

7° CONRESOL

7° Congresso Sul-Americano
de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

CURITIBA/PR - 14 a 16 de Maio de 2024

ANÁLISE DOS EFEITOS DE COMPOSTOS RECALCITRANTES E AMÔNIA NA PRODUÇÃO DE BIOMETANO ADVINDOS DE RESÍDUOS ALIMENTARES PRÉ-TRATADOS COM MICRO-ONDAS

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.7.24.XII-014>

Mariana Vieira Turnell Suruagy (*)

* BioResource Systems Research Group, School of Civil Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, West Yorkshire, United Kingdom. mvts.biotech@gmail.com

RESUMO

Devido à crescente geração de resíduos alimentares (RA) ao redor do mundo o seu uso para tecnologias energéticas é urgente e imperativo. A Digestão Anaeróbica (DA) pode, se combinado ao pré-tratamento por microondas, a depender das condições de operação utilizadas, levar à formação de compostos recalcitrantes que possuem efeitos negativos sob a população de bactérias metanogênicas. Os RA da cantina da Universidade de Leeds foram testados quanto à sua adequação para a geração de metano após tratamento com micro-ondas pelas seguintes condições: (85, 115, 145 e 175°C) e (7.8; 3.9 e 1.9 °C/min) usando testes de BMP. A altas temperaturas (>145°C) a coloração das amostras passou de um amarelo pálido a um marrom escuro (145°C), ou mesmo preto (175°C) indicando uma possível formação de melanoidinas dada a reação de Maillard. Tais substâncias são conhecidas por ocasionar, segundo a literatura, a redução de AGV (ácidos orgânicos voláteis), o que contribui para até 82% da perda substancial de metano a ser obtido. Amostras de RA tratadas a 85 e 115°C apresentaram um perfil mais lento de liberação de amônia do que em temperaturas mais altas (145 e 175°C), sugerindo uma ineficácia desse método na quebra de proteínas sob tais condições, o que levou a uma metabolização enzimática microbiana normal. Por outro lado, amostras tratadas a 145 e 175°C exibiram um pico no dia 4, confirmando a eficácia da irradiação de micro-ondas no incentivo à hidrólise de proteínas. Constatou-se que os valores observados não ultrapassaram 1500mg/L portanto, não impondo risco de falha à digestão. Concluiu-se que o pré-tratamento de RA a 175°C, independentemente da taxa de aquecimento, não é viável para DA dados valores até 66% inferior na produção de metano em relação a outras temperaturas possivelmente devido à formação de compostos de difícil digestão, como melanoidinas. O uso de RA no processo tecnológico de DA apresenta-se como potencial solução para a gestão dos resíduos sólidos e geração de energia renovável, como biometano, fomentando a economia circular.

Palavras chave: resíduos alimentares, pré-tratamento micro-ondas, digestão anaeróbica, biometano.

ABSTRACT

Due to the growing generation of food waste (FW) around the world, its use for energy technologies is urgent and imperative. Anaerobic Digestion (AD) can, if combined with microwave pre-treatment, depending on the operating conditions used, lead to the formation of recalcitrant compounds that have negative effects on the population of methanogenic bacteria. FW from the University of Leeds canteen was tested for its suitability for methane generation after microwave treatment under the following conditions: (85, 115, 145 and 175°C) and (7.8; 3.9 and 1.9 °C/min) using BMP tests. At high temperatures (>145°C) the color of the samples went from a pale yellow to a dark brown (145°C), or even black (175°C) indicating a possible formation of melanoidins due to the Maillard reaction. According to the literature, these substances are known to cause a reduction in VFA (volatile organic acids), which contributes to up to 82% of the substantial loss of methane to be obtained. FW samples treated at 85 and 115°C showed a slower ammonia release profile than at higher temperatures (145 and 175°C), suggesting an ineffectiveness of this method in breaking down proteins under such conditions, which led to normal microbial enzymatic metabolization. On the other hand, samples treated at 145 and 175°C showed a peak on day 4, confirming the effectiveness of microwave irradiation in encouraging protein hydrolysis. It was found that the values observed did not exceed 1500mg/L and therefore did not pose a risk of digestion failure. It was concluded that FW pretreatment at 175°C, regardless of the heating rate, is not viable for AD given values up to 66% lower in methane production compared to other temperatures, possibly due to the formation of compounds that are difficult to digest, such as melanoidins. The use of FW in the technological process of AD presents itself as a potential solution for the management of solid waste and the generation of renewable energy, such as biomethane, fostering the circular economy.



Keywords: food waste, microwave pretreatment, anaerobic digestion, biomethane.

INTRODUÇÃO

Prevê-se que, globalmente, serão geradas aproximadamente $2,5 \cdot 10^9$ toneladas de resíduos alimentares (RA) até 2025. (Karthikeyan et al., 2018). Além de representar uma ameaça à segurança alimentar global e um dreno financeiro para as autoridades, os RA geram impactos ambientais. Por exemplo 4,2 toneladas de CO_2 são emitidas ao longo da cadeia de abastecimento alimentar por cada tonelada de RA gerada. Ademais, a rota de gestão mais comum para a eliminação de resíduos sólidos é a deposição em aterros. Globalmente, cerca de $1,3 \cdot 10^9$ t de RA são descartados em aterros, contribuindo para $3,3 \cdot 10^9$ toneladas- CO_2 -eq. ano^{-1} de emissões de gases de efeito estufa (GEE). Infelizmente, nos países em desenvolvimento esta ainda é a abordagem mais comum para a eliminação de resíduos, representando mais de 90% da taxa de utilização para tratamento de resíduos sólidos (Fisgativa et al., 2017).

A geração de energia advinda de RA é, sem dúvida, uma opção sustentável para reduzir as emissões de metano provenientes de resíduos que, de outra forma, iriam para aterros. Além disso, pode ajudar os países a reduzir a sua dependência das importações de energia e combustíveis, uma vez que os resíduos orgânicos podem gerar alternativas, aos combustíveis fósseis, como o etanol e o butanol. Isto também contribui para a redução das emissões de carbono e para o cumprimento das metas de energias renováveis (Weiland, 2010).

A recuperação de energia e de compostos valiosos a partir de resíduos orgânicos, incluindo RA está se tornando comum em todo o mundo. A tecnologia mais estabelecida para produção de bioenergia é a Digestão Anaeróbica (DA). Esta é uma abordagem promissora devido à sua capacidade de tratar e estabilizar matéria orgânica, bem como produzir energia renovável na forma de biometano, tem sido, portanto, considerada uma opção atraente para a gestão do RA (Pullen, 2015).

O pré-tratamento com micro-ondas combinada a DA se torna promissor, pois o efeito térmico do primeiro tem o potencial de fazer com que moléculas orgânicas complexas se desdobrem e quebrem-se cada vez mais, promovendo assim a sua solubilização. Uma consequência é um aumento na taxa de hidrólise da digestão anaeróbica, uma vez que a matéria orgânica se torna mais facilmente biodegradável para os microrganismos. No entanto, o pré-tratamento de RA com micro-ondas pode resultar também na produção de compostos recalcitrantes como melanoidinas, ácidos húmicos e amônia que possuem efeito negativo sob a população de bactérias fermentativas, especialmente as metanogênicas, afetando por conseguinte a produção de biometano advindo da digestão anaeróbica desse substrato (Marin et al., 2010).

OBJETIVOS

Diante desse contexto, o presente trabalho investigou o efeito do pré-tratamento por micro-ondas de resíduos alimentares, especificamente na produção de amônia e compostos recalcitrantes- melanoidinas sob diferentes temperaturas e taxa de aquecimento, bem como os efeitos desses compostos inibitórios na produção de metano via AD.

METODOLOGIA

Amostras de resíduos alimentares foram coletadas do refeitório estudantil da Universidade de Leeds, em lixeiras monitoradas separadamente, contendo RA da cozinha bem como, dos pratos servidos aos estudantes e funcionários. Em seguida, foram separados manualmente, diariamente após cada coleta, em componentes orgânicos e inorgânicos. As amostras de RA foram moídas, primeiro usando uma máquina de moer manual e depois trituradas com um processador de alimentos Nutribullet® para obter uma pasta homogênea de tamanho de partícula de 1 mm com base em Suruagy et al. (2023). As amostras de RA foram submetidos a várias condições de pré-tratamento por micro-ondas, sendo 4 temperaturas, a saber 85, 115, 145 e 175° C e três taxas de aquecimento: 7,8; 3,9 e 1,9 °C/min. O tempo total de exposição das amostras ao pré-tratamento térmico está designado por T_{total} , e o tempo de permanência da amostra na temperatura final desejada, designado por t_{hold} (Tabela 1).

Tabela 1. Set operacional do micro-ondas utilizados no pré-tratamento de resíduos alimentares para a produção de metano advindo de DA

Microwave Operational Conditions Heating Rate			Final Temperatures			
			85°C	115°C	145°C	175°C
7.8 ramp (Fast)	Tramp		11min	15min	19min	22min
	Thold		5min	5min	5min	5min
	Ttotal		16min	20min	24min	27min
3.9 ramp (Medium)	Tramp		22min	30min	38min	45min
	Thold		5min	5min	5min	5min
	Ttotal		27min	35min	43min	50min
1.9 ramp (Slow)	Tramp		45min	61min	77min	92min
	Thold		5min	5min	5min	5min
	Ttotal		50min	66min	82min	97min

O lodo de esgoto usado como inóculo foi obtido de um digestor anaeróbico mesófilo da ETE - Yorkshire Water, em Bradford, Reino Unido. O inóculo fresco foi aclimatizado com RA por 30 dias pela adição de 0,2 g-RA/(L.dia). O Teste de Potencial de Biometano (BMP) foi utilizado como ferramenta para avaliar a produção de metano das misturas de RA e inóculo por um Sistema Automático de Teste de Potencial de Metano II (AMPTS II)[®] da Bioprocess Control. Resíduos alimentares de 1mm e relação inóculo/substrato 3:1, foram colocados em garrafas Duran autoclavável de 500 ml, com volume de trabalho de 400 ml, equipados com agitadores e rolhas de borracha. Após a vedação, gás nitrogênio foi injetado por 3 a 5 minutos para remover vestígios de oxigênio. Em seguida, as garrafas foram incubadas em banheira para controle da temperatura mesófila a 37[±] 0,5°C. O CO₂ foi removido através de solução contendo NaOH a 3M. Amônia foi medida através do método descrito em APHA (2012).

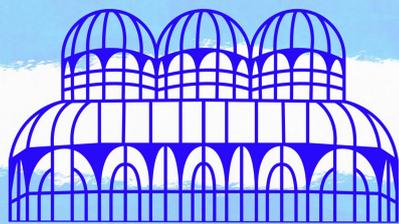
Para determinar o biometano proveniente do inóculo, amostras em branco foram preparadas para cada conjunto de experimento, contendo apenas inóculo e água destilada. Todos os ensaios de BMP foram conduzidos em triplicata. Ao longo do trabalho experimental do BMP foram coletadas amostras de cada reator, incluindo brancos nos dias 0, 2, 4 e 7. A partir daí as amostragens foram realizadas uma vez por semana, até o dia 28 (último dia da digestão). A produção diária de metano por volume de cada reator foi medida automaticamente e relatada em condições normais (Temperatura e Pressão Padrão (STP): 0°C e 1 ATM) pelo sistema de software AMPTS II[®]. Os rendimentos de metano foram normalizados em relação à quantidade total de substrato/sólidos voláteis adicionado em cada reator.

RESULTADOS

- ASPECTO MACROSCÓPICO DAS AMOSTRAS DE R.A APÓS PRÉ-TRATAMENTO COM MICRO-ONDAS**

A irradiação por micro-ondas causou uma modificação notável nas amostras de R.A. A figura 1a mostra a coloração distinta das amostras tratadas à medida que a temperatura aumentou. Independente da taxa de aquecimento, as amostras apresentaram o seguinte padrão de coloração: a) as amostras expostas à temperatura mais elevada (175°C) apresentaram a cor mais escura (em alguns casos completamente preta), em contraste com aquelas expostas à temperatura mais baixa (85°C) que eram amarelas pálidas. A 115 e 145°C, por sua vez, apresentaram diferentes tons de marrom, sendo a 145°C a mais escura.

A cor marrom observada em algumas das amostras tratadas é resultado da exposição ao calor por cozimento ou caramelização, e tem sido associada à reação de Maillard, descrita pela primeira vez em 1912 por Louis Maillard. Contudo, só em 1953 é que a primeira explicação coerente foi apresentada por Hodge (1953). Segundo os autores, essa é uma reação de escurecimento não enzimática, sendo uma complexa rede de reações envolvendo compostos carbonílicos e amino, como açúcares redutores e aminoácidos (Figura 1b). A mesma ocorre quando um açúcar redutor, como a glicose, se condensa com um composto que possui um grupo amino livre, como um aminoácido, para dar um produto de condensação. Posteriormente, ocorre uma série de reações, incluindo ciclizações, desidratações, retroaldolizações, rearranjos, isomerizações e condensações adicionais, que levam à formação de polímeros e copolímeros nitrogenados marrons, conhecidos como melanoidinas (Figura 1b).



Estudos anteriores, como o realizado por Shahriari (2011), também relataram uma mudança significativa na cor após as amostras serem tratadas a 175 °C e diferentes taxas de aquecimento (20, 40 e 60 minutos). De acordo com os autores, as amostras pré-tratadas com MW eram marrom-escuras em contraste com a cor mais clara dos controles e outras amostras pré-tratadas, sugerindo que isso poderia ser um indicativo da produção de melanoidinas.

Os compostos de melanoidinas não foram quantificados no presente estudo. A suposição da sua presença, no entanto, é plausível, uma vez que estudos anteriores na literatura (Shahriari, (2011); Yin et al., (2019)) sugeriram constantemente como resultado do escurecimento dos alimentos, sendo sua presença provavelmente mais significativa nas amostras mais escuras (145 e 175°C). Yin et al. (2019) por exemplo, obteve até 16g de melanoidinas ao aplicar tratamento térmico à R.A a 170°C durante 3 horas.

Yin et al. (2019) demonstraram os efeitos desses compostos recalcitrantes/melanoidinas na degradação de compostos orgânicos e produção de ácidos orgânicos voláteis (AGV) sob diferentes doses (4 g (baixa), 8 g (média) e 16 g (alta)). Nas melanoidinas em altas doses, a produção de ácidos orgânicos voláteis (AGV), principal precursor do metano, do RA foi reduzida em 12%. Além disso, a taxa de degradação da albumina sérica bovina (substrato utilizado para testar os efeitos da presença das melanoidinas) diminuiu 22% com as melanoidinas em altas doses, identificando efetivamente seu efeito inibitório. No entanto, sua presença, independentemente da dose não afetou a degradação/consumo de carboidratos, ao contrário do consumo de proteínas. Portanto, as melanoidinas poderiam inibir eficazmente a degradação de proteínas solúveis, mesmo em doses baixas (4g). Ademais os autores reportaram que o consumo de substratos devido à formação de melanoidinas causou principalmente redução de AGV, o que contribuiu para 82% da perda substancial de metano a ser obtido. Segundo esses mesmos autores, o principal mecanismo de inibição das bactérias fermentativas, incluindo as metanogênicas é a biotoxicidade.

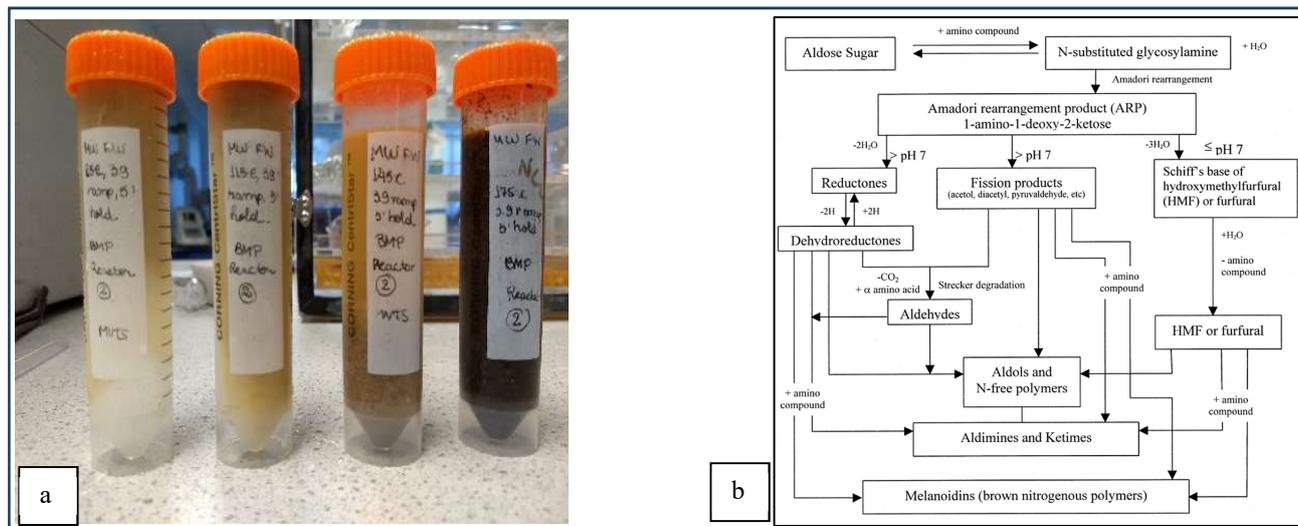


Figura 1a. Amostras tratadas em taxa média de aquecimento e diferentes temperaturas (85-175°C). Da esquerda para a direita: 85, 115, 145 e 175°C 3,9°C/min amostras de FW micro-ondas. 1b. Descrição da reação de Maillard com formação de melanoidinas (Adaptado de Hodge, 1953).

• COMPORTAMENTO DA AMÔNIA NA DA DE RA TRATADOS COM MICRO-ONDAS

A liberação de amônia no sistema durante o AD para taxas de aquecimento rápidas (7.8 ramp) e lenta (1.9 ramp) é mostrada na Figura 2 (as demais condições de pré-tratamento não são trazidas aqui, pela influência da amônia não ter sido considerada significativa). Em temperaturas mais baixas (85 e 115°C), a liberação de amônia no sistema é mais lenta do que em temperaturas mais altas (145 e 175°C). O pico no dia 7 sugere que a irradiação de micro-ondas é ineficaz na quebra de proteínas sob temperaturas mais baixas, sofrendo assim uma metabolização enzimática microbiana normal, e portanto, demorando mais para atingir o pico.

Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, e especificamente a 175°C, o pico de amônia ocorre mais cedo (dia 4), confirmando a eficácia da irradiação de micro-ondas no incentivo à hidrólise de proteínas nestas condições. Além disso,

como a maior parte do teor de proteína é quebrada e solubilizada na etapa de pré-tratamento e logo metabolizada pelos microrganismos, o pico observado neste caso é menor do que na taxa de aquecimento rápida e em baixa temperatura.

Apesar da maior liberação de amônia para a taxa de aquecimento rápido, os valores finais não atingiram valores estimados como prejudiciais à comunidade bacteriana e desempenho do processo; em 4.051–.734 mg/L de amônia (Koster e Lettinga, 1988). Os valores observados não ultrapassaram 1500mg/L portanto, não impondo risco de falha na digestão.

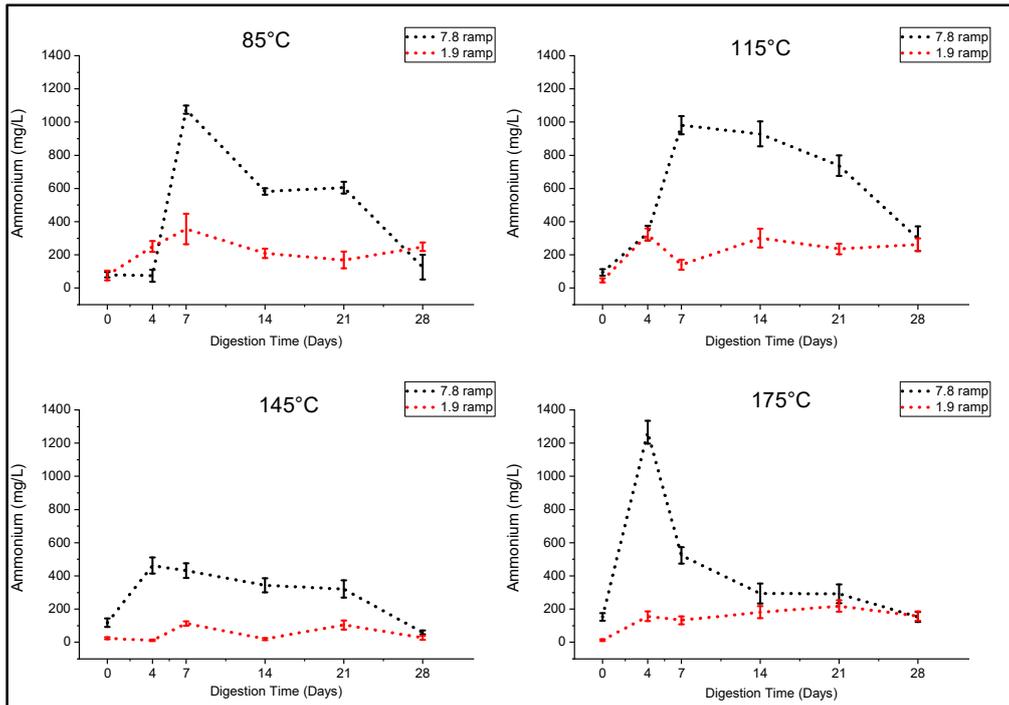


Figura 2. Perfil de liberação de amônia de RA tratados com micro-ondas sob diferentes temperaturas e taxas de aquecimento durante a digestão anaeróbica.

A tabela a seguir mostra a produção de biometano (ml) durante a digestão anaeróbica de resíduos alimentares por micro-ondas. Pode-se afirmar que, de forma geral, o pré-tratamento de R.A por micro-ondas foi eficaz em aumentar a produção de metano em relação ao controle. No entanto, é possível perceber que independentemente da taxa de aquecimento aplicada, à altas temperaturas (175°C) o volume obtido desse gás é sempre reduzido significativamente, possivelmente pela presença de compostos recalcitrantes como discutido anteriormente (Tabela 2).

Tabela 2. Produção de biometano advindo de RA pre-tratados com micro-ondas sob diferenças temperaturas e taxa de aquecimento

Temperatura Final (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Produção de metano (ml) ao fim do período de DA (dia 28)
Controle	-	
85	7.8ramp (fast)	989.46
115		1017.07
145		1051.01
175		847.59
85	3.9ramp (medium)	926.66
115		964.79
145		897.99
175		804.34
85	1.9 ramp (slow)	1045.63
115		1208.91
145		981.94
175		694.98

CONCLUSÕES

RA são substratos adequados e promissores para a produção de metano através de DA. No entanto, ressalta-se que o pré-tratamento de R.A com micro-ondas a temperaturas de 175°C, independentemente da taxa de aquecimento, não é viável para o tratamento de resíduos alimentares em condições de DA. Isso porque não produziu o melhor rendimento de metano (com valores até 66% inferior a outras temperaturas) possivelmente devido à formação de compostos de difícil digestão, como melanoidinas. A inferência da sua presença nas amostras estudadas surge a partir das cores alteradas das amostras advindas da reação de Maillard.

A amônia, por outro lado, não foi um fator determinante na redução da produção e rendimento de metano, uma vez que estavam dentro das concentrações toleradas pelas comunidades bacterianas responsáveis pela AD, especialmente as metanogênicas.

O uso de RA no processo tecnológico de DA gerado em grandes quantidades, por exemplo em estabelecimentos como cantinas universitárias, como os aqui estudados, apresentam-se como potencial solução para a gestão dos resíduos sólidos e geração de energia renovável, como biometano, evitando seu despejo em lixões e aterros, contribuindo para a diminuição da degradação ambiental como um todo e fomento da economia circular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, A. P. H. A., American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, & L. S. Clesceri, Eds.; 22nd ed.). American Public Health Association.
2. Fisgativa, H., Tremier, A., Le Roux, S., Bureau, C. and Dabert, P. 2017. Understanding the anaerobic biodegradability of food waste: Relationship between the typological, biochemical and microbial characteristics. *Journal of Environmental Management*. **188**, pp.95–107.
3. Hodge, J. E. 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1**(15), 928 -943.
4. Karthikeyan, O. P.; Trably, E.; Mehariya, S.; Bernet, N.; Wong, J. W. C.; Carrere, H. Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. *Bioresource Technology*, vol. 249, n° September 2017, p. 1025–1039, 2018. DOI 10.1016/j.biortech.2017.09.105. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085241731670X>.
5. Koster, I.W. and Lettinga, G. 1988. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*. **25**(1), pp.51–59.
6. Marin, J., Kennedy, K.J. and Eskicioglu, C. 2010. Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste. *Waste Management*. **30**(10), pp.1772–1779.
7. Pullen, T. 2015. *Anaerobic digestion: making biogas, making energy*. New York: Routledge.
8. Shahriari, H., Warith, M. and Kennedy, K.J. 2011. Effect of microwave temperature, intensity and moisture content on solubilisation of organic fraction of municipal solid waste. *International Journal of Environmental Technology and Management*. **14**(1–4),
9. Suruagy, M. V. T; Ross, A. B.; Babatunde, A. Influence of microwave temperature and power on the biomethanation of food waste under mesophilic anaerobic conditions. *Journal of Environmental Management*, vol. 341, p. 117900, set. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117900>.
10. Yin, Jun & Liu, Jiase & Chen, Ting & Long, Yuyang & Shen, Dongsheng. 2019. Influence of melanoidins on acidogenic fermentation of food waste to produce volatility fatty acids. *Bioresource Technology*. 284. DOI:[10.1016/j.biortech.2019.03.078](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.078).
11. Weiland, P. 2010. Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **85**(4), pp.849–860