

ÁREA TEMÁTICA: Gestão Ambiental

## MODELAGEM DO POTENCIAL DE METANIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DOMÉSTICOS PADRONIZADA COM PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

*Ailton João Gonçalves Moreira (ailtonjgmoreira@gmail.com), Davide Franco (davide.franco@ufsc.br), Isabela da Cruz Bonatto (isabelacbonatto@gmail.com), Armando Borges Castilhos Junior (armando.borges@ufsc.br)*

*Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil*

### RESUMO

O aumento da produção e do consumo de nanomateriais (NMs), com compostos de nanopartículas (NPs) de diferentes tipos, aumenta também as preocupações quanto aos impactos destes materiais no ambiente ao fim de suas vidas úteis. Uma vez que pouco se sabe sobre os impactos dessas nanopartículas, em especial a de prata (NPAg), este estudo avaliou os possíveis efeitos desse tipo de nanopartícula na degradação anaeróbia da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos padronizada (FORSUDp), através do ensaio do Potencial Biometanogênico (BMP). Para tal, três modelos cinéticos foram aplicados aos resultados (modelo primeira-ordem, função transferência e função logístico), avaliando suas adequabilidades em termos dos parâmetros e erros associados a suas estimativas. Através do método dos mínimos quadrados, os três modelos foram ajustados aos dados e avaliou-se suas qualidades de ajuste através do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_a$ ). Pela regressão linear do parâmetro potencial de produção de metano (S) pela concentração de NPAg, foi possível observar que existe uma relação linear entre o S e o logaritmo da concentração de NPAg. Dos três modelos aplicados, o único que descreve os dados de modo satisfatório é o modelo logístico. Através da análise dos seus parâmetros, observou-se uma tendência decrescente dos seus parâmetros  $R_{max}$  e  $\lambda$ , com o aumento nas concentrações de NPAg. **Palavras-chave:** Potencial Biometanogênico; Modelagem matemática; Nanopartículas de prata.

## MODELLING THE BIOGAS PRODUCTION POTENCIAL OF THE FRACTION OF DOMESTIC MUNICIPAL SOLID WASTE STANDARDIZED (OFMSWs) WITH THE PRESENCE OF SILVER NANOPARTICLES

### ABSTRACT

The increase in the production and consumption of nanomaterials (NMs), with different types of nanoparticle compounds (NPs), also raises concerns about the impacts of these materials on the environment at the end of their useful lives. Since little is known about the impacts of these nanoparticles, especially the silver nanoparticles (AgNP), this study evaluated the possible effects of this type of nanoparticle on the anaerobic degradation of the Organic Fraction of Domestic Municipal Solid Waste standardized (OFDMSWs), through Biochemical Methane Potential (BMP) tests. Therefore, three kinetic models were applied to the results (first-order model, transference function and logistic function), assessing their suitability in terms of the parameters and associated errors of their estimates. Using the least squares method, the three kinetics models were adjusted to the data and their fit qualities were assessed using the adjusted determination coefficient ( $R^2_a$ ). By linear regression of the potential methane production parameter (S) by the concentration of AgNP, it was possible to observe that there is a linear relationship between the S and the logarithm of the AgNP concentration. Of the three models applied, the only one that satisfactorily describes the data is the logistic model. Through the analysis of its parameters, a decreasing trend of its parameters  $R_{max}$  and  $\lambda$  was observed, with the increase in AgNP concentrations.

**Keywords:** Biochemical Methane Potential; Mathematical modelling; Silver nanoparticles.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente produção e aplicação de nanomateriais tem provocado ampla discussão sobre os riscos que os mesmos apresentam ao ambiente e à saúde humana, devido às suas características intrínsecas como o tamanho, área superficial e capacidade de aglomeração/dispersão, as quais podem facilitar a translocação destas pelos compartimentos ambientais e ocasionar, de forma acumulativa, danos à cadeia alimentar, pelo que se faz necessário maiores estudos sobre estes materiais (PASCHOALINO et al., 2010; FARRÉ et al., 2008, BOLYARD et al., 2013). Nanomateriais (NMs) é definido como sendo um material natural, fabricado ou acidentalmente criado contendo partículas, em um estado não ligado, agregado ou aglomerado e onde pelo menos uma de suas dimensões estão na faixa de tamanho 1 nm - 100 nm (ANDRADE, 2012; JOUE, 2011). As exigências cada vez mais crescentes do mercado consumidor pelos materiais com propriedades melhoradas fazem com que as indústrias redobrem esforços, buscando soluções no desenvolvimento de materiais com maior desempenho através da incorporação de materiais nanoparticulados (MACHECA, 2012). Diferentes tipos de nanopartículas (NPs) são produzidas tais como de cobre, zinco, titânio, magnésio, ouro, alginato e prata (BONATTO, 2019). Este último vem se destacando pela eficácia antimicrobiana contra bactérias, vírus e outros microorganismos (DANKOVICH e GRAY, 2011). Essas NPs que compõe os NMs acabam por ser depositadas diretamente ou indiretamente em locais de disposição final ao fim de suas vidas úteis (REINHART et al, 2010). Entretanto, pouco se conhece sobre os impactos das NPs na digestão anaeróbia em aterros sanitários (YANG et al, 2012), mas é consensual que as transformações de NPs dependem fortemente de suas características particulares e ambiente em que se encontram (BONATTO, 2019).

Por outro lado, o aumento na geração dos resíduos em áreas urbanas tem aumentado as preocupações quanto aos locais de disposição final ambientalmente adequados desses resíduos. Com a escassez de áreas, a gestão descentralizada desses resíduos, especialmente a fração orgânica, pode colaborar na redução da quantidade de resíduos biodegradáveis depositados nos aterros sanitários, resultando na minimização dos impactos dos lixiviados, odores e gases da degradação dos resíduos (PUROHIT et al., 2017). Dada a limitação da tecnologia de disposição final, Pandit et al. (2015) sugere o uso de energias renováveis a partir da fração orgânica dos RSU (FORSU), produzindo os biocombustíveis na forma de metano. A digestão anaeróbia é considerada uma das melhores alternativas para o aproveitamento energético dos RSU principalmente em países em desenvolvimento, cuja FORSU é elevada (PANDIT et al., 2015). Ela é definida como sendo um processo metabólico complexo que ocorre na ausência de oxigênio, através do qual, diferentes tipos de microrganismos degradam o substrato ou a matéria orgânica produzindo o biogás (CHERNICHARO, 2007; PUROHI et al., 2017; KUNZ et al., 2019). O biogás é um subproduto valioso do processo, composto essencialmente de metano (50% - 75% em volume), dióxido de carbono (25% - 50% em volume) e pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço em função do tipo do substrato (FNR, 2010). Assim, o volume de produção de biogás ou do metano, é um dos parâmetros mais importantes na operação de uma planta de digestão anaeróbia.

O Potencial Biometanogênico (BMP), do inglês *Biochemical Methane Potential* (BMP), corresponde a produção de metano final/total da digestão anaeróbia e reflete a decomposição biológica de substratos orgânicos (RODRIGUES et al., 2019). Entretanto para além da obtenção do potencial de biodegradabilidade de um substrato, este ensaio permite avaliar a possibilidade de inibição da digestão anaeróbia para diferentes condições, estimar melhores relações inóculo e substratos e ainda verificar o tempo de detenção necessário para se completar a digestão anaeróbia de um substrato complexo (ANGELIDAKI et al, 2009; BLASIUS, 2019). Modelos estatísticos têm sido associados aos ensaios da BMP por forma a descrevê-los e a auxiliar na obtenção de parâmetros que descrevem o processo de digestão anaeróbia de um determinado substrato. Nesse sentido, a modelagem matemática aplicada à digestão anaeróbia resulta num melhor entendimento das dinâmicas do processo, revelando oportunidades de otimização e melhoria do desempenho de

biodigestores, evitando assim instabilidades no processo (LAUWERS et al., 2013; MANJUSHA; BEEVI, 2016). Além disso, a aplicação de modelos agiliza a tomada de decisão por parte das indústrias de produção de biogás (RODRIGUES et al., 2019). Nesse contexto, a modelagem do potencial de metanização de RSU com presença de nanopartículas é útil na avaliação dos possíveis efeitos das NPs no processo de degradação anaeróbia, em escala laboratorial, e assim compreender os possíveis efeitos que estes podem ter nos biodigestores em escala real e em aterros sanitários. Nesse sentido, Yang et al. (2012) estudaram os efeitos de nanopartículas de prata (NPAg) em biorreatores idênticos ao aterros sanitários, em diferentes concentrações, tendo verificado que em baixas concentrações (1 mg NPAg/kg) os efeitos na digestão anaeróbia são mínimos e que em concentrações acima de 10 mg NPAg/kg acaba inibindo a metanogênese e consequente produção de biogás a partir dos RSU. A comparação dos efeitos de NPAg e íons de prata ( $Ag^+$ ) nos aterros sanitários foi o objetivo do estudo de Yang et al (2013). No referido estudo, foi mostrado que os íons de prata na concentração de 10 mg/kg têm efeitos mínimos na produção de metano, ao contrário do que acontece com as NPAg. Isso acontece possivelmente devido a liberação lenta e prolongada de íons de prata ( $Ag^+$ ), aumentando sua biodisponibilidade e dissolução em lixiviados. Ensaio do BMP tem sido utilizados para avaliar a toxicidade de metais como óxidos de ferro e alumínio sobre lodos anaeróbios (ÜNŞAR; PERENDECI, 2018). Assim nesse trabalho foi aplicado o ensaio BMP na determinação dos efeitos de NPAg na digestão anaeróbia da FORSUDp.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a aplicabilidade de diferentes modelos estatísticos na descrição do ensaio de BMP de RSU com presença de nanopartículas de prata, considerando a obtenção dos seus parâmetros e seus erros associados.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Delineamento experimental

Nesse ensaio conduzido no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), foram avaliados a influência de nanopartículas de prata (NPAg) no processo de biodegradação de um substrato composto da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos padronizada (FORSUDp) e do inóculo (lodo de esgoto), através do ensaio BMP. A FORSUDp representou uma mistura de matéria orgânica seguindo o padrão quali-quantitativo adaptado de Pinto (2000). Para o ensaio foi utilizado o *Automatic Methane Potential Test System II* (AMPTS II). Esse sistema foi mantido sob temperatura controlada na faixa de 32 a 35 °C, em caixa térmica de banho maria, além de agitação constante. O experimento foi dividido em duas etapas, em que na primeira foram testadas as concentrações de nanopartículas de prata (NPAg) de 5, 15 e 45 mgNPAg/kg RSU e na segunda a concentração de 450 mgNPAg/kg RSU. Foram escolhidas as nanopartículas de prata em base alcoólica PVA (em álcool polivinílico), com concentração comercial de 10000 ppm, uma vez que é o tipo mais estável e mais comercializado, sendo diluídas e misturadas em solução de 40 mL. As NPAg foram fornecidas pela empresa TNS Solutions. O ensaio foi feito em triplicata e acompanhada por um branco (sem adição de NPAg), sendo os resultados expressos como a média da produção acumulada de metano (NmL).

### 3.2 Modelagem matemática

Para a modelagem matemática foram testados três modelos com diferentes complexidades, a saber: o modelo de primeira ordem (o mais simples), o modelo função transferência e o modelo sigmoidal do tipo logístico. O modelo logístico e função Transferência (GALLIPOLI et al., 2020) foram aplicados na análise do potencial de metanização e obtenção dos coeficientes cinéticos de substratos orgânicos com presença de nanopartículas de prata, devido aos seus frequentes usos na literatura. Parâmetros como o Potencial de Produção de metano (S) em unidade de volume

(NmL), taxa máxima de produção de metano ( $R_{max}$ ) em unidades de volume por tempo (NmL/hora) e duração da fase lag ( $\lambda$ ) em horas (horas), foram determinados para cada modelo, a partir do melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo. O modelo baseado na cinética de primeira-ordem (GALLIPOLI et al., 2020), em particular, foi testado uma vez que, quando se ajusta adequadamente os dados, permite a determinação da constante global de primeira-ordem de degradação do substrato em metano ( $k$ ). Os modelos utilizados estão apresentados na Tabela 1. É importante frisar que o modelo função transferência resulta do modelo de primeira-ordem com a substituição da constante  $k$  pela razão entre  $R_{max}$  e  $S$ , quando  $\lambda$  for igual a zero.

**Tabela 1.** Modelos aplicados na avaliação do potencial de metanização de substratos contendo nanopartículas de prata.

Modelos	Equações
Primeira-ordem	$M = S \cdot (1 - e^{-kt})$
Função Transferência	$M = S \cdot \left[ 1 - \exp \exp \left( \frac{R_{max} (\lambda - t)}{S} \right) \right]$
Logístico	$M = \frac{S}{1 + \exp \left( \frac{4R_{max} (\lambda - t)}{S} + 2 \right)}$

Os ajustes dos modelos aos dados experimentais, a determinação dos parâmetros dos modelos e seus erros associados foram efetuados no Python por intermédio da função *curvefit* da biblioteca Scipy. Esta função usa o método dos mínimos quadrados para ajustar funções à um determinado conjunto de dados (SCIPY.ORG, 2020). A partir dos valores dos parâmetros e seus erros, buscou-se uma correlação entre os parâmetros dos modelos com a concentração de NPAg através da regressão linear, feitas no Microsoft Excel.

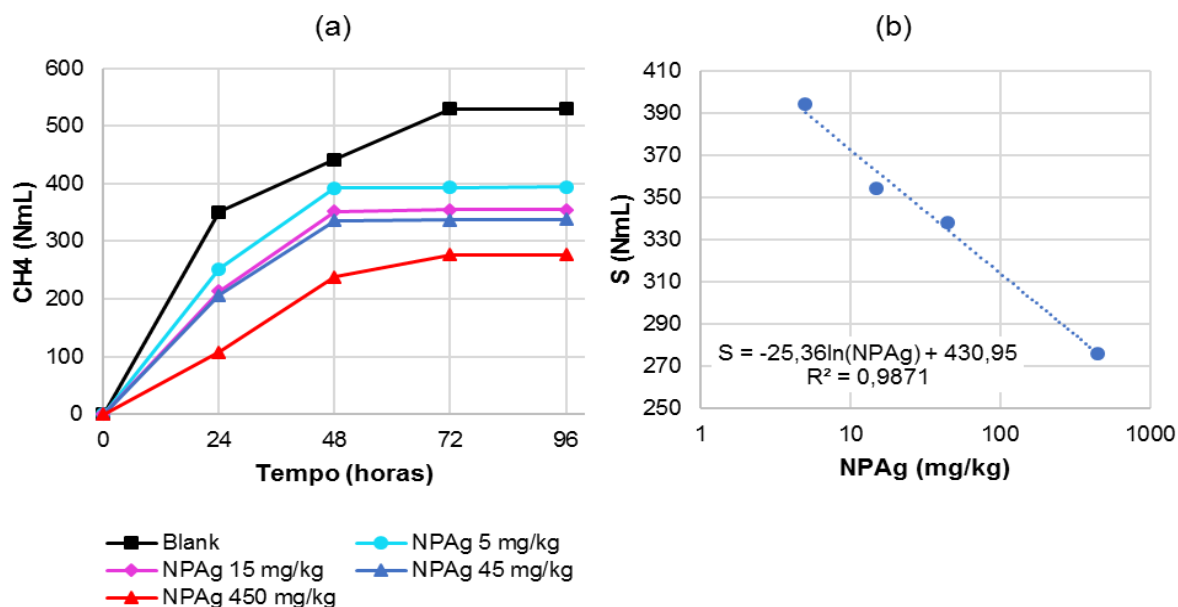
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Ensaio do BMP de RSU com presença de nanopartículas de prata

Os resultados em termos de produção acumulada média de metano para o ensaio da BMP do substrato com diferentes concentrações de nanopartículas de prata do tipo PVA estão apresentados na Figura 1a. Os resultados obtidos mostram que para as amostras com presença de NPAg, os incrementos mais significativos ocorrem nas primeiras 48h e após, a produção de metano se estabiliza nos reatores. Já no caso particular do branco, que não contém NPAg, o incremento continua até 72h do experimento e só se estabiliza após esse período, atingindo um volume acumulativo total médio de cerca de 530 NmL CH<sub>4</sub>. Ainda na Figura 1a, é possível verificar que existe uma tendência de redução na produção de metano em função do aumento na concentração de nanopartículas de prata. O menor potencial de produção de metano foi causado pela concentração de nanopartículas de 450 mg/kg. A partir dos resultados experimentais apresentados na Figura 1a é possível verificar que o parâmetro  $S$ , que representa o potencial de produção de metano, pode ser facilmente ser determinado. O mesmo representa o valor máximo atingido ou o valor da estacionaridade das curvas de produção acumulada de metano. Assim, foi possível correlacionar este parâmetro com as diferentes concentrações de NPAg testadas, a partir da regressão linear. Conforme pode ser observado na Figura 1b, existe uma relação linear entre o parâmetro  $S$  e o logaritmo da concentração de NPAg, conforme a equação apresentada na figura. A partir da regressão linear, pode-se estimar empiricamente os valores de  $S$  para concentrações intermediárias de nanopartículas de prata que não foram testadas experimentalmente. O  $R^2$  desse ajuste foi de 0.9871 que demonstra um bom ajuste destes dados pela equação. Assim, pode-se concluir a partir destes dados, que o aumento na concentração de NPAg ocasiona uma redução no potencial de produção de metano. Este resultado é compatível com os estudos de Yang et al (2012)

e Bolyard et al (2013) que observaram que para baixas concentrações de NPAg poucas eram os efeitos na produção de acumulada de metano mas que em concentrações de NPAg maiores, pode-se ocasionar uma redução significativa na produção de metano.

**Figura 1.** (a) Produção acumulada média de metano ao longo do período do ensaio e (b) relação entre o potencial de produção de metano (S) para diferentes concentrações de NPAg



## 4.2 Modelagem matemática

A partir dos dados experimentais, testou-se diferentes modelos, conforme a complexidade, por forma a encontrar o modelo mais simples que possa descrever satisfatoriamente os resultados obtidos. Como o parâmetro S dos modelos foi possível de ser identificado facilmente através dos dados experimentais, esse parâmetro foi fixado durante os ajustes por parte dos diferentes modelos apresentados na sequência.

### 4.2.1 Modelo Função Transferência e primeira-ordem

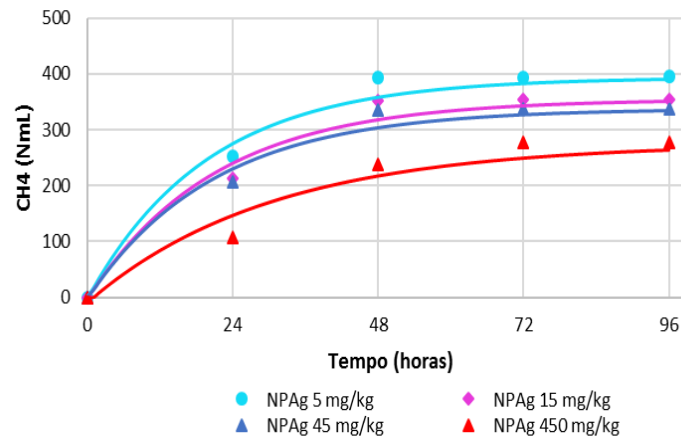
Os modelos função transferência e de primeira-ordem são os mais simples dentre os três modelos aplicados. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do modelo função transferência com os seus respectivos erros padrão associados. No caso do parâmetro  $R_{max}$ , os erros das estimativas são coerentes, entretanto para o caso do  $\lambda$  pode-se ver que os erros associados a esse parâmetro são superiores ao próprio valor estimado, o que é incoerente do ponto de vista estatístico. Isso significa que não se pode confiar nos valores deste parâmetro fornecido por este modelo, nas condições particulares deste experimento. Com isso, pode-se concluir que a modelo função transferência não descreve satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos. A Figura 2 demonstra o fato supracitado, no qual pode-se constatar que as curvas construídas a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 2, não conseguem ajustar todos os pontos experimentais de forma satisfatória. Este modelo tende a superestimar os valores iniciais e a subestimar os valores finais da produção acumulada de metano.

**Tabela 2.** Obtenção dos parâmetros do modelo função transferência a partir do ajuste dos dados experimentais

NPAg (mg/kg)	S (NmL)*	$R_{max}$ (NmL/hora)	$\lambda$ (hora)
5	394,4	19,85 ± 2,95	0,18 ± 1,21
15	354,3	16,83 ± 2,82	0,26 ± 1,49
45	337,9	16,23 ± 2,67	0,24 ± 1,44

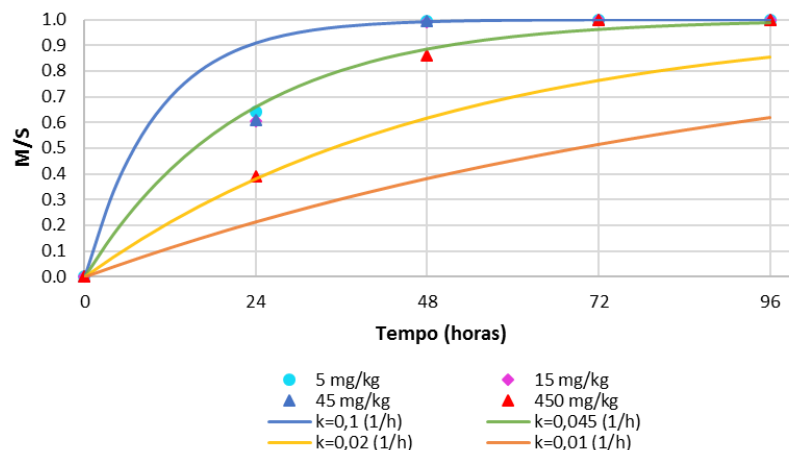
450                      276,3                      9,14 ± 1,99                      1,13 ± 3,12  
\* Valor fixado a partir dos dados experimentais

**Figura 2.** Ajuste do modelo função transferência aos dados experimentais



Uma vez que o modelo função transferência resulta do modelo de primeira-ordem, conforme explanado na seção 3.2, pode-se intuir que este último também não descreve bem os dados uma vez que, pela Tabela 2, já se pode ver que o  $\lambda$  apresenta valores próximos a zero para a maior parte das concentrações de NPAg testadas, demonstrando que o modelo função transferência se torna um modelo de primeira-ordem quando ajustado a esses dados. Assim, como se conhece o parâmetro S deste modelo, uma análise do valor da constante de degradação do substrato a metano (k) foi feito, conforme apresentado na Figura 3. A razão entre a produção de metano sobre o potencial de produção de metano (M/S), normaliza os dados das diferentes concentrações, ficando assim entre 0 para o valor mínimo alcançado pela curva de produção acumulada de metano e 1 para o valor máximo. Desta forma, foi possível avaliar todas as concentrações de NPAg testadas ao longo do período de duração do teste. Pela Figura 3, vê-se que quando o k é de 0,1 horas<sup>-1</sup>, o modelo consegue ajustar os dados somente após 48 horas do experimento, quando este atinge a estacionaridade. Entretanto, quando reduzimos o k para 0,045 horas<sup>-1</sup>, o modelo consegue descrever alguns dados intermediários (24 horas), mas subestima os valores de estacionaridade alcançados. Para valores de k menores (0,02 e 0,01 horas<sup>-1</sup>), o modelo de primeira ordem não consegue descrever os dados experimentais de modo adequado. Assim, desta análise, concluímos que o modelo de primeira-ordem, assim como o modelo função transferência, não são adequados na descrição desse experimento do BMP.

**Figura 3.** Ajuste do modelo de primeira-ordem aos dados experimentais variando-se os valores das constantes de degradação de primeira-ordem



#### 4.2.2 Modelo Logístico

O modelo logístico foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e que melhor descreve o experimento em questão. Isso se deve ao fato de ser um modelo sigmoidal e, portanto, considera a fase estacionária que foi observada nos dados. A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros deste modelo bem como os erros padrão associados. Nesse caso, vê-se que os valores dos erros dos parâmetros são coerentes ao contrário do que foi observado no modelo função transferência visto anteriormente. Entretanto, apesar do bom ajuste do modelo logístico aos dados, devido à baixa quantidade de pontos amostrais, os parâmetros apresentam erros padrão da estimativa relativamente elevados. No caso particular do  $R_{max}$ , o erro é, em média, na ordem de 25% do valor do parâmetro enquanto que no  $\lambda$  esse erro é, em média, na ordem de 17%.

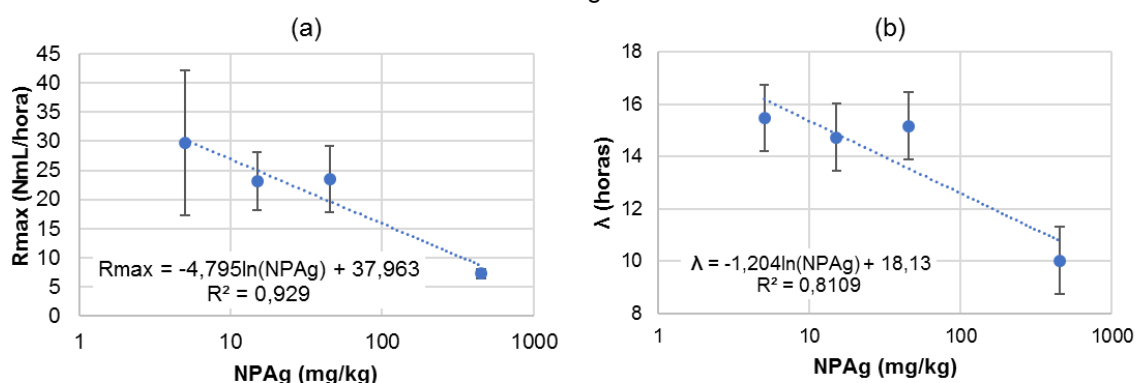
**Tabela 3.** Obtenção dos parâmetros do modelo logístico a partir do ajuste dos dados experimentais

NPAg (mg/kg)	S (NmL)*	$R_{max}$ (NmL/hora)	$\lambda$ (hora)
5	394,4	29,74 ± 12,45	15,47 ± 3,03
15	354,3	23,12 ± 4,93	14,73 ± 1,98
45	337,9	23,44 ± 5,66	15,17 ± 2,13
450	276,3	7,30 ± 0,81	10,02 ± 2,22

\* Valor fixado a partir dos dados experimentais

A partir dos dados da Tabela 3, buscou-se correlacionar os parâmetros  $R_{max}$  e o  $\lambda$  com as concentrações de NPAg conforme apresentado nas Figuras 4 (a) e (b). Observa-se que tanto o  $R_{max}$  quanto o  $\lambda$  apresentam uma relação linear com o logaritmo da concentração de NPAg. Sendo os coeficientes angulares das duas equações negativas, demonstra-se que existe uma redução na produção acumulada de metano em função do aumento na concentração de NPAg. No caso particular do  $R_{max}$ , o  $R^2$  do ajuste foi de 0,929 enquanto que para  $\lambda$  o valor foi menor, sendo este 0,811. Quando a concentração de NPAg for abaixo do limite de detecção (adotado <0,01), considerado para o branco, a taxa de produção de metano ( $R_{max}$ ) será de 60 NmL/hora e o tempo de retardamento ( $\lambda$ ) será de aproximadamente 24h, conforme se esperava já que sem NPAg viu-se que a produção acumulada média de metano foi superior.

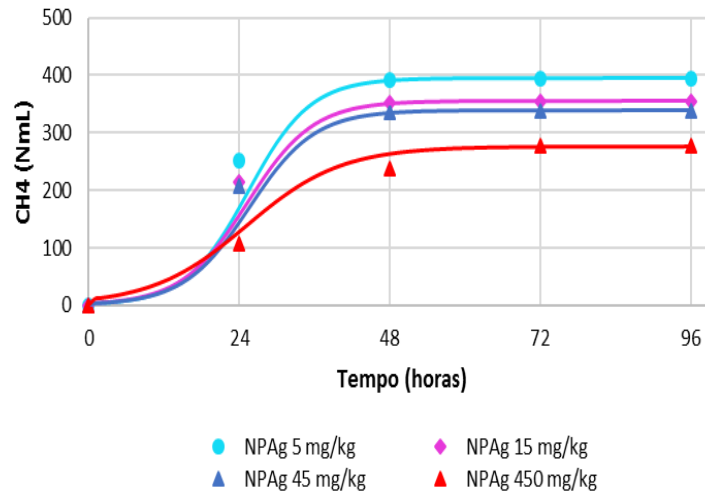
**Figura 4.** Relação entre os parâmetros  $R_{max}$  (a) e  $\lambda$  (b) pela concentração de NPAg através do ajuste do modelo logístico



Por fim, ajustando-se o modelo logístico sobre os dados experimentais, com os parâmetros definidos na Tabela 3, conforme a Figura 5, observa-se que este se ajusta melhor aos dados quando comparado aos modelos vistos anteriormente. Assim como obtido neste trabalho, estudos têm mostrado que os modelos sigmoidais, dentre os quais o modelo logístico, apresentam bons ajustes

dos dados de ensaios de digestão anaeróbia em escala laboratorial, como é o caso do BMP (SILVEIRA et al., 2018; FLORENTINO et al., 2010).

Figura 5. Ajuste do modelo logístico aos dados experimentais



## 5. CONCLUSÃO

Com o aumento no consumo de nanomateriais, ocorre também o aumento de deposição de NPs no local de disposição final de RSU, pelo que estudos destes são importantes na avaliação dos impactos destes materiais no ambiente. Neste estudo, no qual, através da modelagem estatística avaliou-se os efeitos das NPAg no processo de digestão anaeróbia dos RSU, foi possível constatar que existe uma relação linear entre o potencial de produção de metano (S) e o logaritmo concentração de NPAg, conforme a equação empírica obtida na regressão linear. Assim, quanto maior a concentração de NPs em resíduos (ou oriundas de outras fontes), maiores são as probabilidades de estes ocasionarem uma inibição ou redução nas atividades dos microrganismos responsáveis pela degradação dos RSU nos locais de disposição final. Além disso, a aplicação de modelos estatísticos ao ensaio BMP auxiliou na obtenção de parâmetros dos modelos e na caracterização do processo de digestão anaeróbia de resíduos com presença de NPAg. Dos três modelos aplicados, o modelo logístico foi o que melhor ajustou os dados experimentais, fornecendo valores mais coerentes, tanto para os parâmetros deste modelo quanto para seus erros padrão associados. A partir da regressão linear dos parâmetros deste modelo com a concentração de NPAg, foram obtidas equações empíricas que demonstram o decréscimo nos valores dos parâmetros com o aumento na concentração de NPAg. Entretanto, verificou-se que o número reduzido de pontos amostrais resulta em erros relativamente elevados dos parâmetros, tendo este fato sido um limitante à aplicação de modelos mais robustos a este ensaio. Portanto, recomenda-se que ao desenvolver estes tipos de experimentos, que se levantem maiores quantidades de pontos amostrais ao longo do período do ensaio. Com este trabalho foi possível concluir que através da modelagem matemática da digestão anaeróbia, consegue-se entender melhor as dinâmicas deste processo e as implicações dos procedimentos experimentais nos modelos que descrevem a produção de metano.

## 1. REFERÊNCIAS

ANDRADE, L.R. Estudo da toxicidade e genotoxicidade induzidas por diferentes nanopartículas *in vivo*. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Biologia)- Universidade Federal de Goiás, Instituto de Ciências Biológicas, Goiânia. 2012.

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

BLASIUS, J. P. Influência de diferentes composições de resíduos alimentares no processo de biometanização. 2019. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (unesp), Rio Claro, 2019.

BOLYARD, Stephanie C.; REINHART, Debra R.; SANTRA, Swadeshmukul. Behavior of Engineered Nanoparticles in Landfill Leachate. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], p. 8114-8122, 10 jul. 2013. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es305175e>. Acesso em: 25 abr. 2020.

BONATTO, Isabela da Cruz. Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto. 2019. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,sc, 2019.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

DANKOVICH, Theresa A.; GRAY, Derek G.. Bactericidal Paper Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 45, n. 5, p. 1992-1998, mar. 2011. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es103302t>. Acesso em: 25 abr. 2020.

FARRÉ, Marinella; GAJDA-SCHRANTZ, Krisztina; KANTIANI, Lina; BARCELÓ, Damià. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, [s.l.], v. 393, n. 1, p. 81-95, 6 nov. 2008. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18987850>. Acesso em: 25 abr. 2020.

FLORENTINO, Helenice de Oliveira; BISCARO, Adriana de Fátima Vilela; PASSOS, José Raimundo de Souza. Funções Sigmoidais Aplicadas na Determinação da Atividade Metanogênica Específica - AME. *Rev.Bras.Biom.*, São Paulo, n.28, n.1, p. 141–150, 2010.

FNR. Guia Prático do Biogás: 5. ed. Ot Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe E.v., 2010. 233 p.

GALLIPOLI, Agata; BRAGUGLIA, Camilla M.; GIANICO, Andrea; MONTECCHIO, Daniele; PAGLIACCIA, Pamela. Kitchen waste valorization through a mild-temperature pretreatment to enhance biogas production and fermentability: kinetics study in mesophilic and thermophilic regimen. : Kinetics study in mesophilic and thermophilic regimen. *Journal Of Environmental Sciences*, [s.l.], v. 89, p. 167-179, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2019.10.016>.

JOUE: Jornal Oficial da União Europeia. Recomendação da Comissão de 18 de Outubro de 2011 Sobre A Definição de Nanomaterial. 2011. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>. Acesso em: 25 abr. 2020.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; AMARAL, André Cestonaro do (ed.). Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato. Concórdia, Sc: Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

LAUWERS, Joost; APPELS, Lise; THOMPSON, Ian P.; DEGRÈVE, Jan; VAN IMPE, Jan F.; DEWIL, Raf. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: power and

limitations. : Power and limitations. *Progress In Energy And Combustion Science*, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 383-402, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2013.03.003>.

MACHECA, Afonso Daniel. Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica de moçambique. 2012. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Sc, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/100576/308813.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 abr. 2020.

MANJUSHA, C.; BEEVI, B. Sajeena. Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste. *Procedia Technology*, [s.l.], v. 24, p. 654-660, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.174>.

PANDIT, Prabhakar Dattatray; GULHANE, Madhuri Kisanrao; KHARDENAVIS, Anshuman A.; VAIDYA, Atul N.. Technological Advances for Treating Municipal Waste. *Microbial Factories*, [s.l.], p. 217-229, 2015. Springer India. [http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-2598-0\\_13](http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-2598-0_13).

PASCHOALINO, Matheus P.; MARCONE, Glauciene P. S.; JARDIM, Wilson F.. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000200033>. Acesso em: 25 abr. 2020.

PINTO, D.M.C.R. Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 175 p., 2000.

PUROHIT, Hemant J.; KALIA, Vipin Chandra; VAIDYA, Atul N.; KHARDENAVIS, Anshuman A. (ed.). *Optimization and Applicability of Bioprocesses*. India: Springer, 2017. 418 p.

REINHART, Debra R.; BERGE, Nicole D.; SANTRA, Swadeshmukul; BOLYARD, Stephanie C.. Emerging contaminants: nanomaterial fate in landfills. : Nanomaterial fate in landfills. *Waste Management*, [s.l.], v. 30, n. 11, p. 2020-2021, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.004>.

RODRIGUES, R.P.; RODRIGUES, D.P.; KLEPACZ-SMOLKA, A.; MARTINS, R.C.; QUINA, M.J. Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 649, p. 1599–1608, 2019.

SCIPY.ORG. Scipy.optimize.curve\_fit. Disponível em: <[https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve\\_fit.html](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html)>. Acesso em: 11 fev. 2020.

SILVEIRA, S. C.; MUNIZ, J. A.; SOUSA, F. A.; CAMPOS, A. T. Modelos não lineares ajustados à produção acumulada de biogás provenientes de camas sobrepostas de suínos. *Revista Agrogeoambiental*, Pouso Alegre, v. 10, n. 3, p. 91-103, jul./set. DOI: <http://dx.doi.org/10.18406/2316-1817v10n320181168>

ÜNŞAR, Elçin Kökdemir; PERENDECI, Nuriye Altınay. What kind of effects do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles have on anaerobic digestion, inhibition or enhancement? *Chemosphere*, [s.l.], v. 211, p. 726-735, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.014>.

YANG, Yu; GAJARAJ, Shashikanth; WALL, Judy D.; HU, Zhiqiang. A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics. *Water Research*, [s.l.], v. 47, n. 10, p. 3422-3430, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.040>.

YANG, Yu; XU, Meng; WALL, Judy D.; HU, Zhiqiang. Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste. *Waste Management*, [s.l.], v. 32, n. 5, p. 816-825, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.009>.