



II-1064 - TRANSFERÊNCIA DIRETA DE ELÉTRONS INTERESPÉCIES MEDIADA POR MAGNETITA E ÓXIDO DE GRAFENO NO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA

Naassom Wagner Sales Morais

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutorando em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Rennan Guthierrez Nunes do Nascimento

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Valdemiro Matsumura de Sousa

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (Unicap). PhD em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine, França. Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

André Bezerra dos Santos ⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). PhD em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: R. Prof. Armando Farias, 713, Pici – Fortaleza, Ceará, Brasil – CEP: 60.440-900 – E-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

A Transferência Direta de Elétrons Interespécies (TDEI) ocorre naturalmente em sistemas anaeróbios e consiste no fluxo de elétrons de bactérias acidogênicas à arqueias metanogênicas por meio de conexões físicas e elétricas compartilhadas, sem a necessidade de mediadores redox. A TDEI não requer as múltiplas etapas enzimáticas para produzir mediadores redox, tornando a sintrofia da microbiota mais consolidada e, consequentemente, favorecendo os processos cinéticos que governam a utilização do substrato e a produção de metano (CH₄). Esse processo pode ser favorecido pela da aplicação de materiais condutores (MC), como o óxido de grafeno (OG) e a magnetita (Fe₃O₄), os quais funcionam como condutores elétricos e núcleos de agregação para a cultura anaeróbia. Com efeito, a aplicação conjunta de MC à base de carbono e à base de ferro apresenta-se como uma estratégia atraente para estimular a TDEI e tornar a digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos com elevadas concentrações de matéria orgânica mais eficiente e estável. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso combinado de Fe₃O₄ e OG na DA da água residuária de suinocultura (ARS) sob aspectos cinéticos de produção de CH₄. O experimento foi conduzido em reatores de vidro com 300 mL de volume total e 200 mL de volume reacional, operando em regime de batelada durante 35 dias. Foram adicionadas aos reatores doses de 0,1% e de 5% de MC combinado (3Fe₃O₄:1OG) em relação à concentração de sólidos suspensos voláteis. A adição de Fe₃O₄ e OG nos ensaios de produção de CH₄ tendo ARS como substrato favoreceu a sintrofia da microbiota anaeróbia por meio do estímulo a TDEI, acelerando a velocidade de produção de CH₄ e diminuindo o tempo de adaptação dos microrganismos ao substrato (fase lag). Além disso, a adição dos MC promoveu o aumento de até 15% do teor de CH₄ no biogás. A eficiência de remoção de DQO aumentou com o aumento da dose de MC, passando de 70% nos reatores sem adição de MC para 82% com a dose de 5%. Entretanto, os rendimentos de produção de CH₄ por DOO removida foram inferiores nos reatores com MC. Isso foi possivelmente ocasionado pelo desvio energético para a redução biológica do OG, estresse ambiental devido aos grupos oxigenados do OG e diminuição da disponibilidade de matéria orgânica solúvel devido as altas propriedades de adsorção do grafeno. Os resultados demonstram que a adição desses MC em baixas concentrações é suficiente para acelerar e tornar a DA mais eficiente.





PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbia; Transferência Direta de Elétrons Interespécies; água residuária de suinocultura; magnetita; óxido de grafeno.

INTRODUÇÃO

A água residuária de suinocultura (ARS) é um resíduo líquido complexo composto principalmente de fezes, urina e de águas utilizadas para fins de limpeza e higienização das baias de suinocultura. A ARS apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica, sólidos suspensos, nutrientes e micropoluentes, como antibióticos (tetraciclina, trimetoprima e sulfametoxazol) e hormônios (estrógenos e andrógenos) (LOURINHO; RODRIGUES; BRITO, 2020). Este efluente é gerado em elevadas quantidades em suinoculturas, tornando-se um passivo ambiental desta atividade. Estima-se que 4 a 9 L de águas residuárias sejam geradas diariamente por cabeça de suíno em um criatório (MORAIS *et al.*, 2021a). Por esses motivos, a ARS possui elevado potencial poluidor, sendo imprescindível seu tratamento antes de sua disposição final (MORAIS; SANTOS, 2019).

Nesse cenário, a digestão anaeróbia (DA) apresenta-se como um bioprocesso adequado e consolidado para o tratamento de resíduos agrícolas. A DA é um bioprocesso realizado por um consórcio de microrganismos que promovem a recuperação de energia a partir de resíduos orgânicos. Este processo ocorre por meio da sintrofia biológica entre bactérias e arqueias que harmonizam suas atividades metabólicas para utilizar substratos orgânicos que não poderiam ser catabolizados por eles de forma individual. Durante a DA ocorre um fluxo de elétrons, em que os principais transportadores (mediadores redox) são o hidrogênio molecular (H₂) e o formiato (HCOO⁻), processo denominado de Transferência Indireta de Elétrons Interespécies (TIEI) (CAVALCANTE; GEHRING; ZAIAT, 2021). Contudo, a DA de resíduos orgânicos complexos, como agroindustriais ou agrícolas, enfrenta obstáculos característicos, como o acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs), os quais podem ser inibidores da atividade metanogênica, o acúmulo de H₂ que ocasiona a inibição da atividade acetogênica, ocasionando acúmulo de AGVs, e a dependência de mediadores redox para a condução de elétrons (GAHLOT *et al.*, 2020).

Nesse contexto, várias condições operacionais e tecnologias estão sendo investigadas para favorecer a DA de resíduos complexos, como a utilização de temperaturas termofílicas (50° a 60°C), a microaeração e novas configurações de reatores. Uma das abordagens mais recentes foi o favorecimento da sintrofia entre os microrganismos por meio da Transferência Direta de Elétrons Interespécies (TDEI). A TDEI é um bioprocesso em que elétrons livres fluem de uma célula para outra por meio de conexões físicas e elétricas compartilhadas, sem a necessidade de transportadores de elétrons reduzidos, como H₂ ou formiato (AJAY *et al.*, 2020). A TDEI ocorre naturalmente em um sistema de DA por meio de dois principais mecanismos: 1) via pili eletricamente condutores (e-pili) e 2) via proteínas de transporte de elétrons ligadas à membrana (citocromos do tipo c). Conforme Lin *et al.* (2017), o TDEI é mais vantajoso sob aspectos energéticos do que o TIEI porque não requer as múltiplas etapas enzimáticas para produzir mediadores redox, tornando a sintrofia da microbiota mais consolidada e, consequentemente, favorecendo os processos cinéticos que governam a utilização do substrato e a produção de metano (CH₄).

A TDEI pode ser favorecida por meio de materiais condutores (MC), como carvão ativado, biochar, óxido de grafeno e magnetita, os quais funcionam como conduíte elétrico, promovendo a transferência de elétrons de célula para célula entre as bactérias acidogênicas e as arqueias metanogênicas, e como suporte para a formação de agregados microbianos (ZHAO *et al.*, 2020). Além disso, a aplicação de MC pode evitar o consumo de energia associado à produção de pili condutores extracelulares e citocromos do tipo c associados para o fornecimento de conexões elétricas biológicas entre as células (LIU *et al.*, 2021). Assim, a promoção do TDEI com MC pode acelerar a degradação de substratos e a produção de CH₄, evitar a acidificação de digestores, diminuir o tempo de fase lag e aumentar a taxa de produção de CH₄ (ABBAS *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2018).

O grafeno é um nano material de carbono composto por uma única camada atômica de átomos de carbono bidimensionais com estrutura em favo de mel. Esta possui características físico-químicas notórias para ser utilizada como um promotor de TDEI e para melhorar a estabilidade e eficiência da DA, como alta condutividade elétrica, grande área superficial e boa resistência mecânica (KOSTARELOS; NOVOSELOV, 2014). Em contrapartida, o óxido de grafeno é um precursor para a síntese em larga escala de grafeno e tem sido mais utilizado em pesquisas sobre TDEI por ser mais facilmente obtido e ter menor custo (PONZELLI *et al.*, 2022). Contudo, suas propriedades físico-químicas são diferentes das do grafeno, pois possui em sua superfície vários grupos funcionais contendo oxigênio, como grupos hidroxila, epóxido, diol e carbonila (IGARASHI; MIYAKO;





KATO, 2020), tornando a superfície do OG hidrofílica, ou seja, com alta dispersibilidade em água, mas não possuindo eletrocondutividade (ZHOU; LIANG, 2014). A presença desses grupos funcionais é estressante para a microbiota anaeróbia, podendo inibir a redução biológica do OG a óxido de grafeno reduzido (OGr), a qual é fundamental para a TDEI e subsequente melhoria da DA, pois o OGr possui propriedades físico-químicas similares ao grafeno puro (VIRDIS; DENNIS, 2017).

Outro MC que está em ampla investigação é a magnetita, um mineral ferrimagnético encontrado na natureza na forma de óxido de ferro-III (Fe₃O₄), sendo comumente usada como um aditivo para tratar vários poluentes. Em sistemas anaeróbios, é aplicada devido suas propriedades condutoras que facilitam o TDEI, promovem relações sintróficas microbianas que ocasionam uma alta taxa de degradação da matéria orgânica e aumentam a produção de CH₄ (CAVALCANTE; GEHRING; ZAIAT, 2021). A principal diferença entre a magnetita e os materiais à base de carbono é o tamanho das partículas, o que sugere diferentes mecanismos promotores de TDEI. Os MC carbonáceos têm partículas grandes e, por isso, funcionam como conduítes elétricos para a troca de elétrons de longo alcance (centenas de micrômetros ou mais) entre os parceiros TDEI. Em contraponto, a magnetita geralmente é aplicada em nanopartículas, atuando no transporte de elétrons célula a célula, substituindo a função do citocromo do tipo c, ou associando-se aos e-pili para facilitar o fluxo de elétrons (BAEK; KIM; LEE, 2016; UEKI *et al.*, 2018). Com efeito, a aplicação conjunta de MC à base de carbono e à base de ferro torna-se uma estratégia atraente para estimular diferentes mecanismos de TDEI e promover uma DA mais eficiente e estável. Nesse sentido, apesar da extensa pesquisa sobre o tratamento anaeróbio da ARS, são escassas na literatura técnica pesquisas conduzidas com a aplicação de OG e Fe₃O₄ de forma combinada para o tratamento deste efluente.

Mediante o exposto, o objetivo e a inovação deste trabalho foi avaliar o uso combinado de magnetita e óxido de grafeno na digestão anaeróbia da água residuária de suinocultura sob aspectos cinéticos de produção de metano e de degradação da matéria orgânica particulada.

MATERIAIS E MÉTODOS

A água residuária de suinocultura (ARS) utilizada como substrato foi proveniente da higienização das baias de suínos de diversas fases de desenvolvimentos. Os suínos eram alimentados com ração à base de milho e soja com complemento vitamínico e mineral, sendo o controle zootécnico realizado pela suinocultura do Departamento de Zootecnia (DZO) da Universidade Federal do Ceará (UFC) em Fortaleza, Ceará, Brasil. Foi aplicado um peneiramento (malha quadrada de abertura de 2 mm) como tratamento preliminar da ARS, visando a separação dos sólidos grosseiros e, posteriormente, o efluente foi e caracterizado conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Foi utilizado como inóculo um lodo sanitário obtido de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (UASB) que compunha uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) localizada no bairro José Walter, no município de Fortaleza, Ceará, Brasil, e operava em condições mesofílicas no tratamento de esgoto sanitário. Após a coleta, o inóculo foi caracterizado, apresentando concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais fixos (STF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) de $81,2 \pm 1,6; 48,3 \pm 0,9;$ $32,9 \pm 1,7,47,2 \pm 1$ g L⁻¹, respectivamente, bem como relação SSV/ST média de 0,58, qualificando o lodo como um inóculo com aproximadamente 58% de fração orgânica (microrganismos).

O teste Potencial Bioquímico de Metano (PBM) foi conduzido em reatores de vidro com 300 mL de volume total, sendo 200 mL destinados ao volume reacional e 100 mL destinados ao *headspace*, operando em regime de batelada alimentada. Foi utilizado como material condutor e estimulante da Transferência Direta de Elétrons Interespécies (TDEI) uma solução de magnetita e óxido de grafeno (Fe₃O₄:OG) na proporção 3:1 com concentração de 0,01 gMC mL⁻¹, sintetizada por meio da abordagem de Hummers (TANG *et al.*, 2012).

Os substratos e inóculos foram adicionados aos reatores em quantidades adequadas para a obtenção de uma relação substrato/inóculo (S/I) de $0.50 \pm 0.01 \text{ g}_{DQO} \cdot \text{g}_{SSV}^{-1}$. Os materiais condutores (MC) foram adicionados em duas dosagens: 0.1% (3 mgMC L⁻¹, sendo 2,25 mgFe₃O₄ L⁻¹ e 0,75 mgOG L⁻¹ ou 0,75 mgFe₃O₄ g_{SSV}⁻¹ e 0,25 mgOG g_{SSV}⁻¹) e 5% (150 mgMC L⁻¹, sendo 112,5 mgFe₃O₄ L⁻¹ e 37,5 mgOG L⁻¹ ou 37,5 mgFe₃O₄ g_{SSV}⁻¹ e 12,5 mgOG g_{SSV}⁻¹), ambas em relação aos SSV presentes nos reatores. As concentrações adicionadas foram determinadas conforme estudos anteriores (MURATÇOBANOĞLU *et al.*, 2021; TIAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). As concentrações dos nutrientes e a formulação do meio basal foi realizada segundo Morais *et al.*





(2021b), em que: macronutrientes (mg L^{-1}) – NH₄Cl (500); KH₂PO₄ (650); K₂HPO₄ (150); MgCl₂ (100); CaCl₂.2H₂O (100); Na₂S.7H₂O (50); FeCl₃.6H₂O (2), e micronutrientes (mg L^{-1}) – ZnCl₂ (0.05); CuCl₂.2H₂O (0.03); MnCl₂.4H₂O (0.5); (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (0.05); CoCl₂.6H₂O (2); NiCl₂.6H₂O (0.05); H₃BO₃ (0.01); AlCl₃.6H₂O (0.05), e HCl em solução (1 mL L^{-1}). O pH inicial foi ajustado para 7,0 com soluções de NaOH 40% e HCl 10% e, posteriormente, o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) foi adicionado como tampão na proporção de 1 g de DQO para 1 g de tampão.

Os reatores foram selados com rolhas de borracha butílica e tampas de alumínio. Nitrogênio gasoso (N₂) foi usado como gás de purga por 1 min para cada reator (MORAIS *et al.*, 2021c). Os reatores foram mantidos em incubadora (Marconi modelo MA-420) sob agitação orbital de 150 rpm e temperatura mesofílica ($37 \pm 0,1^{\circ}$ C). Cada ciclo da batelada alimentada durou 35 dias, tempo adequado para que a produção diária de CH₄, por três dias consecutivos, fosse inferior a 1% do volume acumulado de CH₄ (FILER; DING; CHANG, 2019; HOLLIGER *et al.*, 2016). Para fins de balanço de massa e de estudo cinético da degradação da matéria orgânica total, solúvel e particulada durante o processo de digestão anaeróbia da ARS, foram realizadas coletas de 2,5 mL do líquido reacional nos dias 0, 2, 4, 7, 14, 21, 28 e 35. O balanço de massa em termos de mg de matéria orgânica foi calculado utilizando as equações apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1:	Equações	utilizadas no	cálculo do	balanco de	massa e de rendim	ientos.
				~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~		

Equação	Equação do Balanço de Massa
1	$DQO_{residual} = DQO_{solúvel} - DQO_{acidos}$
2	$DQO_{convertida} = DQO_{total} - DQO_{residual}$
3	$DQO_{SSV} = DQO_{convertida} - DQO_{CH4} - DQO_{ácidos}$
4	$DQO_{remov} = DQO_{total} - DQO_{Solúvel}$
5	$\% DQO_{convertida} = \frac{DQO_{convertida}}{DQO_{total}} \ge 100$
6	$\% DQO_{\text{ácidos}} = \frac{DQO_{\text{ácidos}}}{DQO_{\text{total}}} \times 100$
7	$\% DQO_{SSV} = \frac{DQO_{SSV}}{DQO_{total}} \times 100$
8	$\% DQO_{residual} = \frac{DQO_{residual}}{DQO_{total}} \times 100$
9	$\% DQO_{CH4} = \frac{DQO_{CH4}}{DQO_{total}} \times 100$
10	$Y1_{CH4} = \frac{V_{CH4}}{DQO_{remov.}}$
11	$Y2_{CH4} = \frac{V_{CH4}}{DQO_{total}}$

Legenda: DQO_{residual}: Massa de DQO solúvel residual não convertida em ácidos carboxílicos; DQO_{ácidos}: Massa de DQO solúvel convertida em ácidos carboxílicos; DQO_{solúvel}: Massa de DQO solúvel total (ácidos + residual); DQO_{convertida}: Massa de DQO direcionada para a produção de ácidos carboxílicos, formação de metano e crescimento celular; DQO_{total} Massa de DQO total aplicada no reator; DQO_{ssv}: Massa de DQO direcionada para crescimento celular ou removida por sedimentação; DQO_{CH4}: Massa de DQO removida por produção de metano; DQO_{remov}: Massa de DQO removida do sistema; V_{CH4}: volume de metano produzido; Y1: rendimento de produção de metano por DQO removida; Y2: rendimento de produção de metano por DQO aplicada.

A quantificação volumétrica de CH₄ foi realizada por meio de um transmissor de pressão manométrica (Warme LTDA, Brasil). No início e ao final do experimento foram realizadas análises de pH, séries de sólidos e demanda química de oxigênio (DQO) total, particulado e solúvel. As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2017). Ao final de cada ciclo da batelada alimentada, uma amostra de 1 mL de biogás de cada reator foi analisada por cromatografia gasosa para determinar a composição do biogás (CH₄, CO₂, H₂S, N₂). As amostras de biogás foram coletadas com seringas à prova de gás (seringa SampleLock, Hamilton Company, EUA). A composição do biogás foi analisada por cromatografia gasosa com detecção por descarga por ionização de barreira dielétrica (GC-BID, *gas chromatography-barrier ionization discharge*) (GC BID-2010 *Plus*, Shimadzu Corporation, Japão), equipada com uma coluna GS GASPRO (60 m x 0,32 mm)





(Agilent Technologies Inc., EUA). As temperaturas do forno, injetor e detector foram 250, 50 e 100 °C, respectivamente. O gás hélio foi selecionado como gás de arraste em um fluxo de 2 mL min⁻¹, e o tempo de execução do método foi de 9 min (MORAIS *et al.*, 2020). A pressão interna do reator foi convertida em volume de CH₄ usando as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) como referência [P_{ref} = 1 atm (1.013,25 mbar) e T_{ref}: 273 K (0°C)]. Assim, foi utilizado a porcentagem de CH₄ no biogás, a pressão registrada no manômetro (mbar) e um fator de conversão (mL para mbar⁻¹) para obter o volume gerado de CH₄ (MORAIS *et al.*, 2021b).

A produção dos ácidos carboxílicos (acético – C₂, propiônico – C₃, butírico – C₄, isovalérico – iso-C₅ e valérico – C₅) foi mensurada ao início e ao término de cada ciclo do experimento por meio de um cromatógrafo gasoso com detecção por ionização de chama (HS-GC-FID, *headspace-gas chromatography-flame ionization detection*) (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, USA), equipado com coluna capilar FFAP-CP (25m x 0,32mm, I.D. 0,3µm), da Agilent Technologies (Holanda), conforme método descrito por De Sousa e Silva *et al.* (2021). As amostras foram diluídas com água ultrapura (sistema Milli-Q, EMD Millipore, EUA) na proporção de 1:1 para um volume final de 2 mL diretamente em frascos de vidro (20 mL) para extração do *headspace* (13 min a 100 °C) (Supelco, EUA), que foram selados com septos de PTFE/silicone e selos de alumínio (Supelco, EUA), segundo Monteiro *et al.* (2016) com modificações. As temperaturas do detector, injetor e forno foram de 280, 250 e 100 °C, respectivamente. O hidrogênio foi o gás de arraste e as condições de fluxo foram de 1,5 mL min⁻¹ por 11,4 min. Para as análises cromatográficas e para as análises de DQO solúvel, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro com poro de 0,45 µm (EMD Millipore, EUA).

O teste de PBM foi realizado em regime de batelada alimentada em 4 ciclos de tratamento, cada ciclo com 35 dias de duração, quando o sobrenadante dos reatores era removido e um novo meio basal com alimentação era inserido, totalizando 140 dias de ensaio. O experimento foi conduzido com três tratamentos: 1) reatores trabalho (RT): inóculo + ARS, 2) reatores A (RA): inóculo + ARS + 0,1% de MC, 3) reatores B (RB): inóculo + ARS + 5% de MC. Os tratamentos foram avaliados em quatro repetições idênticas, totalizando 12 reatores. Paralelamente aos reatores utilizados nos tratamentos, foram incubados 3 reatores para controle endógeno, contendo apenas inóculo com meio basal e tampão, ou seja, sem fonte de carbono proveniente de substrato. Estes reatores tiveram como objetivo avaliar a produção residual de CH₄ do inóculo, possibilitando estudos de produção líquida de CH₄. Também foram incubados 3 reatores com glicose visando obter a Atividade Metanogênica Específica (AME) do lodo de inóculo. Contudo, esses reatores não foram considerados como tratamentos. O delineamento experimental pode ser observado na **Figura 1**.

As variáveis resposta para o ensaio foram: 1) eficiência de remoção de DQO (%); 2) rendimentos de produção de CH₄ por DQO removida (Y₁, NL_{CH4}  $g_{DQOremov}^{-1}$ ) e aplicada (Y₂, NL_{CH4}  $g_{DQOapl}^{-1}$ ); 3) composição do biogás (CH₄ e CO₂, %); 4) velocidade de produção de CH₄ (*k*, d⁻¹); 5) taxa máxima de produção de CH₄ ( $\mu$ m, NL_{CH4} Kg_{SSV}⁻¹ d⁻¹); e 6) velocidade de degradação da matéria orgânica particulada (k_H, d⁻¹).

Modelos matemáticos de produção comumente utilizados na literatura (**Tabela 2**) foram aplicados para estimar os parâmetros cinéticos que governam a metanização da ARS e calcular a taxa máxima de produção de CH₄ ( $\mu$ m), parâmetro empregado para determinar a AME (Kg_{DQOCH4} g_{SSV}⁻¹ d⁻¹) do inóculo utilizando glicose como substrato. Também foram selecionados modelos para avaliar a cinética de degradação de matéria orgânica particulada (**Tabela 3**). A aderência dos modelos ao perfil cinético de produção de CH₄ e de hidrólise, os valores do coeficiente de determinação (R²), o erro quadrático médio normalizado (NRMSE) e o Critério de Informação de Akaike (AIC), foram determinados de acordo com Coelho *et al.* (2020). Quanto maior o valor de R² e menor o valor de NRMSE e AIC, maior será a adequação dos dados estimados aos dados experimentais.





Tabela 2: Descrição teórica e equação dos modelos matemáticos aplicados na modelagem cinética de
produção de metano.

Descrição dos Modelos Matemáticos	Equação do modelo matemático
Primeira-Ordem Exponencial	
É um modelo comumente aplicado a substratos	
facilmente biodegradáveis. Permite estimar a	$M_t = M[1 - exp(-kt)]$
constante de degradação do substrato (k).	
Monomolecular	
É uma função de retornos decrescentes capaz de	
estimar o tempo da fase de latência ( $\lambda$ ) e a constante	$M = M \begin{bmatrix} 1 & \dots & (-k(t-1)) \end{bmatrix}$
de degradação do substrato (k). Já era usado para	$M_t = M[1 - \exp(-\kappa(t - \lambda))]$
estimar a produção de metano a partir de esterco de	
porco e búfalo.	
Fitzhugh e Cone	
São modelos utilizados para monitorar a produção	
de metano a partir de substrato particulado na	$M_t = M[1 - exp(-kt)^n]$
presença de microrganismos ruminais. Entretanto,	
podem ser comumente aplicados para descrever a	
cinética de formação de outros produtos.	М
Apresentam uma constante de forma (n) que indica	$M_t = \frac{M}{1 + (kt)^{-n}}$
a presença ( $n \ge 1$ ) ou ausencia da fase lag ( $n < 1$ ) e	$1 + (\kappa t)$
também estimam a constante de velocidade de	
produção (k).	
Esta modelo é um dos modelos mais aplicados para	
estimar a produção de metano em testes de BMP	
Fle nos permite estimar o tempo da fase de latência	
$(\lambda)$ e a constante de degradação do substrato $(k)$ A	$M_{t} = Mexp\left\{-exp\left[\frac{\mu_{m}e}{\lambda-t}+1\right]\right\}$
função de Gompertz tem um ponto de inflexão fixo	
e é assimétrica em relação ao seu ponto. A curva	
desta função é modelada de acordo com a	
localização do ponto de inflexão.	
Logístico	
Este modelo permite estimar o tempo da fase de	
latência ( $\lambda$ ) e a constante de degradação do substrato	М
(k). Como modelo de Gompertz, possui um ponto de	$M_t = \frac{M_t}{\left[4 + \frac{1}{2}\left(2 - t\right)\right]}$
inflexão fixo e a curva é modelada de acordo com	$1 + exp\left[\frac{4 \mu_m(n-t)}{M} + 2\right]$
sua localização. No entanto, ao contrário do modelo	L J
de Gompertz modificado, é uma função simétrica	
em relação ao seu ponto de inflexão.	
Transference	
Este modelo também e connecido como Curva de	$( [ u (t - \lambda)])$
de metano (um) e o tempo do fose de lotêncio ()	$M_t = M \left\{ 1 - exp \left  -\frac{\mu_m(t-\pi)}{M} \right  \right\}$
Considera que qualquer processo pode ser estudado	
como um sistema que recebe entradas e gera saídas	
Richards	
O modelo Richards introduz um parâmetro de forma	
(v) que permite que o ponto de inflexão seja variável	
facilitando o ajuste às curvas experimentais. Quando	$( [\mu_m] (1) ]^{(-1/v)}$
v = 0 o modelo é reduzido ao modelo de Gompertz	$M_{t} = M \left\{ 1 + v \cdot exp(1+v) \cdot exp\left[\frac{m}{M} \cdot (1+v)\left(1+\frac{1}{v}\right)(\lambda-t)\right] \right\}$
e para $v \ge 1$ o modelo torna-se o Logístico. O	
modelo é capaz de estimar produtividade máxima	
$(\mu_m)$ e o tempo da fase lag $(\lambda)$ .	
Referências: (COELHO et al., 2020b; DE SOUSA SIL	VA et al., 2022; MORAIS, 2019; MORAIS et al., 2021d).
Legenda: M _t : metano acumulado (NL _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ ); M	: volume total de metano gerado (NL _{CH4} $Kg_{SSV}$ -1); k: constante de
velocidade produção de metano de primeira-ordem (d-1	); t: tempo de digestão (d); n: constante de forma (adimensional); e:
numero de Euler (adimensional); $\lambda$ : tempo da fase lag (	(d); $\mu_m$ : taxa máxima de produção de metano (NL _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ ); <i>v</i> :
parametro de torma do modelo Richards (adimensional	.).







Figura 1: Delineamento experimental do ensaio de Potencial Bioquímico de Metano com ARS e materiais condutores (magnetita e óxido de grafeno).

Tabela 3: Descrição teórica e equação dos modelos matemáticos aplicados na modelagem cinética de
degradação de matéria orgânica.

<b> </b>	8
Descrição dos Modelos Matemáticos	Equação do modelo matemático
Primeira-Ordem	
Modelo cinético que descreve a degradação do	
substrato como uma cinética de primeira ordem.	
Estima a constante cinética de primeira ordem (k)	$C_t = C_0 \exp\left(-K_H t\right)$
que representa uma medida de biodegradabilidade.	
Quanto maior o valor de k, maio a	
biodegradabilidade do substrato.	
Primeira-Ordem com residual	
Descreve a degradação do substrato como uma	
cinética de primeira ordem e considera a	$C = C + (C - C) \operatorname{sum}(-K t)$
concentração residual (no fim do período de	$C_t = C_r + (C_0 - C_r) \exp(-K_H t)$
digestão) de matéria orgânica como uma correção	
para o modelo tradicional de primeira ordem.	

Referências: (MORAIS, 2019; RODRIGUES et al., 2004).

Legenda: Ct: concentração de matéria orgânica particulada no tempo (gDQO L⁻¹); C0: concentração de matéria orgânica particulada inicial (gDQO L⁻¹); Cr: concentração de matéria orgânica particulada residual (gDQO L⁻¹); k_H: constante de velocidade de hidrólise (d⁻¹); t: tempo de digestão (d).





# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A **Tabela 4** apresenta os resultados da caracterização físico-química e microbiológica da ARS utilizada no experimento, a qual corrobora para os relatos da literatura técnica sobre a elevada concentração de matéria orgânica particulada, sólidos suspensos, óleos e graxas e nutrientes, como fósforo e nitrogênio, presentes nesta água residuária. Observa-se a elevada alcalinidade deste efluente, ocasionada, principalmente, pelas elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal. Também é possível confirmar a elevada carga microbiológica pelos valores de Coliformes Termotolerantes (CT) e de *Escherichia coli (E. coli)*.

Tabela 4: Caracterização físico-química e microbiológica da ARS.								
Parâmetro	Unidade	Média	Desvio Padrão	Parâmetro	Unidade	Média	Desvio Padrão	
pH	-	7,1	-	Fósforo Total	mg PO ₄ -3/L	510,6	2,2	
CE	µS/cm	1.338,0	-	Ortofosfato	mg PO ₄ -3/L	191,1	11,8	
Carboidrato	mg/L	881,2	28,0	Fósforo Orgânico	mg PO ₄ -3/L	319,5	64,0	
Proteína	mg/L	1.172,8	66,2	<b>SO</b> ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ /L	114,6	1,8	
Cor Aparente	mgPt-Co/L	4.116,7	38,2	$\mathbf{F}^{-}$	mg F ⁻ /L	3,3	0,0	
Cor Verdadeira	mgPt-Co/L	1.865,0	13,2	Cl.	mg Cl ⁻ /L	174,1	2,2	
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	2.366,7	153,2	Br	mg Br ⁻ /L	1,6	0,2	
Acidez	mgH3COOH/ L	3.303,4	126,5	ST	mg ST/L	14.012	642,1	
Nitrogênio Total	mg-N/L	661,6	40,5	STV	mg STV/L	9.728	784	
NTK	mg N-NTK/L	660,6	40,6	STF	mg STF/L	4.283	850	
Nitrogênio Orgânico	mg N-Norg/L	424,5	39,6	SDT	mg SDT/L	6.041	225	
Nitrogênio Amoniacal	mg N-NH ₃ /L	236,1	1,6	SDV	mg SDV/L	3.000	630	
NO ₂ -	mg N-NO2 ⁻ /L	0,5	0,9	SDF	mg SDF/L	3.041	449	
NO ₃ -	mg N-NO3 ⁻ /L	0,5	0,6	SST	mg SST/L	7.971	859	
DQOT	mgO ₂ /L	16.933	423	SSV	mg SSV/L	6.729	769	
DQOs	mgO ₂ /L	4.034	414	SSF	mg SSF/L	1.242	407	
DQO _P	mgO ₂ /L	11.554	700	<b>O.</b> G	mg O.G/L	1.253,3	231,8	
DBO5 ^{20°C} T	mgO ₂ /L	8.700	424	СТ	NMP/100mL	1,6E+08	-	
DBO5 ^{20°C} s	mgO ₂ /L	6.150	212	E.coli	NMP/100mL	9,9E+07	-	
DBO5 ^{20°C} P	mgO ₂ /L	2.550	212					

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico. CE: condutividade elétrica. NTK: nitrogênio total kjeldahl. NO₂: nitrito. NO₃: nitrato. DQO_{T,S,P}: demanda química de oxigênio total, solúvel e particulada. DBO_{T,S,P}: demanda biológica de oxigênio total, solúvel e particulada. SO₄²⁻: sulfato. F⁻: fluoreto. Cl⁻ cloreto. Br⁻: brometo. ST: sólidos totais. STV: sólidos totais voláteis. SFT: sólidos totais fixos. SDT: sólidos dissolvidos totais. SDV: sólidos dissolvidos fixos. SST: sólidos suspensos totais. SSV: sólidos suspensos voláteis. SSF: sólidos suspensos fixos. O.G: óleos e graxas.

Observa-se que a relação entre carbono e nitrogênio (C/N) presente na ARS é igual a 25, indicando um balanço apropriado entre matéria orgânica e nitrogênio para a biometanização do substrato (WEILAND, 2010). Uma alta relação C/N indica um déficit de nitrogênio o que pode promover acúmulo de ácidos orgânicos e provocar o azedamento do reator anaeróbio, já uma baixa relação C/N o nitrogênio pode se acumular na forma de amônia e provocar efeitos tóxicos sobre os microrganismos metanogênicos. A relação DQO/DBO da ARS é menor do que 2,5, indicando sua tratabilidade em processos biológicos. O lodo utilizado como inóculo apresentou AME média de 0,150 Kg_{DQOCH4} Kg_{SSV}⁻¹ d⁻¹ valor superior a 0,10 Kg_{DQOCH4} Kg_{SSV}⁻¹ d⁻¹, o qual é a condição mínima para um inóculo ser utilizado em testes de PBM com substratos reais (ANGELIDAKI *et al.*, 2009).





Conforme balanço de massa realizado ao final do experimento (**Tabela 5**), 43% da DQO aplicada nos reatores sem a adição de materiais condutores (RT) foi convertida a  $CH_4$ , 29% estava na forma de ácidos carboxílicos e 27% foi direcionada ao crescimento celular em conjunto com o processo de sedimentação de matéria orgânica particulada. Nos reatores RA foi obtida uma menor porcentagem de conversão de DQO a  $CH_4$  (37%), enquanto nos reatores RB foi obtido valor superior (46%). Os controles químicos e endógenos não apresentaram produção de  $CH_4$  consideráveis.

Tabela 5: Balanço de massa (valores médios).						
Reator	<b>DQO</b> _{CH4} (%)	DQO _{AGVs} (%)	<b>DQO</b> _{SV} (%)			
RT	43	29	27			
RA	37	26	36			
RB	46	18	36			

Os reatores RA e RB apresentaram maior eficiência de remoção (E.R) de DQO, 73,8% e 81,9%, respectivamente, quando comparados ao RT que obteve 70,7% (**Tabela 6**). Contudo a porcentagem de matéria orgânica removida por meio da metanização e, consequentemente, o rendimento de produção de CH₄ por DQO removida (Y₁), foram inferiores nos reatores que receberam óxido de grafeno (OG) e magnetita (Fe₃O₄). Enquanto isso, o rendimento de produção de CH₄ por DQO aplicada (Y₂) foi superior nos RB. Contudo, tais valores foram menores aos relatados por outros pesquisadores que avaliaram a metanização da ARS (KAFLE; KIM, 2013; MORAIS *et al.*, 2019). Nesse contexto, Zhang *et al.* (2017) avaliaram a adição de OG na DA de dejeto suíno utilizando como inóculo um lodo adaptado ao tratamento de resíduos de suinocultura. O experimento foi conduzido em reatores batelada, com volume reacional de 400 mL, mantidos a 37 °C durante 22 dias a 150 rpm. As doses de OG ocasionaram redução na produção acumulada de CH₄ em relação ao valor obtido no reator controle (sem adição de OG). A redução máxima (17%) foi obtida com a dose de 500 mg/L e a menor redução (2,7%) ocorreu com o uso de 100 mg/L de OG. Assim, os autores concluíram que o potencial biológico de CH₄ do esterco suíno foi reduzido devido à adição de OG, mas não apresentaram e discutiram possíveis causas para este resultado.

Destar	DQO removida por metanização	Y1 _{CH4} Y2 _{CH4}		E. R	. R Composição do Biogás	
Reator	(%)	(NmL _{CH4} gDQO _{remov} ⁻¹ )	(NmL _{CH4} gDQO _{apl} ⁻¹ )	(%)	CH4 (%)	CO ₂ (%)
RT	61,3	244	173	70,7	81,2	18,80
RA	50,6	201	149	73,8	92,0	7,97
RB	56,0	223	183	81,9	93,5	6,54

Tabela 6: Rendimentos de produção e eficiência de remoção de matéria orgânica (valores médios).

A produção de CH₄ limitada é baseada em três razões potenciais: 1) a redução biológica do OG consome elétrons do substrato fornecido, que de outra forma estaria disponível para a produção de CH₄ (BUENO-LÓPEZ *et al.*, 2018); 2) a introdução do nanomaterial atua inicialmente como um estressor ambiental, causando a inibição da atividade bacteriana incluindo morte celular, envolvimento e aprisionamento (PONZELLI *et al.*, 2022); 3) as altas propriedades de adsorção do material de grafeno também podem contribuir para a menor produção cumulativa de CH₄, porque a matéria orgânica solúvel pode ser adsorvida e, portanto, está menos disponível para a produção de CH₄ (DONG *et al.*, 2019). Esses impactos negativos parecem limitar-se ao primeiro contato do OG com a microbiota, quando este é alterado para OG reduzido (OGr). Nesse contexto, Ponzelli *et al.* (2022), sugerem que o período experimental seja prolongado, visando fornecer tempo necessário para a cultura anaeróbia se adaptar ao aditivo e transformar o estressor em um estimulador, além de indicar que a utilização de OGr seja mais vantajosa devido a não necessidade de da redução biológica do OG para a remoção de grupos funcionais de oxigênio ligados à sua estrutura.

Devido a esses efeitos negativos do OG, Lin *et al.* (2017) preferiram utilizar grafeno puro para avaliar o estímulo a TDEI durante a DA do etanol e obtiveram resultados mais positivos. Os ensaios foram conduzidos em reatores de vidro operando em batelada com volume de trabalho de 300 mL mantidos sob temperatura mesofílica de 35 °C durante 12 dias. Como fonte de microrganismos foi utilizado um lodo do tratamento de celulose. Além do





grafeno também utilizaram carvão ativado (CA) para efeito comparativo. A granulometria do CA foi de 10–32 mesh (equivalente a 0,5–1,7 mm) e a do grafeno foi de 5 a 10  $\mu$ m. As concentrações de grafeno avaliadas foram de 0, 0,5, 1,0 e 2,0 g/L, enquanto para o CA os autores utilizaram maiores concentrações (0, 5, 10, 20 e 30 g/L) devido a condutividade elétrica do CA ser muito inferior à do grafeno. Todas as concentrações de grafeno favoreceram a metanogênese. A concentração ideal de grafeno (1,0 g/L) resultou em um aumento de 25% no rendimento de CH₄ e um aumento de 19,5% na taxa máxima de produção, valores superiores aos obtidos nos ensaios com a dose de 20 g/L CA, a qual apresentou melhores resultados para este MC (aumento de 12,8% no rendimento de produção de CH₄ e em 13,7% a taxa máxima de produção). A presença desses MC diminuiu o tempo de fase lag e acelerou a cinética de degradação do etanol. Na presença de 1,0 g/L de grafeno e de 20,0 g/L de CA, 50,3% e 43,5% de etanol foram consumidos nos primeiros 2 dias de DA, respectivamente. Comparativamente, apenas 32% de etanol foi consumido na ausência de MC. Os autores concluíram que os efeitos da adição de grafeno foram mais benéficos e eficientes para aprimorar a DA do etanol e apresentaram os seguintes motivos: 1) a condutividade elétrica do grafeno é muito maior que a do CA, resultando em maior eficiência na transferência de elétrons na TDEI e 2) o tamanho micro do grafeno resulta em uma maior área de superfície específica e uma melhor interação com os microrganismos.

Conforme apresentado na **Tabela 6**, a porcentagem de CH₄ no biogás aumentou com a adição de OG e Fe₃O₄, passando de 81,2% em RT para 93,5% em RB. Este resultado está consoante a pesquisa de Muratçobanoğlu *et al.* (2021) que relataram o aumento de 5,4% no teor de CH₄ pela aplicação de 20 mg L⁻¹ de OGr no tratamento mesofílico de estrume de vaca em reatores batelada de 300 mL, tendo como inóculo lodo sanitário. Os autores também reportaram o aumento de 65% na produção de biogás o que deve ter sido possibilitado devido a utilização do OG em sua forma reduzida e do maior tempo de operação (45 dias).

As Curvas Cumulativas de Metano (CCM) e as curvas geradas pela modelagem cinética de produção podem ser observadas na **Figura 2** (**A**, **B** e C). As CCM obtidas apresentaram forma sigmoidal (curva em forma de S alongado), as quais indicam a presença de três fases na metanização: fase de produção lenta de CH₄ (fase lag), fase de produção rápida (fase exponencial) e a fase de estabilização onde a taxa de produção diminui e, eventualmente, tende a zero. Essas curvas são típicas de substratos que possuem altas concentrações de compostos orgânicos complexos, como gorduras, e indicam a formação mais lenta e gradual de CH₄ (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2011). Dentre os dez modelos cinéticos avaliados, o modelo de Richards foi o que mais eficaz em descrever a metanização da ARS, assim como relatado por Morais *et al.* (2021c). Os parâmetros cinéticos que governam a geração de CH₄ são apresentados na **Tabela 7**.

As curvas geradas pela modelagem cinética de hidrólise podem observadas na **Figura 2** (**D**, **E** e **F**). O modelo de primeira ordem com residual foi o mais fidedigno para simular o consumo da matéria orgânica particulada, fornecendo de forma mais acurada a constante de velocidade ( $k_H$ ) do processo (**Tabela 7**). Assim como reportado por Morais *et al.* (2021b), o modelo cinético sigmoidal Transference foi o mais adequado para simular a CCM da glicose e, por meio dele, foi estimado uma Atividade Metanogênica Específica (AME) de 0,150 Kg_{DQOCH4} Kg_{SSV}⁻¹ d⁻¹. Os parâmetros cinéticos relacionam-se diretamente com a sintrofia da microbiota anaeróbia e sua afinidade em utilizar o substrato, sendo indicativos do desempenho do processo anaeróbio e do favorecimento ao processo de Transferência Direta de Elétrons Interespécies (TDEI).

A adição dos MC favoreceu o TDEI como pode ser entendido pelos valores obtidos dos parâmetros cinéticos de produção de CH₄ (**Tabela 7**). A diminuição do tempo de fase lag ( $\lambda$ ) médio de 30% foi indicada pelos modelos sigmoidais aplicados e os modelos exponenciais indicaram o aumento de 10% a 16% na constante de velocidade de produção de CH₄ (*k*). Lin *et al.* (2017, 2018), também obtiveram cinética melhorada pela utilização de OG em sistemas anaeróbios. A exemplo, Ponzelli *et al.* (2022) utilizaram 20 mgOG g_{SV}⁻¹ em um sistema de batelada alimentada e obtiveram um aumento de até 210% para a constante de velocidade de primeira ordem (*k*) em comparação com o controle que não recebeu MC. Estes autores concluíram que dado o tempo de adaptação da biomassa ao OG uma concentração de 10 mgOG g_{SSV}⁻¹ é suficiente para aumentar a velocidade de produção de CH₄ (*k*) de substrato facilmente biodegradáveis, como a glicose. De acordo com os dados cinéticos obtidos, a adição de dos MC diminuiu a velocidade de degradação da matéria orgânica particulada (k_H) em relação ao reator sem MC (**Tabela 7**), corroborando para o entendimento que o OG promoveu morte celular devido seu potencial de estressor ambiental.





#### 2A. CCM média dos RT



2B. CCM média dos RA



2C. CCM média dos RB









Hidrólise R. Trab —— Primeira Ordem com Residual



2F. Curva de Hidrólise média dos RB



Figura 2: Perfis de produção de metano e hidrólise de matéria orgânica particulada para cada tratamento analisado.



# Tabela 7: Valores dos parâmetros cinéticos obtidos por modelagem matemática da curva cumulativa de metano e da hidrólise da matéria orgânica particulada.

Produção de Metano							
Modelo	Parâmetros	Reator Tr.	Reator 0,1%	Reator 5%			
During of the Ourdense	k (d ⁻¹ )	0,050	0,055	0,058			
Frimeira Ordem	$\mathbb{R}^2$	0,884	0,908	0,906			
Exponencial	AIC	88,30	72,95	83,46			
Sogundo Ordom	k'' (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	0,0007	0,001	0,0009			
Segunda Ordem	$\mathbb{R}^2$	0,779	0,816	0,797			
Exponencial	AIC	99,30	84,67	96,43			
	k (d ⁻¹ )	0,053	0,055	0,060			
Monomolooulon	λ (d)	0,85	0,00	0,57			
Monomolecular	$\mathbb{R}^2$	0,888	0,908	0,908			
	AIC	89,70	74,95	85,08			
	k (d ⁻¹ )	0,102	0,073	0,107			
Fitzbuch	n	3,14	1,50	2,76			
Fitzhugh	$\mathbb{R}^2$	0,942	0,918	0,949			
	AIC	80,42	74,98	76,98			
	k (d ⁻¹ )	0,063	0,073	0,070			
Cono	n	2,82	2,05	2,64			
Colle	$\mathbb{R}^2$	0,931	0,891	0,937			
	AIC	81,43	77,87	78,68			
	k (d ⁻¹ )	0,048	0,053	0,055			
RDV	μm (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	5,41	4,56	5,86			
DIK	$\mathbb{R}^2$	0,884	0,908	0,906			
	AIC	90,30	74,95	85,46			
	μm (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	4,41	3,04	4,44			
Comportz Modificado	λ (d)	3,13	0,00	2,07			
Gompertz Mounicado	$\mathbf{R}^2$	0,960	0,953	0,968			
	AIC	72,29	63,66	66,93			
	μm (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	4,51	2,98	4,48			
Logístico	λ (d)	4,48	0,79	3,21			
Logistico	$\mathbb{R}^2$	0,983	0,972	0,987			
	AIC	58,16	54,92	51,76			
	µm (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	5,98	4,80	6,40			
Transforance	λ (d)	0,85	0,00	0,57			
11 ansier ence	$\mathbb{R}^2$	0,888	0,908	0,908			
	AIC	89,70	74,95	85,08			
	v	3,58	3,80	2,50			
	µm (L _{CH4} Kg _{SSV} ⁻¹ d ⁻¹ )	6,08	3,96	5,61			
Richards	λ (d)	7,19	3,77	4,71			
	$\mathbb{R}^2$	0,992	0,982	0,992			
	AIC	46,80	49,64	45,31			
Hidrólise							
Modelo	Parâmetros	Reator Tr.	Reator 0,1%	Reator 5%			
Primeira Ordem	$\mathbf{k}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{d}^{-1}\right)$	0,827	0,591	0,556			
Exponencial	$\mathbb{R}^2$	0,925	0,777	0,411			
	AIC	-29,801	-25,284	-19,874			
Primeira Ordem	$\mathbf{k}_{\mathbf{H}}(\mathbf{d}^{-1})$	1,312	1,44	1,00			
Exponencial com	$\mathbb{R}^2$	0,994	0,994	0,783			
Residual	AIC	-50,205	-54,220	-27,859			



# CONCLUSÕES

A adição de magnetita (Fe₃O₄) e óxido de grafeno (OG) nos ensaios de produção de metano (CH₄) a partir da água residuária de suinocultura (ARS) favoreceu a sintrofia da microbiota anaeróbia por meio do estímulo a transferência direta de elétrons interespécies (TDEI), acelerando a velocidade de produção de CH₄ e diminuindo o tempo de adaptação dos microrganismos ao substrato (fase lag). Além disso, a adição dos materiais condutores (MC) promoveu o aumento do teor de CH₄ no biogás. O estudo também demonstra que a adição desses MC em baixas concentrações e em baixas doses em relação a concentração de biomassa nos reatores é suficiente para acelerar o processo de digestão anaeróbia (DA).

Entretanto, ocorreu uma inibição de produção de CH₄ pelo OG, possivelmente devido à presença de grupos funcionais com oxigênio em sua superfície, o que inicialmente torna esse material um agente estressor da biomassa anaeróbia e a induz a promover uma redução biológica do OG visando a degradação desses grupos oxigenados, consumindo nesse processo energia que seria utilizada para a formação de CH₄. Nesse contexto, sugere-se que pesquisas sejam desenvolvidas com exposição prolongada da comunidade anaeróbia ao OG, seja em sistemas de batelada alimentada ou em sistemas de alimentação contínua, pois entende-se que a redução do OG só ocorre em seu primeiro contato com os microrganismos, o que é um pré-requisito para alcançar o aprimoramento relacionado à TDEI.

Dessa forma, em sistemas de batelada alimentada, por exemplo, espera-se que a partir da segunda alimentação (troca de meio basal) ocorra resultados mais positivos quanto a formação de  $CH_4$  e a remoção de matéria orgânica. Os resultados de adição desses MC em sistemas de DA ainda são controversos na literatura técnica, apresentando, assim, várias lacunas científicas que podem ser preenchidas por meio da realização de novos estudos. Dentre essas lacunas cita-se a razão ideal entre MC e sólidos suspensos voláteis presentes nos reatores anaeróbios, se há favorecimento de alguma via da metanogênese (hidrogenotrófica ou acetoclástica), modelos de reatores que permitam a manutenção desses MC ligados à biomassa ativa, processos de menor custo de produção de OG visando viabilizar economicamente sua utilização e a investigação da aplicação desses MC em diversos resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. ABBAS, Y. *et al.* Recent advances in bio-based carbon materials for anaerobic digestion: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 135, n. September 2020, p. 110378, 2021.
- 2. AJAY, C. M. *et al.* Review of impact of nanoparticle additives on anaerobic digestion and methane generation. Fuel, v. 277, n. April, p. 118234, 2020.
- 3. ANGELIDAKI, I. *et al.* Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. Water Science and Technology, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.
- 4. APHA. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater (2017) 23nd edition. APHA/AWWA/WEF, Washington. 2017.
- BAEK, G.; KIM, J.; LEE, C. A long-term study on the effect of magnetite supplementation in continuous anaerobic digestion of dairy effluent – Enhancement in process performance and stability. Bioresource Technology, v. 222, p. 344–354, 2016.
- 6. BUENO-LÓPEZ, J. I. *et al.* Graphene oxide triggers mass transfer limitations on the methanogenic activity of an anaerobic consortium with a particulate substrate. Chemosphere, v. 211, p. 709–716, 2018.
- 7. CAVALCANTE, W. A.; GEHRING, T. A.; ZAIAT, M. Stimulation and inhibition of direct interspecies electron transfer mechanisms within methanogenic reactors by adding magnetite and granular actived carbon. Chemical Engineering Journal, v. 415, n. February, p. 128882, 2021.
- 8. COELHO, M. M. H. *et al.* Potential assessment and kinetic modeling of carboxylic acids production using dairy wastewater as substrate. Biochemical Engineering Journal, v. 156, n. September 2019, p. 107502, 2020a.
- 9. COELHO, M. M. H. *et al.* Carboxylic acids production using residual glycerol as a substrate in anaerobic fermentation: A kinetic modeling study. Biomass and Bioenergy, v. 143, n. March, 2020b.



- DE SOUSA E SILVA, A. *et al.* S/X ratio impacts the profile and kinetics of carboxylic acids production from the acidogenic fermentation of dairy wastewater. Environmental Pollution, v. 287, n. June 2020, p. 1– 7, 2021.
- DE SOUSA SILVA, A. *et al.* Effect of the substrate/microorganism ratio on the anaerobic production of carboxylic acids from residual glycerol. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 19, n. 1, p. 591–600, 2022.
- 12. DONG, B. *et al.* The inhibitory impacts of nano-graphene oxide on methane production from waste activated sludge in anaerobic digestion. Science of the Total Environment, v. 646, p. 1376–1384, 2019.
- 13. FILER, J.; DING, H. H.; CHANG, S. for Anaerobic Digestion Research. Water, v. 11, n. 921, 2019.
- 14. GAHLOT, P. *et al.* Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: Mechanism and application. Environmental Technology and Innovation, v. 20, p. 101056, 2020.
- 15. HOLLIGER, C. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Science and Technology, v. 74, n. 11, p. 2515-2522, 2016.
- 16. IGARASHI, K.; MIYAKO, E.; KATO, S. Direct Interspecies Electron Transfer Mediated by Graphene Oxide-Based Materials. Frontiers in Microbiology, v. 10, n. January, p. 1–10, 2020.
- 17. KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. Applied Energy, v. 103, p. 61–72, 2013.
- 18. KOSTARELOS, K.; NOVOSELOV, K. S. Exploring the interface of graphene and biology. Science, v. 344, n. 6181, p. 261–263, 2014.
- 19. LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. Bioresource Technology, v. 102, n. 3, p. 2255–2264, 2011.
- 20. LIN, R. *et al.* Boosting biomethane yield and production rate with graphene: The potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. Bioresource Technology, v. 239, p. 345–352, 2017.
- 21. LIN, R. *et al.* Graphene Facilitates Biomethane Production from Protein-Derived Glycine in Anaerobic Digestion. iScience, v. 10, p. 158–170, 2018.
- 22. LIU, Y. *et al.* Enhancing anaerobic digestion process with addition of conductive materials. Chemosphere, v. 278, p. 130449, 2021.
- LOURINHO, G.; RODRIGUES, L. F. T. G.; BRITO, P. S. D. Recent advances on anaerobic digestion of swine wastewater. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 17, n. 12, p. 4917– 4938, 2020.
- 24. MONTEIRO, C. *et al.* Interference of anesthetics in blood alcohol analysis by HS-GC-FID: A case report. Forensic Science International, v. 265, p. 65–69, 2016.
- 25. MORAIS, N. W. S. Recuperação de subprodutos (metano e ácidos carboxílicos) em sistemas anaeróbios tratando resíduos agroindustriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, p. 167, 2019.
- 26. MORAIS, N. W. S. *et al.* Avaliação Da Biodegradabilidade Anaeróbia E Produção De Metano a Partir De Glicerol Residual. 30 (Congresso Brasileiro dde Engenharia Sanitária e Ambiental) CBESA, p. 1–7, 2019.
- 27. MORAIS, N. W. S. *et al.* Kinetic modeling of anaerobic carboxylic acid production from swine wastewater. Bioresource Technology, v. 297, n. September 2019, p. 122520, 2020.
- MORAIS, N. W. S. *et al.* Study on Brazilian agribusiness wastewaters: composition, physical-chemical characterization, volumetric production and resource recovery. Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online), v. 56, n. 2, p. 248–265, 2021a.
- MORAIS, N. W. S. *et al.* Kinetic Study of Methanization Process Through Mathematical Modeling in Biochemical Methane Potential Assays from Four Different Inoculants. Water, Air, and Soil Pollution, v. 232, n. 10, p. 1–16, 2021b.
- 30. MORAIS, N. W. S. *et al.* Biochemical potential evaluation and kinetic modeling of methane production from six agro-industrial wastewaters in mixed culture. Environmental Pollution, v. 280, 2021c.
- 31. MORAIS, N. W. S. *et al.* A kinetic study on carboxylic acids production using bovine slaughterhouse wastewater: a promising substrate for resource recovery in biotechnological processes. Bioprocess and Biosystems Engineering, v. 44, n. 2, p. 271–282, 2021d.
- 32. MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. DOS. Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. Revista DAE, v. 67, n. 215, p. 40–55, 2019.
- 33. MURATÇOBANOĞLU, H. *et al.* The impact of reduced graphene oxide (rGO) supplementation on cattle manure anaerobic digestion: Focusing on process performance and microbial syntrophy. Biochemical Engineering Journal, v. 173, n. June, 2021.



- 34. PONZELLI, M. *et al.* Enhanced methane production kinetics by graphene oxide in fed-batch tests. Bioresource Technology, v. 360, n. July, 2022.
- 35. RODRIGUES, J. A. D. *et al.* Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low-strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 21, n. 3, p. 423–434, 2004.
- 36. TANG, L. *et al.* Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. Journal of Materials Chemistry, v. 22, n. 12, p. 5676–5683, 2012.
- 37. TIAN, T. *et al.* Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion. Bioresource Technology, v. 224, p. 41–47, 2017.
- 38. UEKI, T. *et al.* Geobacter strains expressing poorly conductive pili reveal constraints on direct interspecies electron transfer mechanisms. mBio, v. 9, n. 4, 2018.
- 39. VIRDIS, B.; DENNIS, P. G. The nanostructure of microbially-reduced graphene oxide fosters thick and highly-performing electrochemically-active biofilms. Journal of Power Sources, v. 356, p. 556–565, 2017.
- 40. WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010.
- ZHANG, J. *et al.* Effects of graphene oxide on the performance, microbial community dynamics and antibiotic resistance genes reduction during anaerobic digestion of swine manure. Bioresource Technology, v. 245, n. August, p. 850–859, 2017.
- 42. ZHAO, Z. *et al.* Sparking Anaerobic Digestion: Promoting Direct Interspecies Electron Transfer to Enhance Methane Production. iScience, v. 23, n. 12, p. 101794, 2020.
- 43. ZHOU, X.; LIANG, F. Application of Graphene/Graphene Oxide in Biomedicine and Biotechnology. Current Medicinal Chemistry, v. 21, n. 7, p. 855–869, 2014.