

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Programa de Pós-graduação

LUIZA GONDOLO PAPA JANINI

Toxicidade de Produtos Químicos utilizados em Industria de Bebidas ao Lodo
Anaeróbio de Estação de Tratamento de Águas residuárias

Pirassununga

2023

LUIZA GONDOLO PAPA JANINI

**Toxicidade de Produtos Químicos utilizados em Industria de Bebidas ao Lodo
Anaeróbio de Estação de Tratamento de Águas residuárias**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências da Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Giovana Tommaso

Pirassununga

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P213t Papa, Luiza Gondolo
 Toxicidade de Produtos Químicos utilizados em
Industria de Bebidas ao Lodo Anaeróbio de Estação de
Tratamento de Águas residuárias / Luiza Gondolo
Papa ; orientadora Giovana Tommaso. --
Pirassununga, 2023.
 101 f.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade
de São Paulo.

 1. digestão anaeróbia, compostos tóxicos, inibição,
sanitizantes, detergentes, lubrificantes, aditivos
de lavagem de garrafa, produção de metano. I.
Tommaso, Giovana, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai,
por tudo e por tanto*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai, José Luiz Papa por todo incentivo e torcida.

Ao meu marido, Raul Reiff Janini pela paciência.

À minha mãe Silvia e minha irmã Marina pelo apoio.

Ao meu sobrinho Davi, pela alegria.

À minha orientadora, Profa. Dr. Giovana Tommaso, pela oportunidade e ensinamentos.

Ao grupo de pesquisa de Biotecnologia Ambiental, pela troca.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

Digestão anaeróbia é um processo de tratamento de águas residuárias comprovadamente eficaz para os resíduos líquidos gerados no processo produtivo da indústria de alimentos. O processo de tratamento anaeróbio apresenta grandes vantagens devido ao baixo custo de operação dos reatores e à geração de biogás, rico em metano, que pode ser utilizado como fonte de energia renovável. Uma grande variedade de produtos químicos é utilizada no processo de produção industrial, influenciando diretamente no despejo de águas residuárias, podendo gerar toxicidade ao lodo anaeróbio. A toxicidade ao lodo anaeróbio pode acarretar problemas operacionais e ser observada pela diminuição da produção do biogás e do metano, alteração da composição do biogás e acúmulo de ácidos graxos voláteis, o que pode levar o reator anaeróbio ao colapso. Os produtos químicos geralmente usados em indústrias de alimentos e bebidas são detergentes, sanitizantes, aditivos de lavagem de garrafas e lubrificantes de esteira. Foram testados produtos 48 químicos para análise de toxicidade ao lodo anaeróbio. Como inoculo foi utilizado lodo anaeróbio granular de reator de alta taxa de cervejaria. O lodo teve contato com cada produto separadamente e como fonte de matéria orgânica utilizou-se sacarose. Dados de controle da digestão anaeróbia foram monitorados, como produção de biogás, composição do biogás, produção de metano e estimativa de parâmetros cinéticos. Os resultados foram comparados em termos de produção de volume acumulado de metano e velocidade máxima de produção de metano. Os maiores impactos negativos no volume acumulado de metano foram de 18%, 19%, 21,4%, 23,35% e 26,8% nos compostos tóxicos presentes em detergentes ácidos, detergentes alcalinos, aditivos de lavagem de garrafas, lubrificantes e sanitizantes, respectivamente. Os maiores impactos negativos de velocidade de produção de metano foram de 20,2%, 29,9%, 30,9%, 33,1% e 33,5% nos sanitizantes, aditivos de lavagem de garrafa, detergentes ácidos, lubrificantes e detergentes alcalinos, respectivamente. Os resultados dos testes mostram que os produtos à base de sódio (hidróxido de sódio e clorito de sódio) e de surfactantes não iônicos foram os que causaram um maior impacto negativo na produção acumulada de metano. Os produtos à base de aminas e surfactantes não iônicos foram os que causaram maior impacto negativo na velocidade máxima de produção de metano. A velocidade máxima de metano foi mais afetada do que a produção de volume acumulado de metano nos testes realizados, podendo-se observar uma variação negativa de 30% e 20%, respectivamente.

Palavras chave: digestão anaeróbia, compostos tóxicos, inibição, sanitizantes, detergentes, lubrificantes, aditivos de lavagem de garrafa, produção de metano

ABSTRACT

Anaerobic digestion is an effective wastewater treatment process for the liquid waste from food industries. The anaerobic treatment process has great advantages due to reactors low cost of operation and the generation of methane-rich biogas, which can be used as a renewable energy source. A wide variety of chemicals is used in the industrial production process, directly influencing the wastewater composition, which can generate toxicity to anaerobic sludge. Toxicity to the anaerobic sludge can cause operational problems and be observed by the decreased of biogas and methane production, change in the biogas composition, and accumulation of volatile fatty acids, which can cause the anaerobic reactor to collapse. Chemicals commonly used in food and beverage industries are detergents, sanitizers, bottle wash additives and conveyor belt lubricants. These chemicals were tested in anaerobic toxicity assays. Granular anaerobic sludge from a brewery high-rate reactor was used as inoculum. The sludge had contact with each product separately and glucose was used as a source of organic matter. Control data of anaerobic digestion were monitored, such as biogas production, biogas composition, methane production and estimation of kinetic parameters. The results were compared in terms of accumulated methane volume production and maximum methane production rate. The higher negative impacts on the accumulated volume of methane were 18%, 19%, 21.4%, 23.35% and 26.8% from toxic compounds present in acid detergents, alkaline detergents, bottle washing additives, lubricants and sanitizers, respectively. The highest negative impacts of methane production rate were 20.2%, 29.9%, 30.9%, 33.1% and 33.5% on sanitizers, bottle washing additives, acid detergents, lubricants and alkaline detergents, respectively. The test results show that the products based on sodium (sodium hydroxide and sodium chlorite) and non-ionic surfactants were the ones that caused a greater negative impact on the accumulated methane production. The products based on amines and non-ionic surfactants were the ones that caused the greatest negative impact on the maximum methane rate. The maximum methane production rate was more affected than the accumulated methane production volume in the tests performed, the negative variation observed was 30% and 20% observed, respectively.

Keywords: anaerobic digestion, toxic compounds, inhibition, sanitizers, detergents, lubricants, bottle wash additives, methane production

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Série de metabolismos resultando na metanogênese.	21
Figura 2: Estrutura química dos detergentes ácidos: a) ácido glucônico; b) ácido hidroxiaacético; c) ácido cítrico; d) ácido tartárico.....	28
Figura 3: Estrutura química do ácido dodecilbenzeno sulfônico	28
Figura 4: Estrutura química do alquilfenol etoxilato.....	29
Figura 5: Estrutura química dos agentes bactericidas dos sanitizantes: a) triclosan; b) triclocarban; c) cloroxilenol.....	30
Figura 6: Estrutura química dos lubrificantes: a) etanolamina; b) trietanolamina	33
Figura 7: Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético.....	33
Figura 8: Graphical Abstract	35
Figura 9: Frasco Fermentador com lodo anaeróbico e solução de sacarose.	49
Figura 10: Frascos fermentadores em banho maria, conectados ao respirômetro, ligado ao computador.	49
Figura 11: Frascos fermentadores em banho maria, conectados ao respirômetro, por seringas, levando o biogás ao respirômetro por mangueiras	50
Figura 12: Sacos de estocagem de biogás para posterior medição de metano.	50
Figura 13: Gráfico representando as velocidades máximas de produção metano nos controles realizados para todos os produtos testados.	53
Figura 14: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 05 (S05)	56
Figura 15: Variação de produção acumulada de metano (■) e produção máxima de metano (■).	56
Figura 16: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 04 (S04)	57
Figura 17: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	58
Figura 18: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 01 (S01)	58
Figura 19: Variação de produção acumulada de metano (■) e produção máxima de metano (■)	59
Figura 20: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 02 (S02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	59
Figura 21: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 03 (S03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	59
Figura 22: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o detergente ácido 04 (DA04).....	62
Figura 23: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	62
Figura 24: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo no segundo teste com o detergente ácido 08 (DA08-2)	63
Figura 25: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	64
Figura 26: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o detergente ácido 09 (DA09).....	65

Figura 27: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).....	65
Figura 28: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 10 (DA10).....	65
Figura 29: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	66
Figura 30: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 02 (DA02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	66
Figura 31: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 03 (DA03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	67
Figura 32: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 05 (DA05) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	67
Figura 33: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 06 (DA06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	67
Figura 34: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 07 (DA07) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	68
Figura 35: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo no primeiro teste com o detergente ácido 08 (DA08-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	68
Figura 36: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 11 (DA11) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	68
Figura 37: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 12 (DA12) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	69
Figura 38: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 13 (DA13).....	72
Figura 39: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	72
Figura 40: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 01 (DB01) e b.Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	73
Figura 41: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 02 DB02 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	73
Figura 42: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 03 (DB03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	73
Figura 43: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 04 (DB04) e b.Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	74
Figura 44: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 05 (DB05) e b.	74

Figura 45: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino (DB06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).	74
Figura 46: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o lubrificante 13 (LUB13-2)	77
Figura 47: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	77
Figura 48: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 08 (LUB08)	78
Figura 49: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	78
Figura 50: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 01 (LUB01) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	79
Figura 51: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 02 (LUB02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	79
Figura 52: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 03 (LUB03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	79
Figura 53: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 04 (LUB04) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	80
Figura 54: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 05 (LUB05) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	80
Figura 55: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante (LUB06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	80
Figura 56: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 07 (LUB07) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	81
Figura 57: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 09 (LUB09) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	81
Figura 58: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 10 (LUB10) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	81
Figura 59: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do primeiro teste com o lubrificante 11 (LUB11-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	82
Figura 60: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o lubrificante 11 (LUB11-2) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	82
Figura 61: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 12 (LUB12) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	82

Figura 62: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do primeiro teste com o lubrificante 13 (LUB13-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	83
Figura 63: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 14 (LUB14) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	83
Figura 64: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 15 (LUB15) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	83
Figura 65: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 03 (AD03).....	87
Figura 66: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	87
Figura 67: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 01 (AD01) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	87
Figura 68: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 02 (AD02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	88
Figura 69: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 04 (AD04) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	88
Figura 70: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa AD05 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	88
Figura 71: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 06 (AD06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	89
Figura 72: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa AD07 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	89
Figura 73: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 08 (AD08) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	89
Figura 74: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 09 (AD09) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e Concentrações para 500 ml	36
Tabela 2: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Sanitizantes	37
Tabela 3: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Ácidos	39
Tabela 4: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.	40
Tabela 5: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.	41
Tabela 6: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.	43
Tabela 7: Resultados encontrados de sólidos, volume de lodo utilizado por teste, Massa de sólidos aplicada por teste, Massa de DQO das soluções de sacarose utilizadas por teste, volume de solução de sacarose aplicada por teste, Massa de DQO aplicada por teste e relação F/M por teste.....	45
Tabela 9: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e atividade metanogênica específica do lodo (gDQO/gSSV.d) do teste de cada produto, preditos pelo modelo de Gompertz Modificado.....	54
Tabela 10: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Sanitizantes, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.....	60
Tabela 11: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Detergentes Ácidos, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.....	69
Tabela 12: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Detergentes Alcalinos, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.	75
Tabela 13: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Detergentes Alcalinos, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.	84
Tabela 14: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Aditivos de Lavagem de Garrafa, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AME	Atividade metanogênica específica
DA	Detergente ácido
DB	Detergente Alcalino
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
LUB	Lubrificante
P	Volume acumulado de metano
R	Velocidade máxima de produção de metano
S	Sanitizante
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
V-P	Varição do volume acumulado de metano
V-R	Varição da velocidade de produção de metano
λ	Fase lag

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Bioquímica da Digestão Anaeróbia	19
2.2. Toxicidade no processo anaeróbio.....	22
2.3. Compostos Tóxicos.....	24
2.3.1. Detergentes.....	26
2.3.2. Sanitizantes.....	29
2.3.3. Lubrificantes.....	32
2.3.4. Aditivos de lavagem de garrafa.....	33
3. OBJETIVO.....	34
4. METODOLOGIA	35
4.1. Inóculo	35
4.2. Substratos.....	36
4.2.1. <i>Solução Sacarose</i>	36
4.3. Análises Físico-Químicas	36
4.4. Produtos Químicos.....	37
4.4.1. <i>Sanitizantes</i>	37
4.4.2. <i>Detergentes</i>	38
4.4.2.1. <i>Detergentes ácidos</i>	38
4.4.2.2. <i>Detergentes Alcalinos</i>	40
4.4.3. <i>Lubrificantes</i>	40
4.4.4. <i>Aditivos de lavagem de garrafa</i>	42
4.5. Inóculo e Substrato	Erro! Indicador não definido.
4.6. Análise de dados	47
4.7. Análise de toxicidade.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Inóculo e Substrato	52
5.2. Atividade Metanogênica Específica	52
5.3. Toxicidade	55
5.3.1. <i>Sanitizantes</i>	55
5.3.2. <i>Detergentes</i>	61
5.3.2.1. <i>Detergentes ácidos</i>	61

5.3.2.2. <i>Detergentes alcalinos</i>	71
5.3.3. <i>Lubrificantes</i>	75
5.3.4. <i>Aditivos de lavagem de garrafa</i>	86
6. CONCLUSÃO	92
7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS	93
8. REFERÊNCIAS	94

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos industriais são águas residuárias geradas no processo produtivo de uma indústria, oriundo da limpeza de máquinas, lavagem de piso, enxague de equipamentos, entre outras atividades. O processo de limpeza industrial é importante para assegurar a qualidade dos produtos, porém gera um impacto ambiental alto, devido ao alto consumo de água e energia, e geração de águas residuárias (EIDE; HOMLEID; MATTSSON, 2003). É um processo bastante complexo pois os produtos químicos a partir do contato com diversas formas de resíduos de alimentos e incrustações deve ser capazes de remover e dissolver as mais diversas substâncias (BASSO et al., 2017).

As águas residuárias geradas em indústrias de alimentos são ricas em matéria orgânica, altamente biodegradável, o que as tornam viáveis para o tratamento em processos biológicos. Os processos biológicos utilizam consórcios microbiológicos para realizar a remoção da matéria orgânica presente nas águas. Esses processos se diferenciam entre processos aeróbios e anaeróbios, justamente por utilizar microrganismos que, na presença ou ausência de ar, depuram as águas residuárias.

O tratamento anaeróbio de águas residuárias ocorre em etapas intrinsecamente reguladas e o produto final é a geração de biogás. O biogás gerado pela digestão anaeróbia é rico em metano que tem um potencial energético importante, sendo considerado como um dos combustíveis mais sustentáveis (GUNES et al., 2019). O aumento de demanda de energia global, aumento populacional e aquecimento global, promovem e estimulam o processo de digestão anaeróbia com a finalidade de aumentar a produção de biogás para utilização como forma de energia renovável (ARIUNBAATAR et al., 2014; CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012). Em alguns países, a produção de biogás foi proposta como forma de economia circular permitindo a valorização energética de resíduos, reduzindo a emissão de gases de efeito estufa (CAMPANARO et al., 2018), sendo relacionada ao crescimento sustentável de indústrias, em função da substituição de parte dos combustíveis fósseis utilizados pelo biogás (GUNES et al., 2019). O biogás pode ser utilizado como combustível para gerar calor e, por meio de geradores, energia elétrica (CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012; LISBOA; LANSING, 2013).

O processo de digestão anaeróbia tem diversas vantagens. Por não necessitar de aeração, apresenta um custo operacional menor, além de produzir biogás e menos lodo para disposição final como resíduo sólido. Outras vantagens incluem a alta estabilidade do lodo em excesso, a

menor taxa de crescimento biológico e a menor necessidade de nutrientes (SWITZENBAUM, 1983). Devido às citadas vantagens, o tratamento anaeróbio de águas residuárias, está presente em grande parte das indústrias de alimentos, principalmente nas indústrias de bebidas, como cervejas e refrigerantes.

É crescente o interesse das indústrias em integrar o processo produtivo com o tratamento de águas residuárias, uma vez que esses processos não podem ser desvinculados. Segundo Sturm (2013), o consumo de energia em uma cervejaria pode ser responsável por 8% de todos os custos de produção, sendo importante o desenvolvimento e utilização de tecnologias para economia e recuperação de energia. Muster-Slawitsch (2011) avaliou três cervejarias que utilizam energias renováveis e constatou que duas delas consideraram o biogás como a melhor fonte de energia renovável devido à infraestrutura e adaptação à planta de tratamento de águas residuárias. Nestas duas cervejarias, a energia produzida por meio do biogás gerado, supera a demanda de energia térmica das duas plantas.

A grande variação que as águas residuárias podem ter dentro de uma indústria pode causar distúrbios no processo de digestão anaeróbia, devido ao aumento das cargas orgânicas ou hidráulica, à variação repentina de parâmetros das águas residuárias, como pH, temperatura, ou pela presença de compostos tóxicos.

Especificamente a presença de compostos tóxicos nas águas residuárias pode causar problemas operacionais relacionados à biomassa, seja pela redução da atividade metanogênica, pela desgranulação do lodo, ou pela dificuldade de sedimentação (DVOŘÁK et al., 2016; RAMOS; GARCÍA; DIEZ, 2014). Tais compostos tóxicos, podem ser oriundos dos produtos químicos diversos utilizados na indústria de alimentos. Assim, é necessário que tais produtos sejam avaliados para que seja determinada uma faixa de utilização segura que não cause impacto à digestão anaeróbia e aos sistemas de tratamento de águas residuárias de uma planta.

De acordo com Xiao et. al. (2015), a forma mais fácil de determinar a toxicidade no processo de digestão anaeróbia é por meio de testes que medem a produção de metano. Também podem ser usadas técnicas para avaliar o acúmulo de ácidos graxos voláteis. Estes ensaios podem ser realizados em escala de bancada ou em reatores de operação contínua (RASIT et al., 2015a), colocando determinadas quantidades de biomassa e substrato em contato com o componente tóxico. Os testes de bancada em bateladas, são muito importantes para avaliar a toxicidade, porém os ensaios com operação contínua são mais condizentes com situações reais.

Com o objetivo de avaliar o impacto dos produtos químicos comercialmente utilizados em indústrias de alimentos e bebidas na atividade microbiana, o presente projeto pretendeu realizar

testes de toxicidade anaeróbia em bancada para avaliar a interferência destes produtos no processo de digestão anaeróbia, no equilíbrio de produção de metano e na cinética da digestão anaeróbia.

Este estudo pretendeu apresentar uma contribuição para a indústria de alimentos e bebidas visando esclarecer que os diversos produtos utilizados podem gerar impactos no tratamento anaeróbio de efluentes, quando em determinadas concentrações. Cientificamente o estudo pôde corroborar com artigos científicos que também verificaram a toxicidade de compostos na digestão anaeróbica, especificamente compostos como sódio, cloro, surfactantes não iônicos e aminas. Coube ainda ao estudo verificar, dos diversos produtos utilizados, quais princípios ativos geram maior impacto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A digestão anaeróbia na indústria de alimentos e bebidas é uma tecnologia amplamente usada devido às vantagens como: alta eficiência na remoção de matéria orgânica e geração de biogás, com recuperação de energia.

As águas residuárias das indústrias de alimentos e bebidas são consideradas de alta carga, com alta concentração de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fósforo, Nitrogênio, Metais como Cobre e Ferro e outros Materiais Orgânicos como Lignina, Células de Levedura e Proteína (GUNES et al., 2019). Assim, a água residuária industrial pode apresentar variação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 1.000 a 85.000 mg/L e de sólidos em suspensão (SS) de 50 a 17.000 mg/L. As águas residuárias industriais são consideradas em sua maioria como biodegradáveis e adequados para a digestão anaeróbia (LIAO; KRAEMER; BAGLEY, 2006).

Em comparação com os processos aeróbios, os processos anaeróbios são mais econômicos do ponto de vista operacional, com menor produção de lodo. No entanto, os processos anaeróbios são mais sensíveis à compostos tóxicos (CHEN et al., 2014; GUNES et al., 2019), devido à duas principais razões: as concentrações de carga orgânica aplicada são maiores e com isso, maior é a concentração de compostos tóxicos; e as taxas de crescimento dos microrganismos envolvidos na degradação anaeróbia são muito mais baixas (RITTMANN; MCCARTY, 2001).

Todavia, é esperado que o processo de digestão anaeróbia seja capaz de tratar vários tipos de águas residuais industriais e até alguns compostos tóxicos biodegradáveis. De acordo com YOUNG e COWAN (2004) a forma que um composto toxico irá interferir no processo anaeróbio depende da concentração, do modo de exposição, da concentração de microrganismos, e do potencial de aclimação do consórcio microbiano.

2.1. Bioquímica da Digestão Anaeróbia

O consórcio anaeróbio responsável ativamente pela digestão anaeróbia da água residuária executa um processo complexo que envolve diversas etapas intermediárias (SPEECE, 2008). Com relação a este consórcio, a comunidade científica tem aprofundado seus conhecimentos, focando não somente em sua composição, mas também em quais são os grupos ativos, como esses microrganismos se comportam em determinadas condições ambientais e ainda, como o

consórcio se estrutura em relação ao funcionamento dos digestores (VENKITESHWARAN et al., 2015).

O processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica é um processo bioquímico que ocorre em quatro etapas metabólicas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (SUNDBERG et al., 2013; XU et al., 2018).

A primeira etapa, a hidrólise, é a etapa em que ocorre a degradação tanto de materiais orgânicos insolúveis quanto de materiais complexos como lipídios, proteínas e carboidratos. Nesta etapa, esses materiais são convertidos a substâncias orgânicas solúveis, como aminoácidos, peptídeos e açúcares, que serão utilizados pela etapa seguinte, a acidogênese (APPELS et al., 2008a). A hidrólise depende de fatores como o tamanho das partículas, pH, produção de enzimas, difusão e absorção de enzimas pelas partículas dos substratos (VENKITESHWARAN et al., 2015). A velocidade desta etapa pode variar de acordo com fatores como pH e temperatura. Também varia de acordo com a composição do substrato, biodegradabilidade e biodisponibilidade.

A degradação de compostos complexos pela hidrólise tem um papel importante antes da acidogênese, uma vez que as bactérias que participam da acidogênese não conseguem digerir moléculas complexas diretamente (GUNES et al., 2019).

A segunda fase – acidogênica – inclui a ação de um grande e diversificado grupo de bactérias fermentativas. Essas bactérias convertem o produto da hidrólise (aminoácidos peptídeos e açúcares) em ácidos graxos voláteis (como os ácidos butírico, propiônico, valérico e acético), álcoois (como metanol, etanol), amônia, H_2S , CO_2 e H_2 (APPELS et al., 2008a; GUNES et al., 2019; TRAVERSI et al., 2012).

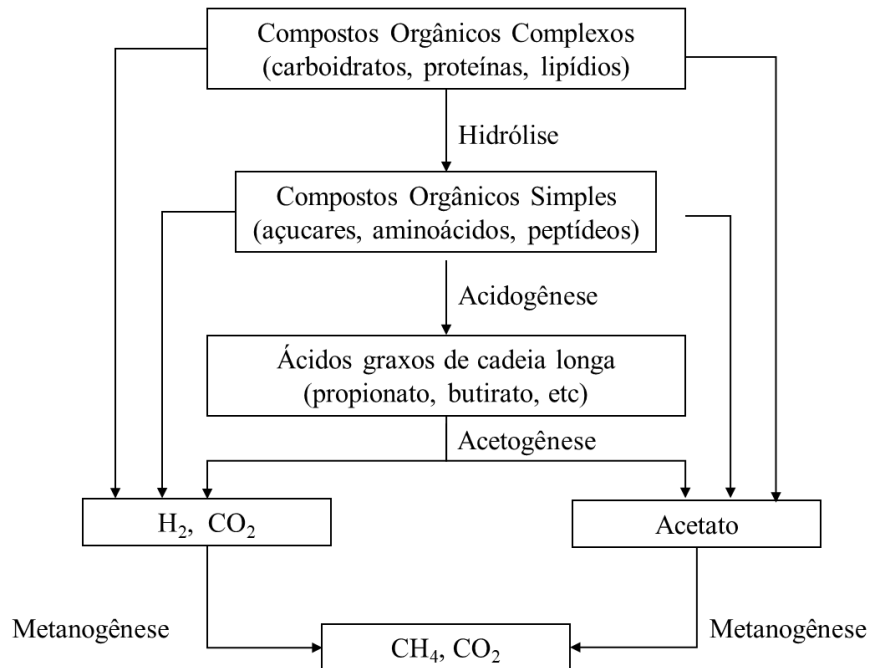
A terceira etapa é a acetogênica, em que os produtos da etapa acidogênica (ácidos graxos voláteis e álcoois) são convertidos em acetato, H_2 e CO_2 . O acetato é um intermediário predominante no processo de digestão anaeróbia. É considerado o ácido orgânico mais importante no processo, sendo que dois terços do metano gerado é produzido através do acetato (GUNES et al., 2019; TRAVERSI et al., 2012).

A quarta e última etapa da digestão anaeróbia é a metanogênese em que o acetato, hidrogênio e gás carbônico gerados nas etapas anteriores são convertidos em metano por dois grupos de arqueias metanogênicas – as acetoclásticas e as hidrogenotróficas. As acetoclásticas convertem acetato em metano e gás carbônico e as hidrogenotróficas utilizam o hidrogênio

como doador de elétrons e gás carbônico como acceptor para produzir o metano (APPELS et al., 2008a; VENKITESHWARAN et al., 2015).

As quatro etapas da digestão anaeróbia são resumidas na *Figura 1*.

Figura 1: Série de metabolismos resultando na metanogênese.



Fonte: Adaptado de (SPEECE, 2008)

O processo de digestão anaeróbia é possível devido a atividade de diversos microrganismos que formam uma comunidade altamente interconectada, onde várias espécies estabelecem diferentes tipos de associações biológicas, como mutualismo, simbiose ou competição (BRAZ et al., 2019).

Para que cada uma das quatro etapas ocorra, os microrganismos envolvidos devem estar em equilíbrio, e assim garantir a formação e o consumo dos compostos intermediários que levarão à formação final de biogás (SUNDBERG et al., 2013, assim como a efetiva remoção de matéria orgânica presente no substrato. Além do equilíbrio entre os microrganismos, é importante destacar que cada etapa é realizada por microrganismos específicos que também garantem a uma digestão rápida e estável (VENKITESHWARAN et al., 2015).

A conversão de ácidos graxos voláteis para formar acetato pelas acetogênicas e a subsequente utilização do acetato produzido pelas metanogênicas acetoclásticas é um exemplo do sintrofismo do consórcio anaeróbio. A acetogênese é uma reação termodinamicamente

desfavorável. Para que essa reação não seja impedida, o hidrogênio produzido nesta etapa tem que ser rapidamente consumido, para que a produção de acetato não seja inibida (APPELS et al., 2008a; GUNES et al., 2019; LEITÃO et al., 2006). A partir deste ponto de vista, as metanogênicas hidrogenotróficas, consumidoras de hidrogênio, tem uma contribuição importante na digestão anaeróbia, apesar de responsáveis por produzir apenas cerca de 30% do metano, são essenciais para manter a pressão parcial de hidrogênio baixa e não desfavorecer a etapa anterior (SEKIGUCHI; KAMAGATA; HARADA, 2001).

O acúmulo de ácidos graxos voláteis pode ser interpretado como sobrecarga ou inibição das metanogênicas (MADSEN; HOLM-NIELSEN; ESBENSEN, 2011), por isso, são utilizados como forma de controle do processo de digestão anaeróbia pois são um indicador da estabilidade do processo. Este acúmulo pode diminuir: o valor de pH, o crescimento das metanogênicas e das sintróficas e a capacidade de tamponamento do meio. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; ZHANG et al., 2018).

As espécies de microrganismos que participam da digestão anaeróbia precisam de macronutrientes para o seu crescimento, nitrogênio e fósforo. A temperatura é um parâmetro importante para a digestão anaeróbia e pode ser mesofílica (30 – 40 °C) ou termofílica (50 – 60 °C). O pH também é um fator importante. Considera-se que cada etapa tenha um pH ótimo, e que a metanogênica é a etapa mais sensível ao pH ($7,0 \pm 0,2$) (GUNES et al., 2019).

2.2. Toxicidade no processo anaeróbio

Compostos tóxicos podem causar inibição da atividade metanogênica, quando há um efeito adverso (letal ou não) que afeta o metabolismo dos microrganismos (SPEECE, 2008). A inibição causada por compostos tóxicos pode ser aguda (curto prazo) ou crônica (longo prazo) (CETECIOGLU et al., 2012).

Segundo Speece (2008), diversos autores concluíram que a toxicidade afeta o consórcio microbiano de forma diferente. No entanto, Hickey et.al. (1987 e Ahring (2003), argumentam que alguns compostos podem afetar as metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas da mesma forma.

Os efeitos da toxicidade ao processo de digestão anaeróbia podem ser verificados pela diminuição da produção de biogás, diminuição da porcentagem de metano no biogás (KROEKER et al., 1979; VERMA; SINGH; RAI, 2007). Também pode-se verificar o aumento

da DQO na água residuária tratada, causado pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis (AQUINO; STUCKEY, 2004).

Algumas formas de prevenir a toxicidade são a remoção de compostos tóxicos e diluição da água residuária, para diminuir o efeito tóxico do componente, a formação de complexos insolúveis para precipitação do composto tóxico ou a mudança da forma do composto tóxico por meio do controle do pH (RITTMANN; MCCARTY, 2001).

A exposição repetida da biomassa à um determinado composto tóxico pode levar à adaptação do consórcio microbiano. A adaptação inicial do lodo a determinado composto tóxico pode influenciar o grau de inibição e é importante para a estabilidade do processo de digestão anaeróbia (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; KROEKER et al., 1979).

Alguns ensaios de bancada demonstraram que o lodo tem capacidade de se adaptar após um determinado período de tempo de exposição (STUCKEY et al., 1980). Estudos com compostos que podem causar toxicidade, como ácidos graxos de cadeia longa (ALVES et al., 2001, amônia (AHRING, 2003; CHEN et al., 2014), compostos orgânicos, sódio (CHEN et al., 2014, sulfeto (AHRING, 2003) e cianeto (SPEECE, 2008) demonstraram a importância da aclimatação ao processo de digestão anaeróbia. Speece (2008), por exemplo, avaliou a toxicidade por cianeto e observou que não houve correlação da retomada da produção de metano com a retirada do cianeto do processo. Isso indica que houve adaptação e tolerância da biomassa ao composto tóxico.

É possível a adaptação da biomassa, com a concentração constante de composto tóxico. Neste período o processo pode trabalhar de forma estável, porém com produção menor de biogás (AHRING, 2003). Na maioria dos casos, quando os compostos tóxicos são removidos, a biomassa recupera sua capacidade de biodegradação original (SPEECE, 2008; YOUNG; COWAN, 2004).

De acordo com Speece (2008), é improvável que a toxicidade cause a morte celular do consórcio microbiano, apesar de muitas vezes prejudicar a ponto de cessar a atividade microbiana. Isso porque as concentrações de compostos tóxicos muitas vezes são tão baixas, que geralmente apenas inibem a capacidade dos microrganismos de degradar a água residuária (YOUNG; COWAN, 2004).

2.3. Compostos Tóxicos

Um grande número de componentes pode causar toxicidade ao processo de digestão anaeróbia, incluindo compostos orgânicos (como ácidos graxos de cadeia longa, fenóis e benzenos), e inorgânicos (como amônia, sulfeto e metais pesados) (CHEN et al., 2014), principalmente em altas concentrações (RITTMANN; MCCARTY, 2001). Fatores como pH, salinidade, dureza, compostos particulados ou solúveis, podem influenciar na toxicidade por afetar a especiação química e a biodisponibilidade dos compostos tóxicos (YOUNG; COWAN, 2004).

Muitos compostos tóxicos são biodegradáveis e perdem a toxicidade no processo anaeróbio (SPEECE, 2008). São exemplos o formaldeído, acrilato, clorofórmio, tricloroetileno e o cianeto, que como são biodegradáveis, e podem ser digeridos pelo consórcio microbiano, quando em baixas concentrações. No entanto, alguns compostos tóxicos não são biodegradáveis, e ainda, podem levar à perda total do consórcio (PATINVOH et al., 2017)..

A amônia, por exemplo, quando associada ao dióxido de carbono pode servir como um tampão natural, mas em altas concentrações, pode causar toxicidade, principalmente às arqueias metanogênicas (RITTMANN; MCCARTY, 2001). Alguns substratos ou compostos químicos com alta concentração de nitrogênio e baixa relação entre a concentração de carbono e nitrogênio podem causar a inibição do lodo devido à presença de amônia (REN et al., 2018). A toxicidade relacionada à amônia está ligada com as características do substrato, pH, temperatura, presença de íons (cálcio, sódio e magnésio) e aclimatação. A amônia inibe as metanogênicas acetoclásticas, assim como o processo de hidrólise e acidogênese (EL-MASHAD et al., 2004). A adaptação é feita com o aumento gradual de concentrações de amônia e como resultado, o lodo adaptado pode ser capaz de tolerar concentrações maiores que as concentrações inibitórias iniciais. Outras formas de mitigar esta inibição são por meio da remoção físico-química da amônia do substrato e aumento da retenção de biomassa dentro dos reatores (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

O sulfato presente em diversos tipos de águas residuárias é reduzido à sulfeto na digestão anaeróbia pelas bactérias redutoras de sulfato. As bactérias redutoras de sulfato podem inibir as metanogênicas, as acetogênica e as fermentativas devido à competição pelo mesmo substrato (hidrogênio, propionato e butirato) (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). O sulfeto também pode ser tóxico ao consórcio pois é capaz de se difundir pelas membranas celulares, sendo que a toxicidade, assim como da amônia, também aumenta com o aumento do pH (SALAMA et al., 2019). O sulfeto, quando associado com algumas formas de metais pesados (ferro, zinco e

cobre), gera um precipitado e pode se tornar menos tóxico (KARRI; SIERRA-ALVAREZ; FIELD, 2006; RITTMANN; MCCARTY, 2001).

Os metais potencialmente tóxicos também podem causar toxicidade dependendo das concentrações, pH, potencial redox e forma química (SALAMA et al., 2019). Em altas concentrações, metais potencialmente tóxicos são prejudiciais à digestão anaeróbia. Porém em concentrações menores são importantes micronutrientes para o crescimento do consórcio e para a função de enzimas e coenzimas (LUO et al., 2020; VERMA; SINGH; RAI, 2007). A presença de sulfeto e de metais potencialmente tóxicos gera um precipitado, assim a adição de sulfeto também pode ser usada para controlar a toxicidade por metais. A toxicidade por cobre, por exemplo, pode ser prevenida tanto pela adição de sulfeto, sulfato e pela cultura de bactérias redutoras de sulfato (KARRI; SIERRA-ALVAREZ; FIELD, 2006).

Sais também podem causar toxicidade devido à parte catiônica do sal (RITTMANN; MCCARTY, 2001). O sódio, por exemplo, está presente na em altas concentrações em águas residuais de indústrias de alimentos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008), é importante para as bactérias metanogênicas devido auxilia na regulação do equilíbrio osmótico e no controle do pH intracelular, assim como cálcio e potássio também são benéficos para a eficiência do processo anaeróbio (VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). No entanto, a associação de cátions como sódio, potássio, magnésio e cálcio pode causar inibição da atividade de bactérias metanogênicas (PRAMANIK et al., 2019).

Os compostos orgânicos podem ser tóxicos em altas concentrações ou servir como fonte de alimento para o consórcio microbiano em concentrações baixas. Dessa forma, um reator bem dimensionado teria capacidade de lidar com estes tipos de compostos. Compostos como fenol e clorofórmio, que são potencialmente tóxicos, a depender de suas concentrações, podem ser biodegradados e não prejudicar o processo anaeróbio (RITTMANN; MCCARTY, 2001). Dentre os compostos orgânicos, alquilbenzenos, halogenados, nitro-benzenos, fenóis e alquilfenóis, fenóis halogenados, nitrofenóis, alcanos, alifáticos halogenados, álcoois, álcoois halogenados, aldeídos, éteres, cetonas, acrilatos, ácidos carboxílicos, aminas, nitrilas, amidas e piridina e seus derivados foram reportados como tóxicos à digestão anaeróbia. Além de ácidos graxos de cadeia longa, surfactantes e detergentes também afetarem negativamente o processo (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Assim como os demais compostos tóxicos, a toxicidade dos compostos orgânicos é influenciada por fatores como tempo de exposição, concentração, temperatura e aclimação (SALAMA et al., 2019). A toxicidade aumenta com o aumento da concentração dos compostos

tóxicos, porém com maior retenção e concentração de biomassa, o processo pode ser mais estável mesmo em presença de compostos orgânicos tóxicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Em relação à água residual com gorduras, como laticínios e indústria de snacks, a digestão anaeróbia pode ser impactada devido à acumulação de ácidos graxos de cadeia longa. Os ácidos graxos de cadeia longa são formados a partir da hidrólise dos lipídios e sua acumulação, pode causar inibição ao processo de digestão anaeróbia (PATINVOH et al., 2017; SALAMA et al., 2019). A causa da inibição está associada a adsorção dos ácidos na biomassa, o que diminui a permeabilidade das células, interferindo no transporte de elétrons, nutrientes e atividade enzimática (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; PALATSI et al., 2009; SALAMA et al., 2019). Outro problema associado à adsorção dos ácidos graxos de cadeia longa nas células da biomassa está relacionado à flotação de lodo e perda de biomassa (RASIT et al., 2015a). As metanogênicas acetoclásticas são mais impactadas pela toxicidade a ácidos graxos de cadeia longa, em comparação com as acidogênicas, porém esta inibição não é irreversível e é passível de aclimação (PALATSI et al., 2009; ZONTA et al., 2013). O lodo, quando aclimatado a águas residuais com alta concentração de gordura demonstra capacidade de biodegradabilidade e tolerância a estes compostos (ALVES et al., 2001).

Dessa forma, as águas residuais geradas em indústrias de bebida e alimentícia são fartas em contaminantes obtidos nas diversas etapas no processo produtivo. As principais etapas incluem limpeza do maquinário e acessórios, transporte, lubrificação de esteiras transportadoras, e aquecimento e resfriamento de latas e garrafas. A etapa de limpeza e desinfecção é feita em máquinas e acessórios que entram em contato com as bebidas e alimentos para eliminar sujeira, patógenos e substratos, que possam causar doenças infecciosas. Para essa etapa são utilizados detergentes e sanitizantes. Os lubrificantes são utilizados em correias para facilitar o transporte de latas e garrafas, e precisam ser emulsionados com detergentes no processo de limpeza (ASHFAQ, 2013; SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007). Esses compostos, dependendo da concentração presente nas águas residuais podem causar toxicidade no processo de digestão anaeróbia, mesmo que de forma irreversível (LEITÃO et al., 2006).

2.3.1. Detergentes

Os produtos químicos utilizados em indústrias de alimentos e bebidas são principalmente de limpeza como detergentes, que contêm surfactantes, capazes de reduzir a tensão superficial e as propriedades do lodo, causando dissociação dos flocos (GUAN et al., 2017; LEITÃO et

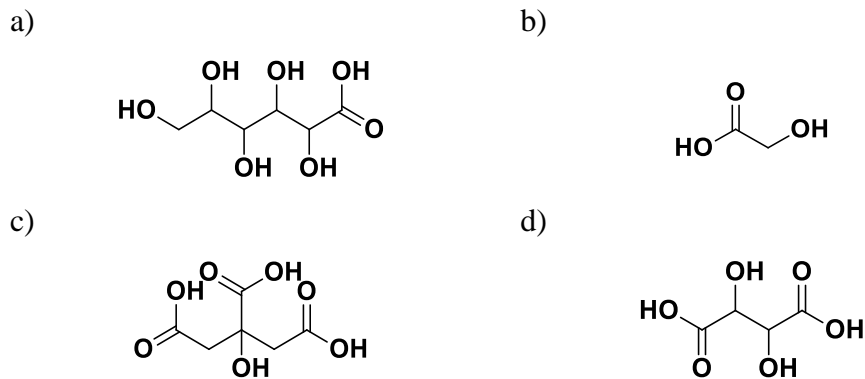
al., 2006). Esses compostos possuem poder de limpeza, com características anfífilas (hidrofílicas e hidrofóbicas), podendo ser alcalinos inorgânicos, ácidos orgânicos e inorgânicos, e surfactantes, que se subdividem em aniônico, não-iônico e catiônico (ABD EL-GAWAD, 2014; SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007).

Para o primeiro tipo, os detergentes alcalinos inorgânicos, pode-se citar o hidróxido de sódio (NaOH), que é excelente como agente de dissolução, saponificação e bactericida, ativo para proteínas e gorduras. No entanto, é um produto agressivo, podendo corroer metais e causar queimaduras de pele. O metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) é utilizado contra atividade cáustica, emulsificação, menos corrosivo que o NaOH, e facilmente removido em água. O bicarbonato de sódio é um detergente suave, corrosivo, capaz de causar a precipitação de sais de magnésio e cálcio, e saponificar gorduras (REGULA et al., 2014; SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007).

Já o hipoclorito de sódio (NaClO) é usado contra esporos de bactérias, fungos e vírus, geralmente entre 50 e 500 ppm. Este composto pode causar irritação na pele e sistema respiratório, queimaduras e inflamação, além de ser corrosivo para metais (GAULIN et al., 2011). Esses compostos baseados em cloro são muito utilizados na indústria alimentícia para desinfetar superfícies, sendo eficiente em pH neutro, com formação de ácido hipocloroso, se comparado ao íon hipoclorito (solução alcalina). Seu modo de ação inclui ação oxidativa em diversas biomoléculas, como lipídios, aminoácidos e ácidos nucleicos, ou seja, agem em estruturas como, parede e membrana celular, membrana mitocondrial e DNA. Além disso, podem interferir no metabolismo desses microrganismos e produzir espécies reativas de oxigênio (ROS) (VISCONTI et al., 2021).

Em sequência, para os detergentes ácidos pode-se citar o ácido clorídrico (HCl), fluorídrico (HF), fosfórico (H_3PO_4), nítrico (HNO_3), que contribuem para dissolução de sais e incrustações, sendo que o H_3PO_4 pode ser combinado com surfactantes para limpeza. Os ácidos orgânicos, como ácido glucônico, hidroxiacético, cítrico e tartárico (*Figura 2*), são mais fracos e caros, mas também possuem atividade bactericida (REGULA et al., 2014; SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007).

Figura 2: Estrutura química dos detergentes ácidos: a) ácido glucônico; b) ácido hidroxiacético; c) ácido cítrico; d) ácido tartárico

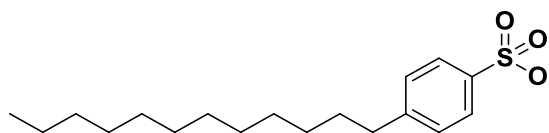


Fonte: Autoria própria

No terceiro caso, os surfactantes são anfifílicos, ou seja, possuem características hidrofílicas e hidrofóbicas em suas estruturas, sendo capazes de formar micelas dependendo de sua concentração, causando separação da sujeira. Esses compostos podem ser aniônicos (a parte ativa é um ânion), não-iônicos (natureza ácida e alcalina) e catiônicos (a parte ativa é um cátion) (KOOHSARYAN; ANBIA; MAGHSOODLU, 2020; STASINAKIS, 2012).

Os surfactantes aniônicos incluem sabões tradicionais, como alquisulfatos, sulfonatos de alquibenzenos e sulfatos de etoxilato, que podem ser combinados com surfactantes catiônicos (SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007). Os sulfonatos de alquibenzenos são surfactantes sintéticos, muito utilizados para fins industriais e domésticos, sendo o produto comercial uma mistura de 20 isômeros, com cadeia alquil linear (C10-C14), um anel fenil e um grupo sulfônico (VILLARREAL-REYES et al., 2022). O ácido dodecilbenzeno sulfônico (*Figura 3*), um exemplo de sulfonatos de alquibenzenos, pode ser usado como matéria-prima de diversos detergentes, especialmente para sintetizar dodecilbenzeno sulfonato de sódio (GENG et al., 2020).

Figura 3: Estrutura química do ácido dodecilbenzeno sulfônico

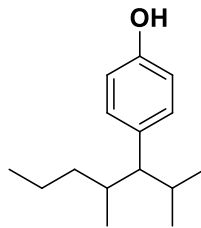


Fonte: Autoria própria

Os surfactantes não-iônicos são baseados em óxido de etileno, que podem ser usados como aniônicos ou catiônicos, além de serem fortes emulsificantes, solúveis em água, mas podem se separar dependendo da temperatura (acima do ponto de turvação) (SANSEBASTIANO; ZONI;

BIGLIARDI, 2007). O aumento do uso de surfactantes não-iônicos em fórmulas de detergentes é devido à tendência de lavagem à baixas temperaturas (BOZKURT; SANIN, 2014). Alguns surfactantes não-iônicos como o alquilfenol etoxilato (*Figura 4*) são biodegradáveis a níveis baixos ou moderados em condições anaeróbias (MERRETTIG-BRUNS; JELEN, 2009), embora sejam menos biodegradáveis que os surfactantes aniônicos (ANGELIDAK et al., 2000). Um estudo com detergente com os três tipos de surfactantes (aniônico, não-iônicos e catiônico) foi realizado por Mensah e Forster (2003). Os autores adicionaram o detergente em um filtro anaeróbio causando um choque, que apresentou como resultado maior DQO nas águas residuárias tratado, menor produção de metano e aumento dos ácidos graxos voláteis. A performance do filtro anaeróbio com 18 horas de tempo de retenção hidráulica, foi desestabilizada.

Figura 4: Estrutura química do alquilfenol etoxilato

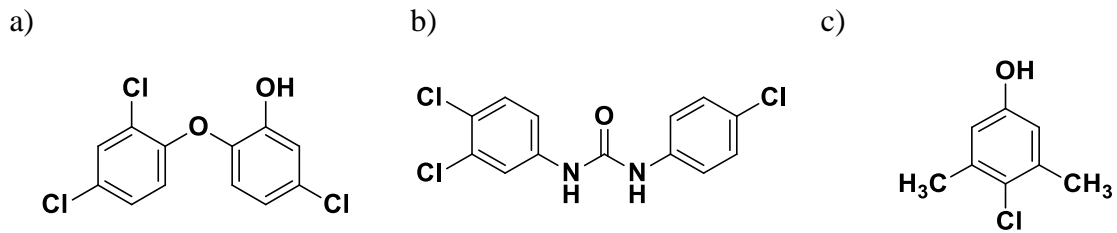


Fonte: Autoria própria

2.3.2. Sanitizantes

Além de detergentes, indústrias contam com sanitizantes nas fórmulas de seus produtos químicos. Os sanitizantes são utilizados para reduzir microrganismos residuais, cujo tratamento pode ser térmico, radioativo ou químico (o mais comum para indústria alimentícia) (GAULIN et al., 2011; LIU et al., 2018). Os sanitizantes contam com agentes bactericidas em suas fórmulas, sendo os mais comuns o triclosan (TCS), triclocarban (TCC) e o cloroxilenol (PCMX) (*Figura 6*) (LIU et al., 2018).

Figura 5: Estrutura química dos agentes bactericidas dos sanitizantes: a) triclosan; b) triclocarban; c) cloroxilenol



Fonte: Autoria própria

O TCS é um antibactericida e antifúngico sintético presente em mais de 2000 produtos desinfetantes, como produtos de higiene pessoal (sabonete e pasta de dente) e limpeza (detergentes e desinfetantes) para consumo e indústria. Esse composto, ao atingir o ambiente pode prejudicar microrganismos, seres humanos e o ambiente, na forma de metil triclosan, dioxinas e 2,4-diclorofenol. O TCS pode causar alergia e asma, alterar respostas imunes, afetar o sistema endócrino e influenciar no desenvolver resistência de antibióticos (DU et al., 2022; YANG et al., 2022; ZHANG et al., 2022). A atuação do TCS ocorre na inibição da enzima redutase, suprimindo a síntese de fosfolipídios em membranas de procariotos, e em bactérias atua na última etapa da biossíntese de ácidos graxos tipo II, interferindo no crescimento de reprodução (TENKOV et al., 2022; YANG et al., 2022).

O TCC é um composto sintético, antimicrobiano, haloaromático, que atua principalmente em bactérias Gram+, e parcialmente em bactérias Gram-, e fungos. Ambos TCS e TCC foram banidos dos EUA para consumo pessoal, devido aos constantes despejos desses compostos no ambiente, causando toxicidade e bioacumulação em diversos organismos. Inicialmente o TCC foi utilizado contra *Staphylococcus aureus*, mas passou a ser utilizado como bactericida e fungicida em um espectro maior, atuando na inibição da biossíntese de ácido graxos pela inibição da enzima transportadora de proteínas redutase (KE et al., 2022; SANIDAD et al., 2022; ZHANG et al., 2022).

O PCMX é um composto fenólico, com baixa solubilidade em água, utilizado para controle de microrganismos e comumente utilizado em sabonetes bactericidas (CAPKIN et al., 2017; LIU et al., 2018; ZHOU et al., 2019). Estudos mostram que a toxicidade aos compostos fenólicos é devido à sua hidrofobia, que facilitaria a adesão destes compostos na membrana celular (PUYOL et al., 2012). A inibição a este composto é considerada mista pois afeta tanto a afinidade quanto a conversão máxima de substrato (ENNIK-MAARSEN et al., 1998).

A produção de biogás é afetada pela concentração dos compostos fenólicos (HERNANDEZ; EDYVEAN, 2008). Alguns estudos reportam que todos os microrganismos são afetados, enquanto outros estudos reportam maior sensibilidade na acetogênese e nas metanogênicas acetoclásticas (ENNIK-MAARSEN et al., 1998).

Entre os sanitizantes, pode-se citar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que auxilia na destruição de patógenos, visto que tem efeito oxidante ao reagir com o íon cloreto ou íon superóxido, formando íon hipoclorito ou radical hidroxila, que age como desinfetante, e como microbicida, respectivamente, podendo danificar as membranas celulares das bactérias. O ácido peracético (PAA) é um desinfetante, que atua em bactérias Gram+ e Gram-, sem sofrer interferências de compostos orgânicos, não formam subprodutos, são solúveis em água e gordura, sendo formado pela reação de ácido acético e peróxido de hidrogênio. Esses compostos atuam em grupos sulfidril de proteínas, causando desnaturação de bactérias e vírus (REGULA et al., 2014; SANSEBASTIANO; ZONI; BIGLIARDI, 2007). O PAA é um desinfetante poderoso, caro, com uso em superfícies que tem contato com alimentos ou contato direto com vegetais, frutas, carnes, aves e frutos do mar, e capaz de reduzir a carga microbiana em água (GUPTA et al., 2022).

Além disso, o H_2O_2 e o PAA são utilizados contra esporos e biofilmes de bactérias, fungos, vírus e *Mycobacterium tuberculosis*, em concentrações de 50-350 ppm. Esses compostos também são altamente corrosivos, perigoso para pele, podendo causar bolhas, coceira e queimaduras de pele (GAULIN et al., 2011). O H_2O_2 e o PAA são poderosos oxidantes, capazes de produzir ROS, que atuam em proteínas e outros componentes celulares, como ribossomos, mitocôndrias e DNA (VISCONTI et al., 2021).

Os álcoois, como etanol e isopropanol, são sanitizantes solúveis em água, cuja estrutura consiste em uma cauda de hidrocarbonetos e grupos hidroxila (OH), que têm sido utilizados desde 1881. Na indústria alimentícia suas vantagens consistem na segurança do utilizador e por não deixar resíduos na superfície tratada, mesmo quando utilizado em concentrações altas (60-90%). Esses compostos atuam na membrana celular e proteínas citoplasmáticas dos microrganismos, causando ruptura da membrana e vazamento dos compostos celulares (VISCONTI et al., 2021).

2.3.3. Lubrificantes

Além dos detergentes e dos sanitizantes, outro produto comumente utilizado em indústrias, principalmente cervejarias, são os lubrificantes. Estes compostos são uma mistura de óleo e aditivos, como dispersantes, para uso em diversas indústrias, além da alimentícia e de bebidas, atuando na redução de atritos em máquinas e engrenagens. Assim, a lubrificação é necessária para o correto desempenho dos sistemas mecânicos, pois forma um filme de óleo entre os componentes metálicos (ALMASI et al., 2021; FREITAS et al., 2020). Os lubrificantes podem ser despejados no ambiente, podendo causar diversos impactos no ambiente. Além disso, os lubrificantes têm DQO recalcitrante, na faixa de 500 mg/L, de baixa biodegradabilidade, o que pode impactar a digestão anaeróbia (FREITAS et al., 2020; GÖTZ et al., 2014).

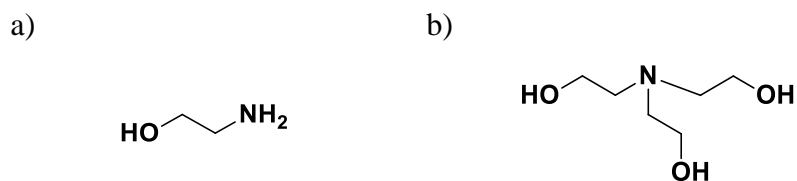
Um estudo conduzido por Nagel et. al. (1999) avaliou os três principais produtos utilizados para Clean In Place (CIP) em cervejaria: detergentes, sanitizantes e lubrificantes em testes de bancada e em reator de operação contínua. Concluiu que os lubrificantes sintéticos são mais tóxicos que os lubrificantes orgânicos e que os demais produtos analisados. No reator operado de forma contínua, o lubrificante sintético inibiu a metanogênese, em que foi observado que a produção de biogás diminuiu com o aumento da concentração do composto. O mesmo ocorreu na presença de detergentes. Neste caso também pode-se observar o acúmulo de ácidos graxos voláteis. Apesar disso, o equilíbrio do processo foi rapidamente restabelecido sem a presença de detergentes. A presença de sanitizantes mostrou uma variação dos resultados – diminuição da remoção de DQO no início, mas recuperação rápida, mesmo com a alimentação contínua de sanitizantes.

De modo geral, os lubrificantes podem ser líquidos, sólidos ou gasosos, sendo formado por óleo (70-99%) e aditivos, como dispersantes, antidesgaste, detergentes e antioxidantes. Os lubrificantes devem ter alto índice de viscosidade, alto ponto de ebulição, estabilidade oxidativa, baixo ponto de fluidez e capacidade de prever atritos. Esses compostos podem ser óleos refinados, óleos hidro tratados, óleos hidro craqueados, polialfaolefinas, e óleos naturais e sintéticos. Podem ser citados ainda os biolubrificantes, que são baseados em gorduras animais ou óleos vegetais. Esses compostos podem ser biodegradáveis, de baixa toxicidade, alta lubricidade, e baixo atrito e desgaste (ALMASI et al., 2021).

As etanolaminas atuam como ligantes, devido aos grupos amina ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$), sendo as etanolaminas e as trietanolaminas (*Figura 7*) solúveis em água, e utilizadas em fluidos de usinagem. A formação de oligômeros desses compostos tem excelentes propriedades de lubrificação (TOMALA et al., 2009).

Os álcoois etoxilados são álcoois de cadeia longa, que funcionam como tensoativos não-iônicos, com cauda hidrofóbica e cabeça hidrofílica, capaz de reduzir a tensão superficial, e, portanto, ser utilizado em diversas aplicações, como detergentes, agentes de limpeza e lubrificantes. Esses compostos têm boa capacidade de emulsificação, dispersão e solubilização, formados por 12-18 unidades de carbono, cujo extenso uso na indústria ocasiona no despejo desses compostos no ambiente através de águas residuárias industriais (PLATA; CONTENTO; RÍOS, 2011; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK; GRZEŚKOWIAK, 2012).

Figura 6: Estrutura química dos lubrificantes: a) etanolamina; b) trietanolamina

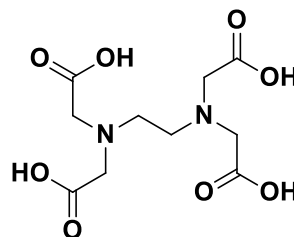


Fonte: Autoria própria

2.3.4. Aditivos de lavagem de garrafa

Diversos aditivos são utilizados na etapa de lavagem para limpeza de superfícies, para reduzir sujeira e cola (KOL et al., 2022). Podem ser utilizados como uma combinação de ácidos e bases, como ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, *Figura 8*), ácido fosfórico (H_3PO_4) ou ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) (KOBAYASHI; PHUOC TRI, 2022). O NaOH é utilizado em concentrações de 2 a 3 %, e os ácidos carboxílicos podem ser usados em concentrações de 70 a 1500 ppm sem necessidade de enxágue (GAULIN et al., 2011; KOL et al., 2022; WELLE, 2011).

Figura 7: Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético



Fonte: Autoria própria

3. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência de produtos químicos utilizados industrialmente, na produção de metano em reatores anaeróbios, em contato com lodo anaeróbio e efluente sintético a base de sacarose.

Como objetivos específicos, avaliar o impacto dos produtos químicos:

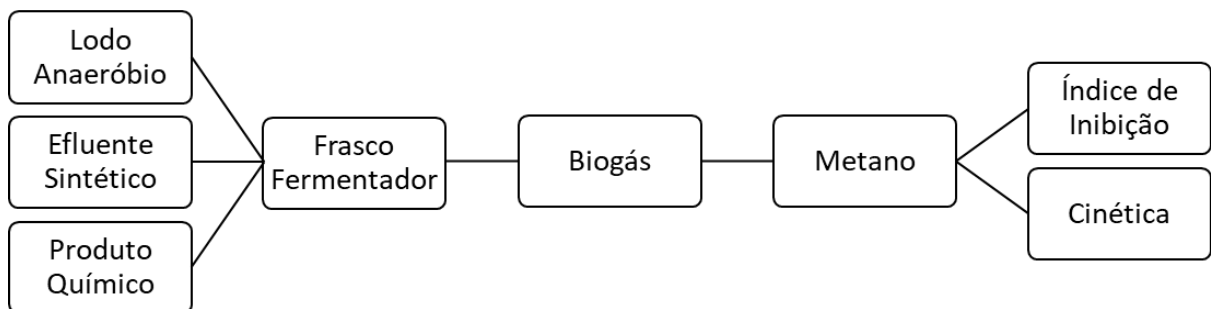
- ✓ Na produção acumulada de metano ao longo do tempo (120 horas).
- ✓ Na Velocidade Máxima de metano.
- ✓ Na duração da fase lag da digestão anaeróbia.

4. METODOLOGIA

A análise de toxicidade ao lodo anaeróbio foi realizada em frascos fermentadores de 500 mL de volume útil. O teste de cada produto químico foi conduzido com um controle positivo (lodo + sacarose), negativo (lodo sem sacarose) e a diluição do produto químico testado (lodo + sacarose + produto químico).

Levados em banho maria à 35 °C, sem agitação, o biogás gerado nos frascos fermentadores foi medido por meio de um respirômetro. Foi determinada a porcentagem de metano no biogás e convertido o biogás em metano para então calcular o índice de inibição e realizar modelagem matemática para determinar a cinética da produção de metano de cada teste.

Figura 8: Graphical Abstract



Fonte: Autoria própria

4.1. Inóculo

Foi utilizado lodo granular proveniente de um reator de alta taxa de recirculação interna de cervejaria no interior do Estado de São Paulo.

O lodo foi coletado 09 vezes e acondicionado em temperatura ambiente. Periodicamente foi repetida a análise de sólidos do lodo acondicionado. Os volumes de inóculo no frasco fermentador foram ajustados de acordo, mantendo a proporção desejada de 0,4 gDQO/gSSV (CHO et al., 2005).

Análise de Atividade Metanogênica Específica (AME) foi realizada no lodo coletado antes do início dos testes para garantir que os mesmos fossem realizados com lodo com boa atividade metanogênica (ANGELIDAKI et al., 2009). Além disso, todo teste com produto químico foi realizado com um controle positivo que resultava na AME do lodo em cada determinado teste.

4.2. Substratos

4.2.1. Solução Sacarose

A fonte de matéria orgânica deste substrato foi a sacarose (HERNANDEZ; EDYVEAN, 2008). A quantidade de sacarose para o preparo foi definida para que a solução tivesse por volta de 4.500 mgDQO/L

Foram adicionados também os macronutrientes e tampão (bicarbonato de sódio) nas quantidades listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e Concentrações para 500 ml

Reagentes	Quantidade (g)
Sacarose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	2
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	2,5
Fosfato Potássio Monoácido (K ₂ HPO ₄)	1,5
Fosfato Potássio Diácido (KH ₂ PO ₄)	1
Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl)	0,25

Fonte: Autoria própria

Para cada formulação do substrato a matéria orgânica expressa em DQO foi mensurada. A partir do resultado o volume de solução adicionada foi reajustado no frasco fermentador, mantendo constante a relação entre substrato e microrganismos (0,4 gDQO/gSSV), recomendada por (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). As soluções foram mantidas refrigeradas.

4.3. Análises Físico-Químicas

O lodo foi caracterizado com análises de Sólidos em Suspensão Totais (SST) e Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) (APHA, 2005). A solução de sacarose teve a medida de matéria orgânica aferida através do parâmetro de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (APHA, 2005).

O metano presente no biogás foi medido através de aparelho portátil com sensor infravermelho.

4.3.1. Sanitizantes

Foram testados 5 produtos (S1, S2, S3, S4 e S5) de dois fabricantes diferentes em concentrações que variam de 20 a 100 ppm. Os princípios ativos de cada sanitizantes testado e as concentrações de teste estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Sanitizantes

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
S*1	50	Ac. Acético Peroxido de hidrogênio Ácido peracético	23% 16% 15%
S2	50, 75, 100	Ac. Acético Peroxido de hidrogênio, Ácido peroxiacético	10 – 30% 10 – 30% 10 – 30%
S3	50, 75, 100	Ac. Acético Peroxido de hidrogênio Ácido peroxiacético	10 – 30% 5 – 10 % 1 – 5 %
S4	20, 40, 60, 80	Peróxido de hidrogênio	30 – 60%
S5	50, 75, 100	Isopropanol	5 – 10%

* Sanitizante

Fonte: Autoria própria

4.4. Produtos Químicos

Foram testados 48 produtos químicos para avaliar quais poderiam gerar inibição ou toxicidade ao lodo anaeróbio.

As concentrações testadas foram definidas pelo fornecedor dos produtos químicos de acordo com concentrações aplicadas nas cervejarias, considerando a concentração utilizada do produto e a diluição após enxague. Desta forma, as concentrações testadas se assemelham com as concentrações observadas dos produtos nas estações de tratamento de águas residuárias.

Os produtos utilizados foram separados nas seguintes classes: sanitizantes, detergentes, lubrificantes e aditivos de lavagem e garrafa. Os detergentes foram sub separados em ácidos e alcalinos. As tabelas *Tabela 2* a *Tabela 6* contém os produtos testados, as concentrações testadas, os princípios ativos da formulação e a concentração deles na formulação.

As concentrações testadas (em ppm) foram adicionadas aos frascos fermentadores junto com o inóculo e a solução sacarose.

4.4.1. Detergentes

4.4.1.1. Detergentes ácidos

Foram testados 12 produtos (nominados DA1 a DA12) de 5 empresas diferentes. O detergente ácido DA08 foi testado em duas ocasiões diferentes e seus resultados são diferenciados por DA08-1 e DA08-2. As concentrações testadas foram de: 5, 25, 50, 75, 90, 100, 150, 200 e 400 ppm (*Tabela 3*: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Ácidos).

Tabela 3: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Ácidos

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
DA*1	100, 150 e 200 ppm	Ácido fosfórico	60 – 100%
DA2	50, 75, 100 ppm	Ácido Fosfórico	10 – 30%
		Éter monobutílico de dietilenoglicol	5 – 10%
		Óxido de Laurildimetilamina	1– 5%
		Ácido fosfórico, ésteres isoalquil C11-14, rico em C13	1 - 5%
DA3	25, 50 e 100 ppm	Ácido fosfórico	Não informado
		Cloreto de alquil dimetil amônio	
DA4	200 e 400 ppm	Ácido fosfórico	Não informado
DA5	50 ppm	Ácido cítrico	Não informado
DA6	25, 50 e 100 ppm	Ácido cítrico	50 – 60%
DA7	25, 50 e 100 ppm	Ácido cítrico	40 – 50%
DA8	50, 75, 100 ppm	Ácido cítrico	10 – 30%
		Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico	5 – 10%
		Ácido láctico	5 – 10%
DA9	50, 75, 100 ppm	Ácido nítrico	10 – 30%
		Alquil propil glicosídeos	1 – 5%
		Ácido fluossilícico	1 – 5%
DA10	90 ppm	Ácido nítrico	30 – 60%
DA11	100, 150, 200 ppm	Ácido nítrico	10 – 30%
		Ácido acético	10 – 30%
		Ácido octano-1-sulfônico	5 – 10%
		Ácido fosfórico	5 – 10%
		Ácido nonanóico	5 – 10%
		Ácido decanóico	1 – 5%
		Surfactantes não iônicos	0,1 – 1%
DA12	200 ppm	Ácido sulfúrico	10 – 30%
		Ácido nítrico	5 – 10%
		Cumenossulfonato de sódio	5 – 10%
		Ácido láctico	1 – 5%
		Ácido glicólico	1 – 5%

* Detergente Ácido

Fonte: Autoria própria

4.4.1.2. Detergentes Alcalinos

Dos detergentes alcalinos foram testados 7 produtos (nominados DB1 a DB7) de 4 empresas diferentes. As concentrações testadas, assim como os princípios ativos de cada detergente alcalinos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
DB1	100, 150 e 200 ppm	Hidróxido de sódio Hipoclorito de sódio	10 – 30% 1 – 5%
DB2	25, 50 e 100 ppm	Hidróxido de sódio Gluconato de sódio Outros	Não informado
DB3	105	Hidróxido de sódio	10 – 30%
DB4	100	Hidróxido de sódio Hipoclorito de sódio Óxidos de alquilaminas	5 – 10% 1 – 5% 1 – 5%
DB5	25, 50, 100 e 150 ppm	Clorito de sódio	3 – 5%
DB6	20, 50, 150 e 300 ppm	Cumenossulfonato de sódio Surfactantes não iônicos Coadjuvantes	Não informado
DB07	5, 25, 50, 100 e 150 ppm	Clorito de sódio	5 – 10%

* Detergente Alcalino
Fonte: Autoria própria

4.4.2. Lubrificantes

Foram testados 15 produtos (nominados LUB1 a LUB15) sendo que dois lubrificantes (LUB 11 e 13) foram testados duas vezes em anos diferentes, e diferenciados por LUB11-1, LUB11-2, LUB13-1 e LUB13-2. As concentrações de testes variaram de 100 a 800 ppm (Tabela 5).

Tabela 5: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
LUB01	50,75,100	Acetato de alquilamina	10 – 30%
		2-metil-2,4-pentanediol	1 – 5%
		(Hexilenoglicol – nome pelo CAS)	1 – 5%
		Álcoois etoxilados (C9-11)	1 – 5%
		Álcoois etoxilado (C12-14) secundário	1 – 5%
		Ácido acético	1 – 5%
		Sal orgânico	
		Aminas (incluindo etanolamina)	
LUB02	100,200,400,800	Aminas (incluindo etanolamina)	1 – 5%
		Aminas (3 aminopropil alquiltrimetileno)	1 – 5%
LUB03	100	Acetato de Trimetilenodiamina	1 – 5%
		Aminas graxas neutralizadas	5 – 12%
		Álcool isotridecílico etoxilado	3 – 10%
LUB04	100,200,400,800	Ácido acético	3 – 6%
		Trietanolamina	5 – 10%
		Hexilenoglicol	1 – 5%
LUB05	100,200,400,800	Álcool isotridecílico etoxilado	1 – 5%
		Álcoois graxo etoxilado	10 – 30%
		Acetato de alquilamina	5 – 10%
LUB06	100,200,400,800	Acetato de alquilamina	1 – 5%
		Aminas	1 – 5%
		Ácido acético	1 – 5%
		Álcoois graxo etoxilado	10 – 30%
		Hexilenoglicol	5 – 10%
LUB07	100,200,400,800	Acetato de alquilamina	5 – 10%
		Acetato de alquilamina	1 – 5%
		Hidróxido de potássio	0,1 – 1%
		Álcool etoxilado C11-14-iso, rico em C13	1 – 5%
LUB08	100,150,200	Acetato de alquilamina	
		Etilenodiamino tetracetato de sódio (EDTA)	10 – 30%
		Oleato de monoetanolamina	10 – 30%
		Trietanolamina	5 – 10%
		Álcool isopropílico	5 – 10%
		Monoetanolamina	1 – 5%
		Dietanolamina	1 – 5%
Sulfonados de alquil benzenos lineares	1 – 5%		

Continuação da Tabela 5

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
LUB09	100,150,200	Hidróxido de sódio Etilenodiamino tetracetato de sódio (EDTA)	10 – 30% 1 – 5%
LUB10	30,50,70,100	Álcool isopropílico Etilenodiamino tetracetato de sódio (EDTA)	5 – 10% 3 – 5%
LUB11	200,400,800 100,150,200	Nonilfenol Etoxilado Óleo mineral branco (petróleo) Ácido Oleico Trioleato de sorbitano	3 – 5% 60 – 100% 5 – 10% 1 – 5%
LUB12	50, 75	Álcool isotridecílico etoxilado Ureia Ácido dodecilbenzeno sulfônico, sal de sódio Cloreto de sódio Dodecilbenzeno sulfonato de trietanolamônio	1 – 5% 5 – 10% 5 – 10% 1 – 5% 1 – 5%
LUB13	100,200,400,800	poli (oxi-1,2 – etanodiil), .alfa.-hidro-.omega.-hidroxi-, mono-c10-16-alquil éter, fosfato Etilenodiamino tetracetato de sódio (EDTA) Cloreto de didecildimetilamônio Álcoois graxo etoxilado Poli(oxi-1,2-etanediol), alfa-fenil-omega-hidroxi-, fosfato	10 – 20% 1 – 5% 1 – 5% 1 – 5% 1 – 5%
LUB14	100,200,400,800	Álcool isopropílico Poli(oxi-1,2-etanadiil),. alfa.-hidro-.ômega.-hidroxi-, mono-c8-c10-alquil éter, fosfato Ácido acético Acetato de alquilamina d-glucopiranoose, oligoméricos, decil octil glicosídeos	1 – 5% 5 – 10% 1 – 5% 1 – 5% 1 – 5%
LUB15	50 e 100 ppm	Polidimetilsiloxanos	1 – 5%

* Lubrificante

Fonte: Autoria própria

4.4.3. Aditivos de lavagem de garrafas

Foram testados nove produtos denominados como aditivo de garrafa ou aditivo de lavagem de garrafa (nominados AD01 a AD09) de concentrações variando de 20 a 800 ppm (Tabela 6).

Tabela 6: Nome do produto, concentrações testadas, principais compostos e concentração dos compostos nos produtos Detergentes Alcalinos.

Produto	Concentrações Testadas (ppm)	Principais compostos	Concentração do produto
AD01	200, 400 e 800 ppm	Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico	5 -10%
		ATMP (6419-19-8)	1-5%
		Ácido fosfórico	1-5%
AD02	100, 150 e 200 ppm	Ácido glucônico	10-30%
		Ácido cítrico	5-10%
		N, N-bis (Carboxilatométil) Sal de Trisódio de Alanina	1-5%
		Cumenossulfonato de sódio	1-5%
AD03	50, 75 e 100 ppm	Alcoxilatos de álcool graxo	10 – 30%
		Surfactantes não-iônicos	10 – 30%
		Xilenossulfonato de sódio	10 – 30%
		Ácido glucônico	5 – 10%
		Ácidos	5 – 10%
		Poli(oxi-1,2-etanadiil),. alfa.-hidro- .ômega.-hidroxi-, mono-c8-c10- alquil éter, fosfato	1 – 5%
		Ácido amino trimetil fosfônico	1 – 5%
AD04	20, 50, 150 e 300 ppm	Cumenossulfonato de sódio	
		Surfactante não iônico	
		Coadjuvante	
AD05	50, 75 e 100 ppm	Etilenodiamino tetracetato de sódio	10 – 30%
		Ácido acético, (etilenodinitrilo) tetra- , sal trissódico	5-10%
		Nitriлотriacetato de sódio	0,1-1%
AD06	100 ppm	EDTA	10 – 30%
		Ácido glucônico	
			1 – 5%
AD07	50, 75 e 100 ppm	Hidróxido de sódio	1 – 5%
AD 8	100, 150 e 200 ppm	Óleo mineral branco	60 – 100%
		Alcoxilatos de álcool graxo (c12-14)	1 – 5%
AD09	50, 75 e 100 ppm	Peróxido de hidrogênio	30 – 60%
		Álcoois, C12-18, éteres com éter mono-Bu de polietileno glicol	1 – 5%
		Cumenossulfonato de sódio	1 – 5%

* Aditivo de Lavagem de Garrafa
Fonte: Aatoria própria

4.5. Relação Alimento e Microrganismos

Conforme o valor de SSV do lodo e de DQO da solução sacarose o volume de lodo e de solução era variado a fim de manter constante 500 mL de volume útil no frasco fermentador e a relação alimento (DQO) e microrganismos (SSV) de 0,4 gDQO/gSSV. Desta forma o volume de lodo dos testes variou de 110 a 200 mL com média de 150 ± 22 mL e o volume de solução sacarose variou de 300 a 390 mL com média de 350 ± 22 mL.

Ajustados os volumes era então conferida a relação F/M, que variou de 0,38 a 0,42 gDQO/gSSV, com média de $0,40 \pm 0,01$ gDQO/gSSV. A Tabela 7 resume os dados de sólidos do lodo utilizado, volume de lodo utilizado, DQO da solução utilizada, volume de solução sacarose utilizada e relação F/M de cada teste.

Tabela 7: Resultados encontrados de sólidos, volume de lodo utilizado por teste, Massa de sólidos aplicada por teste, Massa de DQO das soluções de sacarose utilizadas por teste, volume de solução de sacarose aplicada por teste, Massa de DQO aplicada por teste e relação F/M por teste.

Produto	Massa de Sólidos (gSSV/L)	Volume de Lodo (mL)	Massa de Sólidos no Frasco (gSSV)	Massa de DQO (gDQO/L)	Volume de Solução de Sacarose (mL)	Massa de DQO no Frasco (gDQO)	Relação Alimento / Microrganismos (gDQO/gSSV)
S01	26,80	165	4,42	5,13	335	1,72	0,39
S02	38,45	125	4,81	5,08	375	1,90	0,40
S03	38,45	120	4,61	4,85	380	1,84	0,40
S04	21,91	180	3,94	4,86	320	1,55	0,39
S05	19,85	170	3,37	4,22	330	1,39	0,41
DA01	26,38	165	4,35	5,13	335	1,72	0,39
DA02	28,79	140	4,03	4,66	360	1,68	0,42
DA03	37,77	120	4,53	4,95	380	1,88	0,42
DA04	21,13	190	4,01	5,20	310	1,61	0,40
DA05	37,77	130	4,91	5,18	370	1,91	0,39
DA06	24,61	160	3,94	4,73	340	1,61	0,41
DA07	34,40	130	4,47	4,87	370	1,80	0,40
DA08	28,41	150	4,26	4,88	350	1,71	0,40
DA08-2	41,89	110	4,61	4,81	390	1,87	0,41
DA09	26,86	150	4,03	4,63	350	1,62	0,40
DA10	21,91	180	3,94	4,86	320	1,55	0,39
DA11	28,79	150	4,32	4,93	350	1,72	0,40
DA12	37,77	120	4,53	4,57	380	1,73	0,38
DA13	34,40	120	4,13	4,20	380	1,59	0,39
DB01	28,79	150	4,32	4,70	350	1,64	0,38
DB02	37,77	120	4,53	4,67	380	1,77	0,39
DB03	21,91	180	3,94	4,86	320	1,55	0,39
DB04	26,86	160	4,30	4,85	340	1,65	0,38
DB05	24,61	160	3,94	4,65	340	1,58	0,40
DB06	29,72	140	4,16	4,67	360	1,68	0,40
DB07	29,72	140	4,16	4,67	360	1,68	0,40
DB08	19,85	170	3,37	4,22	330	1,39	0,41
LUB01	31,76	140	4,45	4,93	360	1,77	0,40
LUB02	20,82	180	3,75	4,81	320	1,54	0,41
LUB03	37,77	120	4,53	4,79	380	1,82	0,40
LUB04	26,54	150	3,98	4,55	350	1,59	0,40
LUB05	26,54	160	4,25	4,95	340	1,68	0,40

Continuação da Tabela 7

Produto	Massa de Sólidos (gSSV/L)	Volume de Lodo (mL)	Massa de Sólidos no Frasco (gSSV)	Massa de DQO (gDQO/L)	Volume de Solução de Sacarose (mL)	Massa de DQO no Frasco (gDQO)	Relação Alimento / Microrganismos (gDQO/gSSV)
LUB06	20,82	180	3,75	4,81	320	1,54	0,41
LUB07	20,82	180	3,75	4,81	320	1,54	0,41
LUB08	24,61	170	4,18	4,99	330	1,65	0,39
LUB09	38,45	120	4,61	4,85	380	1,84	0,40
LUB10	32,91	140	4,61	5,21	360	1,87	0,41
LUB11-1	26,45	150	3,97	4,55	350	1,59	0,40
LUB11-2	28,41	155	4,40	5,08	345	1,75	0,40
LUB12	38,45	125	4,81	5,10	375	1,91	0,40
LUB13-1	26,54	150	3,98	4,55	350	1,59	0,40
LUB13-2	18,12	200	3,62	4,84	300	1,45	0,40
LUB14	26,54	150	3,98	4,55	350	1,59	0,40
LUB15	37,77	120	4,53	4,79	380	1,82	0,40
AD01	24,61	160	3,94	4,76	340	1,62	0,41
AD02	26,38	160	4,22	4,86	340	1,65	0,39
AD03	31,76	140	4,45	4,89	360	1,76	0,40
AD04	34,40	130	4,47	4,87	370	1,80	0,40
AD05	26,38	150	3,96	4,74	350	1,66	0,42
AD06	37,89	120	4,55	4,95	380	1,88	0,41
AD07	31,76	140	4,45	4,93	360	1,77	0,40
AD08	26,38	160	4,22	4,89	340	1,66	0,39
AD09	20,11	190	3,82	4,86	310	1,51	0,39
Média	29,03	150	4,21	4,81	350	1,68	0,40

Sendo:

Massa de Sólidos, em gSSV/L;

V1: Volume de Lodo, em mL;

M.S.FF: Massa de Sólidos resultante no Frasco Fermentador, em gSSV;

M.DQO: Massa de DQO, em gDQO/L;

V.2: Volume de Solução de Sacarose, em mL;

M.DQO.FF: Massa de DQO resultante no Frasco Fermentador, em gDQO;

A/M: relação alimento/microrganismos, em gDQO/gSSV.

Fonte: Autoria própria

4.6. Análise de dados

4.6.1. Biogás e Metano

Os dados de porcentagens de metano foram aplicados aos dados para correlação dos valores de biogás em metano.

4.6.2. Cálculos

Foi calculado o índice de inibição (%) (XIAO et al., 2015), conforme Equação 1 e a atividade metanogênica específica (AME) (gDQO/gSSV.d) (YOUNG; COWAN, 2004), Equação 2 (CHO et al., 2005; YOUNG; COWAN, 2004).

A atividade metanogênica especificado do controle foi verificada em cada teste para assegurar que o lodo utilizado estava com atividade adequada para os testes de toxicidade.

$$\text{Índice de Inibição} = \frac{\text{Produção total de gás no teste (mL CH}_4\text{)} \times 100}{\text{Produção de gás no Controle (mL CH}_4\text{)}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{AME} = \frac{0,00253 \times \left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right) \times 24}{\text{Carga de Lodo Aplicada}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo: 0,00253 a DQO equivalente em um mL de metano à 35 °C.

4.6.3. Estimativa de Parâmetros Cinéticos

Aos dados da produção acumulada de metano foi ajustado o modelo de Gompertz modificado (Equação 3), que prevê que a taxa de produção de metano e o crescimento específico de arqueias metanogênicas são correspondentes (BLASIUS et al., 2020). O ajuste foi realizado utilizando a ferramenta Solver do Excel visando minimizar a Soma dos Quadrados do Erro Residual entre o volume produzido no teste e o volume predito pelo modelo, conforme proposto por Chen et. al. (2006).

$$P(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

$P(t)$: Produção acumulada de Metano (mL) em um determinado tempo (t);

P : Produção Acumulada Máxima de Metano (mL);

R : Velocidade máxima de produção (mL/h);

λ : Duração da fase de lag (h);

e : Número Euler, constante matemática (2,71828)

4.7. Análise de toxicidade

A análise de toxicidade foi realizada através da exposição do inoculo ao substrato e aos produtos químicos, nas concentrações definidas e apresentadas no item 4.4. Os produtos foram testados separadamente. Os ensaios de toxicidade anaeróbia foram realizados em frascos fermentadores de 500 mL com tampa de plástico e septo (marca Wheaton). No frasco fermentador foi adicionada uma mistura de inóculo (lodo anaeróbio), substrato com base em macronutrientes e sacarose (fonte de matéria orgânica para conversão em biogás) e as concentrações determinadas de produto químico a ser testado. O frasco sem produto químico foi denominado **controle**, assim, um frasco recebeu o substrato apenas com macronutrientes, sem sacarose, como controle negativo. O pH da mistura foi ajustado para valores na faixa de 6,8 a 7,2.

O índice de inibição foi determinado por meio da comparação das produções metanogênicas obtidas nos frascos controles e nos contendo o produto químico testado, como descrito no item 4.5.

A análise levou em consideração a eficiência do consórcio em remover matéria orgânica, a velocidade de produção metanogênica, bem como o volume acumulado de metano ao final dos ensaios.

Após a inoculação do frasco fermentador com lodo, substrato e produto químico, foi realizado um fluxo de nitrogênio gasoso no frasco (KOCH; BAJÓN FERNÁNDEZ; DREWES,

2015) por 45 segundo para retirada do oxigênio do *head space* do frasco. Dados os 45 segundos de fluxo, o frasco foi selado e tampado (Figura 9).

Figura 9: Frasco Fermentador com lodo anaeróbio e solução de sacarose.



Fonte: Autoria própria

Os frascos foram então levados a banho maria à 35 °C. Aos septos foram inseridas agulhas conectadas às mangueiras de borracha (Figura 11) que levavam o biogás ao respirômetro (AER-200 System, ChallengeEnvironmental Systems, Inc., Fayetteville, AR). O respirômetro média a produção instantânea de biogás e foi ajustado para registrar os volumes acumulados de 30 em 30 minutos (Figura 10).

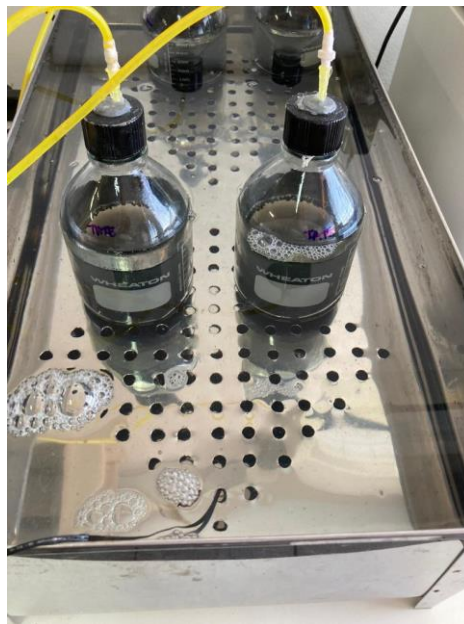
Figura 10: Frascos fermentadores em banho maria, conectados ao respirômetro, ligado ao computador.



Fonte: Autoria própria

Na saída de biogás do respirômetro foram conectados sacos apropriados para coleta e armazenamento de biogás (Figura 12). Destes sacos, o biogás foi então inserido em um aparelho de medição de metano por sensor infravermelho da marca Landtec (modelo GEM2000). A medição de metano foi realizada 3 vezes durante o teste – sendo a primeira medição nas primeiras 24 horas de teste, a segunda medição com 72 horas de teste e última medição ao final do teste. Os testes tiveram duração de 120 horas (5 dias corridos).

Figura 11: Frascos fermentadores em banho maria, conectados ao respirômetro, por seringas, levando o biogás ao respirômetro por mangueiras



Fonte: Autoria própria

Figura 12: Sacos de estocagem de biogás para posterior medição de metano.



Fonte: Autoria própria

Após o término dos testes o respirômetro gerou um arquivo de texto (em formato .csv), convertido em arquivos de Excel (em formato .xls) onde os dados de biogás acumulados puderam ser transformados em dados de metano, através da porcentagem de metano medida.

O volume de metano produzido pelo controle negativo foi descontado do volume de metano produzido no controle e nos frascos com produtos químicos.

Quando introduzidos também os produtos químicos, a comparação do volume de metano produzido com o produto químico em relação ao frasco sem produto (controle) determinou o índice de inibição, descrito no item 4.6.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Inóculo e Substrato

O lodo anaeróbio foi caracterizado em relação aos sólidos suspensos totais e voláteis. A mesma massa de lodo foi utilizada diversas vezes e a análise de sólidos foi repetida periodicamente.

Dentre os ensaios realizados o menor valor de Sólidos em suspensão voláteis (SSV) foi de 18,12 g/L e o maior valor foi de 41,89 g/L, sendo a média de 29,03 g/L \pm 6,32. A solução sacarose era preparada a cada 5 litros e utilizada conforme a necessidade. A DQO das soluções utilizadas nos testes variou de 4.195 mg/L a 5.205 mg/L com média de 4.807 \pm 220 mg/L (Tabela 07).

5.2. Atividade Metanogênica Específica

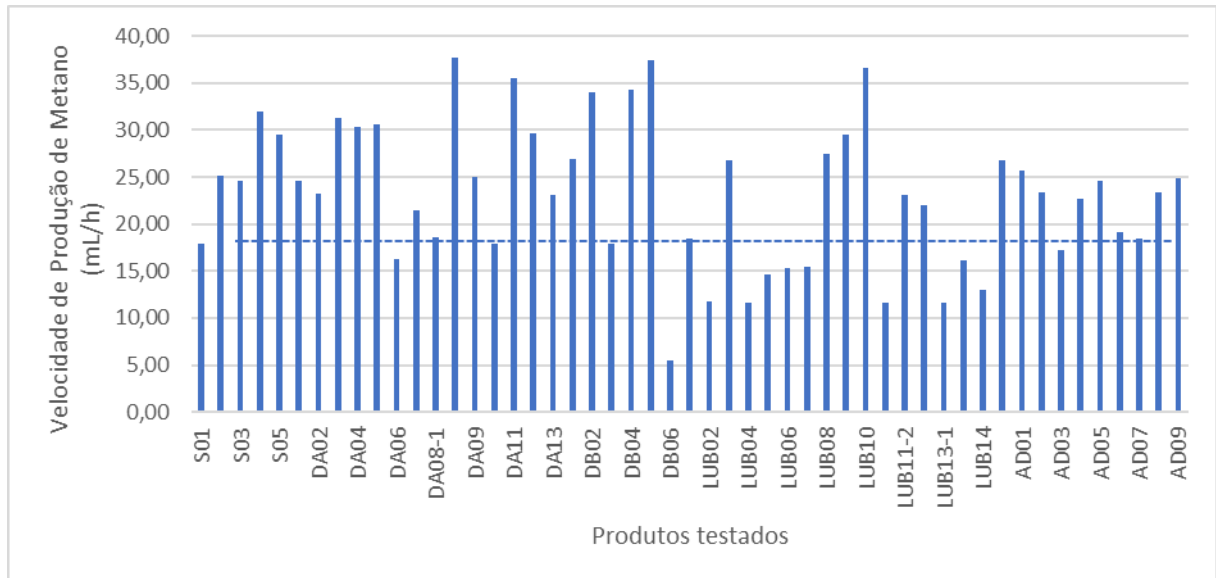
Dos 51 controles positivos realizados, a cinética revelou uma velocidade de reação média de 22,12 mL \pm 7,51 de Metano por hora, sendo que a maior velocidade foi de 37,75 mLCH₄/h no controle do produto DA08-2. Apenas 7 apresentaram fase lag maior que zero, sendo a maior fase lag de 6,41 horas em 120 horas de teste. A fase lag é o período inicial da digestão anaeróbia onde o inóculo está se adaptando ao substrato oferecido. Uma fase lag longa é um fator limitante para a digestão anaeróbia (JIN et al., 2022), enquanto uma lag fase menor mostra que o inóculo está adaptado ao substrato, ou no caso dos testes realizados, que o substrato é de alta biodegradabilidade e lodo tem capacidade imediata de conversão do substrato.

Com média de produção de metano foi de 614 \pm 85 mL, a atividade metanogênica média foi de 0,52 \pm 0,15 gDQO/gSSV.d e a maior atividade foi de 0,88 gDQO/gSSV.d no controle do produto DB05. A medida de atividade metanogênica específica do lodo é importante para determinar o potencial de produção de biogás e metano para um determinado substrato e estimar a carga orgânica a ser aplicada em um determinado reator ou teste a ser realizado. Uma mudança no valor da atividade metanogênica específica pode indicar algum tipo de composto não biodegradável, inibidor ou tóxico para o processo de digestão anaeróbia (HUSSAIN; DUBEY, 2014). Os valores de atividade metanogênica específica obtidos foram dentro do recomendado por Angelidaki et al. (2009), ou seja, maiores que 0,3 gDQO/gSSV.d.

A Figura 13 mostra o resultado da velocidade máxima de produção de metano (mL/h) obtida nos controles dos testes realizados e a Tabela 8 mostra o resultado de produção acumulada de

metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), duração da fase lag (horas), coeficiente de correlação (R^2) e atividade metanogênica específica dos lodos (gDQO/gSSV.d) obtidos a partir dos dados coletados nos frascos controle de cada ensaio e do ajuste do modelo de Gompertz Modificado.

Figura 13: Gráfico representando as velocidades máximas de produção de metano nos controles realizados para todos os produtos testados.



Legenda: --- média dos valores de velocidade obtidos.

Fonte: Autoria própria

Tabela 8: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e atividade metanogênica específica do lodo (gDQO/gSSV.d) do teste de cada produto, preditos pelo modelo de Gompertz Modificado.

Produto	Produção Acumulada de Metano (mL) P	Velocidade Máxima de Produção de Metano (mL/h) R	Tempo da fase lag (horas) λ	Coeficiente de Correlação (r^2) de	Atividade Metanogênica Específica do Lodo (gDQO/gSSV.d) .d)
S01	609,29	17,93	0,00	0,9853	0,6209
S02	725,19	25,10	0,00	0,9705	0,6869
S03	596,52	24,65	0,00	0,9631	0,7769
S04	708,10	31,94	0,00	0,9876	0,4396
S05	781,04	29,47	0,00	0,9812	0,5704
DA01	596,52	24,65	0,00	0,9631	0,5704
DA02	612,42	23,20	0,00	0,9689	0,675
DA03	660,50	31,26	0,00	0,9516	0,6515
DA04	548,48	30,31	3,12	0,9801	0,5571
DA05	758,19	30,56	0,00	0,9785	0,6377
DA06	469,85	16,34	6,41	0,9729	0,8144
DA07	579,86	21,43	0,00	0,9902	0,4157
DA08-1	732,46	37,75	0,00	0,9722	0,4491
DA08-2	732,46	37,75	0,00	0,9722	0,7116
DA09	529,70	24,95	3,65	0,9789	0,6552
DA10	609,29	17,93	0,00	0,9853	0,496
DA11	549,19	35,49	0,77	0,9779	0,7193
DA12	740,82	29,65	0,00	0,9579	0,6569
DA13	676,08	23,12	0,00	0,9850	0,4986
DB01	679,36	26,91	0,00	0,9845	0,6567
DB02	734,41	34,00	0,00	0,9572	0,7349
DB03	609,29	17,93	0,00	0,9853	0,4396
DB04	511,55	34,24	0,00	0,9565	0,6378
DB05	567,15	37,42	0,00	0,9517	0,877
DB06	394,98	5,42	0,00	0,9897	
LUB01	691,73	18,49	0,00	0,9755	0,3887
LUB02	515,77	11,70	0,00	0,9559	0,3758
LUB03	702,69	26,78	0,00	0,9705	0,5771
LUB04	503,44	11,63	0,00	0,9751	0,3266
LUB05	594,57	14,66	0,00	0,9779	0,3039
LUB06	554,96	15,31	0,00	0,9612	0,4198

Continuação da Tabela 8

Produto	Produção da de Acumula de Metano (mL) P	Velocidade Máxima de Metano (mL/h) R	Tempo da fase lag (horas) λ	Coefficiente de Correlação (R²)	Atividade Metanogênica Específica do Lodo (gDQO/gSSV .d)
LUB07	530,28	15,48	0,00	0,9594	0,4324
LUB08	588,47	27,48	0,00	0,9803	0,5817
LUB09	781,04	29,47	0,00	0,9812	0,6969
LUB10	642,41	36,56	5,40	0,9884	0,663
LUB11-1	503,44	11,63	0,00	0,9751	0,3266
LUB11-2	640,73	23,14	0,00	0,9827	0,555
LUB12	679,67	21,95	0,00	0,9801	0,5221
LUB13-1	503,44	11,63	0,00	0,9751	0,3266
LUB13-2	762,54	16,19	0,00	0,9777	0,5508
LUB14	532,65	13,05	0,00	0,9763	0,3304
LUB15	702,68	26,78	0,00	0,9705	0,5771
AD01	600,66	25,64	0,00	0,9700	0,683
AD02	649,81	23,31	0,00	0,9665	0,5678
AD03	658,27	17,20	0,00	0,9857	0,354
AD04	624,85	22,75	0,72	0,9981	0,3551
AD05	576,98	24,64	0,00	0,9771	0,6833
AD06	647,78	19,16	3,21	0,9977	0,3607
AD07	691,73	18,49	0,00	0,9755	0,4743
AD08	649,81	23,31	0,00	0,9665	0,5678
AD09	613,04	24,83	0,00	0,9790	0,3074
Média	614,74	22,12	0,37	0,9754	0,6209

Fonte: Autoria própria

5.3.Toxicidade

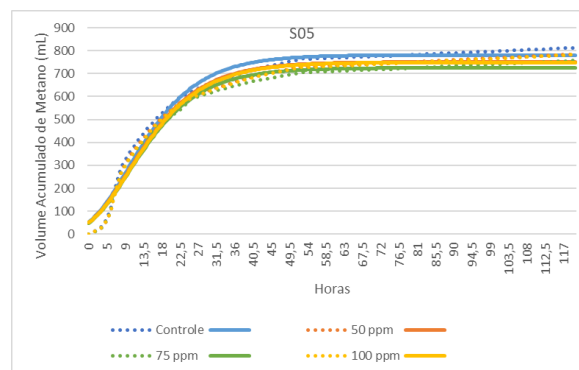
5.3.1. Sanitizantes

Dos sanitizantes testados, 80% continham a combinação de peróxido de hidrogênio na formulação. Já 60% dos produtos testados continham ácido acético, assim como outros 60% continham ácido peracético em sua formulação (Tabela 2)

Todos os sanitizantes testados apresentaram uma variação negativa do volume acumulado de metano. O menor impacto no volume acumulado de metano foi no teste com o sanitizante S05, que foi o único produto testado que continha isopropanol (ou álcool

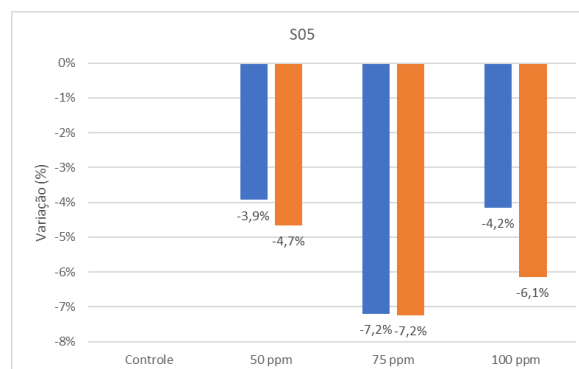
isopropílico) na sua formulação, como princípio ativo. Foi também o sanitizante com menor concentração de princípio ativo testada (5-10%). O isopropanol é um solvente frequentemente encontrado em águas residuárias industriais, que pode afetar a atividade das arqueias metanogênicas. Ince et al. (2011) verificaram que o aumento gradativo na concentração de isopropanol é um inibidor das arqueias metanogênicas acetoclásticas. Desta forma, a concentração utilizada na formulação deste produto parece não ser uma concentração inibitória. Apesar disso, o teste usando S05 foi o que resultou em menor efeito negativo, indicando que a concentração de isopropanol nesse sanitizante não era inibitória. As curvas de metano acumuladas previstas pelo modelo de Gompertz Modificado nas três concentrações testadas desse produto estão apresentadas na Figura 14, e as variações de metano total acumulado e velocidade máxima de produção de metano na Figura 15.

Figura 14: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 05 (S05)



Fonte: Autoria própria

Figura 15: Variação de produção acumulada de metano (■) e velocidade máxima de metano (■).

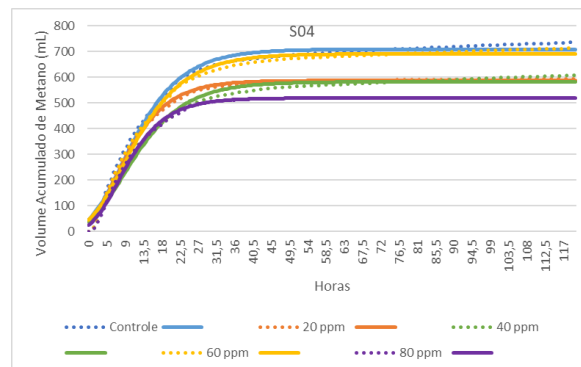


Fonte: Autoria própria

A maior variação negativa de volume acumulado de metano foi de 26,8%. Ocorreu no teste do sanitizante S4 a 80 ppm. O produto possui a maior concentração de princípio ativo (peróxido de hidrogênio) na proporção de 30-60% (pelo/volume) em sua formulação. Liu et al. (2022) verificaram que a adição direta 227 mg/L de peróxido de hidrogênio inibiu a produção de biogás. XU e HE (2021) observaram que o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) quando utilizado em baixas dosagens (0,03%) pode afetar a metanogênese por acúmulo de ácidos graxos voláteis, isso porque o peróxido de hidrogênio estimula a hidrólise e a acidogênese, ou seja, o aumento de ácidos graxos voláteis. Já em altas dosagens (0,06%), os autores verificaram que o peróxido de hidrogênio pode afetar diretamente as etapas de hidrólise e acidogênese e verificaram a diminuição dos ácidos graxos voláteis, tanto pela inibição da etapa de hidrólise e acidogênese, quanto pela provável oxidação direta dos ácidos graxos voláteis pelo peróxido de hidrogênio.

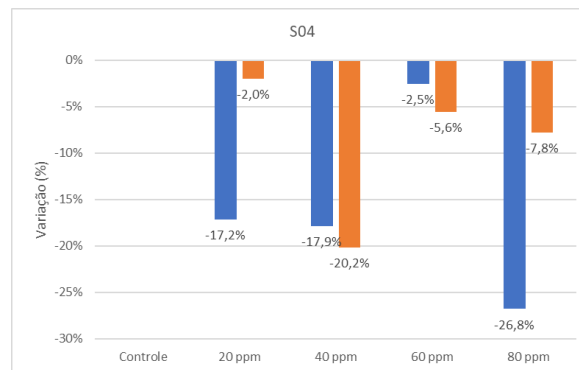
A maior variação de Velocidade Máxima de metano também ocorreu no teste do sanitizante S4 à 40 ppm, com variação negativa de 20,2%. Ao final do teste, a variação do volume acumulado de metano teste produto nesta concentração foi de 17,9%. As curvas de metano acumuladas preditos pelo modelo de Gompertz Modificado nas quatro concentrações testadas desse produto estão apresentadas na Figura 16, e as variações de metano total acumulado e velocidade máxima de metano na Figura 17.

Figura 16: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 04 (S04)



Fonte: Autoria própria

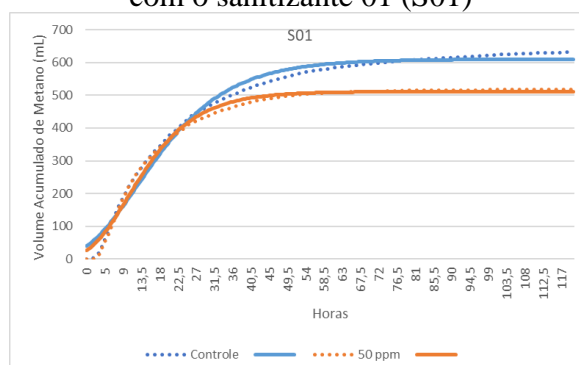
Figura 17: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

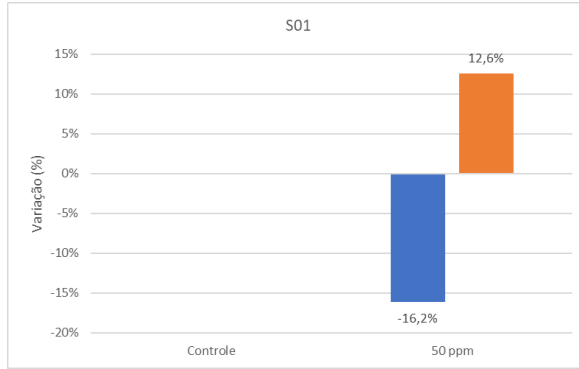
Com relação à velocidade máxima de metano, apenas um sanitizante não afetou tal valor, que foi o S1, que tem em sua formulação 23% de ácido acético, peróxido de hidrogênio e ácido peracético. Apesar de não ter afetado a velocidade máxima de metano, ao final do teste houve uma variação negativa de -16,1% do volume acumulado de metano. Os volumes acumulados de metano preditos pelo modelo de Gompertz Modificado na concentração testada desse produto estão apresentadas na Figura 18, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 19. Um estudo comparando a inibição causada pelo peróxido de hidrogênio e o ácido peracético verificou que ambos são capazes de inibir a geração de biogás, no entanto, a recuperação do consorcio é mais rápida quando em contato apenas com peróxido de hidrogênio. O ácido peracético foi capaz de inibir a fermentação e a metanogênese, tanto para as hidrogenotróficas quanto para as acetoclásticas, sendo a atividade das metanogênicas acetoclásticas mais afetada (LIU et al., 2022).

Figura 18: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 01 (S01)



Fonte: Autoria própria

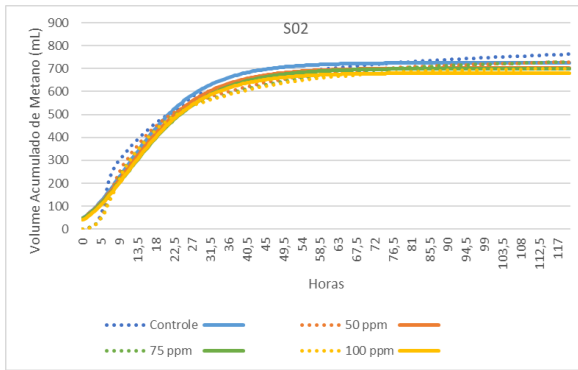
Figura 19: Variação de produção acumulada de metano (■) e produção máxima de metano (■)



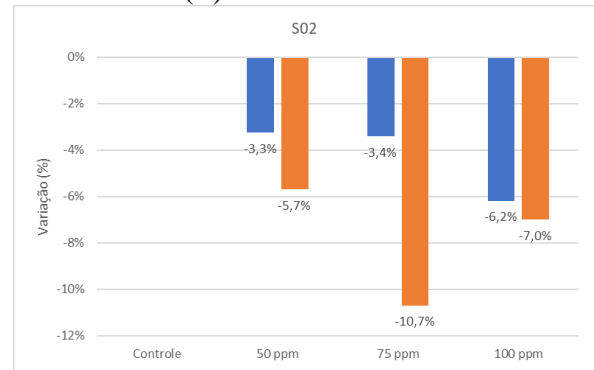
Fonte: Autoria própria

As Figuras 20 e 21 mostram os resultados de parâmetros cinéticos e variações dos demais sanitizantes testados.

Figura 20: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 02 (S02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

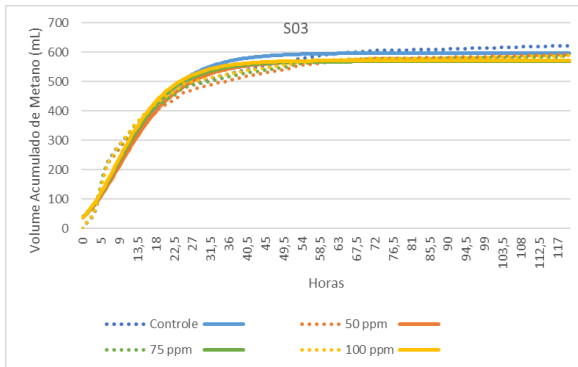


Fonte: Autoria própria

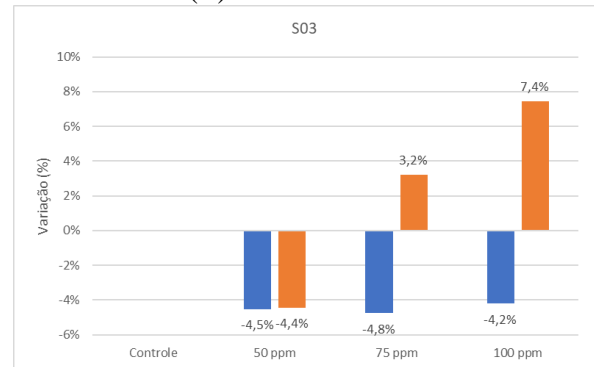


Fonte: Autoria própria

Figura 21: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o sanitizante 03 (S03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

A Tabela 9 mostra os dados obtidos pela modelagem cinética (velocidade máxima da produção de metano, produção acumulada de metano e tempo da fase lag) dos produtos sanitizantes e suas concentrações, assim como a variação Velocidade Máxima de metano e produção acumulada de metano comparada com o controle do seu respectivo teste.

Tabela 9: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Sanitizantes, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.

1	2	P	R	λ	r^2	V-P	V-R
S01	Controle	609,29	17,93	0,00	0,9853		
	50 ppm	510,80	20,18	0,81	0,9915	-16,16%	12,58%
S02	Controle	725,19	25,10	0,00	0,9705		
	50 ppm	701,53	23,67	0,00	0,9795	-3,26%	-5,70%
	75 ppm	700,37	22,41	0,00	0,9797	-3,42%	-10,71%
	100 ppm	680,24	23,34	0,41	0,9845	-6,20%	-7,01%
S03	Controle	596,52	24,65	0,00	0,9631		
	50 ppm	569,59	23,56	0,00	0,9653	-4,52%	-4,45%
	75 ppm	568,13	25,45	0,00	0,9731	-4,76%	3,22%
	100 ppm	571,44	26,49	0,00	0,9785	-4,20%	7,44%
S04	Controle	708,10	31,94	0,00	0,9876		
	20 ppm	586,64	31,29	0,00	0,9944	-17,15%	-2,01%
	40 ppm	581,42	25,49	0,00	0,9822	-17,89%	-20,18%
	60 ppm	690,08	30,16	0,00	0,9901	-2,54%	-5,57%
	80 ppm	518,39	29,44	0,67	0,9968	-26,79%	-7,81%
S05	Controle	781,04	29,47	0,00	0,9812		
	50 ppm	750,37	28,10	0,00	0,9801	-3,93%	-4,66%
	75 ppm	724,79	27,33	0,00	0,9822	-7,20%	-7,24%
	100 ppm	748,61	27,66	0,00	0,9812	-4,15%	-6,14%
Média		648,55	25,98	0,10	0,9814	-8,73%	-4,16%
Mínima		510,80	17,93	0,00	0,9631	-26,79%	-20,18%
Máxima		781,04	31,94	0,81	0,9968	-2,54%	12,58%

Sendo:

1: nome do produto testado;

2: concentração de teste;

P: volume de metano acumulado resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL;

r: velocidade de Velocidade Máxima de metano resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL/h;

λ : duração da fase lag resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em h;

r^2 : coeficiente de correlação resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado;

V-P: variação de P, em relação ao respectivo controle, em %;

V-R: variação de R, em relação ao respectivo controle, %

Fonte: autoria própria

5.3.2. Detergentes

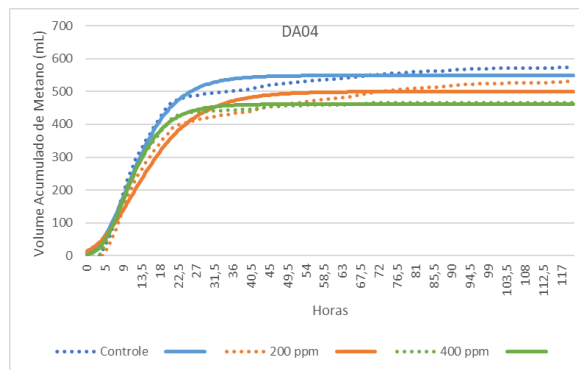
5.3.2.1. Detergentes ácidos

Foram testados 12 produtos classificados como detergentes ácidos, sendo 4 produtos (33%) a base de ácido fosfórico, 4 produtos (33%) a base de ácido cítrico, 3 produtos (25%) a base de ácido nítrico e outros 4 produtos (33%) com formulações diversas. De todos os detergentes ácidos testados, houve uma variação de produção acumulada de metano de 8,4% a -18%.

Foram testados 4 detergentes ácidos à base de ácido fosfórico, nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 400 ppm e os resultados demonstraram variação de 6,2 a -15,9% do volume acumulado total de metano. O teste com o detergente ácido DA4 resultou em uma variação negativa de -15,9% na maior concentração testada (400 ppm). Dentre os detergentes ácidos, apenas DA4 foi testado a 400 ppm, maior concentração testada. Apesar de conhecida a formulação deste detergente, a base de ácido fosfórico, não há informação da porcentagem deste ácido na formulação. Com relação à Velocidade Máxima de metano, todos os produtos à base de ácido fosfórico a variação foi de 7,97 a -30,9%. A maior variação negativa de velocidade máxima também foi observada no detergente ácido DA4 à 400 ppm, de -30,9%. O fosforo é um macronutriente importante para os microrganismos anaeróbios e principalmente para o metabolismo das metanogênicas. Ele é necessário em altas quantidades como nutriente e estudos comprovam que a adição de fosfato acelera o processo de digestão anaeróbia, todavia não se sabe se ou como os microrganismos podem ser afetados por altas concentrações de ácido fosfórico (BELOSTOTSKIY et al., 2015). A maior variação negativa de velocidade máxima de metano no DA04 foi observada na concentração de 200 ppm, enquanto que com a concentração maior, de 400 ppm, o valor da velocidade máxima não sofreu tanto impacto em relação ao controle, indicando que, de fato o ácido fosfórico pode ter ajudado os microrganismos como um macronutriente.

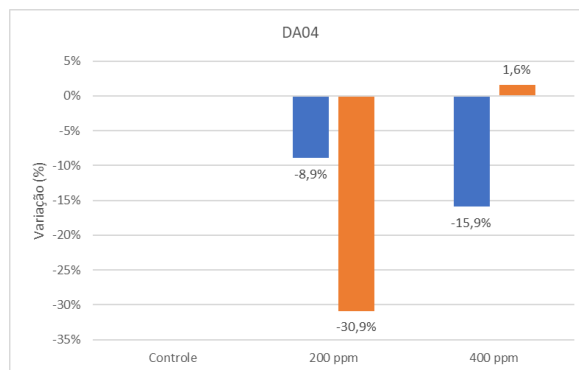
O volume de metano acumulado dos testes preditos pelo modelo de Gompertz modificado, nas duas concentrações testadas desse detergente ácido, estão apresentadas na Figura 22, e as variações de metano total acumulado e velocidade máxima de metano na Figura 23.

Figura 22: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 04 (DA04)



Fonte: Autoria Própria

Figura 23: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (□).



Fonte: Autoria Própria

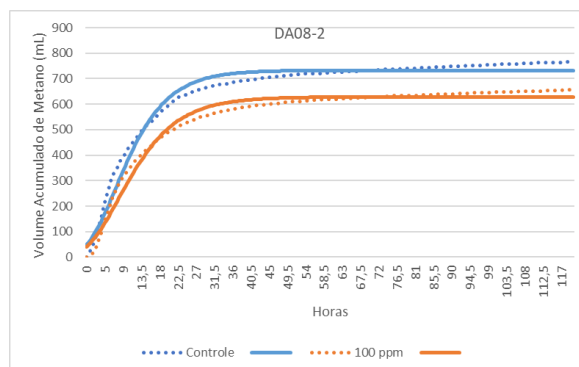
Foram testados 4 detergentes ácidos à base de ácido cítrico, nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 ppm observando-se uma variação de 3,99 a -14,26% no volume acumulado de metano produzido. A maior variação negativa de volume acumulado de metano a 100 ppm foi observada no segundo teste realizado com o detergente ácido DA8-2. Este detergente, apesar de não ter a maior concentração de ácido cítrico em sua formulação, contém dois outros compostos - Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico e Ácido láctico, ambos de 5 a 10%.

Com relação à velocidade máxima de metano, houve uma variação de 1,64% a -23,25% dos produtos testados à base de ácido cítrico. A maior variação negativa também ocorreu no segundo teste do detergente ácido DA8-2 a 100 ppm. Os volumes de metano acumulado preditos pelo modelo de Gompertz Modificado na concentração testada do detergente ácido DA08-2 estão apresentados na Figura 24, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 25.

Gopikumar et al. (2016) testaram o ácido cítrico como desintegrador de lodo, para diminuir o lodo em excesso a ser enviado para disposição final. Segundo o estudo a utilização de ácido cítrico como pré-tratamento para a desintegração do lodo é capaz de aumentar a produção de metano e redução dos sólidos totais e voláteis em torno de 43-48%. Esse fato é um ponto de atenção importante pois os reatores anaeróbios de tratamento de águas residuárias, como cervejarias, são de alta taxa e contam com lodo granulado. Tal desintegração poderia causar a perda de lodo no reator, uma vez que este tipo de reator não é dimensionado para grânulos finos ou lodo floculento. López et al., (2000) também utilizou o ácido cítrico com a intenção de desintegração do lodo, e verificou que o uso em pequenas quantidades deste composto ajuda a liberar o biogás preso dentro do granulo, que estaria causando a flotação do granulo em um reator UASB.

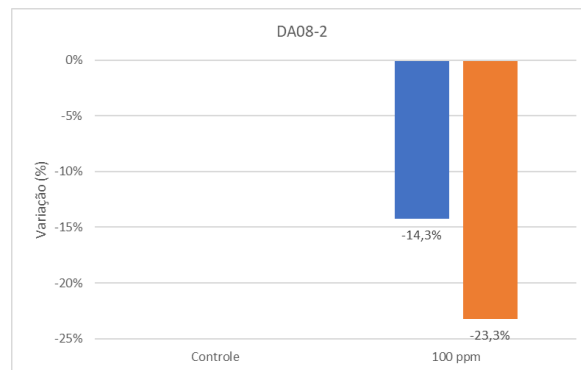
O ácido dodecil benzeno sulfonado ou sulfônico é um surfactante aniônico, um composto perigoso para as metanogênicas acetoclásticas (HE et al., 2019) e sua presença foi associada à redução da produção total de biogás e velocidade máxima em concentrações de 20 e 50 ppm, pela metade (KHALIL et al., 1988) .

Figura 24: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo no segundo teste com o detergente ácido 08 (DA08-2)



Fonte: Autoria Própria

Figura 25: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria Própria

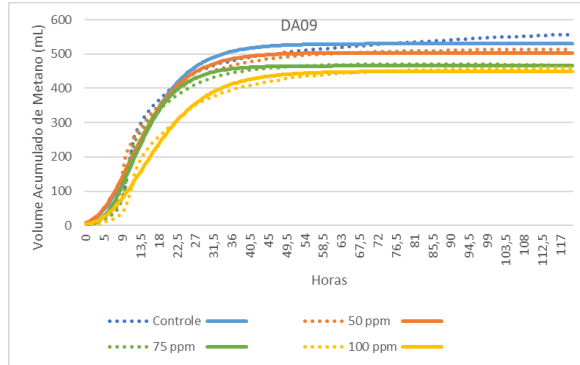
Foram testados três detergentes ácidos à base de ácido nítrico, nas concentrações de 50, 75, 90, 100, 150 e 200 ppm. Dos três produtos à base de ácido nítrico foi observada variação negativa de volume acumulado de metano chegando a até 18,01% a 90 ppm (DA10) (Figura 28 e Figura 29). Este foi o produto a base de ácido nítrico com maior porcentagem deste ácido na sua formulação (30-60%). Os volumes de metano acumulado preditos pelo modelo de Gompertz Modificado na concentração do DA10 (90 ppm) estão apresentadas na Figura 28, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 29.

A variação da velocidade máxima de metano foi de 9% a -26%. A maior variação negativa foi observada no detergente ácido 09, na concentração de 100 ppm. Este detergente, além de ácido nítrico, continha em sua composição Alquil propil glicosídeos e ácido fluossilícico (flúor). Os valores de produção metanogênica acumulada, assim com os preditos pelo modelo utilizado, nas três concentrações testadas do produto DA09 (50, 75 e 100 ppm) estão apresentadas na Figura 26, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 27.

O ácido nítrico, assim como o hidróxido de sódio, vem sendo estudado por sua capacidade de degradação de compostos complexos. Estudos recentes utilizaram o ácido nítrico para a degradação previa da lignina ou da celulose previamente à digestão anaeróbia, com bons resultados no aumento da produção de gás metano (NUGRAHA et al., 2018; XIAO; CLARKSON, 1997). Já o composto Alquil propil glicosídeo é um surfactante não iônico. Ríos et al., (2016) verificaram que ele não é completamente biodegradado anaerobiamente. Segundo o estudo, testes com glicose verificaram uma inibição na produção de biogás com a concentração de 100 ppm deste composto. Este estudo verificou várias cadeias de polímeros

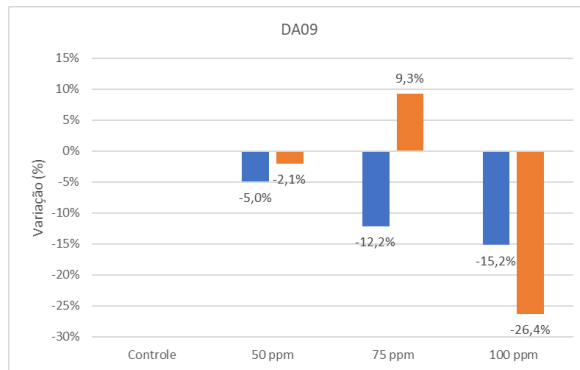
deste surfactante, e concluiu que as cadeias mais curtas têm uma biodegradabilidade mais rápida.

Figura 26: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o detergente ácido 09 (DA09)



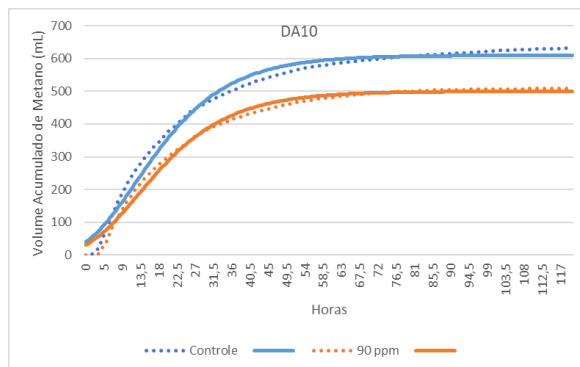
Fonte: Autoria Própria

Figura 27: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (□).



Fonte: Autoria Própria

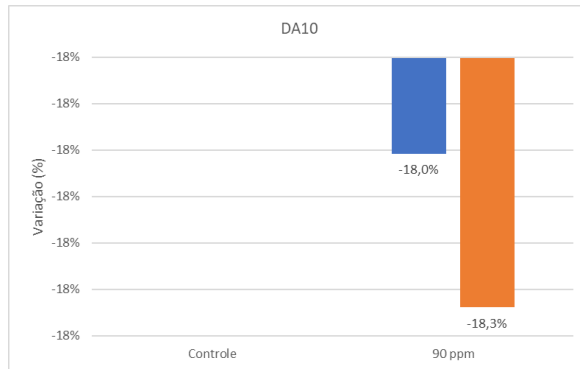
Figura 28: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o detergente ácido 10 (DA10)



Legenda: (---) observada e (—) ajustada pelo modelo de Gompertz Modificado

Fonte: Autoria Própria

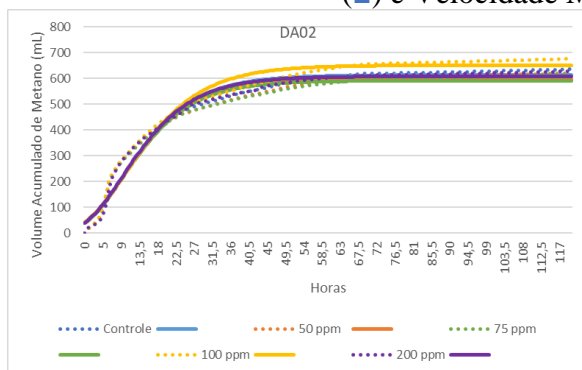
Figura 29: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



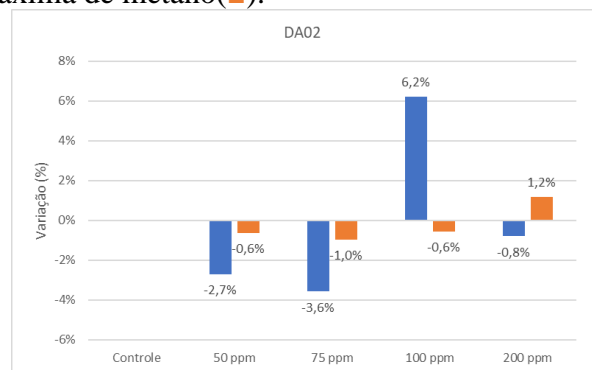
Fonte: Autoria Própria

As Figura 30 a 37 mostram os resultados de parâmetros cinéticos e variações dos demais detergentes ácidos testados não apresentados previamente. A Tabela 10 mostra os dados preditos pela modelagem cinética (velocidade máxima da produção de metano, produção acumulada de metano e tempo da fase lag) dos produtos sanitizantes e suas concentrações, assim como a variação velocidade máxima de metano e produção acumulada de metano comparada com o controle do seu respectivo teste.

Figura 30: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 02 (DA02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

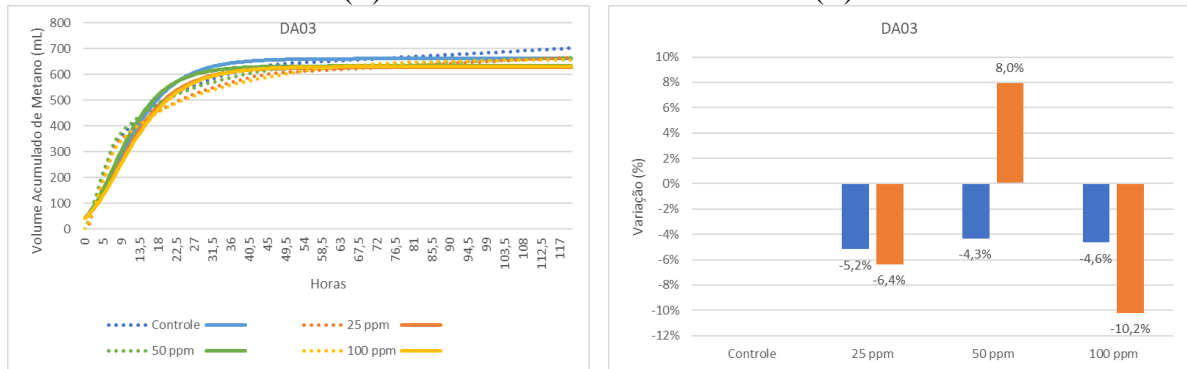


Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

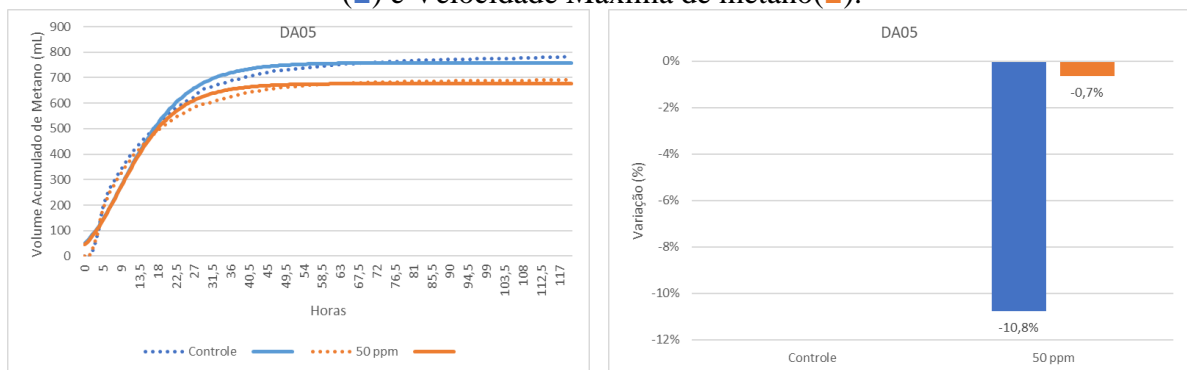
Figura 31: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 03 (DA03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

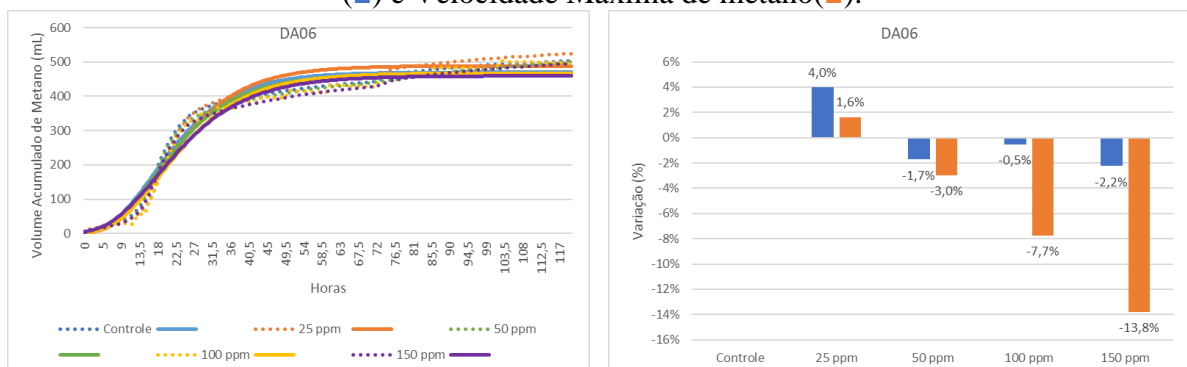
Figura 32: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 05 (DA05) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

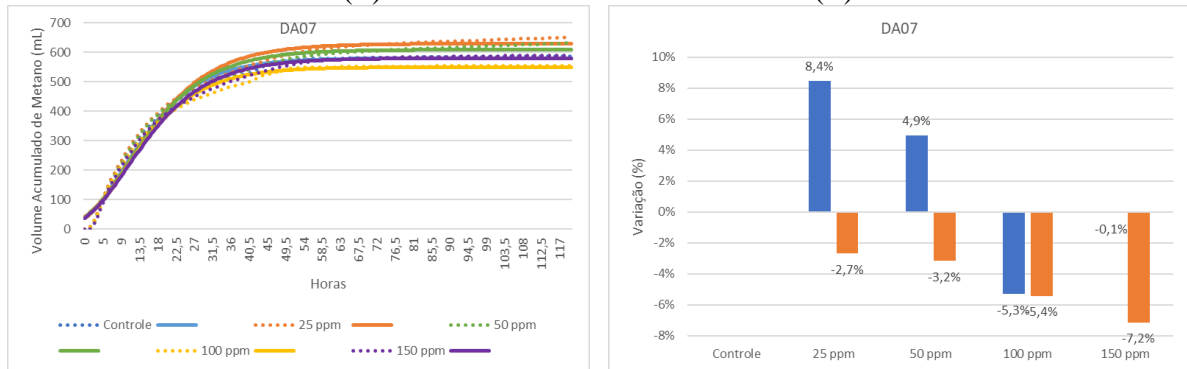
Figura 33: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 06 (DA06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

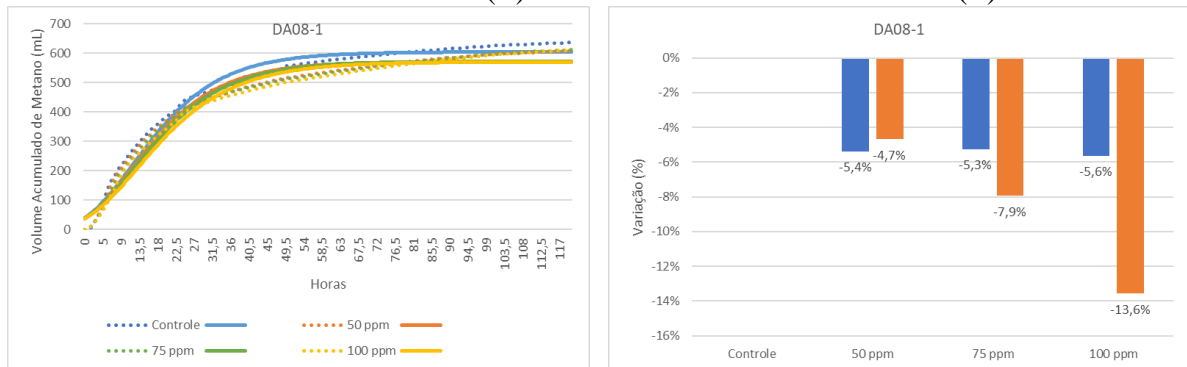
Figura 34: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 07 (DA07) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

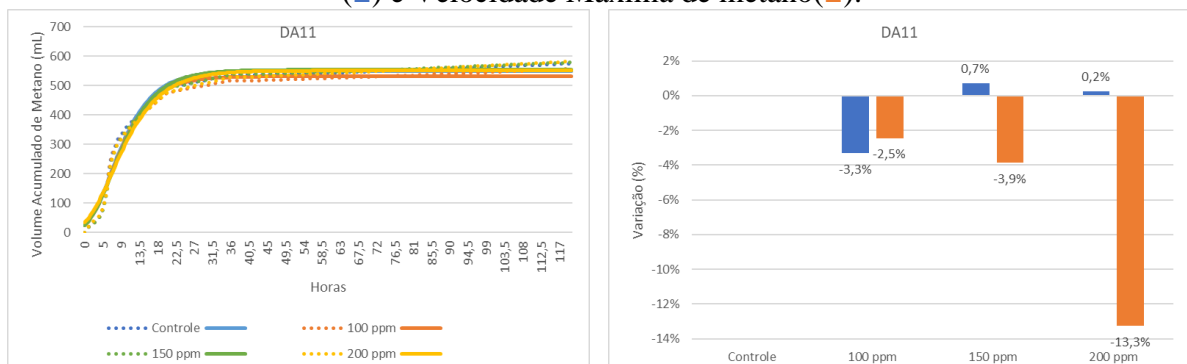
Figura 35: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo no primeiro teste com o detergente ácido 08 (DA08-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

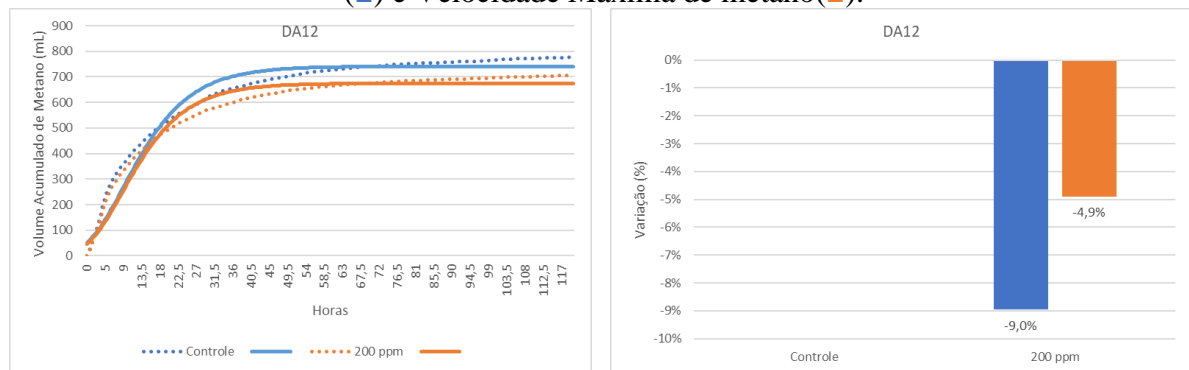
Figura 36: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 11 (DA11) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 37: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 12 (DA12) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Tabela 10: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Detergentes Ácidos, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.

1	2	P	R	λ	r^2	V-P	V-R
DA01	Controle	596,52	24,65	0,00	0,9631		
	100 ppm	604,11	23,75	0,00	0,9620	1,27%	-3,68%
	150 ppm	581,59	23,59	0,00	0,9581	-2,50%	-4,32%
	200 ppm	555,36	19,85	0,00	0,9529	-6,90%	-19,48%
DA02	Controle	612,42	23,20	0,00	0,9689		
	50 ppm	595,81	23,06	0,00	0,9636	-2,71%	-0,64%
	75 ppm	590,52	22,98	0,00	0,9655	-3,58%	-0,96%
	100 ppm	650,46	23,08	0,00	0,9685	6,21%	-0,56%
	200 ppm	607,52	23,48	0,00	0,9757	-0,80%	1,18%
DA03	Controle	660,50	31,26	0,00	0,9516		
	25 ppm	626,39	29,27	0,00	0,9460	-5,17%	-6,38%
	50 ppm	631,91	33,75	0,00	0,9512	-4,33%	7,97%
	100 ppm	629,81	28,07	0,00	0,9441	-4,65%	-10,20%
DA04	Controle	548,48	30,31	3,12	0,9801		
	200 ppm	499,50	20,95	2,39	0,9656	-8,93%	-30,87%
	400 ppm	461,26	30,79	3,54	0,9962	-15,90%	1,60%
DA05	Controle	758,19	30,56	0,00	0,9785		
	50 ppm	676,46	30,36	0,00	0,9804	-10,78%	-0,65%
DA06	Controle	469,85	16,34	6,41	0,9729		
	25 ppm	488,58	16,60	7,68	0,9741	3,99%	1,64%
	50 ppm	461,74	15,85	6,67	0,9743	-1,73%	-2,96%
	100 ppm	467,29	15,07	7,35	0,9683	-0,55%	-7,73%
	150 ppm	459,30	14,08	5,94	0,9704	-2,24%	-13,81%

Continuação da Tabela 10

1	2	P	R	λ	R²	V-P	V-R
DA07	Controle	579,86	21,43	0,00	0,9902		
	25 ppm	628,78	20,85	0,00	0,9810	8,44%	-2,69%
	50 ppm	608,48	20,74	0,00	0,9828	4,93%	-3,18%
	100 ppm	549,07	20,26	0,00	0,9872	-5,31%	-5,44%
	150 ppm	579,43	19,89	0,00	0,9864	-0,07%	-7,15%
DA08-1	Controle	603,59	18,57	0,00	0,9708		
	50 ppm	571,06	17,70	0,00	0,9655	-5,39%	-4,69%
	75 ppm	571,89	17,10	0,00	0,9676	-5,25%	-7,94%
	100 ppm	569,60	16,05	0,00	0,9673	-5,63%	-13,57%
DA08-2	Controle	732,46	37,75	0,00	0,9722		
	100 ppm	628,03	28,97	0,00	0,9749	-14,26%	-23,25%
DA09	Controle	529,70	24,95	3,65	0,9789		
	50 ppm	503,37	24,43	3,25	0,9860	-4,97%	-2,06%
	75 ppm	465,32	27,26	4,79	0,9912	-12,15%	9,29%
	100 ppm	449,21	18,37	4,97	0,9900	-15,20%	-26,36%
DA10	Controle	609,29	17,93	0,00	0,9853		
	90 ppm	499,56	14,64	0,36	0,9898	-18,01%	-18,34%
DA11	Controle	549,19	35,49	0,77	0,9779		
	100 ppm	530,95	34,61	0,75	0,9766	-3,32%	-2,46%
	150 ppm	553,08	34,11	0,79	0,9795	0,71%	-3,87%
	200 ppm	550,49	30,78	0,16	0,9728	0,24%	-13,27%
DA12	Controle	740,82	29,65	0,00	0,9579		
	200 ppm	674,42	28,20	0,00	0,9603	-8,96%	-4,90%
DA13	Controle	676,08	23,12	0,00	0,9850		
	25 ppm	695,46	22,78	0,00	0,9817	2,87%	-1,46%
	50 ppm	672,08	23,05	0,00	0,9853	-0,59%	-0,29%
	100 ppm	604,66	21,98	0,00	0,9900	-10,56%	-4,92%
	150 ppm	547,78	22,28	0,00	0,9929	-18,98%	-3,62%
	Média	582,50	24,00	1,23	0,97	-4,62%	-6,22%
	Mínima	449,21	14,08	0,00	0,94	-18,98%	-30,87%
	Máxima	758,19	37,75	7,68	1,00	8,44%	9,29%

Sendo:

1: nome do produto testado;

2: concentração de teste;

P: volume de metano acumulado resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL;
R: Velocidade Máxima de metano resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL/h;

λ : duração da fase lag resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em h;

r^2 : coeficiente de correlação resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado;

V-P: variação de P, em relação ao respectivo controle, em %;

V-R: variação de R, em relação ao respectivo controle, %

Fonte: autoria própria

5.3.2.2. Detergentes alcalinos

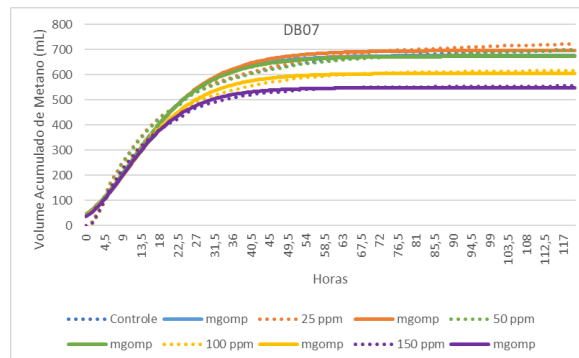
Foram testados 7 detergentes alcalinos (nominados DB1 a DB7) sendo 50% a base de hidróxido de sódio e 50% a base de outros produtos / produtos variados. As concentrações testadas foram de 20 a 300 ppm. Os princípios ativos (Tabela 4) utilizados foram a base de hidróxido, hipoclorito, clorito e cumenossulfonato de sódio.

A variação de volume acumulado de metano nos testes foi de 7 a -19%. A maior variação negativa de volume acumulado foi de -19% no produto DB07 a 150 ppm, cujo princípio ativo era clorito de sódio em proporção de 1-5% (peso/volume).

Alguns estudos utilizam o clorito de sódio (NaClO_2) como pré-tratamento de resíduos ricos em lignina (KANG et al., 2020), assim como o NaOH vem sendo estudado como pré-tratamento de resíduos ricos em celulose e hemicelulose, uma vez que ambos são capazes de fazer a quebra dessas moléculas. Kang et al., (2020) verificaram que o clorito de sódio foi capaz de remover 80% da lignina de uma grama tropical híbrida, aumentando assim a produção de metano na digestão anaeróbia desta grama em 38,3%. Um estudo conduzido por Janke et al. (2016) utilizou o NaOH como pré-tratamento para a quebra de celulose da torta de filtro de cana de açúcar, verificou que o aumento da concentração do NaOH para o pré-tratamento foi benéfico para a melhora na digestão anaeróbia destes compostos, verificada pela maior produção de metano nos testes conduzidos. No entanto, a preocupação com este tipo de pré-tratamento alcalino está relacionada à concentração de sódio (Na^+) que, apesar de ser um macronutriente importante para o consórcio microbiano, pode gerar inibição em concentrações elevadas (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Sambusiti et al., (2013) que estudaram o pré-tratamento do sorgo utilizando NaOH, acompanharam as concentrações de Na^+ utilizado na dosagem para o pré-tratamento e o residual de sódio nos sólidos voláteis do sorgo alimentado ao reator. Com isso, foi possível observar que a concentração do íon Na^+ estava abaixo dos limites verificados de inibição e, assim, o estudo também observou pontos positivos no uso do NaOH no pré-tratamento, como a estabilidade na alcalinidade do reator e aumento da produção de metano. Segundo Appels et al., (2008b) o nível de inibição relacionado ao sódio depende da concentração de sódio no lodo. Há uma concentração ótima para o crescimento dos microrganismos (350 mg/L), porém, há uma concentração que causa inibição (3500 – 5500 mg/L), mas há a possibilidade de adaptação do lodo à alta salinidade com a exposição contínua. Nesse sentido, Feijoo et al., (1995) verificaram que há uma tolerância maior às concentrações altas de sódio em lodos obtidos de digestores que tratam águas residuárias com alta salinidade. No caso do clorito de sódio, não apenas o sódio pode causar inibição da digestão anaeróbia,

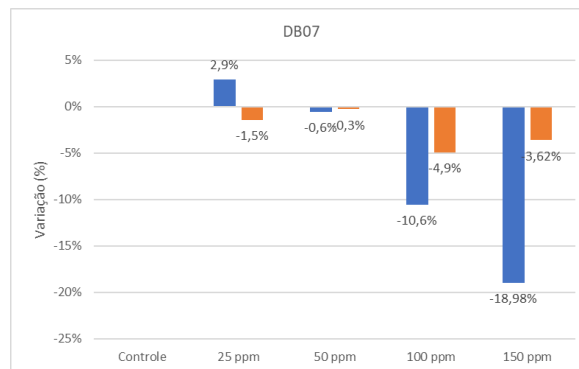
mas também o cloro. Foi verificado que desinfetantes à base de cloro podem inibir a fase inicial da metanogênese devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, pela potencialização das etapas de hidrólise e acidogênese, e ainda aumentar o tempo da fase lag, em concentrações iniciais de 50 mg/L até 400 mg/L (SHAO et al., 2021).

Figura 38: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente ácido 13 (DA13)



Fonte: Autoria própria

Figura 39: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (□).



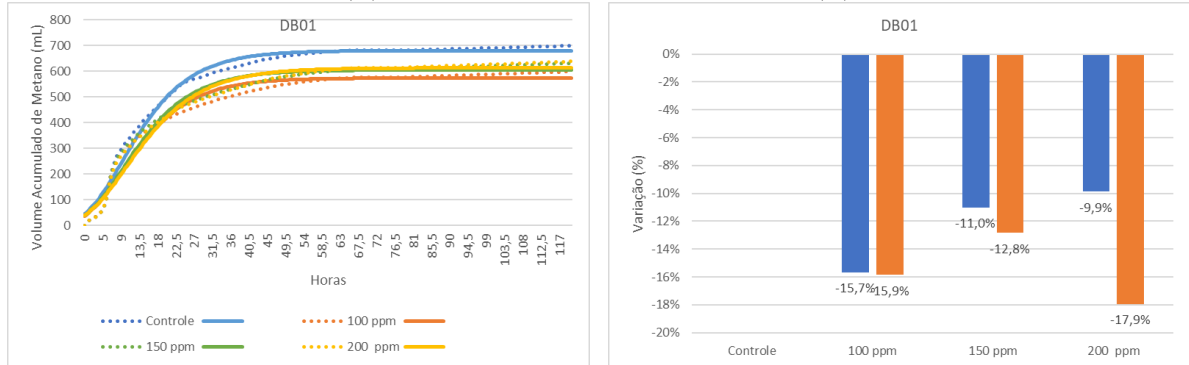
Fonte: Autoria Própria

A maior variação de velocidade máxima de metano (-33,5%) foi observada no produto DB06, na maior concentração testada, 300 ppm, produto a base de Cumenossulfonato de sódio e Surfactantes não iônicos. Os surfactantes não iônicos serão discutidos nos próximos itens. As Figuras 40 a 45 mostram os resultados de parâmetros cinéticos e variações dos demais detergentes alcalinos testados.

A Tabela 11 mostra os dados obtidos pela modelagem cinética (velocidade máxima da produção de metano, produção acumulada de metano e tempo da fase lag) dos produtos

detergentes alcalinos e suas concentrações, assim como a variação Velocidade Máxima de metano e produção acumulada de metano comparada com o controle do seu respectivo teste.

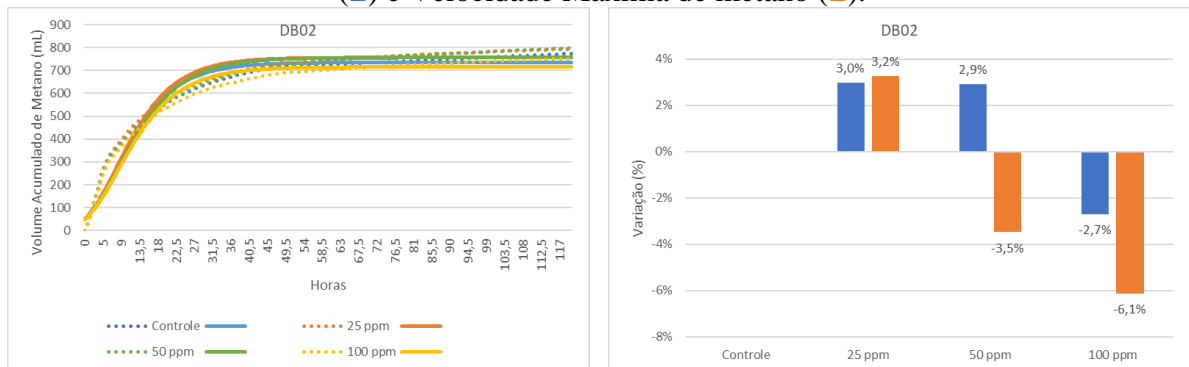
Figura 40: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 01 (DB01) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

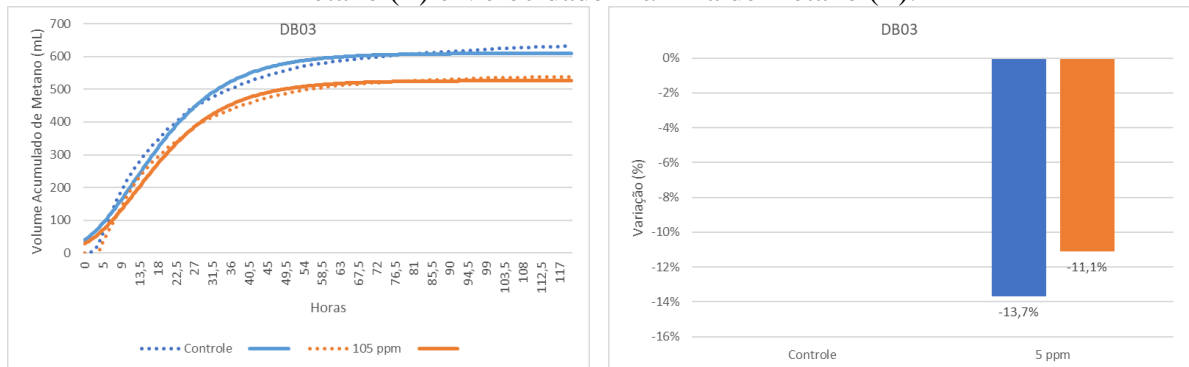
Figura 41: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 02 DB02 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

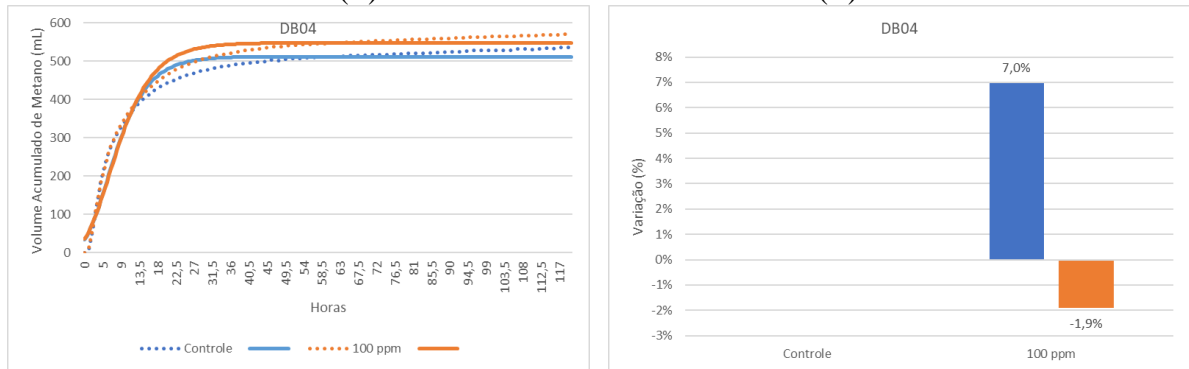
Figura 42: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 03 (DB03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

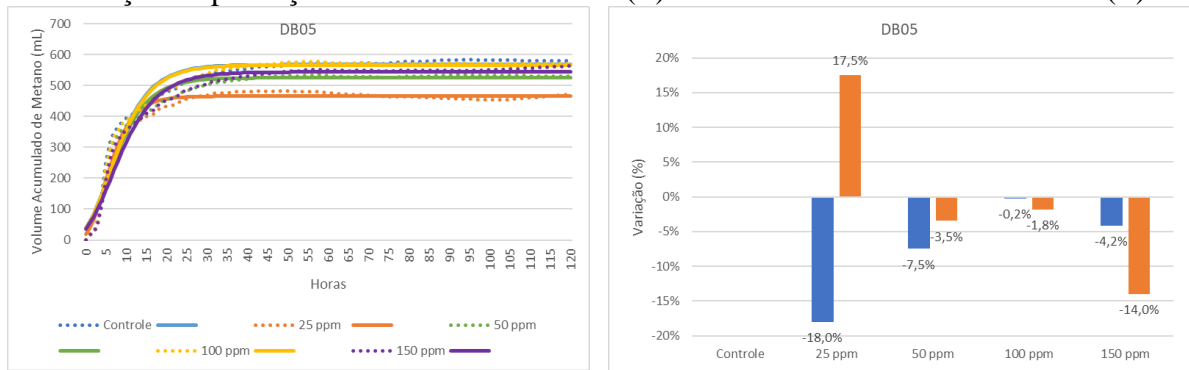
Figura 43: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 04 (DB04) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

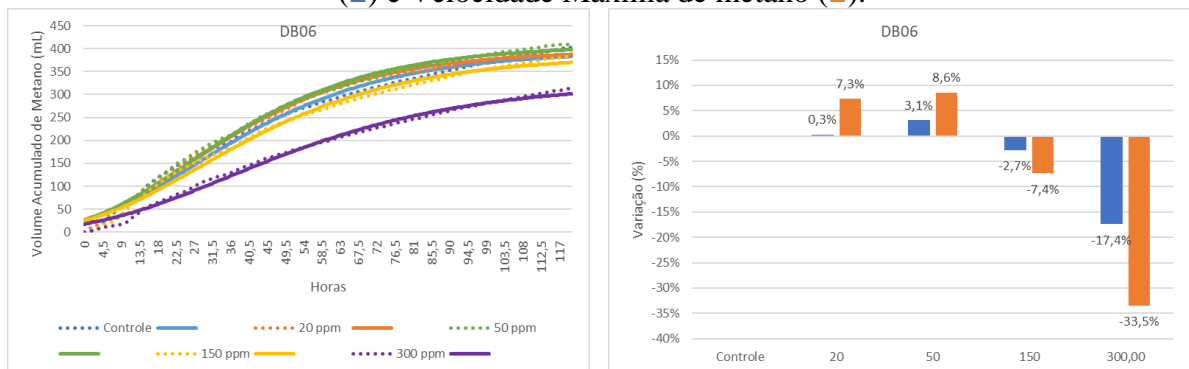
Figura 44: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino 05 (DB05) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 45: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o detergente alcalino (DB06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano (■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Tabela 11: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Detergentes Alcalinos, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.

1	2	P	R	λ	r²	V-P	V-R
DB01	Controle	679,36	26,91	0,00	0,9845		
	100 ppm	572,99	22,65	0,00	0,9635	-15,66%	-15,86%
	150 ppm	604,59	23,46	0,00	0,9680	-11,01%	-12,83%
	200 ppm	612,22	22,09	0,00	0,9716	-9,88%	-17,93%
DB02	Controle	734,41	34,00	0,00	0,9572		
	25 ppm	756,16	35,11	0,00	0,9550	2,96%	3,25%
	50 ppm	755,73	32,82	0,00	0,9550	2,90%	-3,48%
	100 ppm	714,54	31,92	0,00	0,9559	-2,71%	-6,13%
DB03	Controle	609,29	17,93	0,00	0,9853		
	105 ppm	525,97	15,94	0,80	0,9891	-13,67%	-11,09%
DB04	Controle	511,55	34,24	0,00	0,9565		
	100 ppm	547,26	33,59	0,00	0,9624	6,98%	-1,89%
DB05	Controle	567,15	37,42	0,00	0,9517		
	25 ppm	465,16	43,97	0,63	0,9684	-17,98%	17,50%
	50 ppm	524,70	36,12	0,00	0,9645	-7,48%	-3,46%
	100 ppm	565,83	36,73	0,00	0,9675	-0,23%	-1,83%
	150 ppm	543,55	32,18	0,00	0,9659	-4,16%	-14,01%
DB06	Controle	394,98	5,42	0,00	0,9897		
	20 ppm	396,23	5,82	0,00	0,9960	0,32%	7,34%
	50 ppm	407,40	5,89	0,00	0,9940	3,14%	8,60%
	150 ppm	384,14	5,02	0,00	0,9918	-2,74%	-7,38%
	300 ppm	326,15	3,61	2,00	0,9932	-17,43%	-33,51%
	Média	554,52	24,67	0,16	0,97	-5,42%	-5,80%
	Mínima	326,15	3,61	0,00	0,95	-17,98%	-33,51%
Máxima	756,16	43,97	2,00	1,00	6,98%	17,50%	

Sendo:

1: nome do produto testado;

2: concentração de teste;

P: volume de metano acumulado resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL;

R: Velocidade Máxima de metano resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL/h;

λ : duração da fase lag resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em h;

r^2 : coeficiente de correlação resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado;

V-P: variação de P, em relação ao respectivo controle, em %;

V-R: variação de R, em relação ao respectivo controle, %

Fonte: autoria própria

5.3.3. Lubrificantes

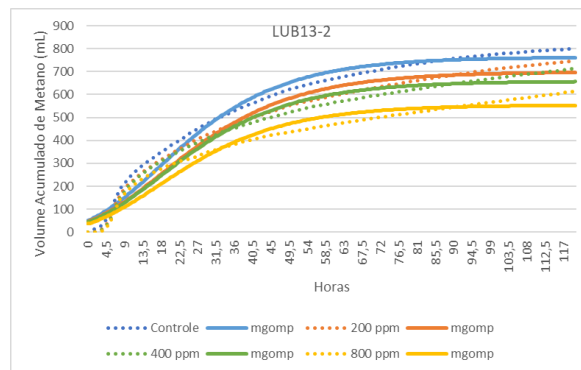
Foram testados 15 produtos classificados como lubrificantes em concentrações que variaram de 100 a 800 ppm. As composições dos lubrificantes testados foram variadas, contendo álcoois, surfactantes (não iônicos e aniônicos) e aminas.

Nos testes realizados com os produtos classificados pelos fornecedores como lubrificantes, foi verificado que a variação de volume acumulado de metano foi de 11,2% a -27,3% (Tabela 12). A maior variação negativa aconteceu no segundo teste do produto LUB13 na maior concentração testada de 800 ppm (Figuras 46 e 47). Este produto contém 10-20% de poli (oxi-1,2 – etanodiol),. alfa-hidro-omega-hidroxi-, mono-c10-16-alkil éteres, fosfatos na sua composição. Este composto, também classificado como (C10-C16) Álcool alquílico etoxilado ácido fosfórico, é um tipo de surfactante não iônico.

Os surfactantes não iônicos mais utilizados são os álcoois etoxilados e os alquilfenóis etoxilados (MÖSCHE, 2004). Os álcoois etoxilados são um tipo de surfactante não iônico comumente utilizado em detergentes, solubilizantes, emulsificantes, umidificantes (HUBER; MEYER; RYS, 2000). Dos 15 lubrificantes testados, 9 contém algum tipo de álcool etoxilado em sua composição. Mösche & Meyer (2002) concluíram que reatores de alta taxa tratando efluentes com altas concentrações de álcool etoxilado podem sofrer grandes instabilidades se estes compostos não forem totalmente biodegradados. Os lubrificantes são bastante utilizados em cervejarias, que por sua vez, comumente tem o tratamento de águas residuárias em reatores de alta taxa, o que torna tais instabilidades bastante importantes de serem verificadas. Mösche (2004) verificou a influência destes compostos e concluiu que os álcoois etoxilados lineares podem atrasar a produção de biogás em 20 dias. O autor ainda observou que o surfactante que não é degradado acaba se acumulando e gerando inibição no processo de digestão anaeróbia, que só poderia ser resolvida com redução da concentração destes compostos. Já Nie et al., (2017) verificaram que o álcool etoxilado pode ser degradado anaerobiamente em reatores com uma relação alimento/microrganismos baixa ($< 0,4 \text{ gDQO/gSSV.d}$). A inibição foi verificada com o aumento da relação A/M e a produção de metano foi significativamente diminuída com A/M perto de 1 gDQO/gSSV . Além disso os autores concluíram que a maior concentração de álcool etoxilado (200 mg/L) pode desintegrar o granulo fazendo com que a produção de metano diminuísse. Como já discutido, essa desintegração pode ser prejudicial para os reatores de alta taxa por não serem projetados para a retenção de sólidos finos, e sim de lodo granular.

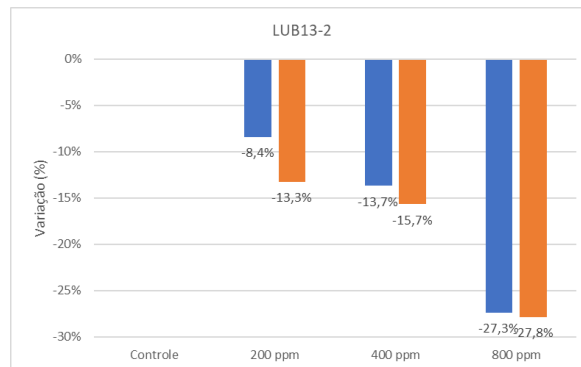
O volume acumulado de metano, observado e predito, ao longo do tempo com as três concentrações testadas do lubrificantes 13 - LUB13-2 (200, 400 e 800 ppm) estão apresentadas na Figura 46, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 47.

Figura 46: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo do segundo teste com o lubrificante 13 (LUB13-2)



Legenda: (---) observada e (—) ajustada pelo modelo de Gompertz Modificado
Fonte: Autoria própria

Figura 47: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

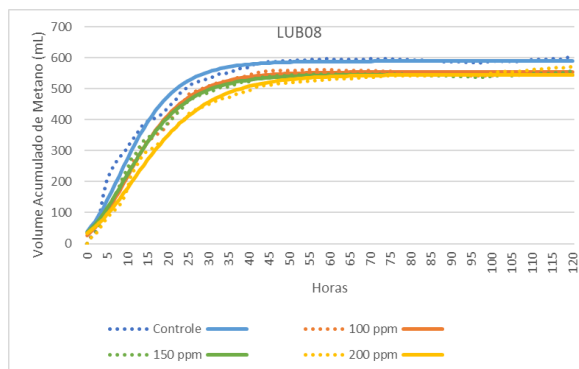
Nos testes realizados com lubrificantes pode-se observar uma variação negativa média de -12,3% na Velocidade Máxima de metano. A maior variação negativa foi de 33,1% no lubrificante LUB08 a 200 ppm (Figuras 48 e 49). Este produto tem vários componentes com aminas como princípio ativo. As aminas estão presentes em 9 produtos testados. As aminas estão presentes em surfactantes com ação espumante e estabilizante (RÍOS et al., 2017).

García; Campos e Ribosa, (2007) determinaram a biodegradabilidade das aminas obtendo diferentes respostas, sendo que as aminas graxas foram pouco biodegradáveis e inibem a atividade metanogênica, enquanto as aminas oxidativas podem ser mais facilmente biodegradadas, em comparação com as aminas graxas. No entanto, um estudo conduzido com surfactantes à base de aminas oxidativas mostrou que este composto na concentração de 100 ppm não é biodegradável anaerobiamente (RÍOS et al., 2017). Um estudo com o resíduo da monoetanolamina (MEA) foi conduzido com o aumento da carga orgânica volumétrica

(kgDQO/m³) de 0,19 a 5,03 em um digestor híbrido, e concluiu que o aumento da carga orgânica aplicada diminuiu a degradação de DQO, no entanto a inibição foi diminuindo ao longo do tempo demonstrando capacidade de adaptação do consórcio (WANG; HOVLAND; BAKKE, 2013). Esse achado foi similar ao de WANG; HOVLAND; BAKKE, (2014) que verificaram a acumulação de DQO solúvel e acetato, devido a inibição da digestão anaeróbia

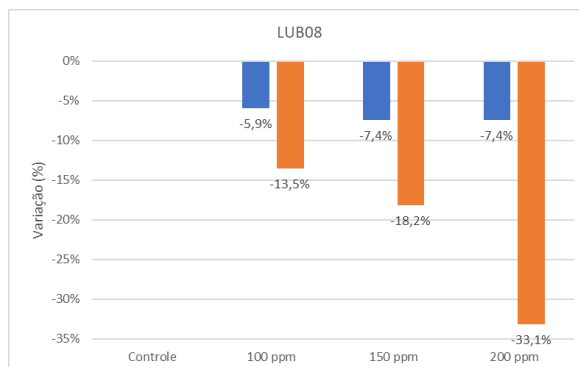
O volume acumulado de metano observado e predito na presença das três concentrações de LUB08 (100, 200 e 400 ppm) está apresentado na Figura 48, e as variações de metano total acumulado e Velocidade Máxima de metano na Figura 49.

Figura 48: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (—), ao longo do tempo com o lubrificante 08 (LUB08)



Legenda: (---) observada e (—) ajustada pelo modelo de Gompertz Modificado
Fonte: Autoria própria

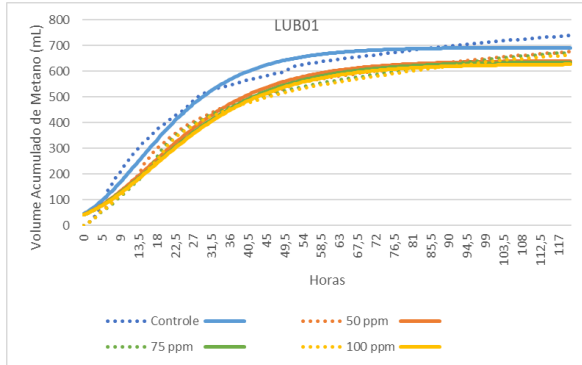
Figura 49: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



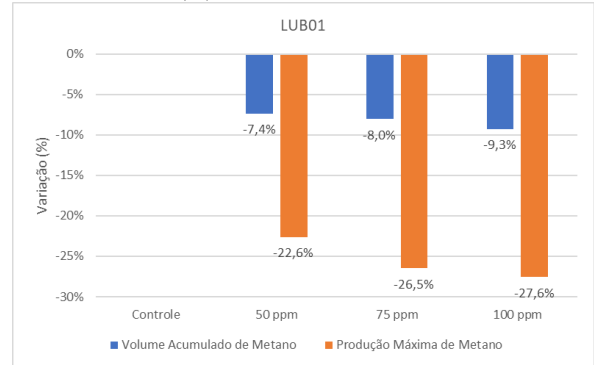
Fonte: Autoria própria

As Figuras Figura 50 a 64 mostram os resultados de parâmetros cinéticos e variações dos demais lubrificantes testados.

Figura 50: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 01 (LUB01) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

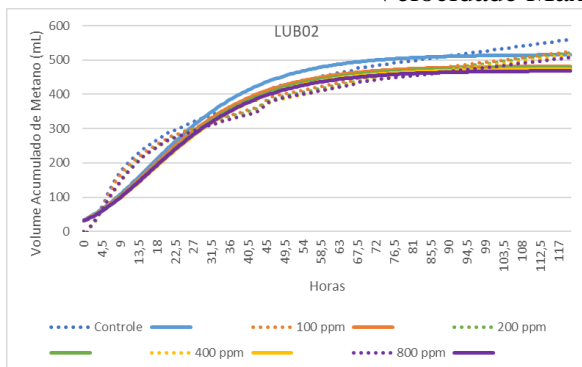


Fonte: Autoria própria

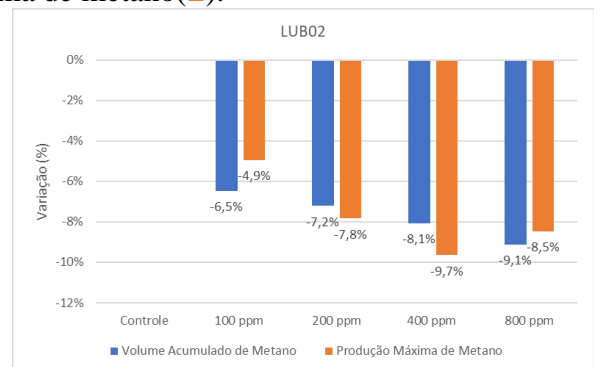


Fonte: Autoria própria

Figura 51: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 02 (LUB02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

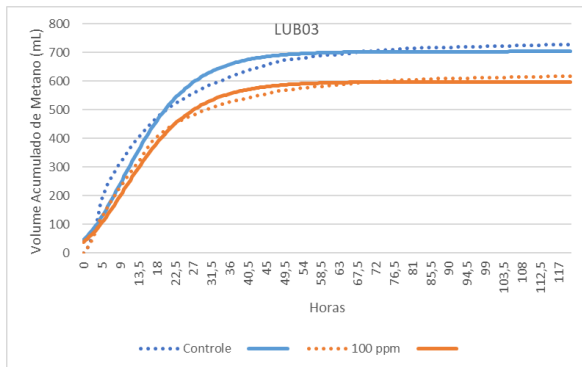


Fonte: Autoria própria

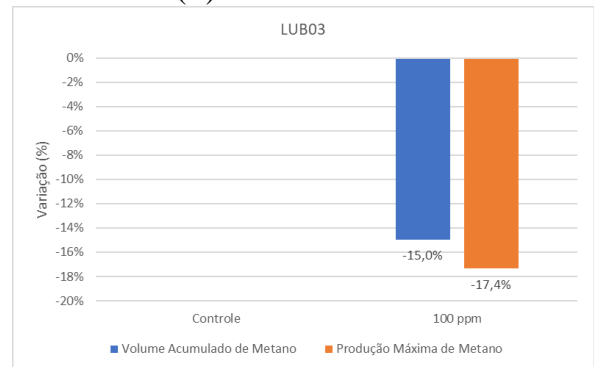


Fonte: Autoria própria

Figura 52: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 03 (LUB03) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

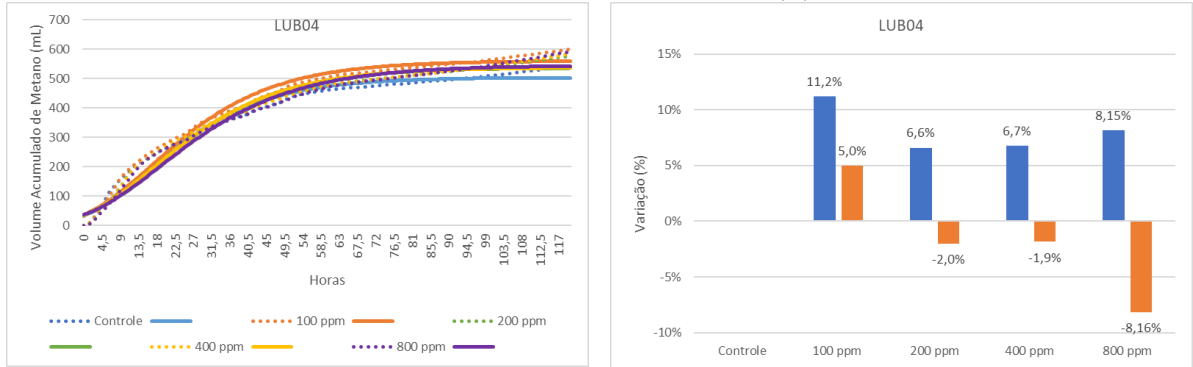


Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

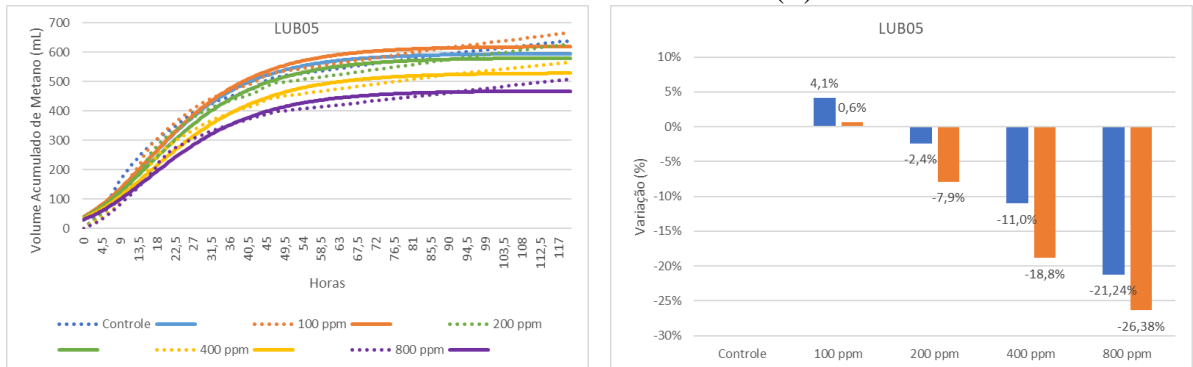
Figura 53: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 04 (LUB04) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

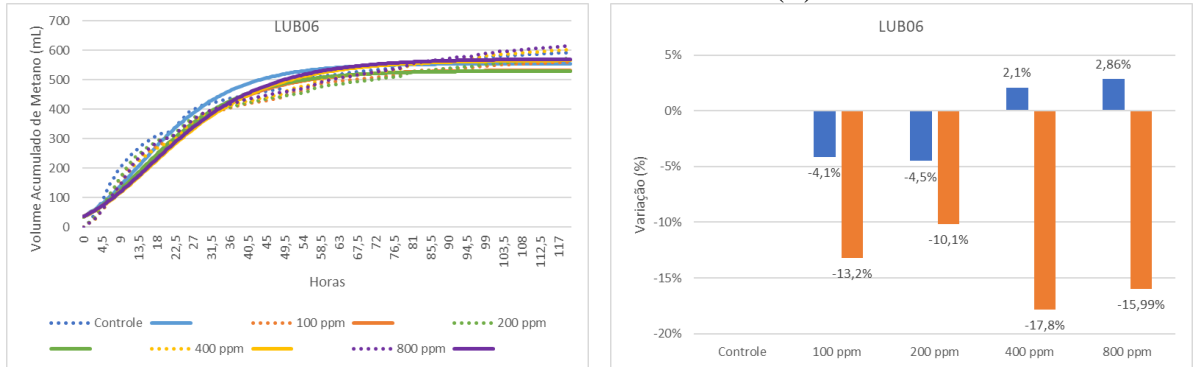
Figura 54: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 05 (LUB05) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

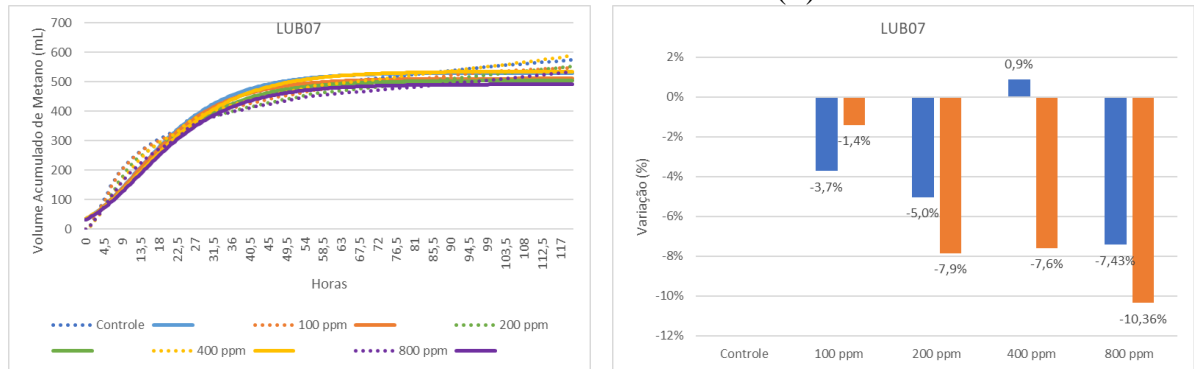
Figura 55: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante (LUB06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

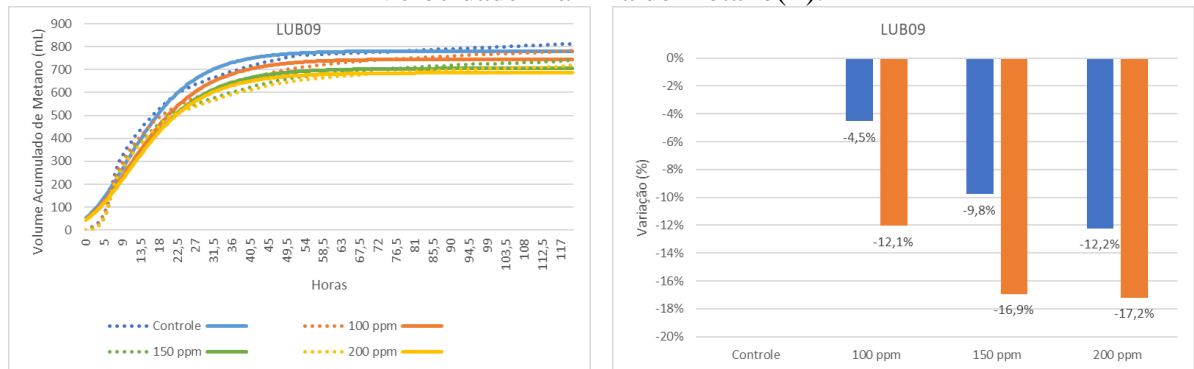
Figura 56: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 07 (LUB07) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

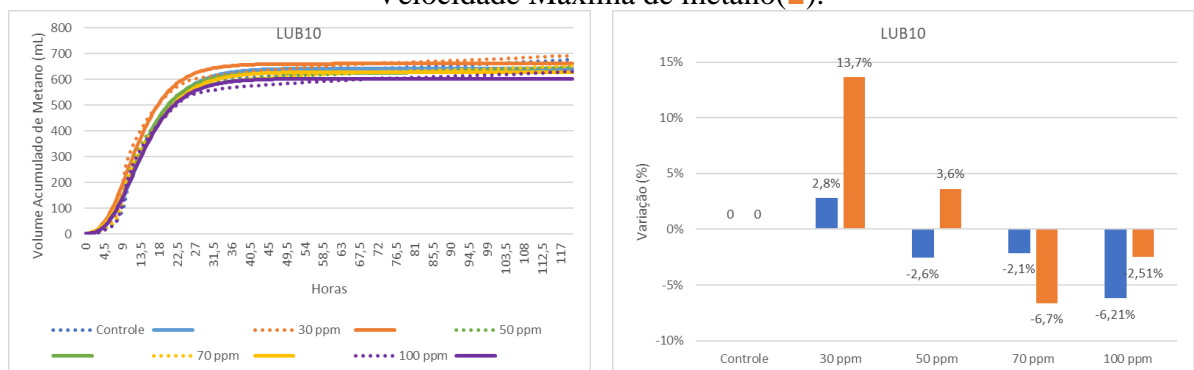
Figura 57: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 09 (LUB09) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

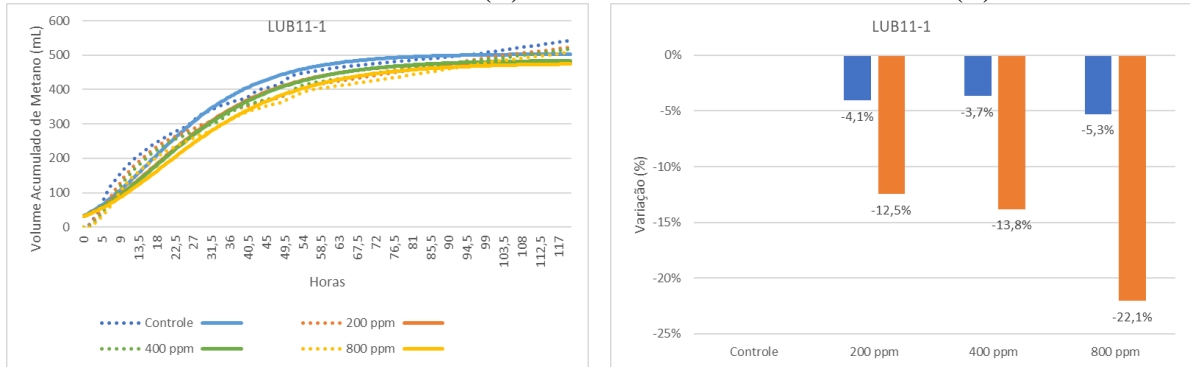
Figura 58: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 10 (LUB10) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

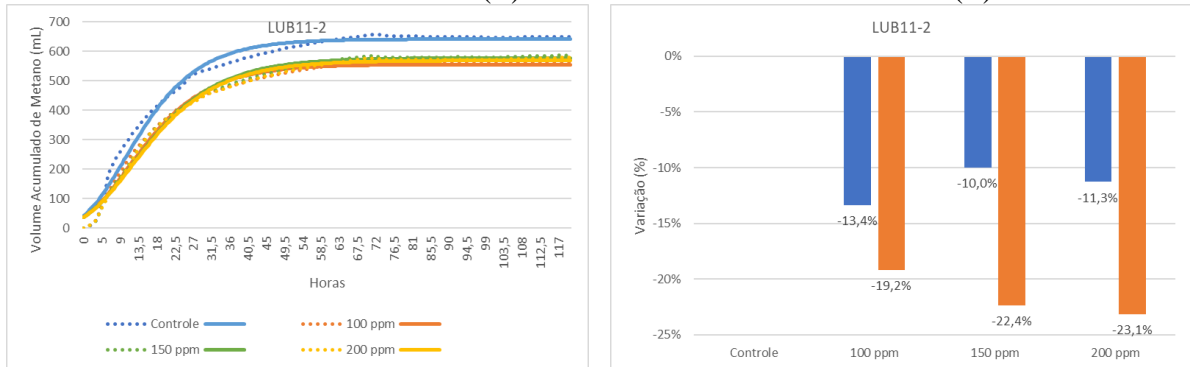
Figura 59: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do primeiro teste com o lubrificante 11 (LUB11-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

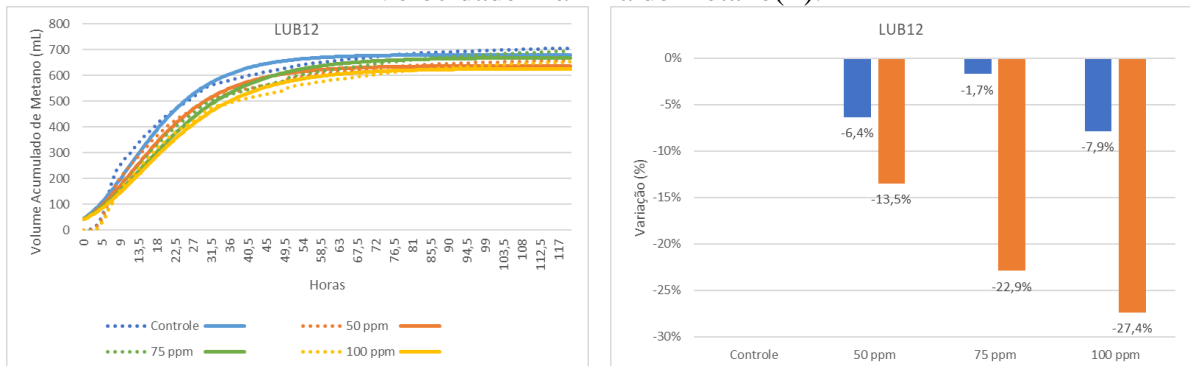
Figura 60: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o lubrificante 11 (LUB11-2) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

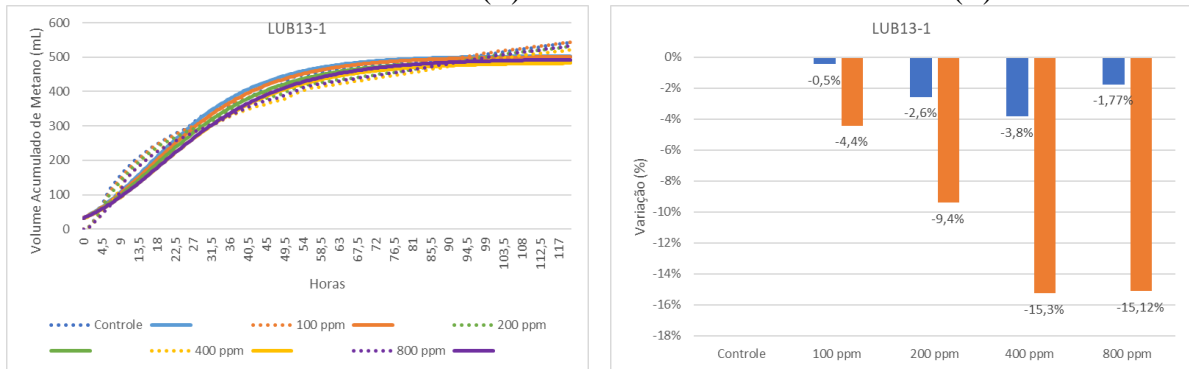
Figura 61: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 12 (LUB12) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

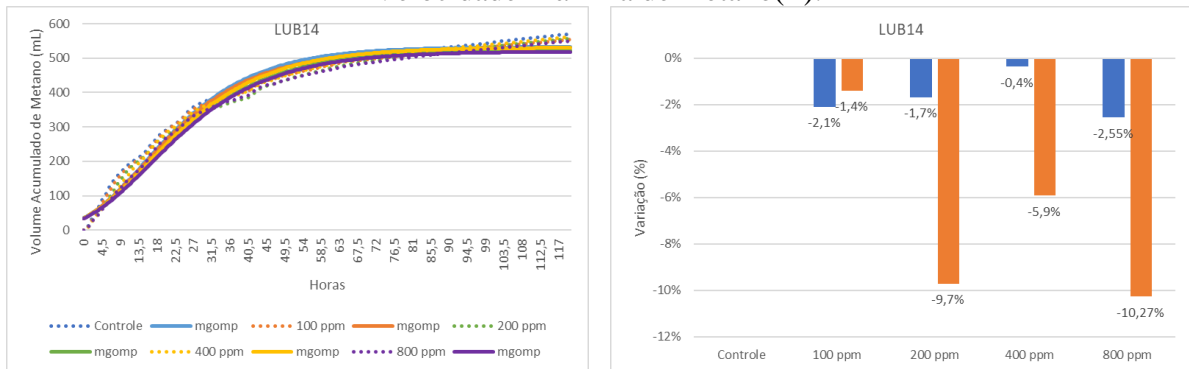
Figura 62: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do primeiro teste com o lubrificante 13 (LUB13-1) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

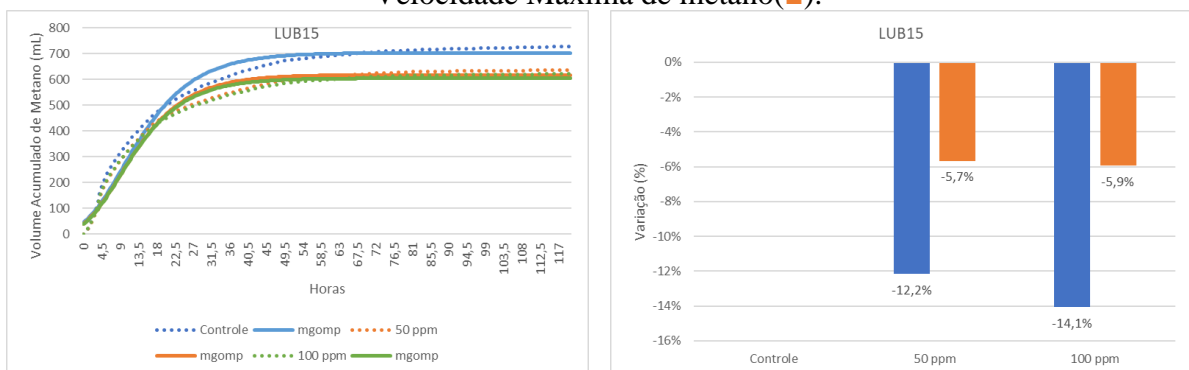
Figura 63: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 14 (LUB14) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 64: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo com o lubrificante 15 (LUB15) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Tabela 12: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Lubrificantes, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.

1	2	P	R	λ	r2	V-P	V-R
LUB01	Controle	691,73	18,49	0,00	0,9755		
	50 ppm	640,58	14,31	0,00	0,9856	-7,40%	-22,63%
	75 ppm	636,05	13,59	0,00	0,9846	-8,05%	-26,48%
	100 ppm	627,71	13,39	0,00	0,9858	-9,25%	-27,58%
LUB02	Controle	515,77	11,70	0,00	0,9559		
	100 ppm	482,39	11,12	0,00	0,9532	-6,47%	-4,95%
	200 ppm	478,58	10,79	0,00	0,9572	-7,21%	-7,83%
	400 ppm	474,17	10,57	0,00	0,9584	-8,07%	-9,66%
	800 ppm	468,67	10,71	0,00	0,9584	-9,13%	-8,46%
LUB03	Controle	702,69	26,78	0,00	0,9705		
	100 ppm	597,41	22,13	0,00	0,9844	-14,98%	-17,36%
LUB04	Controle	503,44	11,63	0,00	0,9751		
	100 ppm	559,83	12,21	0,00	0,9797	11,20%	4,98%
	200 ppm	536,66	11,40	0,00	0,9798	6,60%	-1,99%
	400 ppm	537,37	11,41	0,00	0,9755	6,74%	-1,85%
	800 ppm	544,45	10,68	0,00	0,9744	8,15%	-8,16%
LUB05	Controle	594,57	14,66	0,00	0,9779		
	100 ppm	619,11	14,75	0,00	0,9816	4,13%	0,63%
	200 ppm	580,28	13,50	0,00	0,9801	-2,40%	-7,88%
	400 ppm	529,03	11,90	0,01	0,9835	-11,02%	-18,85%
	800 ppm	468,31	10,79	0,00	0,9792	-21,24%	-26,38%
LUB06	Controle	554,96	15,31	0,00	0,9612		
	100 ppm	531,94	13,29	0,00	0,9722	-4,15%	-13,20%
	200 ppm	529,93	13,76	0,00	0,9569	-4,51%	-10,14%
	400 ppm	566,50	12,58	0,00	0,9731	2,08%	-17,82%
	800 ppm	570,81	12,86	0,00	0,9624	2,86%	-15,99%
LUB07	Controle	530,28	15,48	0,00	0,9594		
	100 ppm	510,47	15,26	0,00	0,9568	-3,74%	-1,41%
	200 ppm	503,53	14,26	0,00	0,9578	-5,04%	-7,87%
	400 ppm	534,99	14,31	0,00	0,9670	0,89%	-7,60%
	800 ppm	490,90	13,88	0,00	0,9734	-7,43%	-10,36%
LUB08	Controle	588,47	27,48	0,00	0,9803		
	100 ppm	553,48	23,76	0,86	0,9947	-5,95%	-13,53%
	150 ppm	544,70	22,49	0,06	0,9954	-7,44%	-18,17%
	200 ppm	544,89	18,37	0,24	0,9921	-7,41%	-33,14%
LUB09	Controle	781,04	29,47	0,00	0,9812		
	100 ppm	745,57	25,92	0,00	0,9714	-4,54%	-12,05%
	150 ppm	704,71	24,48	0,00	0,9721	-9,77%	-16,93%
	200 ppm	685,61	24,40	0,00	0,9745	-12,22%	-17,20%
LUB10	Controle	642,41	36,56	5,40	0,9884		

Continuação da Tabela 12

1	2	P	R	λ	r^2	V-P	V-R
	30 ppm	660,26	41,56	4,42	0,9863	2,78%	13,66%
	50 ppm	625,92	37,89	5,16	0,9933	-2,57%	3,62%
	70 ppm	628,68	34,13	4,73	0,9924	-2,14%	-6,66%
	100 ppm	602,48	35,65	5,16	0,9901	-6,21%	-2,51%
LUB11-1	Controle	503,44	11,63	0,00	0,9751		
	200 ppm	483,00	10,18	0,00	0,9661	-4,06%	-12,47%
	400 ppm	485,04	10,02	0,00	0,9781	-3,65%	-13,80%
	800 ppm	476,74	9,06	0,00	0,9786	-5,30%	-22,06%
LUB11-2	Controle	640,73	23,14	0,00	0,9827		
	100 ppm	555,11	18,70	0,00	0,9903	-13,36%	-19,19%
	150 ppm	576,88	17,96	0,00	0,9912	-9,97%	-22,36%
	200 ppm	568,47	17,78	0,00	0,9908	-11,28%	-23,14%
LUB12	Controle	679,67	21,95	0,00	0,9801		
	50 ppm	636,50	18,99	0,00	0,9849	-6,35%	-13,50%
	75 ppm	668,17	16,92	0,07	0,9869	-1,69%	-22,89%
	100 ppm	626,17	15,94	0,00	0,9851	-7,87%	-27,36%
LUB13-1	Controle	503,44	11,63	0,00	0,9751		
	100 ppm	501,14	11,11	0,00	0,9699	-0,46%	-4,43%
	200 ppm	490,50	10,54	0,00	0,9676	-2,57%	-9,40%
	400 ppm	484,19	9,86	0,00	0,9696	-3,82%	-15,25%
	800 ppm	494,55	9,87	0,00	0,9733	-1,77%	-15,12%
LUB13-2	Controle	762,54	16,19	0,00	0,9777		
	200 ppm	698,59	14,04	0,00	0,9684	-8,39%	-13,25%
	400 ppm	658,08	13,65	0,00	0,9635	-13,70%	-15,66%
	800 ppm	553,99	11,68	0,00	0,9453	-27,35%	-27,85%
LUB14	Controle	532,65	13,05	0,00	0,9763		
	100 ppm	521,52	12,87	0,00	0,9802	-2,09%	-1,39%
	200 ppm	523,71	11,78	0,00	0,9780	-1,68%	-9,71%
	400 ppm	530,68	12,28	0,00	0,9836	-0,37%	-5,92%
	800 ppm	519,05	11,71	0,00	0,9856	-2,55%	-10,27%
LUB15	Controle	702,68	26,78	0,00	0,9705		
	50 ppm	617,20	25,26	0,00	0,9719	-12,17%	-5,67%
	100 ppm	603,87	25,19	0,00	0,9713	-14,06%	-5,95%
Média	Média	575,61	17,12	0,36	0,98	-5%	-12%
	Mínima	468,31	9,06	0,00	0,95	-25%	-33%
	Máxima	781,04	41,56	5,40	1,00	11%	14%

Sendo:

1: nome do produto testado;

2: concentração de teste;

P: volume de metano acumulado resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL;

R: Velocidade Máxima de metano resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL/h;

λ : duração da fase lag resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em h;

r^2 : coeficiente de correlação resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado;

V-P: variação de P, em relação ao respectivo controle, em %;

V-R: variação de R, em relação ao respectivo controle, %

Fonte: autoria própria

5.3.4. Aditivos de lavagem de garrafa

Foram testados nove produtos denominados como aditivo de garrafa ou aditivo de lavagem de garrafa de concentrações variando de 20 a 800 ppm.

As formulações são variadas. Dos 9 produtos, 5 produtos continham ácidos em sua formulação, mas apenas um como componente principal (AD01) e em concentração baixa (de 5 – 10%). Este foi testado nas maiores concentrações (200, 400 e 800 ppm) e gerou pouco impacto na produção de metano acumulada e velocidade máxima, comparado com os demais produtos testados.

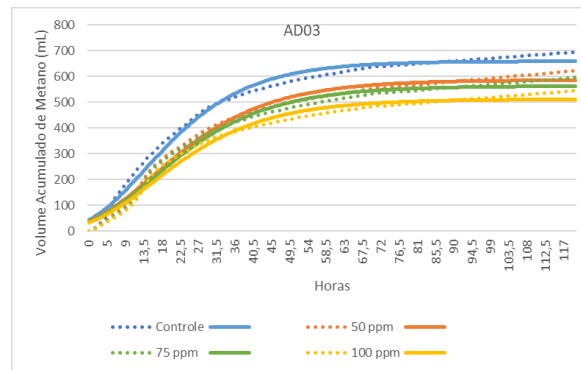
Ainda, dos 9 produtos testados, 3 produtos continham cumenossulfonato de sódio e 1 contém xilenossulfonato de sódio. Outros 3 produtos foram formulados com álcoois diversos em sua composição.

As produções acumuladas de metano apresentaram variações de 4,9% a -22,4%. A maior variação de volume acumulado de metano foi do AD03, testado nas concentrações de 50, 75 e 100 ppm, apresentando variação negativa de 11%, 14,6% e 22,4%, respectivamente (Figura 65 e Figura 66). Com relação à velocidade máxima de metano, a variação foi de 4,6% a -29,9%. A maior variação foi também observada no produto AD03. O produto contém álcool etoxilado graxo (ou alcoxilato de álcool graxo), e conforme discutido no item de Lubrificantes, o álcool etoxilado é um surfactante não iônico de baixa biodegradabilidade e com potencial de inibição da metanogênese. O aditivo de lavagem de garrafa 03 continha também em sua formulação um surfactante não iônico proprietário. A digestão anaeróbia de um surfactante não iônico foi descrita por Jiménez-González et al., (2001), que verificou um efeito de inibição da atividade das bactérias acetogênicas e acetoclásticas em um reator UASB tratando efluente de lactose usando surfactante na faixa de 250 ppm. Porém foi verificado que o composto pode ser biodegradado em função do tempo (quanto mais tempo de digestão, maior o potencial de degradação do surfactante não iônico). E por último, o aditivo AD03 continha ainda cumenossulfonato de sódio, que apesar de não encontrado nenhum estudo recente na literatura com relação a toxicidade deste composto, pode-se entender que a inibição causada pode estar relacionada à presença e concentração do sódio, conforme já apresentado.

O volume de metano acumulado observado e predito pelo modelo de Gompertz Modificado nas três concentrações testadas do aditivo de lavagem de garrafa AD03 está apresentado na Figura 65, e as variações de metano total acumulado e velocidade máxima de metano na Figura 66. A Tabela 13 mostra os dados obtidos pela modelagem cinética (velocidade máxima da produção de metano, produção acumulada de metano e tempo da fase lag) dos

produtos sanitizantes e suas concentrações, assim como a variação Velocidade Máxima de metano e produção acumulada de metano comparada com o controle do seu respectivo teste. As Figuras 67 a 74 mostram os resultados de parâmetros cinéticos e variações dos demais aditivos de lavagem de garrafa testados.

Figura 65: Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 03 (AD03)



Fonte: Autoria própria

Figura 66: Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

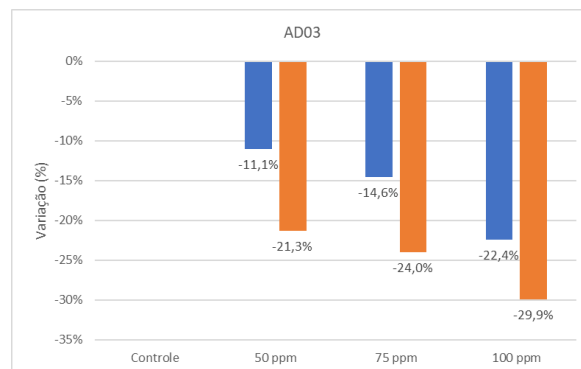
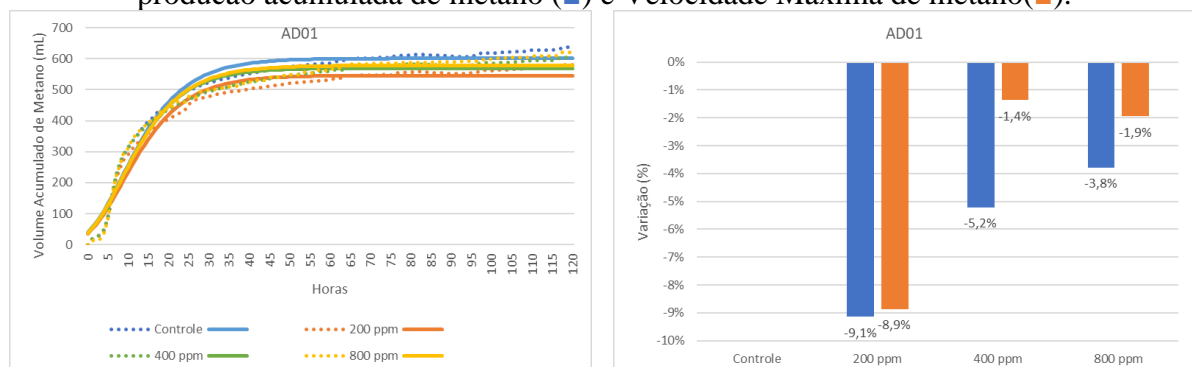


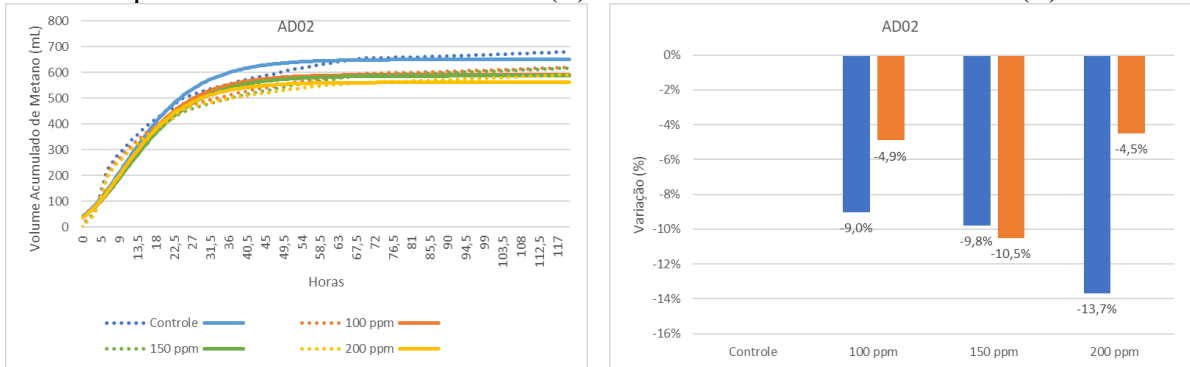
Figura 67: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 01 (AD01) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

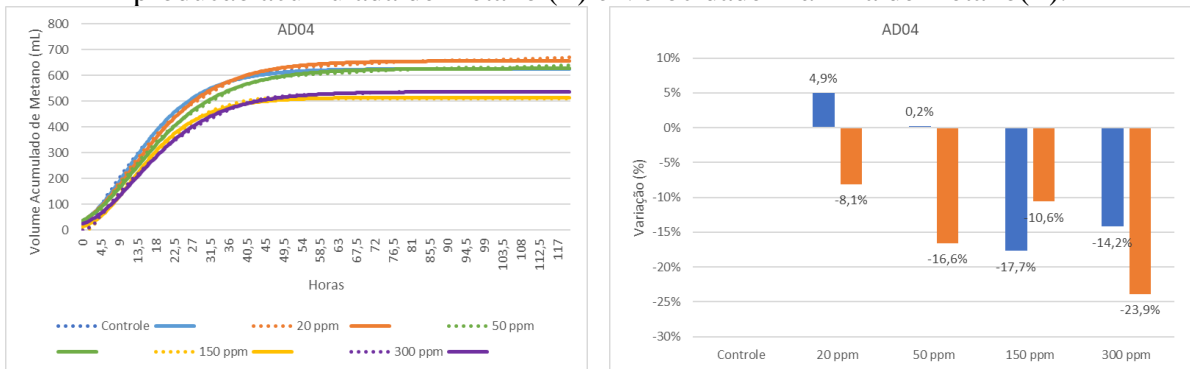
Figura 68: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 02 (AD02) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

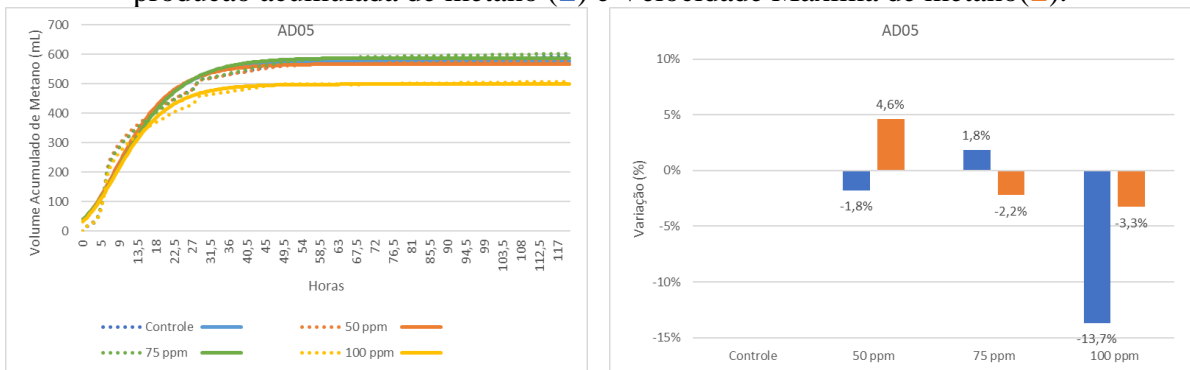
Figura 69: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 04 (AD04) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 70: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa AD05 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 71: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 06 (AD06) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).

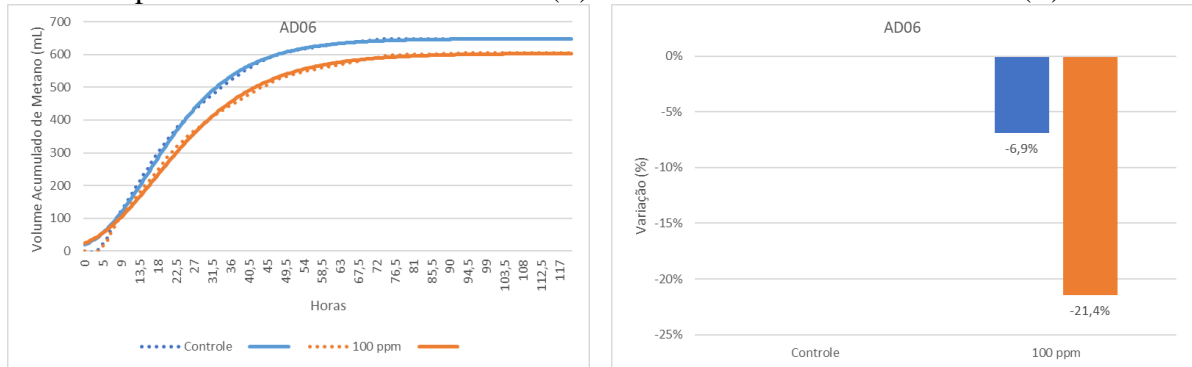
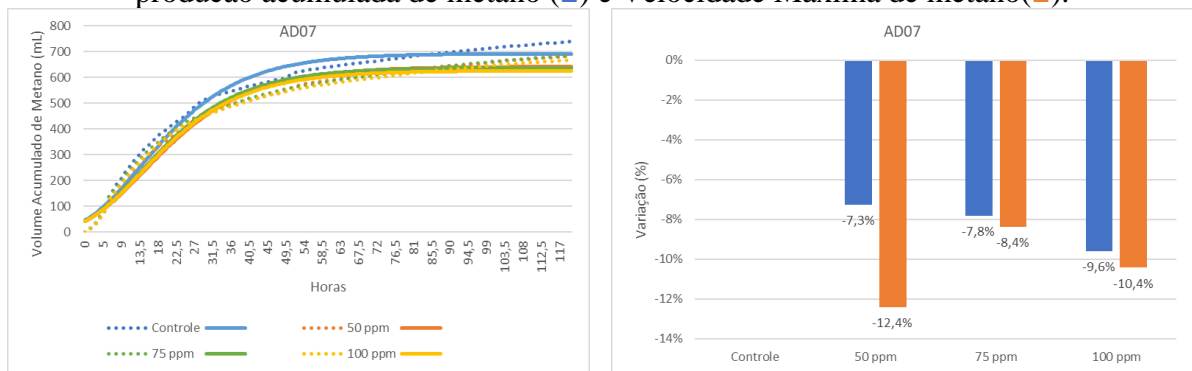


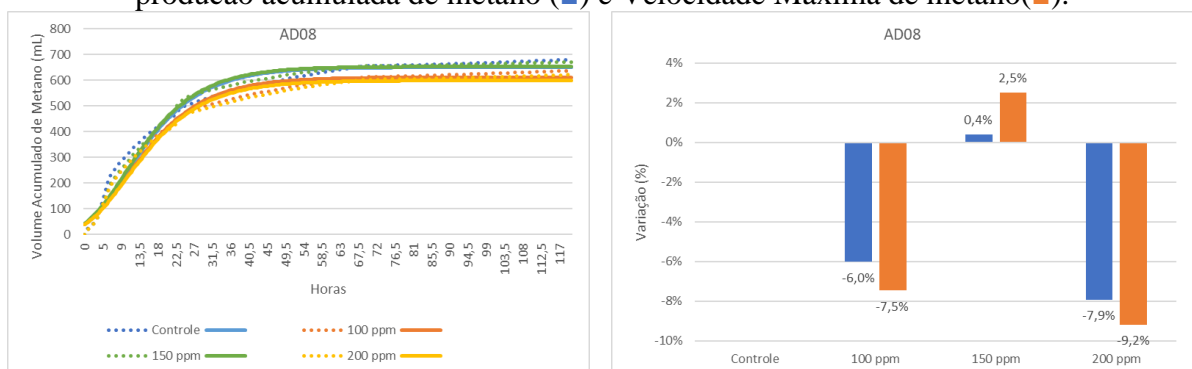
Figura 72: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa AD07 e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

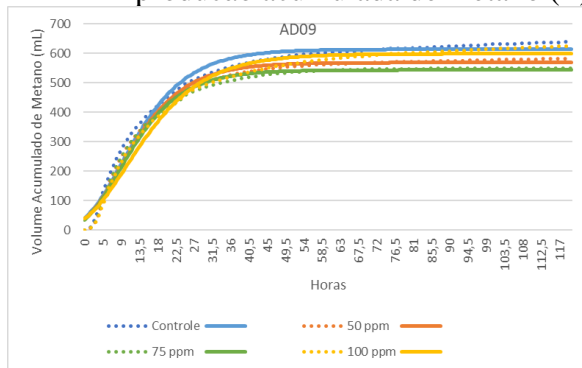
Figura 73: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 08 (AD08) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



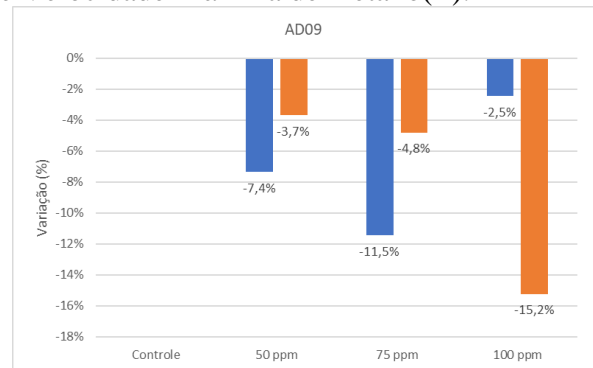
Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Figura 74: a. Volume acumulado de metano, observado (---) e predito (___), ao longo do tempo do segundo teste com o aditivo de lavagem de garrafa 09 (AD09) e b. Variação de produção acumulada de metano (■) e Velocidade Máxima de metano(■).



Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

Tabela 13: Produção acumulada de metano (mL), velocidade máxima de produção de metano (mL/h), tempo da fase lag (horas), coeficiente de correlação (r^2) e variações (de produção de metano acumulado e velocidade) dos testes dos produtos Aditivos de Lavagem de Garrafa, ajustados pelo modelo de Gompertz Modificado.

1	2	P	R	λ	r2	V-P	V-R
AD01	Controle	600,66	25,64	0,00	0,9700		
	200 ppm	545,74	23,37	0,00	0,9668	-9,14%	-8,86%
	400 ppm	569,32	25,29	0,00	0,9634	-5,22%	-1,37%
	800 ppm	577,86	25,14	0,00	0,9541	-3,80%	-1,95%
AD02	Controle	649,81	23,31	0,00	0,9665		
	100 ppm	591,21	22,17	0,00	0,9657	-9,02%	-4,90%
	150 ppm	586,22	20,86	0,00	0,9649	-9,79%	-10,51%
	200 ppm	560,92	22,26	0,00	0,9715	-13,68%	-4,49%
AD03	Controle	658,27	17,20	0,00	0,9857		
	50 ppm	585,48	13,54	0,00	0,9856	-11,06%	-21,29%
	75 ppm	562,30	13,07	0,12	0,9850	-14,58%	-24,00%
	100 ppm	510,77	12,06	0,12	0,9818	-22,41%	-29,89%
AD04	Controle	624,85	22,75	0,72	0,9981		
	20 ppm	655,67	20,91	0,77	0,9972	4,93%	-8,09%
	50 ppm	626,20	18,98	0,50	0,9969	0,22%	-16,56%
	150 ppm	514,18	20,34	2,68	0,9976	-17,71%	-10,60%
	300 ppm	536,22	17,32	1,52	0,9982	-14,18%	-23,88%
AD05	Controle	576,98	24,64	0,00	0,9771		
	50 ppm	566,59	25,77	0,00	0,9750	-1,80%	4,61%
	75 ppm	587,43	24,09	0,00	0,9752	1,81%	-2,21%
	100 ppm	498,10	23,83	0,00	0,9779	-13,67%	-3,28%
AD06	Controle	647,78	19,16	3,21	0,9977		
	100 ppm	603,13	15,06	2,58	0,9962	-6,89%	-21,42%
AD07	Controle	691,73	18,49	0,00	0,9755		
	50 ppm	641,53	16,19	0,00	0,9777	-7,26%	-12,42%
	75 ppm	637,56	16,94	0,00	0,9691	-7,83%	-8,38%
	100 ppm	625,36	16,56	0,00	0,9738	-9,60%	-10,44%
AD08	Controle	649,81	23,31	0,00	0,9665		
	100 ppm	610,71	21,57	0,00	0,9777	-6,02%	-7,47%
	150 ppm	652,31	23,89	0,00	0,9890	0,38%	2,49%
	200 ppm	598,28	21,17	0,00	0,9782	-7,93%	-9,19%
AD09	Controle	613,04	24,83	0,00	0,9790		
	50 ppm	567,91	23,91	0,00	0,9891	-7,36%	-3,70%
	75 ppm	542,83	23,64	0,00	0,9888	-11,45%	-4,81%
	100 ppm	597,95	21,05	0,00	0,9800	-2,46%	-15,24%
Média		596,13	20,81	0,35	0,98	-7,90%	-9,92%
Mínima		498,10	12,06	0,00	0,95	-22,41%	-29,89%
Máxima		691,73	25,77	3,21	1,00	4,93%	4,61%

Sendo: 1: nome do produto testado; 2: concentração de teste; P: volume de metano acumulado resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL; R: Velocidade Máxima de metano resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em mL/h; λ : duração da fase lag resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado, em h; r^2 : coeficiente de correlação resultante da modelagem cinética pelo modelo de Gompertz Modificado; V-P: variação de P, em relação ao respectivo controle, em %; V-R: variação de R, em relação ao respectivo controle, %. Fonte: autoria própria

6. CONCLUSÃO

Foram testados 48 produtos químicos adicionados a substrato a base de sacarose em contato com inoculo proveniente de reator anaeróbio de alta taxa de cervejaria no interior do estado de São Paulo.

Os testes verificaram que as maiores variações negativas de volume de metano acumulado nos produtos sanitizantes foi de 26,8% em um produto a base de hidróxido de sódio a 80 ppm; nos detergentes ácidos de 18 % também em um produto a ácido nítrico, à 90 ppm; de detergente alcalino de 19% à 150 ppm de um produto a base de clorito de sódio; de lubrificante de 27,35% em um produto a base de álcool etoxilado (surfactante não iônico) à 200 ppm; e de aditivo de lavagem de garrafa de 21,4% de um produto a base de álcool etoxilado e surfactante não iônico à 100 ppm. Ainda em relação ao volume acumulado de metano, a segunda maior variação negativa nos produtos testados agrupados como detergente alcalino, houve uma variação negativa de 17,4% em um produto a base de surfactante não iônico à 300 ppm. Conclui-se então que os produtos formulados com sódio (hidróxido de sódio e clorito de sódio) e os produtos à base de surfactantes não iônicos foram os maiores causadores de impactos na produção de acumulada de metano ao longo de 5 dias (120 horas).

Com relação aos valores obtidos de velocidade máxima de metano, foi observado um maior impacto por produtos à base de ácido fosfórico (detergente ácido, variação negativa de 30,9% à 200 ppm), cumenossulfonato de sódio e surfactantes não iônicos (detergente alcalino, variação negativa de 33,5% à 300 ppm, aminas (lubrificantes, variação negativa de 33,1% à 200 ppm) e álcool etoxilado e surfactantes não iônicos (aditivos de lavagem de garrafa, variação negativa de 29,9% à 100 ppm).

Observou-se que as variações negativas de velocidade máxima de metano são mais expressivas (na faixa de 30%) do que as variações negativas de volume acumulado de metano (na faixa de 20%) ao longo de 5 dias (120 horas).

O efeito foi mais pronunciado na velocidade máxima do que na produção acumulada de metano.

7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS

Para estudos futuros, algumas sugestões são:

- ✓ Avaliar o processo de inibição ou toxicidade através de repetidas exposições do lodo ao mesmo composto tóxico;
- ✓ Avaliar a reversão da inibição ou toxicidade após a exposição do lodo a compostos tóxicos;
- ✓ Avaliar a inibição ou toxicidade do lodo frente a compostos tóxicos combinados;
- ✓ Avaliar qual a etapa da digestão anaeróbia foi afetada pela exposição ao composto tóxico através da análise de Ácidos Graxos Voláteis por cromatografia gasosa;
- ✓ Avaliar o impacto de compostos tóxicos da biodegradabilidade da matéria orgânica presente através da análise de DQO final do teste;
- ✓ Avaliar o impacto de compostos tóxicos em diferentes fontes de matéria orgânica de águas residuárias reais, em comparação com efluente sintético.
- ✓ Avaliar o impacto dos compostos tóxicos na estrutura física do lodo através de análise de granulometria e/ou microscopia;

8. REFERÊNCIAS

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF). (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, DC.

ABD EL-GAWAD, H. S. Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents. **Water Science**, v. 28, n. 1, p. 51–64, 1 out. 2014.

AHRING, B. K. **Perspectives for anaerobic digestion. Advances in biochemical engineering/biotechnology**, 2003.

ALMASI, S. et al. A review on bio-lubricant production from non-edible oil-bearing biomass resources in Iran: Recent progress and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125830, 25 mar. 2021.

ALVES, M. M. et al. Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: Oleic acid toxicity and biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 264–270, jan. 2001.

ANGELIDAKI, I.; MOGENSEN, A. S.; AHRING, B. K. Degradation of organic contaminants found in organic waste. **Biodegradation**, v. 11, n. 6, p. 377–383, 2000.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA**, 2005.

APPELS, L. et al. **Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science**, dez. 2008a.

APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, dez. 2008b.

AQUINO, S. F. DE; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.

AQUINO, S. F.; STUCKEY, D. C. Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 255–266, jan. 2004.

ARIUNBAATAR, J. et al. **Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. Applied Energy** Elsevier Ltd, , 15 jun. 2014.

ASHFAQ, A. Environmental Assessment by Pollution Control & Wastewater Management in Soft Drinks Industry. Em: **Biodiversity and Environmental Issues**. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing , 2013. p. 279–300.

BASSO, M. et al. **Study of chemical environments for washing and descaling of food processing appliances: An insight in commercial cleaning products. Journal of Industrial and Engineering Chemistry** Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, , 25 set. 2017.

- BELOSTOTSKIY, D. E. et al. Impact of the substrate loading regime and phosphoric acid supplementation on performance of biogas reactors and microbial community dynamics during anaerobic digestion of chicken wastes. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 42–52, 1 out. 2015.
- BLASIUS, J. P. et al. Effects of temperature, proportion and organic loading rate on the performance of anaerobic digestion of food waste. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00503, 1 set. 2020.
- BOZKURT, H.; SANIN, F. D. Toxicity of nonylphenol diethoxylate in lab-scale anaerobic digesters. **Chemosphere**, v. 104, p. 69–75, 2014.
- BRAZ, G. H. R. et al. Organic overloading affects the microbial interactions during anaerobic digestion in sewage sludge reactors. **Chemosphere**, p. 323–332, 1 maio 2019.
- CAMPANARO, S. et al. Metagenomic binning reveals the functional roles of core abundant microorganisms in twelve full-scale biogas plants. **Water Research**, v. 140, p. 123–134, 1 set. 2018.
- CAPKIN, E. et al. Antimicrobial agents, triclosan, chloroxylenol, methylisothiazolinone and borax, used in cleaning had genotoxic and histopathologic effects on rainbow trout. **Chemosphere**, v. 182, p. 720–729, 2017.
- CARLSSON, M.; LAGERKVIST, A.; MORGAN-SAGASTUME, F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. **Waste Management**, v. 32, n. 9, p. 1634–1650, set. 2012.
- CETECIOGLU, Z. et al. Acute inhibitory impact of antimicrobials on acetoclastic methanogenic activity. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 109–116, 2012.
- CHEN, J. L. et al. **Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review**. **Biotechnology Advances** Elsevier Inc., , 1 dez. 2014.
- CHEN, W. et al. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2170–2178, 2006.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. **Inhibition of anaerobic digestion process: A review**. **Bioresource Technology**, jul. 2008. . Acesso em: 5 out. 2019
- CHO, Y. T. et al. Factors affecting measurement of specific methanogenic activity. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 1–2, p. 435–440, 2005.
- DU, M. et al. In-situ formation of hydrophobic deep eutectic solvent for the enrichment and quantitative determination of triclosan in personal care products and environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 181, p. 107788, 1 out. 2022.
- DVOŘÁK, L. et al. Anaerobic membrane bioreactors—a mini review with emphasis on industrial wastewater treatment: applications, limitations and perspectives. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 41, p. 19062–19076, 2016.
- EIDE, M. H.; HOMLEID, J. P.; MATTSSON, B. Life cycle assessment (LCA) of cleaning-in-place processes in dairies. **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, n. 3, p. 303–314, 2003.

- EL-MASHAD, H. M. et al. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 2, p. 191–201, nov. 2004.
- ENNIK-MAARSEN, K. A. et al. Influence of monochlorophenols on methanogenic activity in granular sludge. **Water Research**, v. 32, n. 10, p. 2977–2982, out. 1998.
- FEIJOO, G. et al. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, n. 2, p. 180–188, 1995.
- FREITAS, J. S. et al. Oxidative stress, biotransformation enzymes and histopathological alterations in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to new and used automotive lubricant oil. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 234, p. 108770, 1 ago. 2020.
- GAULIN, C. et al. **Disinfectants and sanitizers for use on food contact surfaces**. Vancouver: [s.n.]. Disponível em: <<http://webprod.hc-sc.gc.ca/dpd-bdpp/index->>.
- GENG, Y. et al. Efficient synthesis of dodecylbenzene sulfonic acid in microreaction systems. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 149, p. 107858, 1 mar. 2020.
- GOPIKUMAR, S. et al. Evaluation of operational parameters for semi-continuous anaerobic digester treating pretreated waste activated sludge. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 20, p. 9093–9100, 26 abr. 2016.
- GÖTZ, G. et al. Adjustment of the wastewater matrix for optimization of membrane systems applied for water reuse in breweries. **Journal of Membrane Science**, v. 465, p. 68–77, 1 set. 2014.
- GUAN, R. et al. **Functionality of surfactants in waste-activated sludge treatment: A review**. **Science of the Total Environment** Elsevier B.V., , 31 dez. 2017.
- GUNES, B. et al. **Pre-treatments to enhance biogas yield and quality from anaerobic digestion of whiskey distillery and brewery wastes: A review**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 out. 2019.
- GUPTA, R. et al. A theoretical and mathematical study on the importance of petroleum derivatives in the production of sanitizer based products. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1755–1760, 1 jan. 2022.
- HE, Q. et al. Influence of surfactants on anaerobic digestion of waste activated sludge: acid and methane production and pollution removal. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 39, n. 5, p. 746–757, 4 jul. 2019.
- HERNANDEZ, J. E.; EDYVEAN, R. G. J. Inhibition of biogas production and biodegradability by substituted phenolic compounds in anaerobic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 20–28, 15 dez. 2008.
- HICKEY, R. F.; VANDERWIELEN, J.; SWITZENBAUM, M. S. The effects of organic toxicants on methane production and hydrogen gas levels during the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, v. 21, n. 11, p. 1417–1427, 1987.

- HUBER, M.; MEYER, U.; RYS, P. Biodegradation mechanisms of linear alcohol ethoxylates under anaerobic conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 1737–1741, 1 maio 2000.
- HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K. Specific methanogenic activity test for anaerobic treatment of phenolic wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 37–39, p. 7015–7025, 10 nov. 2014.
- INCE, B. et al. Inhibition effect of isopropanol on acetyl-CoA synthetase expression level of acetoclastic methanogen, *Methanosaeta concilii*. **Journal of Biotechnology**, v. 156, n. 2, p. 95–99, 10 nov. 2011.
- JANKE, L. et al. Optimization of hydrolysis and volatile fatty acids production from sugarcane filter cake: Effects of urea supplementation and sodium hydroxide pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 235–244, 1 jan. 2016.
- JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, A. et al. **Anaerobic digestion of a nonionic surfactant: Inhibition effect and biodegradation**. Water Science and Technology. **Anais...IWA Publishing**, 2001.
- JIN, H. Y. et al. Current advances and challenges for direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion of waste activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, 15 dez. 2022.
- KARRI, S.; SIERRA-ALVAREZ, R.; FIELD, J. A. Toxicity of copper to acetoclastic and hydrogenotrophic activities of methanogens and sulfate reducers in anaerobic sludge. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 121–127, jan. 2006.
- KE, Z. et al. Genetic bioaugmentation with triclocarban-catabolic plasmid effectively removes triclocarban from wastewater. **Environmental Research**, v. 214, p. 113921, 1 nov. 2022.
- KHALIL, E. F. et al. The effects of detergents on anaerobic digestion. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 29, n. 5, p. 517–522, nov. 1988.
- KOBAYASHI, T.; PHUOC TRI, P. Effect of High-Power Ultrasound Washing on Arsenic-Polluted Soil. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 55, n. 9, p. 307–315, 20 set. 2022.
- KOCH, K.; BAJÓN FERNÁNDEZ, Y.; DREWES, J. E. Influence of headspace flushing on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 173–178, 1 jun. 2015.
- KOL, R. et al. Recent Advances in Pre-Treatment of Plastic Packaging Waste. Em: **Waste Material Recycling in the Circular Economy - Challenges and Developments**. [s.l.] IntechOpen, 2022.
- KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M.; MAGHSOODLU, M. Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104287, 1 out. 2020.
- KROEKER, E. J. et al. Anaerobic Treatment Process Stability. **Water Pollution Control Federation**, v. 51, n. 4, p. 718–727, 1979.
- LEITÃO, R. C. et al. **The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review**. **Bioresource Technology**, jun. 2006.

- LIAO, B. Q.; KRAEMER, J. T.; BAGLEY, D. M. Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 489–530, nov. 2006.
- LISBOA, M. S.; LANSING, S. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2664–2669, 2013.
- LIU, X. et al. Long-term evaluation of the effect of peracetic acid solution on anaerobic wastewater treatment: Process performance and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 436, 15 maio 2022.
- LIU, Y. Y. et al. Identification, contribution, and estrogenic activity of potential EDCs in a river receiving concentrated livestock effluent in Southern Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 464–476, 15 set. 2018.
- LÓPEZ, O. et al. Different stratum corneum lipid liposomes as models to evaluate the effect of the sodium dodecyl sulfate. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1508, n. 1–2, p. 196–209, 23 nov. 2000.
- LUO, J. et al. **Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: A review**. **Journal of Hazardous Materials** Elsevier B.V., , 5 fev. 2020.
- MADSEN, M.; HOLM-NIELSEN, J. B.; ESBENSEN, K. H. **Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, ago. 2011.
- MENSAH, K. A.; FORSTER, C. F. An examination of the effects of detergents on anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 2, p. 133–138, 2003.
- MERRETTIG-BRUNS, U.; JELEN, E. Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants. **Materials**, v. 2, n. 1, p. 181–206, 2009.
- MÖSCHE, M. Anaerobic degradability of alcohol ethoxylates and related non-ionic surfactants. **Biodegradation**, v. 15, n. 5, p. 327–336, out. 2004.
- MÖSCHE, M.; MEYER, U. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: Influence of exposure time. **Water Research**, v. 36, n. 13, p. 3253–3260, 2002.
- MUSTER-SLAWITSCH, B. et al. The green brewery concept - Energy efficiency and the use of renewable energy sources in breweries. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 13, p. 2123–2134, set. 2011.
- NAGEL, P. et al. Methanogenic Toxicity and Anaerobic Biodegradation of Chemical Products in Use in a Brewery. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 169–176, 1999.
- NIE, Y. et al. Impact of food to microorganism ratio and alcohol ethoxylate dosage on methane production in treatment of low-strength wastewater by a submerged anaerobic membrane bioreactor. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 11, n. 6, 1 dez. 2017.
- NUGRAHA, W. D. et al. The Effect of Acid Pre-Treatment using Acetic Acid and Nitric Acid in The Production of Biogas from Rice Husk during Solid State Anaerobic Digestion (SS-AD). **E3S Web of Conferences**, v. 31, p. 01006, 21 fev. 2018.

- PALATSI, J. et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. v. 100, n. 20, p. 4588–4596, 2009.
- PATINVOH, R. J. et al. **Innovative pretreatment strategies for biogas production.** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2017.
- PLATA, M. R.; CONTENTO, A. M.; RÍOS, Á. Analytical characterization of alcohol-ethoxylate substances by instrumental separation techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 30, n. 7, p. 1018–1034, 1 jul. 2011.
- PRAMANIK, S. K. et al. The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports*, v. 8, p. 100310, dez. 2019.
- PUYOL, D. et al. Inhibition of methanogenesis by chlorophenols: A kinetic approach. *New Biotechnology*, v. 30, n. 1, p. 51–61, 15 nov. 2012.
- RAMOS, C.; GARCÍA, A.; DIEZ, V. Performance of an AnMBR pilot plant treating high-strength lipid wastewater: Biological and filtration processes. *Water Research*, v. 67, n. 2009, p. 203–215, 2014.
- RASIT, N. et al. **Effects of lipid inhibition on biogas production of anaerobic digestion from oily effluents and sludges: An overview.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2015.
- REGULA, C. et al. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. *Water Research*, v. 56, p. 325–365, 1 jun. 2014.
- REN, Y. et al. **A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies.** *Bioresource Technology* Elsevier, , 1 jan. 2018.
- RÍOS, F. et al. Kinetic study of the anaerobic biodegradation of alkyl polyglucosides and the influence of their structural parameters. *Environ Sci and Pollut Res*, v. 23, n. 9, p. 8286–8293, 1 maio 2016.
- RÍOS, F. et al. Anaerobic digestion of amine-oxide-based surfactants: biodegradation kinetics and inhibitory effects. *Biodegradation*, v. 28, n. 4, p. 303–312, 1 ago. 2017.
- RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Technology: principles and applications.** [s.l.] McGraw-Hill Higher Education, 2001.
- SALAMA, E. S. et al. **Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation.** *Progress in Energy and Combustion Science* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2019.
- SAMBUSITI, C. et al. Benefit of sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage on the anaerobic reactor stability and methane production. *Bioresource Technology*, v. 144, p. 149–155, 1 set. 2013.
- SANIDAD, K. Z. et al. Triclosan and triclocarban as potential risk factors of colitis and colon cancer: Roles of gut microbiota involved. *Science of The Total Environment*, v. 842, p. 156776, 10 out. 2022.

SANSEBASTIANO, G.; ZONI, R.; BIGLIARDI, L. Cleaning and Disinfection Procedures in the Food Industry General Aspects and Practical Applications. Em: **Food Safety: A Practical and Case Study Approach**. Nova Iorque: Springer, 2007. p. 253–280.

SEKIGUCHI, Y.; KAMAGATA, Y.; HARADA, H. **Recent advances in methane fermentation technology**. *Current Opinion in Biotechnology* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2001.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries**. Nashville, Tennessee: Archae Press, 2008.

STASINAKIS, A. S. **Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion**. *Bioresource Technology*, out. 2012.

STUCKEY, D. C. et al. Anaerobic Toxicity Evaluation by Batch and Semi-Continuous Assays. *Water Pollution Control Federation*, v. 52, n. 4, p. 720–729, 1980.

STURM, B. et al. Opportunities and barriers for efficient energy use in a medium-sized brewery. *Applied Thermal Engineering*, v. 53, n. 2, p. 397–404, 2 maio 2013.

SUNDBERG, C. et al. 454 pyrosequencing analyses of bacterial and archaeal richness in 21 full-scale biogas digesters. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 85, n. 3, p. 612–626, set. 2013.

SWITZENBAUM, M. S. **Anaerobic fixed film wastewater treatment**. *Enzyme and Microbial Technology*, 1983.

TENKOV, K. S. et al. An in vivo study of the toxic effects of triclosan on *Xenopus laevis* (Daudin, 1802) frog: Assessment of viability, tissue damage and mitochondrial dysfunction. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 259, p. 109401, 1 set. 2022.

TOMALA, A. et al. Tribochemistry of monomolecular lubricant films of ethanolamine oligomers. *Tribology International*, v. 42, n. 10, p. 1513–1518, 1 out. 2009.

TRAVERSI, D. et al. Application of a real-time qPCR method to measure the methanogen concentration during anaerobic digestion as an indicator of biogas production capacity. *Journal of Environmental Management*, v. 111, p. 173–177, 30 nov. 2012.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, A. S. **Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review**. *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 2017.

VENKITESHWARAN, K. et al. Relating Anaerobic Digestion Microbial Community and Process Function : Supplementary Issue: Water Microbiology. *Microbiology Insights*, v. 8s2, p. MBI.S33593, 20 jan. 2015.

VERMA, V. K.; SINGH, Y. P.; RAI, J. P. N. Biogas production from plant biomass used for phytoremediation of industrial wastes. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1664–1669, maio 2007.

VILLARREAL-REYES, C. et al. Ecotoxicological impacts caused by high demand surfactants in Latin America and a technological and innovative perspective for their substitution. *Science of The Total Environment*, v. 816, p. 151661, 10 abr. 2022.

VISCONTI, V. et al. Effects of disinfectants on inactivation of mold spores relevant to the food industry: a review. *Fungal Biology Reviews*, v. 38, p. 44–66, 1 dez. 2021.

- WANG, S.; HOVLAND, J.; BAKKE, R. Efficiency of the anaerobic digestion of amine wastes. **Biotechnology Letters**, v. 35, n. 12, p. 2051–2060, 4 dez. 2013.
- WANG, S.; HOVLAND, J.; BAKKE, R. Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste. **Modeling, Identification and Control**, v. 35, n. 1, p. 31–41, 2014.
- WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 865–875, 1 set. 2011.
- XIAO, W.; CLARKSON, W. W. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. **Biodegradation**, v. 8, n. 1, p. 61–66, 1997.
- XIAO, Y. et al. **Toxicity measurement in biological wastewater treatment processes: A review**. **Journal of Hazardous Materials** Elsevier, , 9 abr. 2015. . Acesso em: 30 nov. 2019
- XU, F. et al. **Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.
- XU, Y.; HE, Z. Enhanced volatile fatty acids accumulation in anaerobic digestion through arresting methanogenesis by using hydrogen peroxide. **Water Environment Research**, v. 93, n. 10, p. 2051–2059, 1 out. 2021.
- YANG, Y. et al. Triclosan has a strong influence on the development of mouse preimplantation embryo via activating miR-134/Nanog axis. **Toxicology**, v. 481, p. 153349, 1 nov. 2022.
- YOUNG, J. C.; COWAN, R. M. **Respirometry for environmental science and engineering**. Sprindale - AR: [s.n.].
- ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; GRZEŚKOWIAK, T. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction, fast derivatisation and high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis for trace determination of short-chained dodecyl alcohol ethoxylates and dodecyl alcohol in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1251, p. 40–47, 17 ago. 2012.
- ZHANG, J. et al. **Recent achievements in enhancing anaerobic digestion with carbon-based functional materials**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 out. 2018.
- ZHANG, J. et al. Microbial enzymes induce colitis by reactivating triclosan in the mouse gastrointestinal tract. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, 1 dez. 2022.
- ZHOU, Y. et al. Adsorptive removal of bisphenol A, chloroxylenol, and carbamazepine from water using a novel β -cyclodextrin polymer. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 278–285, 15 abr. 2019.
- ZONTA, Ž. et al. Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1369–1380, 1 mar. 2013.