículas foi avaliada utilizando a análise por microscopia de força magnética (MFM). Ela permite avaliar o padrão de distribuição de campo de uma amostra nanotizada, mas sem distribuição de magnetização ou magnitude de campo (Teschke, 2001). Parâmetros como força magnética devido ao perfil de amplitude da amostra e do gradiente magnético também podem ser determinados usando a MFM.

Para avaliação da força do campo magnético das nanoestruturas, foram avaliados os gradientes magnéticos detectando mudanças na fase ou frequência ressonante das sondas *cantilever* oscilantes. As pontas *cantilever* foram magnetizadas usando um ímã permanente em forma cilíndrica com 2,0 cm de diâmetro, comprimento de 1,0 cm e $|\mathbf{B}| \cong 0,1$ T.

Todas as imagens foram obtidas à temperatura ambiente. Os *cantilêver* MFM (modelo #MSNC-MFMT-A) têm pontas revestidas pelo fabricante com platina ou cobalto, com corrente de mola de 5,0 N/m e operando em frequência ressonante de 183,9 kHz, *set point* de 0,0427 μm , ganho de 0,153 e unidade piezo a 13%. Taxa de varredura de 0,5- 1,0 Hz.

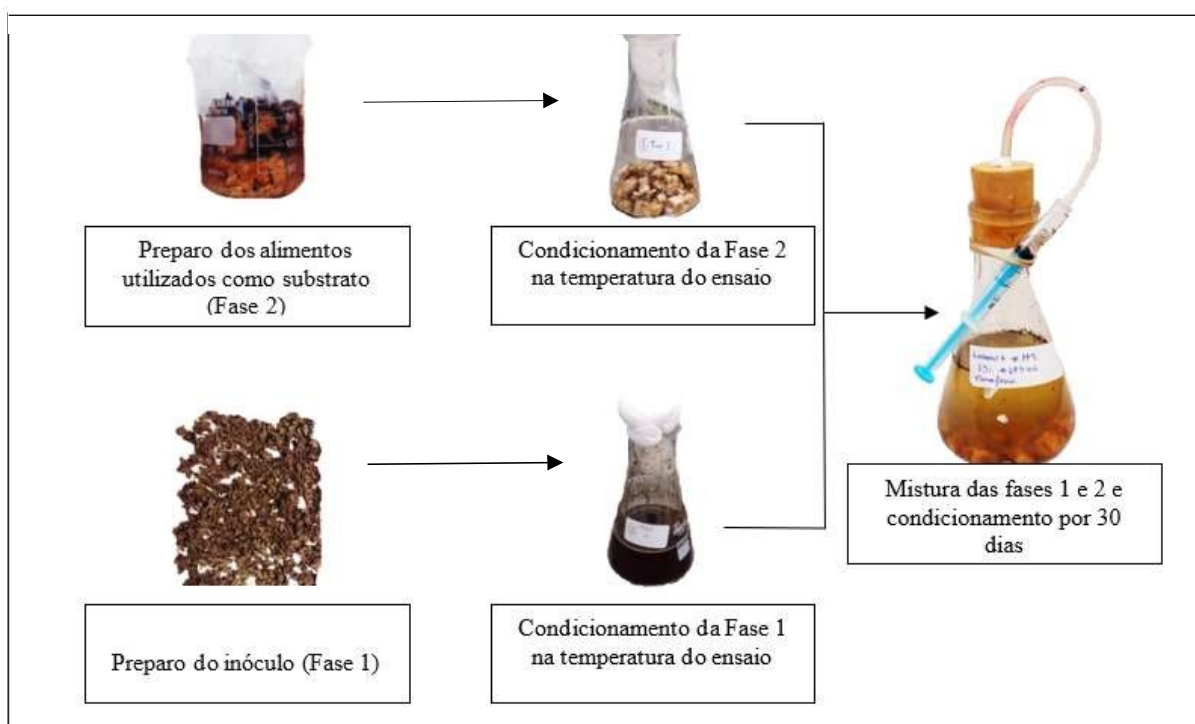
A característica magnética das nanopartículas também foi observada ao constatar o movimento das partículas dispersas em meio aquoso em direção ao campo magnético de um ímã, sendo essa uma característica dos materiais ferromagnéticos. Tal característica pode ser vantajosa, principalmente, por auxiliar na manipulação e lavagem das nanopartículas, cujas características foram preservadas após o uso nos ensaios.

3.5 Digestão anaeróbia

Neste estudo, o processo de digestão anaeróbia dos resíduos de alimentos selecionados foi realizado em escala de bancada usando um sistema bifásico. Os ensaios foram realizados em Erlenmeyers que foram mantidos em incubadora. O inóculo (dejeito de equino), responsável por prover um consórcio de bactérias responsável pela transformação da matéria orgânica em açúcares, álcoois, ácidos e biogás, foi definido como Fase 1. Essa fase foi previamente condicionada na temperatura de ensaio durante 15 dias. A mistura composta por diferentes resíduos, conforme Tabela 2, foi definida como Fase 2. Essa foi condicionada na temperatura do ensaio durante três dias, a partir do 12º dia de incubação da Fase 1. No 15º dia de incubação da Fase 1 e 3º dia da Fase 2, as duas fases foram misturadas e mantidas em incubadora por um período de até 30 dias.

Para o processo de digestão anaeróbia foram utilizados Erlenmeyers de 250 mL, nos quais foram adicionados 2,5 g de inóculo e 21,5 g de substrato (resíduo orgânico). Os Erlenmeyers foram vedados com rolhas de borracha. Para avaliação da produção de biogás foi utilizado um meio selante, seguindo a metodologia proposta por Abreu (2014) e Teixeira (2019), que foi adicionado em seringas de 3 mL. Mangueiras de silicone foram conectadas entre os recipientes com o meio de cultivo e com o líquido selante, conforme apresentado na Figura 3, a seguir.

Figura 3. Representação do preparo e condicionamento das Fases 1 e 2 do processo de digestão anaeróbia.



Fonte: Própria.

A fim de se buscar as melhores condições de processo foi realizado um planejamento de experimentos para se avaliar a influência de três parâmetros operacionais na digestão anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos usados neste trabalho. Na sequência será descrito o planejamento de experimentos realizado.

3.5.1 Planejamento de experimentos

Buscou-se determinar as melhores condições operacionais do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos provenientes da CEASA. Para isso foi realizado um

planejamento fatorial 2^3 em duplicata com ponto central. Os ensaios do planejamento foram realizados com e sem adição de nanopartículas de óxido de ferro.

No planejamento de experimentos foram avaliadas as influências do teor de inóculo no meio, teor de umidade e temperatura. O teor de inóculo foi avaliado a fim de se obter uma razão ideal de Carbono:Nitrogênio no processo de digestão anaeróbia.

O teor de umidade foi um parâmetro avaliado no planejamento experimental devido a velocidade da reação de hidrólise, fase crítica para o desenvolvimento das etapas subsequentes, ser diretamente proporcional ao teor de umidade, de maneira que esse parâmetro pode influenciar o desenvolvimento e o transporte dos microrganismos no processo de digestão anaeróbia (ALCÂNTARA, 2007).

A temperatura é outro parâmetro de grande importância no processo. Foram consideradas condições mesofílicas de processo e a faixa de temperatura avaliada foi de 34 °C a 38 °C. Todos os ensaios foram realizados em uma incubadora modelo MA832/1 do tipo Shaker Agitação Orbital. Para assegurar que a temperatura do equipamento se mantivesse constante durante a realização do ensaio, foram adicionados termômetros na parte interna da incubadora, em diferentes posições, e a temperatura foi verificada diariamente.

Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros operacionais avaliados. Já na Tabela 6 é mostrada a matriz codificada dos valores dos parâmetros avaliados.

Após definidos os parâmetros a serem avaliados no processo de digestão anaeróbia foi realizado o preparo do inóculo e do substrato.

Tabela 5. Parâmetros avaliados no planejamento fatorial 2^3 .

Parâmetro	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Percentual de inóculo (%)	7	10	13
Teor de umidade (%)	42	60	78
Temperatura (°C)	34	36	38

Fonte: Própria.

Tabela 6. Matriz codificada dos parâmetros.

Ensaio	Percentual de inóculo (%)	Teor de umidade (%)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0

Fonte: Própria.

3.5.2 Inóculo

Para o preparo do inóculo foram utilizados 50 g de dejetos de equino. A amostra foi triturada e seca em estufa à 60 °C durante 48 h. Após a secagem foi realizada uma análise gravimétrica, conforme descrito no item 3.2.1. A massa retida na peneira com abertura da malha de 100 mm foi usada no preparo da Fase 1.

Os teores de matéria orgânica e de nitrogênio da amostra foram determinados conforme métodos descritos nas seções 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente. Na Tabela 7 são apresentadas as características da Fase 1 antes e após a diluição da amostra em água destilada. A diluição em água foi necessária para se alcançar as condições definidas no planejamento de experimentos quando fosse misturada as fases (1 e 2).

Tabela 7. Características da Fase 1 (inóculo).

Inóculo	Teor umidade (%)	Teor de Sólidos (%)	Teor de Matéria Orgânica na Fração de Sólidos (%)	Nitrogênio Total (%)	pH
Seco	10,02	89,98	94,81	1,38	7,30
Úmido	79,89	20,11	80,34	1,51	9,20

Fonte: Própria.

Após preparada, a Fase 1 foi incubada nas temperaturas avaliadas no planejamento de experimentos (34 °C, 36 °C e 38 °C) durante 15 dias.

3.5.3 Substrato

A mistura de resíduos, conforme descrita na Tabela 2, foi triturada para redução do tamanho das partículas (aproximadamente 1 cm) e seca em estufa à 100 °C durante 2 h. Após a secagem 22 g da mistura foram usados para o preparo da Fase 2. As características dessa fase são mostradas na Tabela 8. Os teores de matéria orgânica e de nitrogênio da amostra foram determinados conforme métodos descritos nas seções 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente.

Tabela 8. Características da Fase 2 (substrato).

Teor umidade (%)	Teor Sólidos (%)	Teor Matéria Orgânica (%)	Nitrogênio Total (g/kg)	pH
93,03	6,97	92,71	18,5	7,28

Fonte: Própria.

3.5.4 Produtos da Digestão Anaeróbia

A produção de biogás foi avaliada pela formação de bolhas na mangueira de silicone e deslocamento do líquido selante.

As amostras coletadas ao final dos experimentos foram centrifugadas por 10 minutos a 1200 rpm em centrífuga marca Excelsa, model 206MP. O sobrenadante foi filtrado em membranas PTFE de 0,22 µm e usado para a determinação das concentrações de ácidos láctico e acético produzidos nas etapas de acidogênese e acetogênese, respectivamente. O precipitado foi usado para determinação da massa seca.

As concentrações de ácidos láctico e acético foram determinadas através da análise em cromatografia líquida de alta eficiência, Cromatógrafo marca PerkinElmer, modelo Flexar. Foi utilizada uma coluna RP C-18 Zorbax ODS e detector UV- Vis MWD. Uma solução de metanol e H₃PO₄ (pH = 2,55) na proporção 1:99 foi utilizada como fase móvel com vazão de 1,0 mL/min e detecção em 210 nm.

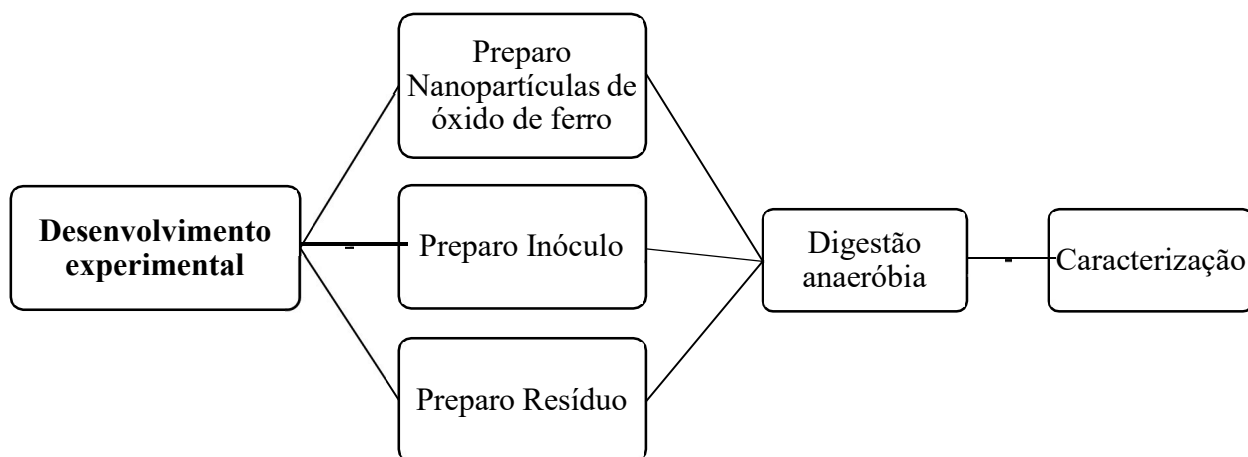
A metodologia foi obtida a partir de Oliveira, Carneiro e Matos (2010), e apresentou-se adequada para a identificação da formação de ácidos. As amostras foram preparadas, diluindo-se 100 vezes alíquotas do ensaio com solução H₃PO₄ pH 2,55. Após serem filtradas em membranas de PTFE, as amostras foram injetadas no HPLC. As concentrações de ácido láctico e do ácido acético foram determinadas a partir da curva de calibração obtidas de soluções padrões de ácidos láctico e acético. Nas condições usadas na análise o ácido láctico obteve tempo de retenção em 5,1 min e o ácido acético em 5,5 min, em um tempo total de análise de 14 min.

3.5.5 Avaliações microbianas

As amostras foram coletadas assepticamente conforme American Public Health Association (APHA, 1992). Em placas com meio enriquecido TSA (Tryptic Soy Agar), foi realizada a contagem total de bactérias através da estriagem simples das amostras condicionadas à 34 °C por 24 horas.

Na Figura 4 é apresentado um diagrama com a sequência das etapas realizadas no desenvolvimento experimental do trabalho.

Figura 4. Etapas do desenvolvimento experimental do trabalho.



Fonte: Própria.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos ao longo do desenvolvimento dessa dissertação.

4.1 Resultados da caracterização do substrato e inóculo

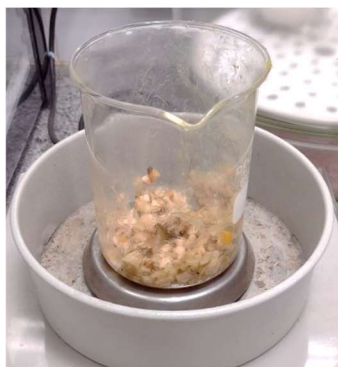
Na Figura 5 é possível observar os resíduos de batata, maçã, manga, inhame e mamão, respectivamente, após a redução do tamanho das partículas. Pela natureza da textura dos alimentos como a manga, o mamão e banana não foi possível obter partículas de tamanhos uniformes, pois o manuseio amassava facilmente os mesmos, contudo foi possível reduzir o tamanho das partículas. Na Figura 6 é mostrada a mistura preparada a partir desses resíduos, que foi usada como substrato na digestão anaeróbia.

Figura 5. Resíduos de batata, maçã, manga, inhame e mamão com o tamanho de partícula reduzido.



Fonte: Própria.

Figura 6. Substrato preparado a partir da mistura dos resíduos descritos na Tabela 2.



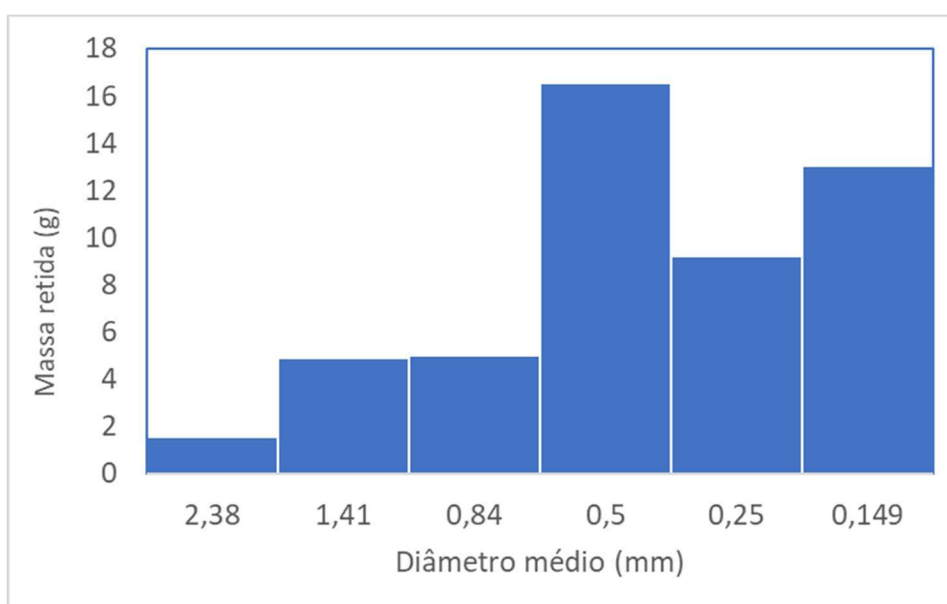
Fonte: Própria.

Segundo Viriato et al. (2015), a velocidade de produção de biogás é inversamente proporcional ao tamanho das partículas dos resíduos sólidos orgânicos, porém os autores não apresentam um tamanho de partícula ideal para o processo. Montalvo et al. (2017) apresentaram que a ligação dos microrganismos na superfície do composto é mais favorável em granulometrias entre 1 – 1,4 mm, após observarem maior produção de metano e remoção da matéria orgânica.

Estudos como de Zhang e Banks (2013), evidenciaram que a excessiva redução das partículas pode alterar as propriedades físicas e químicas do composto, sendo recomendado granulometria acima de 0,4 mm. Uma vez que a elevação de densidade aparente juntamente com a redução da retenção de água pela partícula impactam em características finais como o valor do pH, gerando um aumento inadequado da velocidade de hidrólise e, conseqüentemente, provocando o acúmulo de ácidos orgânicos, inibindo assim as *Arqueas* metanogênicas.

O dejetto de equino, utilizado como inóculo no processo de digestão anaeróbia, foi preparado conforme descrito no item 3.2.1. Na Figura 7 observamos o gráfico da massa retida na peneira em função do diâmetro médio da partícula. Pela figura é possível observar que não foi obtida uma granulometria homogênea com o uso de um triturador. Uma alternativa para se obter uma granulometria mais homogênea, seria a utilização de um moinho de bolas para a redução do tamanho das partículas, conforme estudo realizado por Zanato (2014). Conforme resultados apresentados na Figura 7, 77% das partículas presentes na amostra avaliada apresentaram diâmetro médio entre 0,15 mm e 0,50 mm.

Figura 7. Massa retida em função do diâmetro médio da partícula.



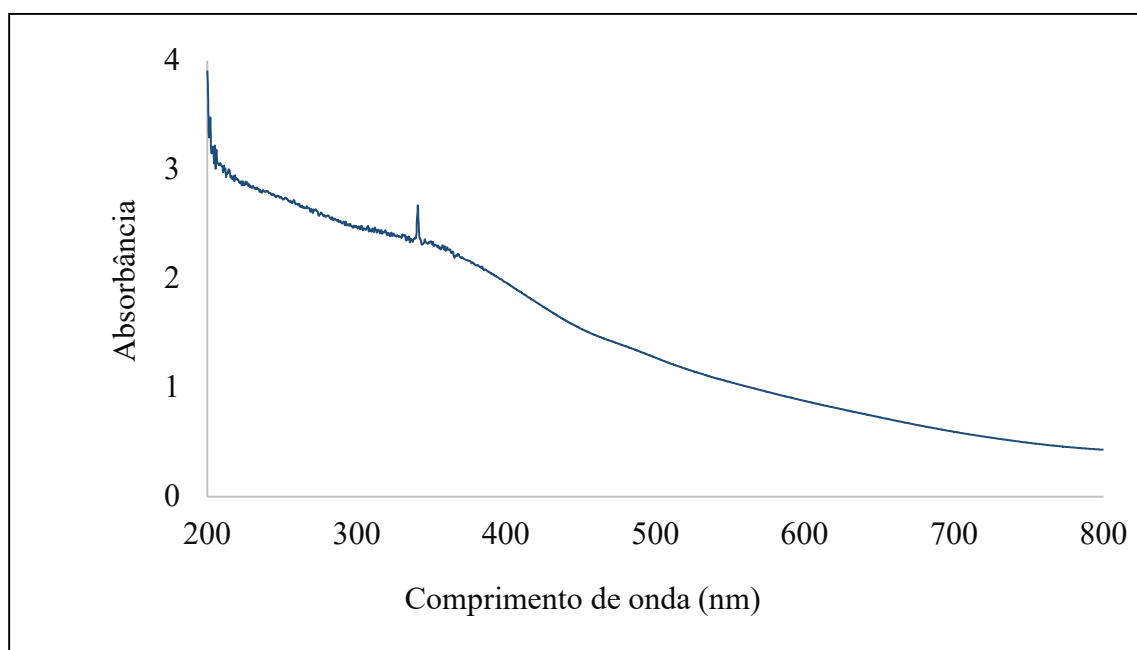
Fonte: Própria.

4.2 Nanopartículas

4.2.1 Espectrometria UV visível

Na Figura 8 é mostrado o espectro UV visível das nanopartículas de ferro. Observa-se o pico máximo de absorção no comprimento de onda de 341 nm que, segundo Shäfer (2017), indica a formação de nanopartículas de ferro.

Figura 8. Análise UV - Visível Nanopartículas de Óxido de Ferro.

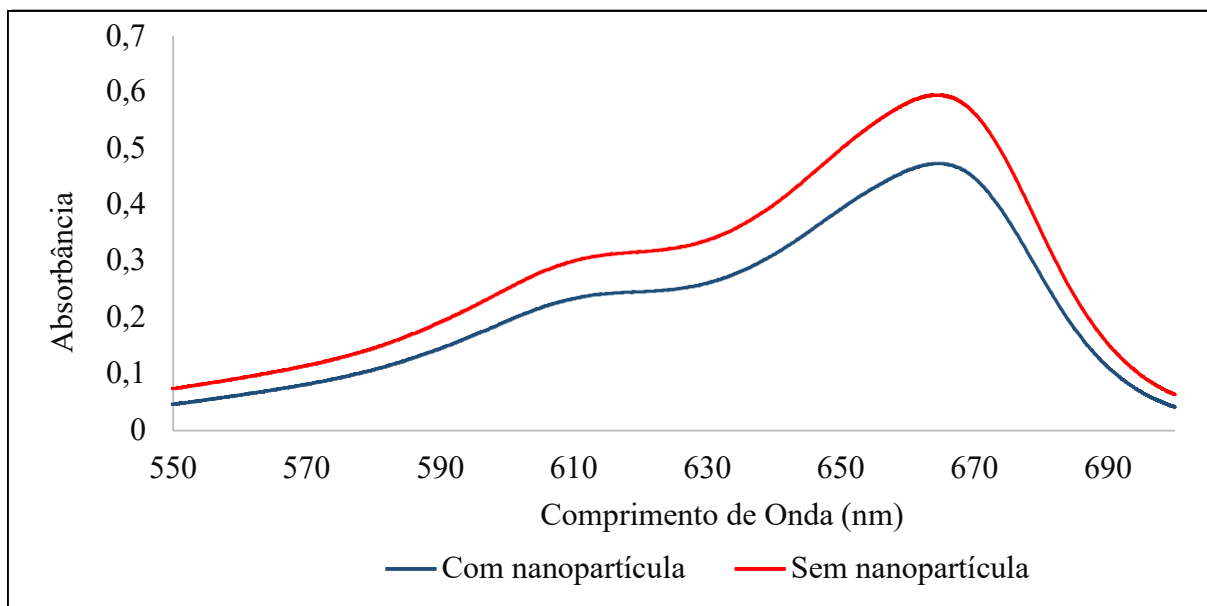


Fonte: Própria.

As nanopartículas sintetizadas foram aplicadas em soluções com diferentes concentrações do corante azul de metileno, a fim de estudar a sua capacidade de adsorção. O azul de metileno é um corante aromático heterocíclico que apresenta coloração azul quando está no estado oxidado e incolor quando está no estado reduzido.

Na Figura 9 é apresentado o gráfico resultante da análise de UV, no qual é possível comparar a diferença de absorbância resultante da adição de 0,1 mg de nanopartículas em uma solução de 100 mL de azul de metileno na concentração $3,5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 48 h. A absorbância menor da curva da amostra com nanopartícula está relacionada à redução da concentração de corante na solução. Através da construção da curva de concentrações conhecidas da solução de azul de metileno se obteve a equação da reta que foi usada para determinar a concentração da amostra. O valor de concentração obtido após a adição de nanopartículas foi de $2,265 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 9. Diferença de absorbância em solução de corante de azul de metileno com e sem adição de nanopartículas.

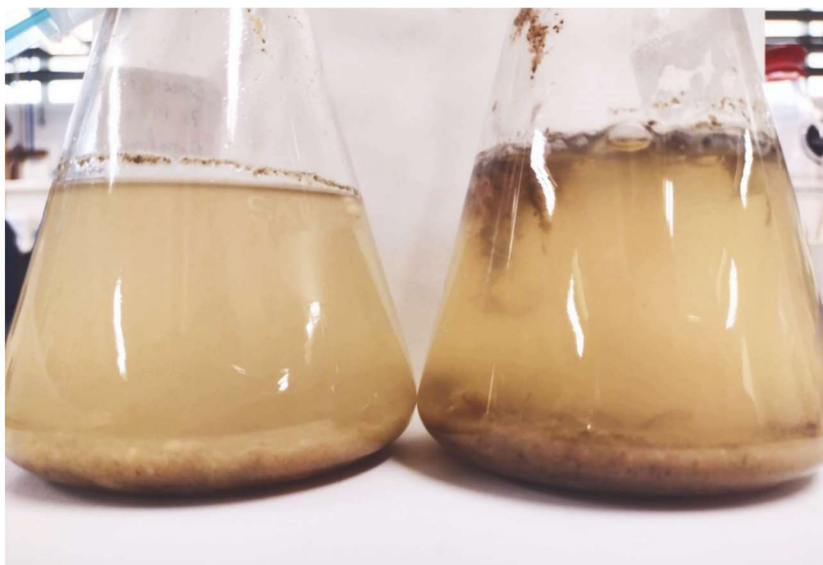


Fonte: Própria.

A absorbância menor na solução com a adição de nanopartículas representou o potencial da nanopartícula de ferro sintetizada atuar como um adsorvente. Ou seja, permitir a separação de vários componentes e apresentar um baixo consumo energético, e alta seletividade em nível molecular. Assim, em um sistema de digestão anaeróbia, além de colaborar para o desenvolvimento dos microrganismos, pode ter a ação de filtro para contaminante e gases e indesejáveis no processo (SILVA et al., 2014).

A partir de uma análise de absorbância no amplo espectro do UV, foi possível observar que todos os ensaios que tiveram adição de nanopartículas de ferro apresentaram uma absorbância menor do que os ensaios que não tiveram adição de aditivos, independentemente das condições operacionais avaliadas no planejamento experimental. Na Figura 10 é possível observar o ensaio 9 (condições do ponto central) após 30 dias de incubação. Na imagem da esquerda se observa o ensaio com adição de nanopartículas de ferro, o qual apresentou um meio mais límpido. Na imagem da direita, o ensaio sem a adição de nanopartículas.

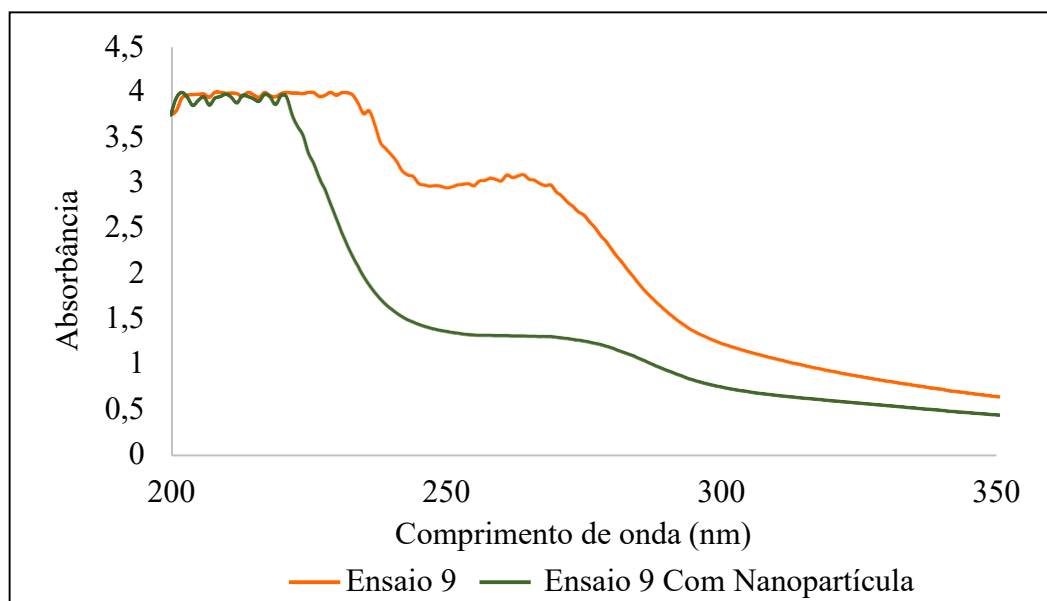
Figura 10. Sistema de digestão anaeróbio após 30 dias de incubação.



Fonte: Própria.

Smith; Almquist (2014) em seu estudo sobre digestão anaeróbia ressaltam que o excesso de nutrientes pode interferir negativamente no processo reduzindo ou até inibindo a conversão. Na Figura 11 é mostrada a absorvância da amostra avaliada nas condições do ponto central do planejamento experimental. É possível observar que a absorvância da amostra com a adição de nanopartícula está abaixo da amostra sem aditivo, isso demonstra que houve influência das nanopartículas adicionadas ao processo de digestão anaeróbia.

Figura 11. Absorvância das amostras dos ensaios avaliados nas condições do ponto central do planejamento experimental.



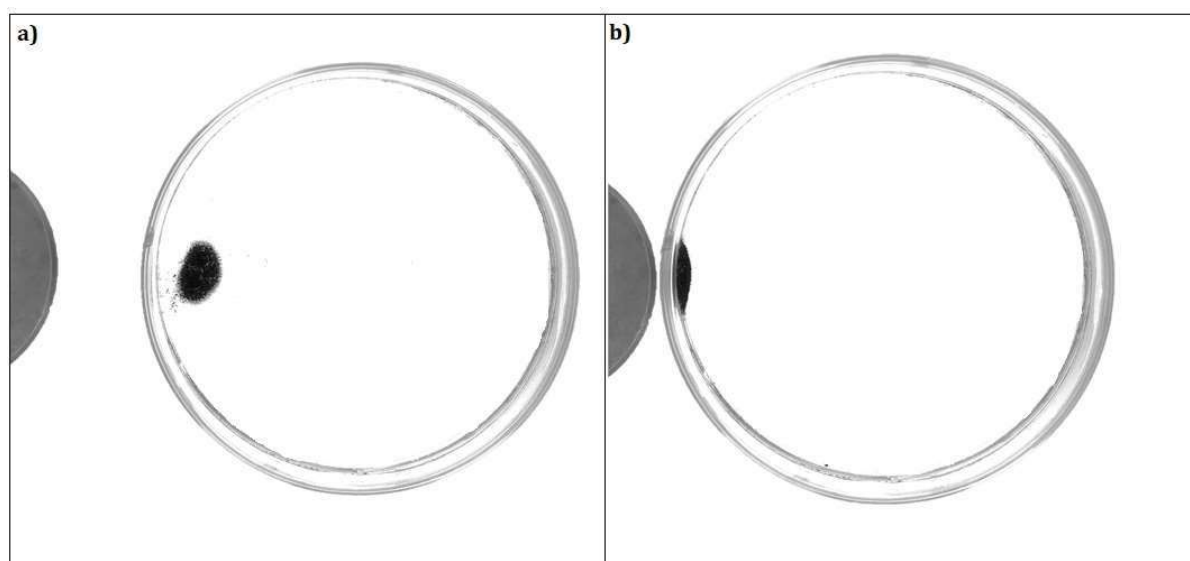
Fonte: Própria.

4.2.2 Magnetismo

A característica magnética das nanopartículas de ferro foi observada ao constatar o movimento das partículas dispersas em meio aquoso em direção ao campo magnético do ímã, sendo essa uma propriedade dos materiais ferromagnéticos. Tal característica auxiliou na manipulação e lavagem das nanopartículas, cujas características foram preservadas após o uso nos ensaios. Na Figura 12a se observa as nanopartículas de ferro se aglomerando na presença do campo magnético (ímã). Na Figura 12b se observa as nanopartículas serem atraídas ao se aproximarem do ímã.

Estudos prévios têm demonstrado que biorreatores sob influência de magnetismo podem colaborar na produção de biogás. Matos *et al.* (2016) investigaram a influência da presença de um campo magnético sobre a atividade microbiana, sinalizando assim uma possível influência positiva no processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos, através do aumento na velocidade de consumo de açúcar e crescimento microbiano e variação do pH nos biorreatores.

Figura 12. Atração das nanopartículas de ferro sintetizadas por ímã.

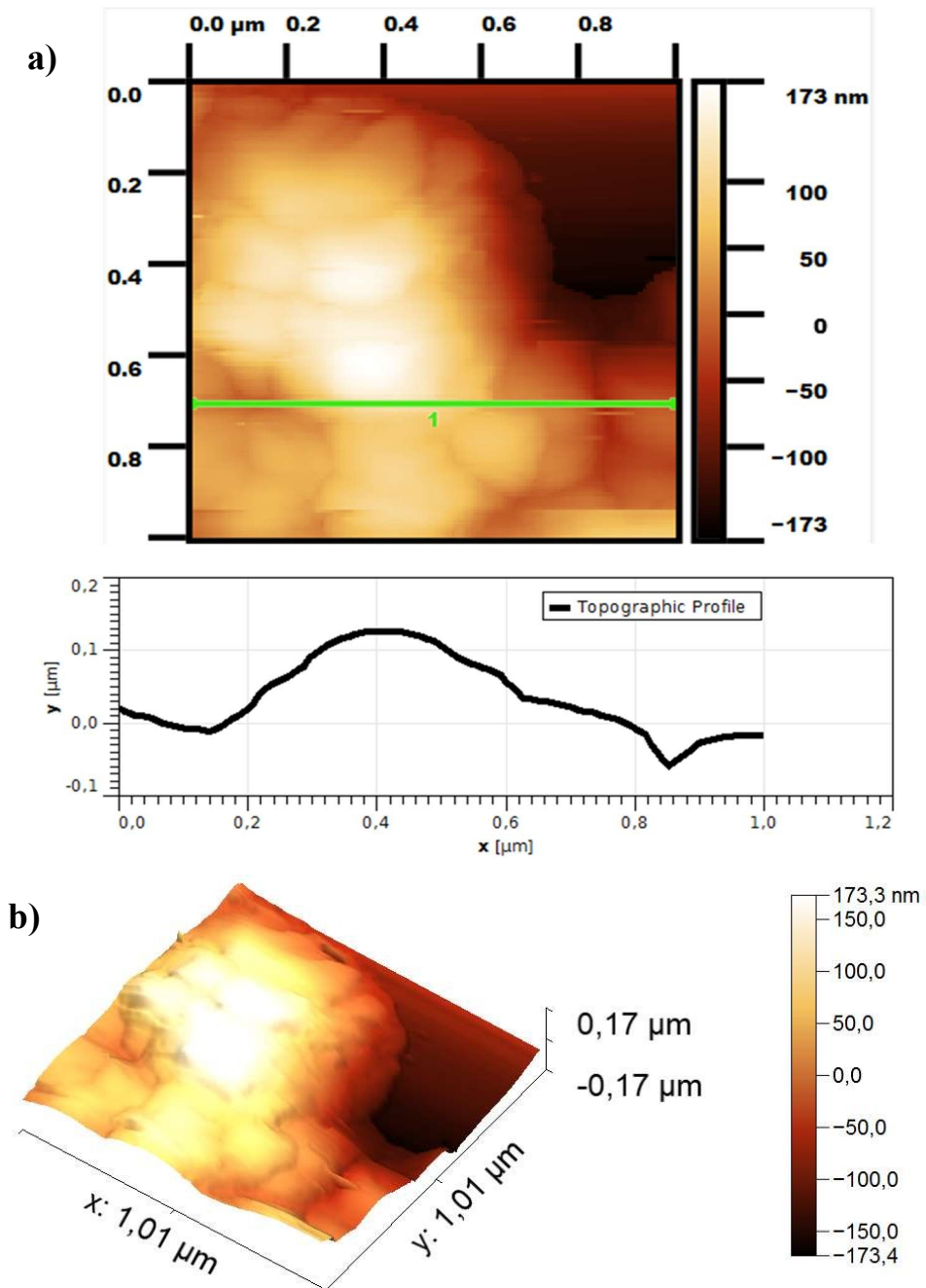


Fonte: Própria.

A análise por Microscopia de Força Magnética permitiu avaliar a força magnética devido ao perfil de amplitude de gradiente magnético. Na Figura 13a é mostrada a topografia e o perfil vertical obtido utilizando a força van der Waals. O perfil medido mostra um aglomerado de nanopartículas de 120 nm de altura. Na Figura 13b é mostrada uma imagem 3D da mesma região, onde se observa características magnéticas, pela amostra apresentar um perfil de força magnética atraente, visto que a interação de van der Waals requer um espaçamento ponta a

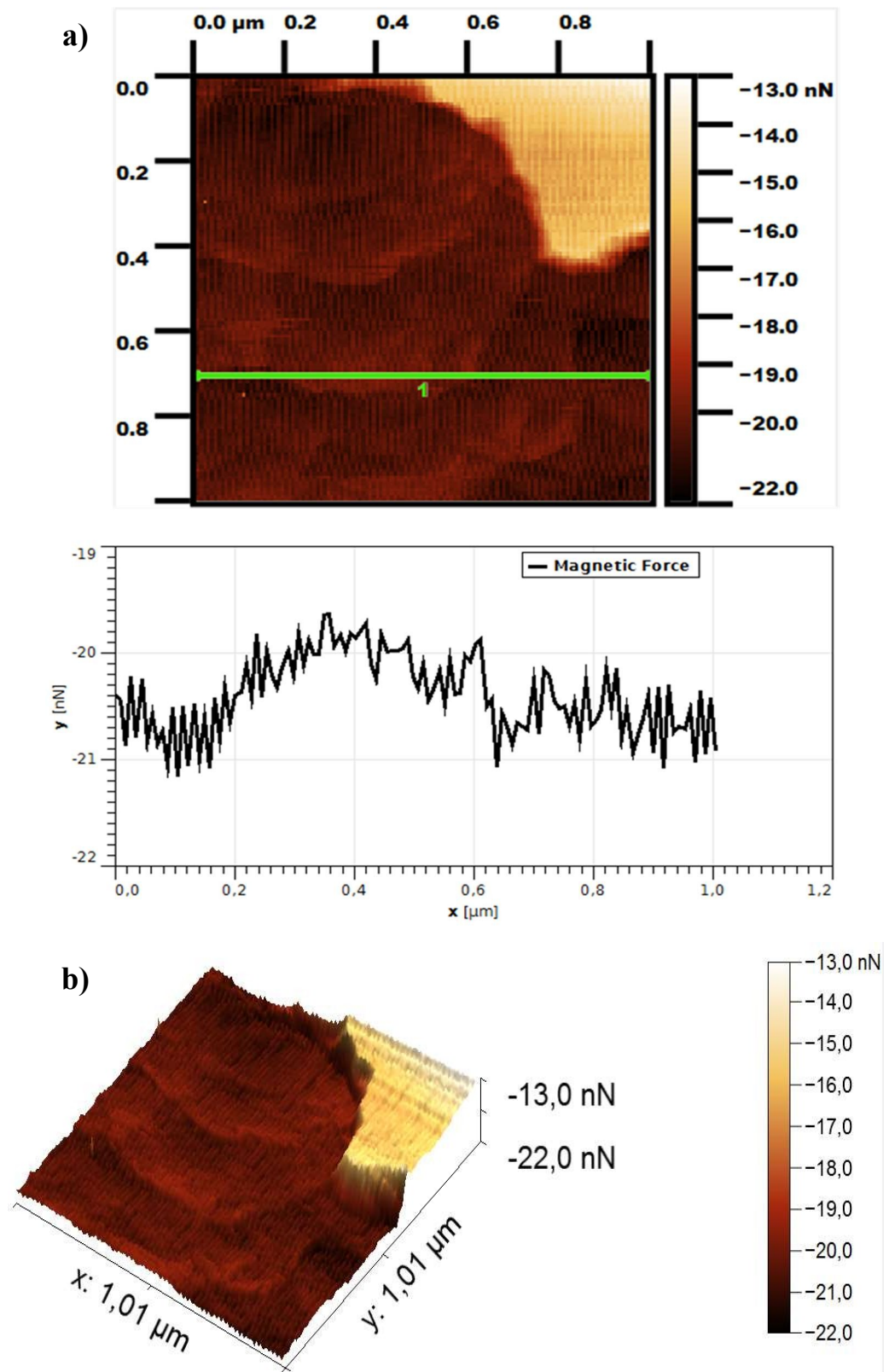
amostra de alguns nanômetros de distância ou mais próximo quando comparado a interações magnéticas, que podem ser repulsivas ou atrativas (INSTRUMENTS,1998) Na Figura 14 é possível visualizar a força magnética e o perfil de força atraente. O gradiente atraente do campo magnético em toda a amostra pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 13. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). Topografia e perfil vertical destacado obtidos pela força de van der Waals; b) imagem 3D da mesma região.



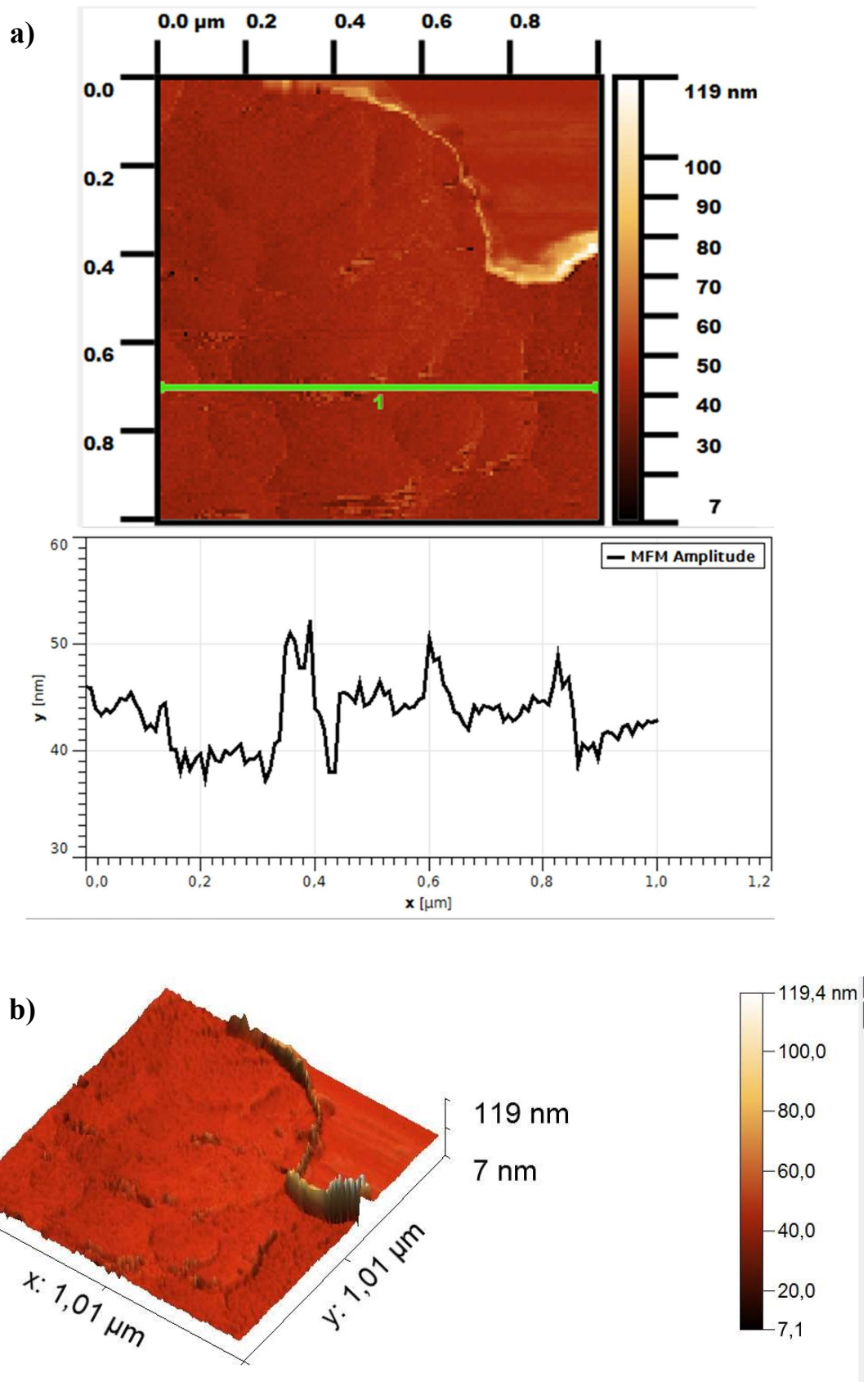
Fonte: Própria.

Figura 14. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) Força magnética e perfil de força atraente correspondente em nN da linha verde; b) 3D da magnitude da força para a região completa. O sinal de menos representa uma força atraente.



Fonte: Própria.

Figura 15. a) ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) Amplitude magnética obtida com gradientes de campo magnético e perfil vertical (distância para amostra em μm); b) Amplitude magnética 3D obtida para a mesma região.



Fonte: Própria.

A imagem da Figura 13 possui perfil de aproximadamente 100 nm, enquanto a Figura 15, que seria o equivalente magnético, possui amplitudes menores, pois o que medimos é apenas a variação do gradiente do campo magnético, que praticamente não variou. A força de atração medida na Figura 14 foi de aproximadamente -20nN.

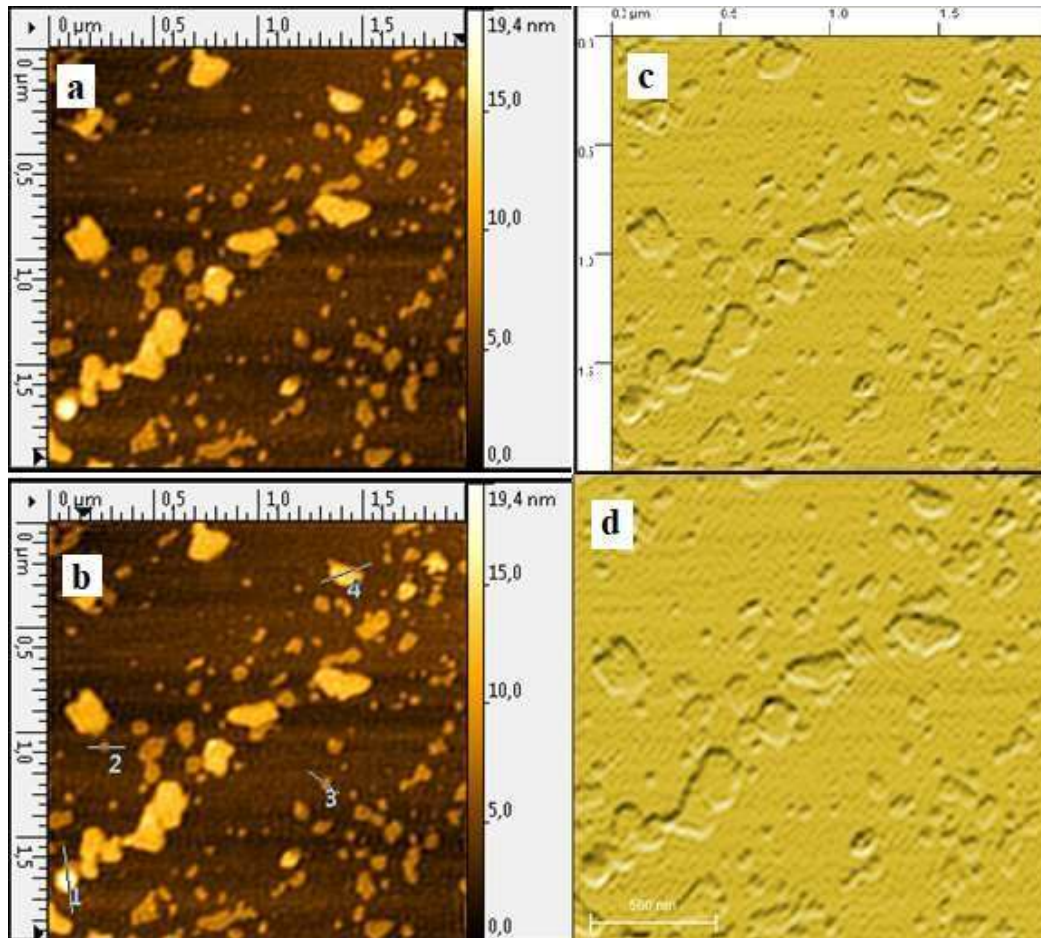
4.2.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (MFA) foi usada para estimar o tamanho e observar a morfologia das nanopartículas de ferro, com o objetivo de caracterizá-las como nanoestruturas. Nas Figuras 16a - 16d, é possível observar tamanhos irregulares em consequência da formação de aglomerados. Nas Figuras 16a e 16b é possível observar a topografia das nanoestruturas. A intensidade da cor está relacionada com o tamanho, quanto mais claro maior, sendo mensurado estruturas entre 5 nm e 13 nm.

A morfologia observada das nanopartículas produzidas tem forma irregular ao se aglomerar devido o magnetismo. Na Figura 16c é apresentada uma imagem com um contraste diferente, no qual não há influência da altura, destacando a morfologia irregular entre as nanopartículas em consequência da formação de aglomerados entre elas. Já na Figura 16d, com ampliação de 500 nm, é possível observar a predominância das formas esféricas mais uniformes em nanopartículas menores isoladas dos aglomerados. Panta (2013) ressaltou em seu estudo sobre nanopartículas de ferro a tendência de apresentarem uma morfologia esférica.

Durante a síntese as nanopartículas de ferro tendem a precipitar rapidamente devido à forte atração dipolo-dipolo magnética entre cada partícula. Além disso, a estabilidade da suspensão da partícula pode ser melhorada pela introdução de uma concentração mais alta do agente de revestimento na superfície da partícula a fim de fornecer uma interação mais forte entre elas. Na ausência de estabilizadores, os aglomerados (conhecidos como Clusters) de magnetita se agregam e rapidamente se acomodam fora da suspensão. As taxas de agregação e sedimentação dependem da concentração de partículas e das condições aquosas, como pH e força iônica (MOUHIB et al.,2022).

Figura 16. Imagem de microscopia de força atômica das nanopartículas sintetizadas: (a) topografia em $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de dimensão; (b) marcação das nanopartículas selecionadas para análise de perfil (c) mudança de ângulo de iluminação para destaque; (d) ampliação de 500 nm da imagem.



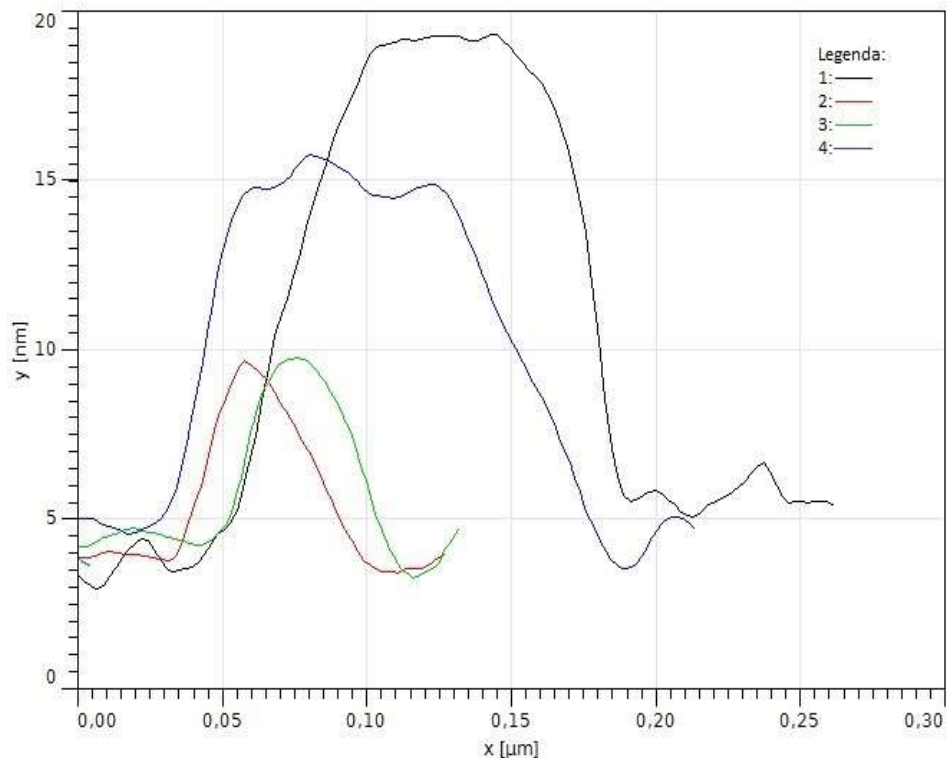
Fonte: Própria.

As nanopartículas na Figura 16b, marcadas em azul com numeração (1 a 4) foram selecionadas e utilizadas para avaliar o perfil das nanopartículas em função do seu tamanho (Figura 17), pois, por não estarem aglomeradas foi possível obter o tamanho individual de cada uma. A análise de perfil trata de uma linha traçada sobre a superfície da amostra, permitindo a medição das reais dimensões atômicas e análise da variedade de tamanhos de nanopartículas geradas.

Na Figura 17, as nanopartículas (1 e 4) apresentaram picos alargados, sendo indicativo de uma formação irregular em consequência da formação de aglomerados provocando heterogeneidade da amostra. No perfil 2 e 3 se observa picos mais estreitos, correspondentes às nanopartículas com melhor distribuição, coerente com as imagens topográficas nas Figuras 16a-d. Portanto, uma rota de síntese com maior rigor poderia resultar em partículas simétricas. Lee et al. (2004) também usaram a mesma metodologia de síntese de nanopartículas, porém, com

maior controle de temperatura e diâmetro da pipeta de gotejamento, o que permitiu a obtenção de nanopartículas mais uniformes, com tamanhos de 5 a 8 nm.

Figura 17. Perfil das nanopartículas de ferro selecionadas em função do seu tamanho.



Fonte: Própria.

A análise de MFA comprovou a formação de um material nanométrico, e a partir do perfil das nanopartículas apresentado na Figura 17 foi possível estimar a dimensão nanométrica das partículas selecionadas. Na Tabela 9 são apresentas os valores das nanopartículas selecionadas, no qual o maior valor obtido foi da nanopartícula 1 com 13 nm, e o menor na nanopartícula 3 com 4,75 nm.

Tabela 9. Dados de dimensão das nanopartículas de ferro selecionadas.

Nanopartícula	X1 (μm)	Y1 (nm)	X2 (μm)	Y2 (nm)	Y2 - Y1 (nm)
■ 1	0,05	5	0,19	18	13
■ 2	0,03	4	0,10	9	5
■ 3	0,05	4,25	0,12	9	4,75
■ 4	0,025	5	0,18	17	12

Fonte: Própria.

De acordo com dados da literatura, é possível produzir nanopartículas mais uniformes a partir da alteração de alguns parâmetros. Petcharoen; Sirivat (2012), realizaram a produção de magnetita variando a temperatura da reação e modificando a superfície, adicionando ácido hexanóico e o ácido oleico como agentes de revestimento durante a fase inicial de cristalização das nanopartículas. Os autores obtiveram nanopartículas mais homogêneas com tamanho variando de 10 a 40 nm, adequado para várias aplicações biomédicas que desejavam. Já no trabalho de Mouhib et al. (2022), a alteração nos parâmetros resultou em uma variação em 10 nm e 20 nm, com a diferença do uso de níquel que evitou aglomerados e favoreceu a uniformidade.

4.3 Digestão anaeróbia

4.3.1 Influência dos parâmetros avaliados sobre o processo de digestão anaeróbia

Ao término dos ensaios de digestão anaeróbia foram quantificados os teores de umidade, sólidos, cinzas e massa de precipitado de cada ensaio realizado.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados dos parâmetros avaliados nos ensaios de digestão anaeróbia. O percentual de umidade permite não somente auxiliar no movimento microbiano, como também influenciar na limitação do transporte de massa de sólidos e no balanço entre a produção de ácidos graxos voláteis pelos microrganismos acidogênicos e a conversão desses ácidos em metano pelos microrganismos metanogênicos (LAY et al., 1997). Conforme relatam Lopes (2000) e Chanakya et al. (2007), um dos problemas da digestão anaeróbia com alta concentração de sólidos pode ser atribuído ao baixo teor de umidade, uma vez que este limita o transporte de massa, existindo pouca penetração e distribuição dos microrganismos na extensão do substrato. Observando os resultados de umidade da Tabela 10, os ensaios que apresentaram maior teor de umidade foram os ensaios 1 e 2 e suas duplicatas com nanopartículas. Esses ensaios também apresentaram maior perda de massa após a digestão e maior produção de biogás, destacando a influência do parâmetro de umidade após 30 dias de incubação.

O teor de sólido define a quantidade de matéria orgânica presente no substrato com potencial para ser biometanizado pelos microrganismos, de modo que podemos observar o melhor processo de digestão anaeróbia desenvolvido dentro do tempo de retenção proposto. O que reflete nos ensaios 1 e 2 e suas duplicatas que apresentaram menor massa de precipitado e melhores resultados analíticos.

Em relação ao teor de cinzas, ou seja, a porcentagem de matéria orgânica presente no sólido, o ensaio 4 e sua duplicata com nanopartículas apresentou elevado teor de sólido e o menor teor de cinzas. Por outro lado, os ensaios 1 e 2 e suas duplicatas com nanopartículas apresentaram menores teores de sólidos e maiores teores de cinzas. Estes dados são importantes para ajudar na avaliação da matéria orgânica e suas características, possibilitando otimizar o projeto do biodigestor de acordo com a biomassa disponível.

Tabela 10. Resultados dos parâmetros dos ensaios de digestão anaeróbia.

Ensaio	Teor de umidade (%)	Teor de sólidos (%)	Teor de cinza (%)	Massa do precipitado (g)	pH	Dias
1	90,24	9,76	91,36	4,08	6,77	30
1*	94,5761	5,42	90,65	4,32	4,21	30
2	93,16	6,84	90,02	4,11	4,11	30
2*	93,05	6,95	89,08	4,27	4,77	30
3	90,65	9,35	92,65	5,39	4,85	30
3*	72,22	27,78	90,37	5,40	4,77	30
4	85,38	14,62	87,58	5,58	6,11	30
4*	86,40	13,60	82,41	5,41	6,73	30
5	81,01	18,99	94,02	6,76	6,75	15
5*	83,33	16,67	92,91	5,12	6,06	15
6	87,84	12,16	89,45	6,85	5,04	15
6*	88,32	11,68	89,95	6,07	5,81	15
7	89,82	10,18	91,38	6,58	7,19	15
7*	90,11	9,89	90,10	6,49	4,68	15
8	92,11	7,89	88,72	6,52	5,19	15
8*	91,03	8,97	90,82	6,33	4,91	15
9	82,25	17,75	91,74	6,21	7,74	30
9*	86,34	13,66	92,47	6,02	7,00	30
10	86,12	13,88	91,77	6,66	4,73	30
10*	83,66	16,34	90,26	6,58	5,00	30

* ensaios com adição de nanopartículas.

Fonte: Própria.

Os ensaios realizados no nível mais elevado de temperatura (38°C) apesar de indícios de digestão incompleta, devido o tempo reduzido, não apresentou os teores de sólidos mais elevados, demonstrando uma boa conversão. Em relação à temperatura, Barrera (1993) destacou em seu trabalho que a velocidade de digestão anaeróbia é maior a temperaturas termofílicas em relação às mesofílicas, contudo no processo anaeróbio, o mais importante é manter uma temperatura constante dentro do reator, devido, principalmente, ao fato de que as *Arqueas* metanogênicas são mais sensíveis a variações bruscas de temperatura.

De maneira que ao se avaliar o teor de cinzas, o melhor resultado foi obtido no ensaio 5, onde foram usados menores teores de inóculo e umidade e maior temperatura. Porém, nesse ensaio a redução de sólidos foi inferior aos outros ensaios.

Nesse cenário dos ensaios com menores teores de umidade e maiores teores de sólidos, como observado nos ensaios do ponto central, a agitação do sistema de digestão anaeróbia poderia promover uma mistura mais uniforme da biomassa e melhor distribuição de calor colaborando com uma maior velocidade de reação.

Em relação aos valores de pH e os dias de incubação, durante o processo de digestão anaeróbia há uma tendência de redução do pH devido a produção de ácidos, caso a alcalinidade seja insuficiente. O pH exerce influência à atividade enzimática, uma vez que cada enzima é ativa somente num pH específico e limitado (LAY et al., 1997).

As variações de pH seguem o mesmo princípio da temperatura, na qual cada grupo de bactérias possui seu pH ideal. Nas fases da hidrólise e da acidogênese, o pH ideal fica em torno de 5,2 a 6,3. Já na acetogênese e metanogênese o pH ideal fica entre 6,5 e 8,0 (BARRERA, 1993). Kunz et al. (2019) consideram que a faixa ideal do pH para digestão anaeróbia é entre 6,5 a 7,8, porém as bactérias fermentativas podem suportar pH na faixa de 4,0 a 8,5 e as *Arqueas* metanogênicas sob condições entre 6,5 a 7,2. Contudo, os ensaios com pH próximo de 7,0 ainda se encontravam em condições para produzir metano, mas a produção não atingiu seu máximo dentro do tempo de retenção estipulado. Nos ensaios que apresentaram um pH na faixa de 5,0, cerca de metade dos ácidos graxos estavam dissociados.

4.3.2 Análise cromatográfica de ácido láctico e ácido acético

Os ácidos graxos voláteis são compostos constituídos de ácidos orgânicos de cadeia simples produzidos na etapa acidogênica prosseguindo para a etapa acetogênica, convertendo os produtos em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, cujas presenças reguladas pelo pH e pela capacidade tampão do sistema, são responsáveis pela estabilidade do processo anaeróbio (BARCELOS, 2009).

Na Tabela 11 se observa a presença de ácido láctico em todos os ensaios, o que confirma a reação de acidogênese no processo de digestão anaeróbia. Já a presença de ácido acético não foi identificada em todas as amostras. O ácido acético é produzido na reação de acetogênese a partir dos ácidos orgânicos que são metabolizados pelas bactérias acetogênicas. É possível perceber uma maior concentração de ácido acético nas amostras 1* e 9*, que foram obtidas a partir dos ensaios realizados na presença de nanopartículas e utilizando as menores condições (ensaio 1*) e as condições do ponto central (ensaio 9*), avaliadas no planejamento de experimentos para cada um dos parâmetros. Já a maior concentração de ácido láctico foi obtida no ensaio 10*. Nos ensaios 1* e 9* se pode perceber a influência das nanopartículas nas etapas de acidogênese e acetogênese, e no ensaio 10* a influência delas na acidogênese.

Le; Stukcey (2017) ressaltam que os ácidos produzidos na fase de acidogênese podem ter efeito inibitório na produção de metano mediante bruscas alterações de pH. A adição de nanopartículas buscou neutralizar esses possíveis efeitos inibitórios, melhorando a conversão dos carboidratos em ácidos graxos de cadeia curta consumidos na acetogênese e metanogênese, proporcionando um aumento na produção do biogás e metano.

Tabela 11. Concentrações de ácido láctico e ácido acético.

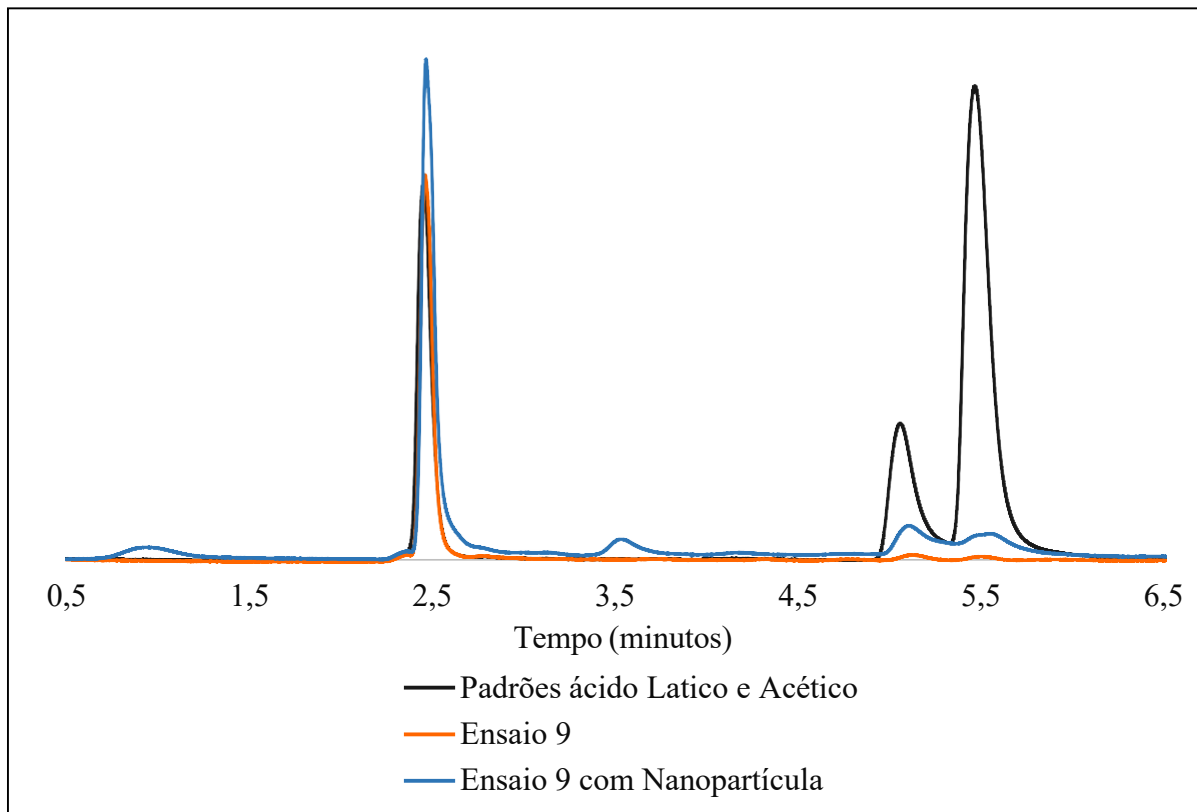
Amostras	Ácido Láctico (mol.L⁻¹)	Ácido Acético (mol.L⁻¹)
Padrão	0,2	0,2
1	0,0034	-
1*	0,0072	0,0369
2	0,0072	0,0167
2*	0,0025	-
3	0,0026	0,0011
3*	0,0033	0,0040
4	0,0194	-
4*	0,0121	-
5	0,0137	-
5*	0,0084	0,0010
6	0,0081	0,0184
6*	0,0109	0,0023
7	0,0054	0,0096
7*	0,0047	0,0115
8	0,0060	0,0006
8*	0,0106	0,0105
9	0,0080	0,0016
9*	0,0371	0,0269
10	0,0068	-
10*	0,0421	0,0090

* amostras com nanopartículas.

Fonte: Própria.

Na Figura 18 é mostrado o cromatograma das amostras padrões e dos ensaios 9 e 9*. O ácido láctico é observado no tempo de corrida cromatográfica de 5,07 min e o ácido acético em 5,48 min.

Figura 18. Cromatograma do ensaio 9 (ponto central).

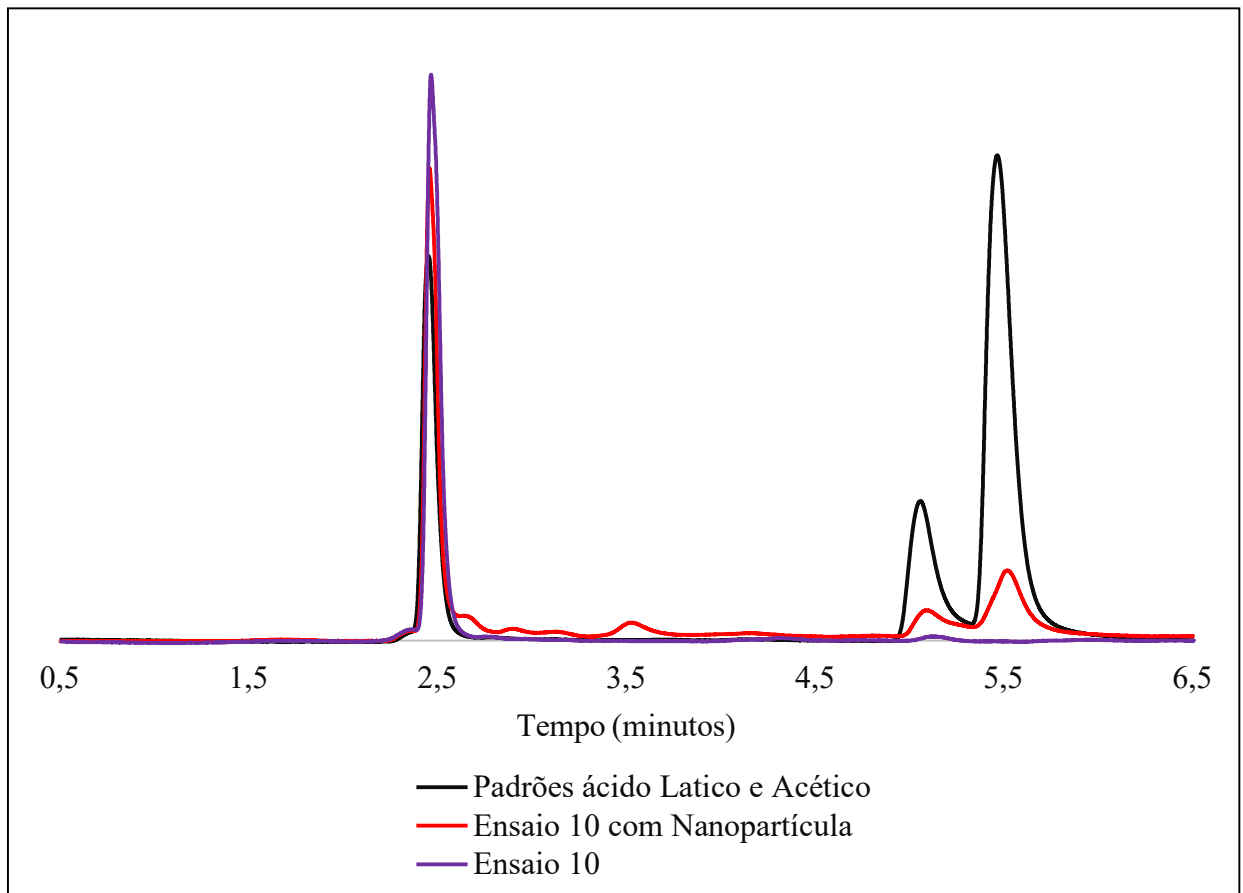


Fonte: Própria.

Assim, é possível identificar a presença de ácido láctico e acético no ensaio 9 e que o ensaio com adição de 15 mg de nanopartículas (ensaio 9*) obteve mais picos, indicando presença de outras substâncias derivadas do processo fermentativo.

Na Figura 19 é mostrado o cromatograma dos ensaios 10 e 10*. No ensaio 10, que não teve a adição de nanopartículas, não se identificou a presença de ácido acético. Já no ensaio 10* (com adição de nanopartículas) é evidente a presença do ácido láctico e ácido acético. A partir desses resultados pode se perceber uma influência da nanopartícula sobre a velocidade de reação de acetogênese.

Figura 19. Cromatograma dos ensaios 10 e 10* (ponto central).

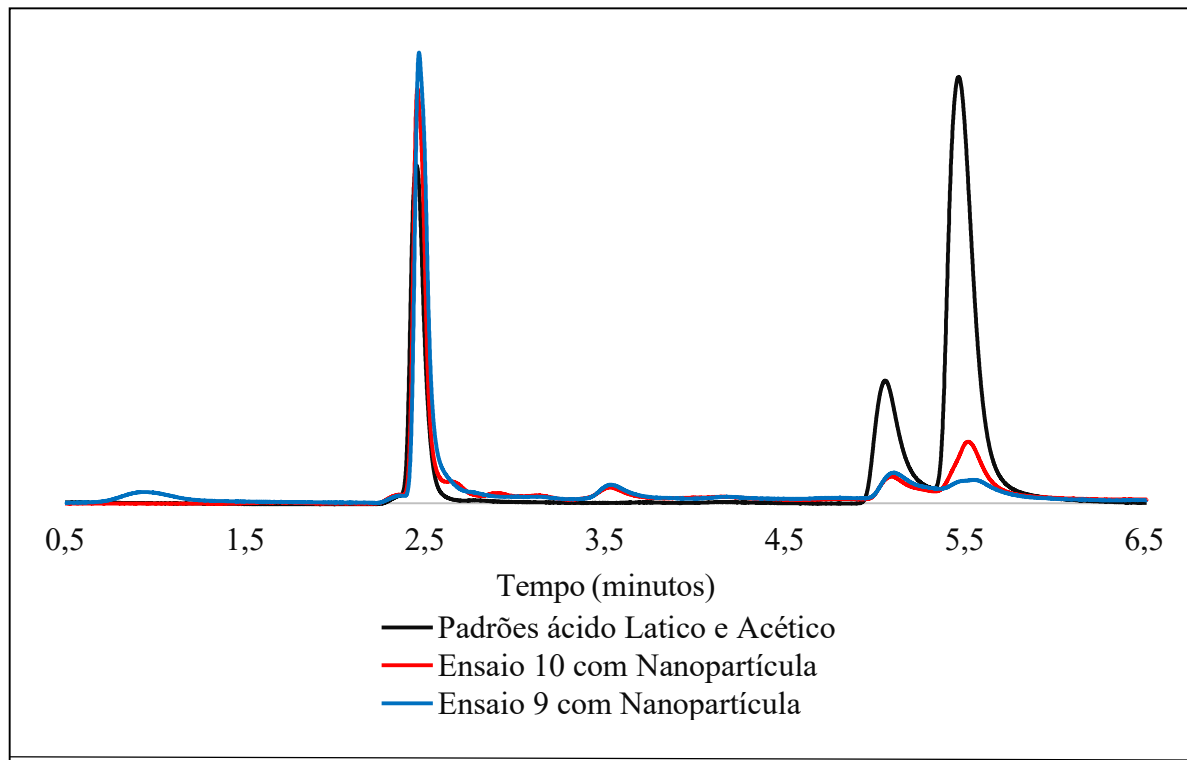


Fonte: Própria.

A partir da Figura 20 é possível visualizar uma diferença entre os picos de ácido láctico obtidos nos ensaios 9* e 10*. Ambos os ensaios correspondem as condições do ponto central na presença de nanopartículas. O uso de um sistema agitado poderia colaborar para uma distribuição mais uniforme de nutrientes e favorável aos microrganismos, e evitar essa diferença observada na figura.

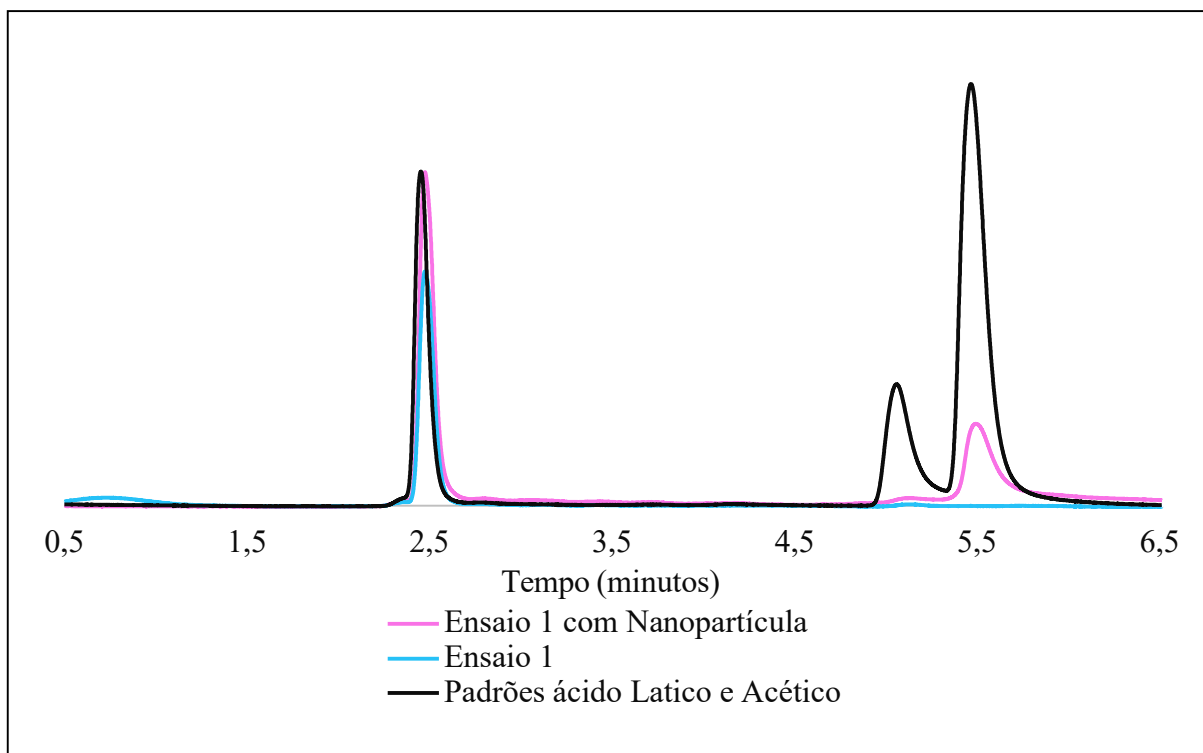
Na Figura 21 são mostrados os cromatogramas dos ensaios 1 e 1*. Nesta figura é possível perceber que a adição de nanopartícula (ensaio 1*) contribuiu para uma maior concentração de ácido acético evidenciando o pleno desenvolvimento da etapa de acetogênese.

Figura 20. Cromatograma dos ensaios 9* e 10* (ponto central com adição de nanopartículas).



Fonte: Própria.

Figura 21. Cromatograma dos ensaios 1 e 1*.



Fonte: Própria.

4.3.3 Volume de gás produzido

Após o período de incubação, foi realizado o teste de chama em cada um dos ensaios. Nos ensaios 1, 1*, 2 e 2*, houve a explícita intensificação da chama, indicando a presença de gás combustível, no caso o metano.

No sistema de digestão anaeróbia foi utilizado um líquido selante de maneira a garantir que não houvesse vazamentos e, conforme o gás foi sendo produzido se observou o deslocamento do líquido, sendo possível quantificar a produção de biogás seguindo a metodologia proposta por Teixeira (2019). Os principais resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Nos ensaios do ponto central os aparatos não estavam padronizados inviabilizando a quantificação de gás produzido. Nos ensaios que foram avaliadas as condições operacionais no nível superior do planejamento de experimentos, não foi possível observar a produção devido ao tempo de incubação não ter sido suficiente para a produção do biogás.

Tabela 12. Resultado do volume de gás produzido.

Amostra	Volume de biogás corrigido para as CNTP (Nm³)
1	2,92
1*	2,92
2	3,25
2*	2,50
3	2,09
3*	2,50
4	2,09
4*	2,50

Fonte: Própria.

Conforme dados apresentados na Tabela 12, é possível observar que a maior produção de biogás ocorreu no ensaio 2. Esse fenômeno pode ser explicado pela fase acetogênica, que antecede a metanogênese, ter sido a mais expressiva nesse ensaio, mostrando que houve uma fase intermediária relativamente longa, resultando numa velocidade de conversão do substrato mais lenta.

4.3.4 Contagem de colônias

A contagem de microrganismos em placas de Petri com meios de cultura é um dos métodos mais utilizados em laboratórios, e ajuda a determinar o verdadeiro tamanho de uma população microbiana. Demonstra a relação ecológica em que organismos de uma mesma espécie estão unidos fisicamente, formando uma unidade estrutural e funcional. Os resultados da contagem das colônias de bactérias são apresentados na Tabela 13 e correspondem à média do número de colônias observado após o período de incubação de 48h para avaliação. O inóculo sem nanopartícula com 30 dias de incubação apresentou o maior número de unidades formadoras de colônia (UFC).

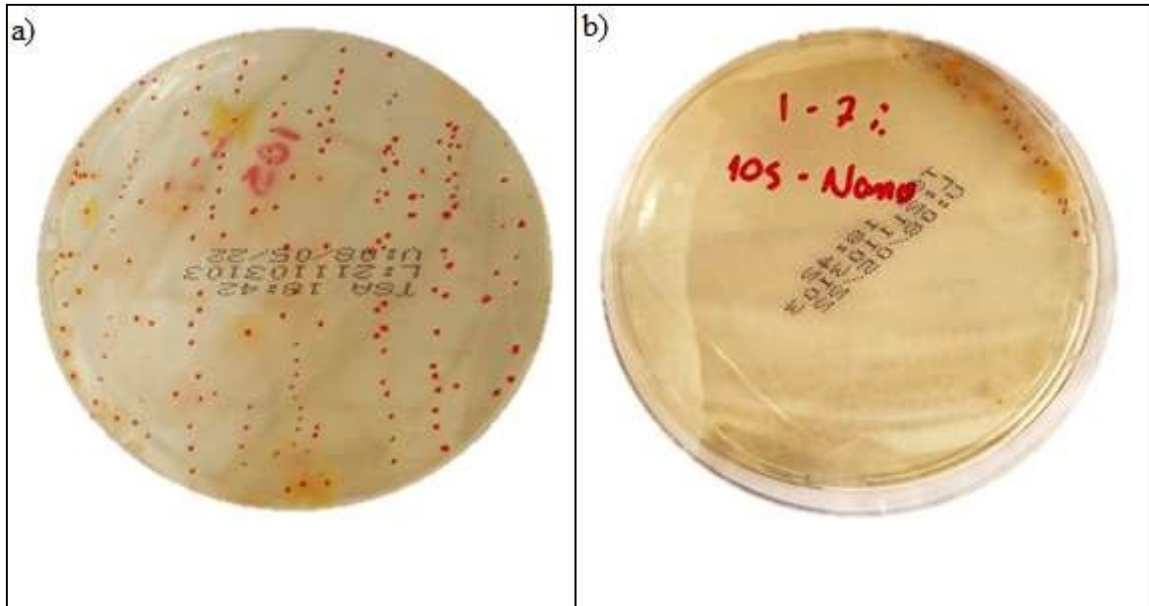
Tabela 13. Número de colônias observado.

Amostra	Contagem (UFC/mL)	Tempo de incubação
Inóculo	$1,07 \times 10^5$	0 dias
Inóculo para ensaio sem nanopartícula	$1,20 \times 10^5$	15 dias
Inóculo para ensaio com nanopartícula	$1,40 \times 10^5$	15 dias
Inóculo para ensaio sem nanopartícula	$2,82 \times 10^5$	30 dias
Inóculo para ensaio com nanopartícula	$1,88 \times 10^5$	30 dias
1	$1,84 \times 10^5$	30 dias
1*	$3,10 \times 10^4$	30 dias
4	$2,20 \times 10^5$	30 dias
4*	$1,05 \times 10^5$	30 dias

Fonte: Própria.

Na Figura 22 é possível observar a placa de contagem de amostra dos ensaios 1 e 1* após 30 dias de incubação. A adição nanopartículas favoreceu o desenvolvimento de um grupo mais seletivo de nanopartículas, o que pode ter contribuído para uma maior conversão do processo e, conseqüentemente, maior produção de biogás. Contudo, é necessário investigar a concentração ideal de nanopartículas que deve ser adicionada ao processo, pois, de acordo com estudo realizado por Ali; Mahar; Sherazi (2019), o excesso de nanopartículas pode ser prejudicial aos microrganismos.

Figura 22. Placa de contagem após 30 dias de incubação. a) ensaio 1 (sem adição de nanopartículas); b) ensaio 1* (com adição de nanopartículas).



Fonte: Própria.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que os resíduos sólidos orgânicos provenientes de Centrais de Abastecimento, selecionados para serem utilizados nesse estudo, demonstraram potencial para produção de biogás.

A determinação dos teores de nitrogênio, carbono e umidade e da granulometria das partículas, juntamente com o pré-condicionamento antes da mistura das fases, foi essencial no desenvolvimento experimental, sendo possível observar a evolução do processo de digestão anaeróbia e a influência dos parâmetros para produção de biogás utilizando resíduos sólidos orgânicos provenientes da Central de Abastecimento de Campinas.

A rota sintética proposta para a síntese das nanopartículas de ferro foi adequada, e a adição do material aos ensaios, devido às suas propriedades intrínsecas, apresentou uma relação favorável ao metabolismo dos microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos.

De acordo com os resultados obtidos no planejamento experimental para se obter um menor teor de sólidos sem adição de nanopartículas é necessário se trabalhar com um menor teor de inóculo, menor teor de umidade inicial e menor temperatura. Nessas condições a adição de nanopartículas favorece ainda mais a redução da concentração final de sólidos.

Na contagem de colônias o aditivo de nanopartículas indicou maior seletividade dos grupos de bactérias presentes no meio, o que é interessante para reduzir a competitividade entre os microrganismos e favorecer a produção de biogás. Entretanto, é necessário complementar o estudo com uma investigação sobre a quantidade adequado para evitar um ambiente tóxico que inviabilize a produção de biogás

Por fim, percebeu-se a necessidade da otimização dos parâmetros operacionais, buscando uma maior conversão dos resíduos em biogás e, conseqüentemente, uma maior eficiência do processo. Assim, algumas sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Otimização da rota sintética de síntese das nanopartículas e adição de outros metais pertinentes à digestão anaeróbia.
- Uso de agitação durante o processo de digestão anaeróbia.
- Determinação dos parâmetros cinéticos do processo.
- Estudo da viabilidade econômica do processo de digestão anaeróbia a partir de resíduos sólidos orgânicos provenientes de Centrais de Abastecimento.

REFERÊNCIAS

ABBASI, T.; TAUSEEF, S.; ABBASI, S.A. Biogas energy. **Briefs in Environmental Science**. New York: Springer Science and Business Media, 2011.

ABDELSALAM, E.; SAMER, M.; ATTIA, Y. A.; ABDEL-HADI, M. A.; HASSAN, H. E.; BADR, Y. Effects of Co and Ni nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of slurry. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 108-119, 2017.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). **ABNT NBR 10004. Classificação dos resíduos sólidos**. Disponível em: <https://www.gedweb.com.br> Acesso em: 09 jul. 2020.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). **ABNT NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos**. Disponível em: <https://www.gedweb.com.br> Acesso em: 09 jul. 2020.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2015) **ABNT NBR 16434. Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos - Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) - Procedimento**. Disponível em: <https://www.gedweb.com.br> Acesso em: 09 jul. 2020.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020, São Paulo, 59 p. 2020.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2021. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/> Acesso em: 03 abr. 2022.

ABREU, Thais Cristina Campos de. Avaliação do potencial de geração de biogás de resíduos sólidos urbanos de diferentes idades. 2014. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

AGÊNCIA BRASIL (2019) Brazil generates 79 million tons of solid waste every year. Disponível em <http://agenciabrasil.ebc.com.br/en/geral/noticia/2019-11/brazil-generates-79-million-tons-solid-waste-every-year> Acesso em: 13 jan. 2020.

ALCÂNTARA, P. B. Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007. 366 p.

ALI, A.; MAHAR, R. B.; SHERAZI, S. T. H. Methane Augmentation of Anaerobic Digestion of Food Waste in the Presence of Fe₃O₄ and Carbamide Capped Fe₃O₄ Nanoparticles. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-15, 2019.

ALQATTAN, N.; ACHEAMPONG, M.; JAWARD, F.M.; ERTEM, F.C.; VIJAYAKUMAR, N.; BELLO, T. Reviewing the potential of Waste-to Energy (WTE) technologies for Sustainable Development Goal (SDG) numbers seven and eleven. **Renewable Energy Focus**, v. 27, p. 97-110, 2018.

AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects—A review. **Environmental Reviews**, v. 18, p. 255–278, 2010.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica (2020). Disponível em: <https://aneel.gov.br>
Acesso em: 16 abr. 2020.

ANGELI, J.R.B. et al. Digestão anaeróbica e integração em escala urbana: feedback e estudo de caso comparativo. **Energia, Sustentabilidade e Sociedade**, v. 8, n. 1, p. 29, 2018.

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59(5), p. 927-934, 2009.

ANUKAM, A.; MOHAMMADI, A.; NAQVI, M.; GRANSTRÖM, K. A review of the chemistry of anaerobic digestion: methods of accelerating and optimizing process efficiency. **Processes**, v. 7(504), p. 1-19, 2019.

APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.

AQUILA, G. et al. An overview of incentive policies for the expansion of renewable energy generation in electricity power systems and the Brazilian experience. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1090-1098, 2017.

ARAÚJO, A.P.C. Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos utilizando biodigestor anaeróbico. Monografia. Universidade Federal de Uberlândia, Belo Horizonte, MG, 2017.

BANI, N. F. Removal of Nitrate From Drinking Water Sources Using Carbon Granules Coated With Zero Iron East Tehran Center, Faculty of Science, Payame Noor University of Tehran, p. 140, 2015.

BARCELOS, B. R. Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos orgânicos. Dissertação de Mestrado do Programa de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília. 2009. 90p.

BARRERA, P. Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. São Paulo: Ícone, 1993.

BAUER, C.; Korthals, M.; Gronauer, A.; Lebuhn, M.: Methanogens in biogas production from renewable resources – a novel molecular population analysis approach. **Water Sci. Tech.** v. 58, No. 7, S. 1433–1439, 2008,

BONDARIK, R.; PILATTI, L. A.; HORST, D. J. Um visão geral sobre o potencial de geração de energias renováveis no Brasil. **Interciencia**, v. 43, n. 10, p. 680-688, 2018.

- BOUALLAGUI, H.; LAHDHED, H.; ROMDAN, E.B.; RACHDI, B.; HAMDY, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1844-1849, 2009.
- BRIGAGÃO, G. V. et al. A zero-emission sustainable landfill-gas-to-wire oxyfuel process: Bioenergy with carbon capture and sequestration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110686, 2021.
- CHANAKYA, H. N; RAMACHANDRA, T. V et al. Micro-treatment options for components of organic fraction of MSW in residential áreas. **Environ Monit Assess**. N. 135, p. 129–139, 2007.
- CHEN et al. Evaluation of greenhouse gas emissions for several municipal solid waste management strategies. **Journal of Cleaner Production**, n. 113, p. 606 – 612, 2016.
- CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.
- CHERNICHARO, C.A. **Anaerobic reactors**. Biological Wastewater Treatment Series. London: IWA publishing, 2007.
- CHOWDHURY, T. H. Technical-economical analysis of anaerobic digestion process to produce clean energy. **Energy Reports**, v. 7, p. 247-253, 2021.
- CYSNEIROS, D.; BANKS, C.J.; HEAVEN, S.; KARATZAS, K.A.G. The effect of pH control and hydraulic flush on hydrolysis and volatile fatty acids (VFA) production and profile in anaerobic leach bed reactors digesting a high solids content substrate. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 263-271, 2012.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. John Wiley & Sons, 2011.
- DOBRE, P.; NICOLAE, F.; MATEI, F. Main factors affecting biogas production—an overview. **Romanian Biotechnological Letters**, v. 19, p. 9283–9296, 2014.
- DUTRA, J. et al. Contribuição elaborada pelo FGV CERI Centro de Estudos em Regulação e Infraestrutura da Fundação Getulio Vargas, 2019. Disponível em: https://ceri.fgv.br/sites/default/files/publicacoes/2020-01/FGV-CERI_CP25_19_MMGD_Final_0.pdf Acesso em: 05 mai. 2021.
- EDWIGES, T. Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2017.
- EIA - U.S. Energy Information Administration. (2019) EIA projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433> Acesso em: 05 jun. 2020.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética (2016). O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia. Disponível em:

<https://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/NT%20COP21%20iNDC.pdf> Acesso em: 05 mai. 2021.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional: Relatório síntese, ano base 2018. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/imprensa/noticias/relatorio-sintese-do-balanco-energetico-nacional-2019-ano-base-2018> Acesso em: 05 mai. 2021.

GERARDI, M. H. The microbiology of anaerobic digesters. **Wastewater Microbiology Series**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

GHOFRANI-ISFAHANI, P.; BANIAMERIAN, H.; TSAPEKOS, P.; ALVARADO-MORALES, M.; KASAMA, T.; SHAHROKHI, M.; VOSSOUGH, M.; ANGELIDAKI, I. Effect of metal oxide based TiO₂ nanoparticles on anaerobic digestion process of lignocellulosic substrate. **Energy**, v. 191, 2020.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32(3), p. 582-587, 2009.

GOMBOS, E.; BARKÁCS, K.; FELFÖLDI, T.; VÉRTES, C.; MAKÓ, M.; PALKÓ, G.; ZÁRAY, G. Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 115-120, 2013.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26(18), p. 3995-4021, 2005.

HABITAT, U. N. World cities report 2020. Sereal Untuk, 2020. Disponível em: <https://unhabitat.org/World%20Cities%20Report%202020> Acesso em: 03 abr. 2022.

HESNI, M. A.; HEDAYATI, A.; QADERMARZI, A.; POULADI, M.; ZANGIABADI, S.; NAQSHBANDI, N. Using *Chlorella vulgaris* and iron oxide nanoparticles in a designed bioreactor for aquaculture effluents purification. **Aquacultural Engineering**, v. 90, p. 102069, 2020.

HOSOKAWA, M. et al. **Nanoparticle Technology handbook**. Oxford: Elsevier, 2007.

INSTRUMENTS, Park Scientific. User's Guide to Autoprobe CP. **Part II, California**, 1998.

IPCC - International Panel on Climate Change (2006). 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Disponível em: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/5_Volume5/V5_3_Ch3_SWDS.pdf Acesso em: 05 abr. 2021.

JACKSON, R. B. et al. Global energy growth is outpacing decarbonization. **Environmental Research Letters**, v. 13, n. 12, p. 120401, 2018.

KAZA, S.; YAO L.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **Urban Development Series**. Washington, DC: World Bank, 2018. doi:10.1596/978-1-4648-1329-0. Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/30317/9781464813290.pdf> Acesso em: 07 jun. 2020.

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

KRISHNA, D.; KALAMDHAD, A. S. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1821-1830, 2014.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DO AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Embrapa Suínos e Aves- Livro científico, 2019.

LAY, J. J. et al. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. **Japan Elsevier Science**. V. 36, nº 6 – 7, p. 493 – 500. 1997.

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

LEE, S; JEONG, J; SHIN, S. C; KIM, J. C; KIM, J. D. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 282, p. 147-150, 2004.

LEITE, Gabriela Maria Ferreira Lima. Efeito da suplementação com Sulfato de Ferro (FeSO₄) na vinhaça sobre a produção de biogás. 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LETTI, C. J. Estudo das propriedades de filmes automontados formados por nanopartículas de óxido de ferro e polímeros. 2017. 164 f. Tese (Doutorado), Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

LI, Y. JIN, Y., BORRION, A., LI, H., LI, J. Effects of organic composition on mesophilic anaerobic digestion of food waste. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 213–224, 2017.

LIU, L.; ZHANG, T.; WAN, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; YANG, G.; REN, G. Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite. **Energy Conversion and Management**, v. 97, p. 132–139, 2015.

LOPES, W.S. Biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos inoculados com rumem bovino. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. 2000. 72p

MACHADO, G. B. Geração e Aproveitamento Energético do Biogás, PROJETO PROBIOGÁS 2016.

MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63 (1-2), p. 24-46, 2011.

MARTINEZ, M. **Lixo é energia – um luxo pouco aproveitado no Brasil**: conheça o mercado da recuperação energética de resíduos, que está emergindo no país, e seus múltiplos

impactos positivos. 2021. Disponível em: <https://aupa.com.br/lixo-e-energia-um-luxo-pouco-aproveitado-no-brasil/>. Acesso em: 05 abr. 2021.

MATOS, J. C. S.; MAINTIGUER, S. I.; DE CASTRO, M. C. A. A. Efeito de Campo Magnético Constante na Produção de Biogás. *Holos Environment*, 2016. Disponível em: <https://www.cea-unesp.org.br/holos/article/view/12134> Acesso em: 05 abr. 2021.

MITO, J. Y. L. Panorama do crescimento de plantas de biogás em geração distribuída no Brasil. Monografia. Universidade Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2019.

MONTALVO, S.; CAHN, I.; BORJA, R.; HUILÑIR, C.; GUERRERO, L. Use of solid residue from thermal power plant (fly ash) for enhancing sewage sludge anaerobic digestion: Influence of fly ash particle size. *Bioresource Technology*, v. 244, p. 416–422, 2017.

MOUHIB, Y; BELAICHE, M; ELANSARY, M; FERDI, C. A. Effect of heating temperature on structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized for the first time in presence of Moroccan reagents. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 895, p. 162634, 2022.

MOUSTAKAS, K. et al. Energy and resource recovery through integrated sustainable waste management. *Applied Energy*, v. 21. p. 114372, 2020.

ONU – Organização das Nações Unidas. (2019a) World Population Prospects 2019: Highlights. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf. Acesso em: 05 jun. 2020.

ONU – Organização das Nações Unidas. (2019b) The Sustainable Development Goals Report 2019. Disponível em: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2019/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2019.pdf>. Acesso em: 05 jun. 2020.

OTTONI, M.; DIAS, P.; XAVIER, L. H. A circular approach to the e-waste valorization through urban mining in Rio de Janeiro, Brasil. *Journal of Cleaner Production*, v. 261, p. 120990, 2020.

OUDA, O. K.; RAZA, S. A.; NIZAMI, A. S.; REHAN, M.; AL-WAKED, R.; KORRES, N. E. Waste to energy potential: a case study of Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 61, p. 328-340, 2016.

PANTA, P. C. Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético. 2013. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia., Porto Alegre, 2013.

PANTALEO, A.; GENNARO, B. D.; SHAH, N. Assessment of optimal size of anaerobic co-digestion plants: An application to cattle farms in the province of Bari (Italy). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 57–70, 2013.

PESSOA, M.; MOTTA SOBRINHO, M.A.; KRAUME, M. The use of biomagnetism for biogas production from sugar beet pulp. **Biochemical Engineering Journal**, v. 164, p. 107770, 2020.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science And Engineering**, v. 177, n. 5, p. 421-427, 2012.

PHAM, T. N.; NAM, W. J.; JEON, Y. J.; YOON, H. H. Volatile fatty acids production from marine macroalgae by anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**, v. 124, 500-503, 2012.

POSTAWA, K.; SZCZYGIEL, J.; KUŁAŻYŃSKI, M. Innovations in anaerobic digestion: a model-based study. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 1-11, 2021.

PUYUELO, B.; PONSÁ, S.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**, v. 85(4), p. 653-659, 2011.

RAÍZEN. (2019) Raízen e Geo Energética anunciam joint venture para construção de planta de biogás. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/es/node/3440> Acesso em: 05 mai. 2020.

REICHERT, B.; SOUZA, A. M. Interrelationship simulations among Brazilian electric matrix sources. **Electric Power Systems Research**, v. 193, p. 107019, 2021.

SANTOS, A. C. Política Nacional sobre Mudança do Clima no Brasil: uma avaliação de instrumentos e de efetividade. Espaço Público. **Revista de Políticas Públicas**, 2021.

SANTOS, J. P. O. et al. Economia circular como via para minimizar o impacto ambiental gerado pelos resíduos sólidos. **Resíduos sólidos: Tecnologias e Boas Práticas de Economia Circular**. Recife: EDUFRPE, p. 8-17, 2018.

SILVA, T. S.; MARQUES, M. M. N.; EL-DEIR, S. **Desmaterialização dos resíduos sólidos: estratégias para a sustentabilidade**. 2020.

SMITH, David B.; ALMQUIST, Catherine B. The anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and horse manure mixtures in a bench-scale, two-phase anaerobic digestion system. **Environmental technology**, v. 35, n. 7, p. 859-867, 2014.

SOUZA, L. F. F. Tratamento anaeróbio de esgotos sanitários para população de baixa renda. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. 2001.

TESCHKE, O. Micromagnetic structure images taken using platinum coated tips. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 2773, 2001.

TEIXEIRA, R. A. Digestão anaeróbica e potencial de geração de biogás a partir da borra de café. Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Sustentáveis, Vitória, 176 f. 2019.

TISI, Y. S. A. B. **Waste-to-Energy: Recuperação energética como forma ambientalmente adequada de destinação dos resíduos sólidos urbanos**. Synergia, 2019.

VDI - Verein Deutscher Ingenieure. VDI 4630 - **Fermentation of organic materials: characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests.** Germany: Verein Deutscher Ingenieure, 2006.

VINTILOIU, A.; BOXRIKER, M.; LEMMER, A.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T.; MATHIES, E.; RAMHOLD, D. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 436–441, 2013.

VIRIATO, C. L.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; OLIVEIRA, E. G.; GUIMARÃES, H. S. Influência da granulometria e da concentração de sólidos totais na codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos. **REA – Revista de estudos ambientais** (Online), v.17, n. 1, p. 6-15, 2015. ISSN 1983 1501.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. (2008) Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928-7940. WASTE ATLAS. (2019) Disponível em: <http://www.atlas.d-waste.com> Acesso em: 07 jun. 2020.

XU, Suyun; WANG, Chongyang; DUAN, Yuting; WONG, Jonathan Woon-Chung. Impact of pyrochar and hydrochar derived from digestate on the co-digestion of sewage sludge and swine manure. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123730, 2020.

ZANATO, Joseli Alves Ferreira. Produção e qualidade do biogás gerado com os dejetos de diferentes espécies animais. Tese (doutorado) – Universidade estadual de São Paulo, Programa de ciências veterinárias, Jaboticabal, 106 f. 2014.

ZHANG, Y.; BANKS, C. J. Impact of different particle size distributions on anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 33, p. 297–307, 2013.

ZHANG, P.; CHEN, Y.; ZHOU, Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and termophilic conditions: effect of pH. **Water Resources**, v. 43, p. 3735-3742, 2009.

ZHANG, B.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; SHI, H.; CAI, W. (2005) The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. **Environmental Technology**, v. 26, p. 329-340.