

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA LARANJA
SUBMETIDOS A PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICO E ÁCIDO VISANDO A
PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Ivan Mangini

Prof(a). Dr(a). Sandra Imaculada Maintinguer

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Ivan Mangini

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO
DA LARANJA SUBMETIDOS A PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICO E
ÁCIDO VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP
2024

M277d Mangini, Ivan
Digestão anaeróbia de resíduos do processamento da laranja submetidos a pré-tratamentos térmico e ácido visando a produção de biogás / Ivan Mangini. -- Rio Claro, 2024
62 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientadora: Sandra Imaculada Maintinguer

1. metano. 2. agroindústria. 3. resíduos orgânicos. 4. biodigestão anaeróbia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IVAN MANGINI

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DO
PROCESSAMENTO DA LARANJA SUBMETIDOS A PRÉ-
TRATAMENTOS TÉRMICO E ÁCIDO VISANDO A
PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.


Comissão Examinadora

Sandra Imaculada Maintinguer (orientador)


Lorena Oliveira Pires

Michel Brienzo

Rio Claro, 01 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente
 IVAN MANGINI
Data: 06/07/2024 19:16:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) aluno(a)

Documento assinado digitalmente
 SANDRA IMACULADA MAINTINGUER
Data: 09/07/2024 10:22:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Primeiramente, agradeço à minha orientadora, Prof(a). Dr(a). Sandra Imaculada Maintinguer pela orientação dedicada e paciência ao longo deste processo. Agradeço também aos membros da banca examinadora por suas avaliações críticas e sugestões construtivas que enriqueceram este trabalho.

Não poderia deixar de mencionar o apoio fundamental da minha família, meus pais Roberto e Creusa, meu irmão Lucas e meus sobrinhos Enzo e Elizabeth. A república Réptil e aos amigos, que estiveram ao meu lado, apoiando, oferecendo encorajamento e compreensão durante os desafios enfrentados.

Agradeço à Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) e ao Comitê Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica da Unesp pela oportunidade de realizar Iniciação Científica com bolsa PIBIC, o que contribuiu para a maturidade do trabalho atual.

Por fim, agradeço a todos os professores e funcionários do IPBEN, colegas e instituições que forneceram apoio técnico e recursos indispensáveis para a conclusão deste estudo. Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e o suporte de todos vocês.

Muito obrigado!

RESUMO

Os resíduos sólidos orgânicos representam um problema ambiental, devido à sua capacidade de fermentação e biodegradabilidade, além de seu descarte inadequado gerar uma série de impactos ambientais. Concomitante a isso, o biogás representa uma energia limpa que pode ser utilizada diretamente como combustível, com vantagens únicas e potencial em contribuir na solução de problemas ambientais, além de questões sociais. Sendo assim, o aproveitamento desses materiais como substratos para a produção de biogás se torna benéfico. Neste sentido, este estudo avaliou a geração de biogás a partir do bagaço da laranja (resíduo sólido após a extração do suco), submetidos a pré-tratamento térmico com adições de ácido acético e clorídrico (m/m), em diferentes concentrações e tempo de exposição a autoclavagem. Foram montados reatores anaeróbios em batelada, codigeridos em esgoto sanitário sintético e lodo granular anaeróbio, visando a liberação de açúcares para aumentar a produção de metano, por digestão anaeróbia. Os pré-tratamentos ocorreram com adição de 2% e 5% de ácido acético e clorídrico (m/m), separadamente, com exposição do resíduo em autoclave vertical a 120°C, por 30 e 60 minutos, a pressão de 1kgf/cm². Reatores anaeróbios em batelada (1L) foram alimentados com 0,7L (15 g/L DQO + esgoto sanitário sintético, separadamente), 30% (v/v) de lodo granular de reator UASB oriundo do tratando resíduos avícolas, headspace (0,3 L N₂ 99,9%). Reatores controle foram montados sem pré-tratamento. O pré-tratamento ácido aumentou o volume acumulado de metano em concentrações de 2% de ácido e 60 minutos de exposição ao processo de autoclavagem. Concentrações elevadas de ácido inibiram a produção de metano devido, supostamente, à formação de compostos tóxicos como fenóis e furfurais. O aumento do tempo de exposição de 30 para 60 minutos elevou a produção de metano em 29,54% para ácido acético e 17,85% para ácido clorídrico, mas sem diferenças significativas. Além disso, o pré-tratamento aumentou os valores de carboidratos totais disponíveis. Portanto, os resultados indicam que o pré-tratamento ácido, especialmente em concentrações baixas (<5%) e tempos de exposição maiores que 30 minutos, podem ser uma estratégia eficaz para aumentar a produção de metano pela digestão anaeróbia na biomassa lignocelulósica, desde que se evite a formação de compostos tóxicos.

Palavras-chave: metano. agroindústria. resíduos orgânicos. biodigestão anaeróbia.

ABSTRACT

Organic solid waste represents an environmental problem due to its fermentation and biodegradability, and its improper disposal generates a series of environmental impacts. Concurrently, biogas represents a clean energy that can be used directly as fuel, with unique advantages and potential to contribute to solving environmental problems, as well as social issues. Therefore, utilizing these materials as substrates for biogas production becomes beneficial. In this regard, this study evaluated the generation of biogas from orange bagasse (solid waste after juice extraction), subjected to thermal pretreatment with additions of acetic and hydrochloric acids (w/w), at different concentrations and exposure times to autoclaving. Anaerobic batch reactors were set up, co-digested with synthetic sanitary sewage and anaerobic granular sludge, aiming at the release of sugars to increase methane production through anaerobic digestion. The pretreatments were conducted with the addition of 2% and 5% acetic and hydrochloric acids (w/w), separately, with the residue exposed in a vertical autoclave at 120°C, for 30 and 60 minutes, at a pressure of 1 kgf/cm². Anaerobic batch reactors (1L) were fed with 0.7L (15 g/L COD + synthetic sanitary sewage, separately), 30% (v/v) granular sludge from a UASB reactor treating poultry waste, headspace (0.3 L N₂ 99.9%). Control reactors were set up without pretreatment. Acid pretreatment increased the accumulated volume of methane at concentrations of 2% acid and 60 minutes of exposure to the autoclaving process. High acid concentrations inhibited methane production, presumably due to the formation of toxic compounds such as phenols and furfurals. Increasing the exposure time from 30 to 60 minutes elevated methane production by 29.54% for acetic acid and 17.85% for hydrochloric acid, but without significant differences. Additionally, pretreatment increased the values of total available carbohydrates. Therefore, the results indicate that acid pretreatment, especially at low concentrations (<5%) and exposure times greater than 30 minutes, can be an effective strategy to increase methane production through anaerobic digestion in lignocellulosic biomass, provided the formation of toxic compounds is avoided.

Keywords: methane. agroindustry. organic waste. anaerobic digestion. biofuels.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA	11
FIGURA 2 – ESTRUTURA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	15
FIGURA 3 – ILUSTRAÇÃO DA ATUAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO NA PAREDE CELULAR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	17
FIGURA 4 - ETAPAS EXPERIMENTAIS PARA A REALIZAÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA	22
FIGURA 5 – RESÍDUO DA LARANJA NAS DIFERENTES ETAPAS	23
FIGURA 6 - SISTEMA DE DESLOCAMENTO DE VOLUME DE BIOGÁS GERADO DURANTE OPERAÇÃO DOS REATORES	28
FIGURA 7 – CARBOIDRATOS TOTAIS OBTIDOS NO RESÍDUO DA LARANJA.....	34
FIGURA 8 – AVALIAÇÃO TEMPORAL DO VOLUME ACUMULADO E VOLUME ACUMULADO AJUSTADO DE METANO (CH ₄) PRODUZIDO NOS ENSAIOS REALIZADOS	36
FIGURA 9 – VARIAÇÃO TEMPORAL DO VOLUME ACUMULADO E VOLUME ACUMULADO AJUSTADO DE METANO (CH ₄) PRODUZIDO PARA 30 E 60 MINUTOS DE AUTOCLAVAGEM (2% DE ÁCIDO)	39
FIGURA 10 – VARIAÇÃO TEMPORAL DO VOLUME ACUMULADO E VOLUME ACUMULADO AJUSTADO DE METANO (CH ₄) PRODUZIDO PARA 30 E 60 MINUTOS DE AUTOCLAVAGEM (5% DE ÁCIDO)	40
FIGURA 11 – VARIAÇÃO TEMPORAL DO VOLUME ACUMULADO E VOLUME ACUMULADO AJUSTADO DE METANO (CH ₄) PRODUZIDO PARA CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO (30 MINUTOS DE AUTOCLAVAGEM)	42
FIGURA 12 – VARIAÇÃO TEMPORAL DO VOLUME ACUMULADO E VOLUME ACUMULADO AJUSTADO DE METANO (CH ₄) PRODUZIDO PARA CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO (60 MINUTOS DE AUTOCLAVAGEM)	43
FIGURA 13 – RESULTADOS DE REMOÇÃO DE DQO E CARBOIDRATOS TOTAIS.....	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO TÍPICAS DO BIOGÁS	13
TABELA 2 – TEOR DE FIBRAS (LIGNINA, HEMICELULOSE E CELULOSE) DO BAGAÇO DA LARANJA SEGUNDO VÁRIOS AUTORES.....	21
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DO ESGOTO DOMÉSTICO SINTÉTICO	23
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DO MEIO DEL NERY	24
TABELA 5 – CONDIÇÕES DOS ENSAIOS	26
TABELA 6 – PARÂMETROS E MÉTODOS UTILIZADOS	28
TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS OBTIDAS DO SUBSTRATO E INÓCULO	31
TABELA 8 – CARBOIDRATOS TOTAIS OBTIDOS NO RESÍDUO DA LARANJA	33
TABELA 9 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO AJUSTE DA EQUAÇÃO DE GOMPertz MODIFICADA.....	37
TABELA 10 – EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO NA COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DO RESÍDUO.....	44
TABELA 11 – COMPARAÇÃO COM A LITERATURA DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	45
TABELA 12 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA.....	46
TABELA 13 - RESULTADOS DE DQO E CARBOIDRATOS TOTAIS	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	GERAL	10
2.2	ESPECÍFICOS	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1	DIGESTÃO ANAERÓBIA	11
3.2	BIOGÁS	13
3.3	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	14
3.4	PREPARO DO SUBSTRATO (SECAGEM)	16
3.5	PRÉ-TRATAMENTOS	16
3.5.1	<i>Fragmentação mecânica – físico</i>	18
3.5.2	<i>Hidrólise ácida – químico</i>	18
3.6	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E A LARANJA	19
3.7	INÓCULO (LODO GRANULAR).....	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	SUBSTRATO	22
4.2	INÓCULO.....	24
4.3	REATIVAÇÃO E ENRIQUECIMENTO EM MEIO DE CULTIVO.....	24
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E INÓCULO	25
4.5	PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO.....	25
4.6	PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO	25
4.7	MONTAGEM E CONFIGURAÇÃO DOS REATORES	26
4.8	QUANTIFICAÇÃO TEMPORAL DE BIOGÁS	27
4.9	CONSUMO DE MATÉRIA ORGÂNICA EXPRESSO EM DQO E CARBOIDRATOS TOTAIS.....	28
4.10	AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA	29
4.11	NORMALIZAÇÃO DOS RESULTADOS DE VOLUME ACUMULADO DE METANO	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SUBSTRATO E INÓCULO	31
5.2	CARBOIDRATOS TOTAIS EM FUNÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO.....	32
5.3	VOLUME ACUMULADO DE METANO (CH ₄)	35

5.3.1	<i>Varição de produção de metano em função do tempo de exposição ao processo autoclavagem: 30 e 60 minutos</i>	38
5.3.2	<i>Varição na produção de metano em função do tipo de ácido utilizado: acético e clorídrico</i>	41
5.4	CONSUMO DE MATÉRIA ORGÂNICA EXPRESSO EM DQO E CARBOIDRATOS TOTAIS	47
6	CONCLUSÃO	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

O biogás surge como uma fonte energética alternativa por ser energia reciclável, renovável e limpa que pode ser utilizada diretamente como combustível. O uso de biogás está em desenvolvimento no mundo como um todo, pois apresenta vantagens únicas, como a conservação de energia e o potencial em contribuir na solução de problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis (Lora & Andrade, 2009), como a redução da emissão de gases de efeito estufa que contribuem para o aquecimento global, além de questões sociais. Além disso, pode ser obtido de diversas fontes. Resíduos orgânicos facilmente degradáveis como os da agroindústria, principalmente do processamento de frutas, podem ser utilizados na digestão anaeróbia para obtenção de biogás (GAO et al., 2019).

O descarte inadequado de resíduos sólidos orgânicos causa uma série de impactos ambientais, como a volatilização de gases, atração de agentes transmissores de doenças, geração de maus odores e chorume. A decomposição desses materiais orgânicos inicia-se sob ação de microrganismos logo após o seu descarte, ou seja, a partir do momento que esse tipo de material fica exposto às condições normais do ambiente, já sofre atividade de decomposição (PEREIRA NETO, et al., 2007).

Esses resíduos podem representar um problema ambiental devido à sua capacidade de fermentação e biodegradabilidade. Sendo assim, é relevante a necessidade de aproveitar esses materiais como substratos para a produção de biogás em pesquisas na área ou até mesmo como subprodutos para outras finalidades.

A China é o maior produtor mundial de citros seguida pelo Brasil e União Europeia. A laranja é a principal fruta cítrica cultivada no mundo, tendo sido produzidas 46 milhões de toneladas na safra 2019/20, contra 31,9 milhões de tangerinas e 8,3 milhões de limão e lima. Grande parte da produção de laranja no mundo é destinada para o processamento, 36% na safra 2019/20. (VIDAL, MARIA DE FÁTIMA, 2021).

A composição dos resíduos gerados a partir do processamento industrial da laranja é rica em celulose e lignina, presentes nas cascas e bagaço, que se apresentam como uma barreira na liberação de açúcares como glicose e frutose e, conseqüentemente, sua degradação por processos biológicos anaeróbios, com a conseqüente geração de biogás.

O bagaço da laranja, resíduo utilizado neste estudo, contém polímeros de carboidratos solúveis e insolúveis, o que o torna ideal para a produção de biocombustíveis, como o biogás. Dessa forma, resíduos como cascas, sementes e bagaços, podem ser utilizados para a geração de bioenergia.

Pré-tratamentos térmicos aplicados em diferentes biomassas como em microalgas têm sido eficazes à ruptura de sua parede celular rígida que é constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose e biopolímeros, moléculas extremamente resistentes ao ataque enzimático bacteriano, a fim de solucionar tal questão e como via para produção de biogás (MUSSGNUNG et al. 2010; RAS et al. 2010). Concomitantemente, os ácidos têm despertado interesse no tratamento de materiais lignocelulósicos para a produção de bioetanol, por promover resultados satisfatórios na hidrólise das hemiceluloses e no ataque às ligações da lignina (SÁ e BIANCHI, 2015). Etapas prévias de tratamentos aplicados em biomassas podem tornar o procedimento de digestão anaeróbia mais eficaz na obtenção um balanço energético positivo em comparação à biomassa bruta (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). Embora o pré-tratamento ácido seja um processo caro, garante melhoria na eficiência do processo e a longo prazo uma redução dos custos totais de produção (MIRAHMADI et al., 2010).

Nesse sentido, a aplicação de pré-tratamentos nos resíduos do processamento industrial da laranja poderão viabilizar o seu reaproveitamento sustentável na geração de biogás.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a geração de biogás a partir da digestão anaeróbia de resíduos do processamento da laranja submetidos a pré-tratamento térmico e ácido em diferentes condições, em reatores anaeróbios em batelada, codigeridos em esgoto sanitário sintético e lodo granular anaeróbio.

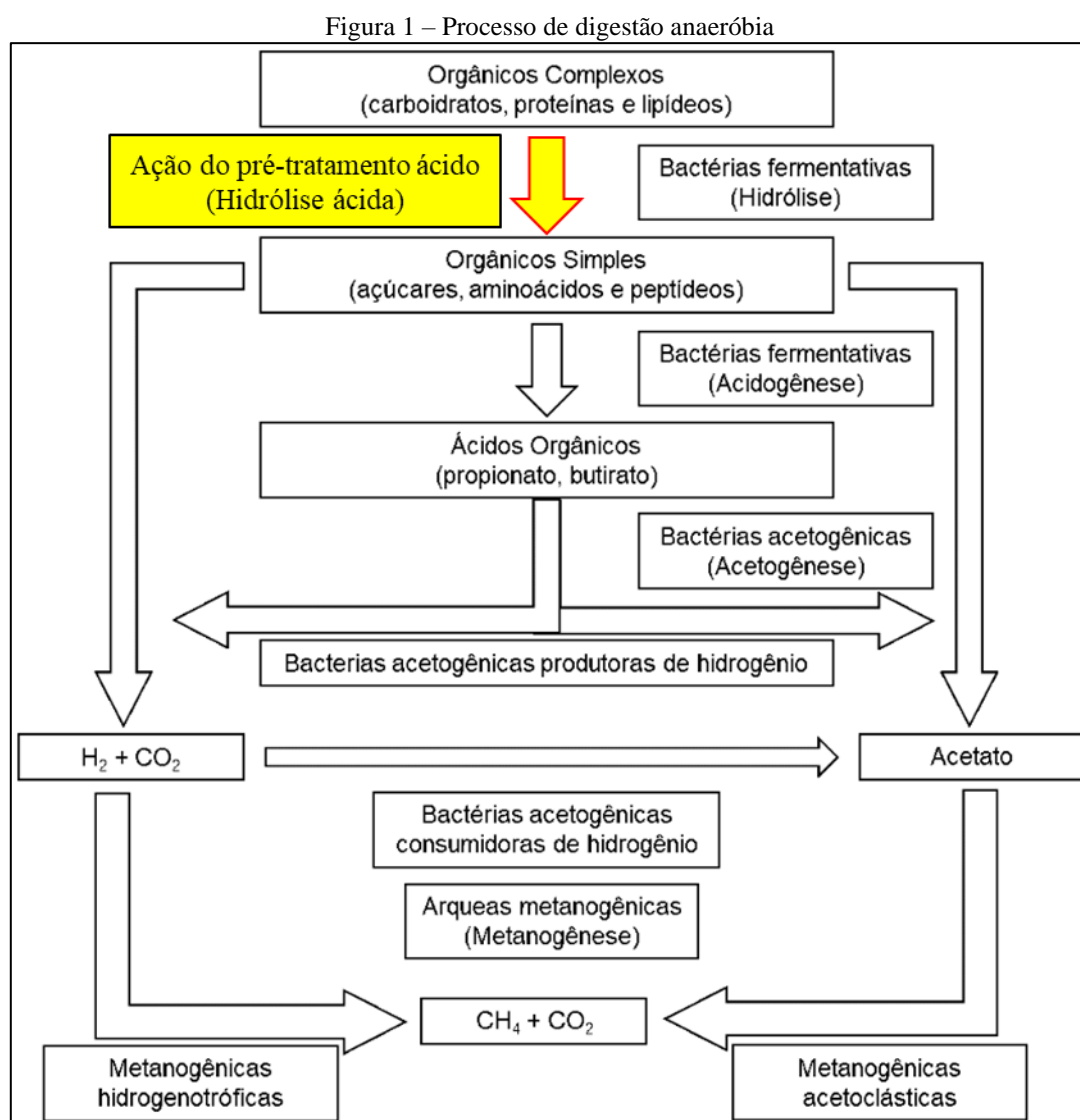
2.2 Específicos

- a. Aplicar pré-tratamento químico (térmico com adição de ácido acético e clorídrico em diferentes concentrações, separadamente) no resíduo do processamento da laranja em diferentes tempos de aquecimento;
- b. Operar reatores anaeróbios em batelada com resíduos do processamento da laranja pré-tratados;
- c. Avaliar a liberação de carboidratos totais após aplicação de pré-tratamento e seu consumo após digestão anaeróbia;
- d. Avaliar o consumo de matéria orgânica pela digestão anaeróbia em análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio) após a operação dos reatores e;
- e. Avaliar a geração do biogás nos reatores anaeróbios em batelada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de lodos é um processo complexo no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio, promove a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples como metano e gás carbônico. O processo para esta transformação se distingue em três etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, conforme a Figura 1 (PROSAB, 2003).



Fonte: Adaptada de VON SPERLING; CHERNICARO, 2005.

A hidrólise é a primeira fase do processo. Uma vez que os microrganismos não apresentam capacidade de assimilar a matéria orgânica particulada, um grupo de bactérias anaeróbias facultativas convertem o material orgânico insolúvel complexo (polímeros), como carboidratos, proteínas e lipídios em matéria orgânica solúvel simples (monômeros) ou matéria orgânica volátil, facilitando a penetração do substrato nas paredes celulares das bactérias fermentativas. A hidrólise dos polímeros geralmente ocorre lentamente em condições anaeróbias, e a taxa na qual o substrato é hidrolisado é afetado por vários fatores, como a temperatura do reator, tempo e composição do substrato no reator, pH do meio, tamanho das partículas e concentração de produtos da hidrólise (Lettinga et al., 1996; VON SPERLING; CHERNICARO, 2005). Além disso, resíduos lignocelulósicos são mais resistentes sendo que pré-tratamentos como a hidrólise ácida podem auxiliar no rompimento de tais paredes vegetais e assim liberar mais carboidratos para as demais etapas da digestão anaeróbia com rendimentos mais elevados de metano.

Na acidogênese, os produtos solúveis advindos da hidrólise são metabolizados dentro das células das bactérias fermentativas, onde são convertidos em muitos compostos simples, como ácidos graxos, álcoois, ácido lático, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfato de hidrogênio, que são posteriormente excretados (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

Na acetogênese, as bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos intermediários, subprodutos da fase acidogênica em substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

Em seguida, na metanogênese, os microrganismos metanogênicos são responsáveis pela sintetização de metano e dióxido de carbono, através da conversão de acetato e hidrogênio. Devido a afinidade pelo substrato e capacidade de produção de metano, elas são divididas em dois grupos principais, o que forma metano a partir de ácido acético ou metanol (arqueias metanogênicas acetoclásticas), e o que produz metano por meio de hidrogênio e dióxido de carbono (arqueias metanogênicas hidrogenotróficas). As acetoclásticas são predominantes na digestão anaeróbia, responsáveis por 60% a 70% de todo o metano produzido e consideradas as mais versáteis dentre os microrganismos metanogênicos. Com exceção das acetoclásticas, praticamente todas as espécies metanogênicas conhecidas são capazes de produzir metano por meio de hidrogênio e dióxido de

carbono. Ambos os grupos são essenciais para a manutenção do processo da digestão anaeróbia (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

De acordo com Luste et al. (2009), o processo de digestão anaeróbia oferece diversas vantagens, como a redução da quantidade de efluentes orgânicos liberados no ambiente, a diminuição da emissão de gases e materiais resultantes da degradação incontrolada, além da produção de biogás com teor de metano de 50 a 70%. Esse biogás pode ser utilizado para gerar eletricidade, como fonte de calor e como combustível veicular.

3.2 Biogás

O biogás foi descoberto por Shirley em 1667. Ele é gerado por fenômenos naturais em diversos locais do planeta, como pântanos, oceanos e água doce, além de fontes antropogênicas, como plantações de arroz alagadas, tratamento de efluentes e aterros sanitários (CASSINI, 2003).

Sua composição é uma mistura gasosa originada pela decomposição anaeróbia de materiais orgânicos, composta em maior parte por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), pequenas quantidades de vapor de água (H_2O vapor), ácido sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3), como apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 – Características e composição típicas do biogás

Parâmetro	Gás de aterros ¹	Biogás - digestão anaeróbia ²
Poder calorífico inferior (MJ/Nm^3)	16	23
Metano (% vol)	35-65	53-70
Dióxido de carbono (% vol)	15-50	30-47
Nitrogênio (% vol)	5-40%	-
Ácido sulfídrico (ppm)	<100	<1000
Amônia (ppm)	5	<100

¹ Produzido a partir matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários.

² Produzido a partir da matéria orgânica de resíduos agropecuários em reatores anaeróbios.

Fonte: PERSSON et al., 2006.

A composição e o conteúdo energético do biogás variam conforme o material orgânico utilizado e o processo de produção empregado. Além disso, os fatores que interferem em sua produção são: o tipo de reator, a atividade metanogênica da biomassa, o tempo de residência celular, a presença de substâncias inibidoras e ou limitantes do próprio processo, como o excesso de ácidos graxos voláteis e produtos alcalinos, a presença de substâncias tóxicas às bactérias e as

variações nos parâmetros quantitativos operacionais do reator, tais como a vazão, a carga, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a velocidade do fluxo (CHERNICHARO, 2007).

O biogás apresenta potencial de geração de energia elétrica e térmica, que pode ser usada para autoconsumo ou comercializada, através do uso como combustível veicular (biometano) ou para injeção em redes de gás.

Conforme a Tabela 1, o processo de digestão anaeróbia resulta em uma disponibilidade de 53% a 70% de metano, o que representa um poder calorífico entre 5300 à 7000 kCal/m³. Apesar dos diversos usos possíveis, atualmente o biogás é utilizado principalmente para a geração de eletricidade e para a produção de calor: 67% e 33% da quantidade total, respectivamente. Entretanto, atualmente os processos anaeróbios que apresentam potencial significativo para o aproveitamento energético do biogás são advindos da aplicação no tratamento de efluentes domésticos e industriais, resíduos agropecuários e resíduos sólidos urbanos (TRICASE e LOMBARDI, 2009).

3.3 Biomassa lignocelulósica

A biomassa pode ser definida como sendo todo material biológico, ou seja, recurso natural que pode ser transformado em energia, chamado de bioenergia (EICHLER et al., 2015). Este material compreende uma variedade de matérias-primas.

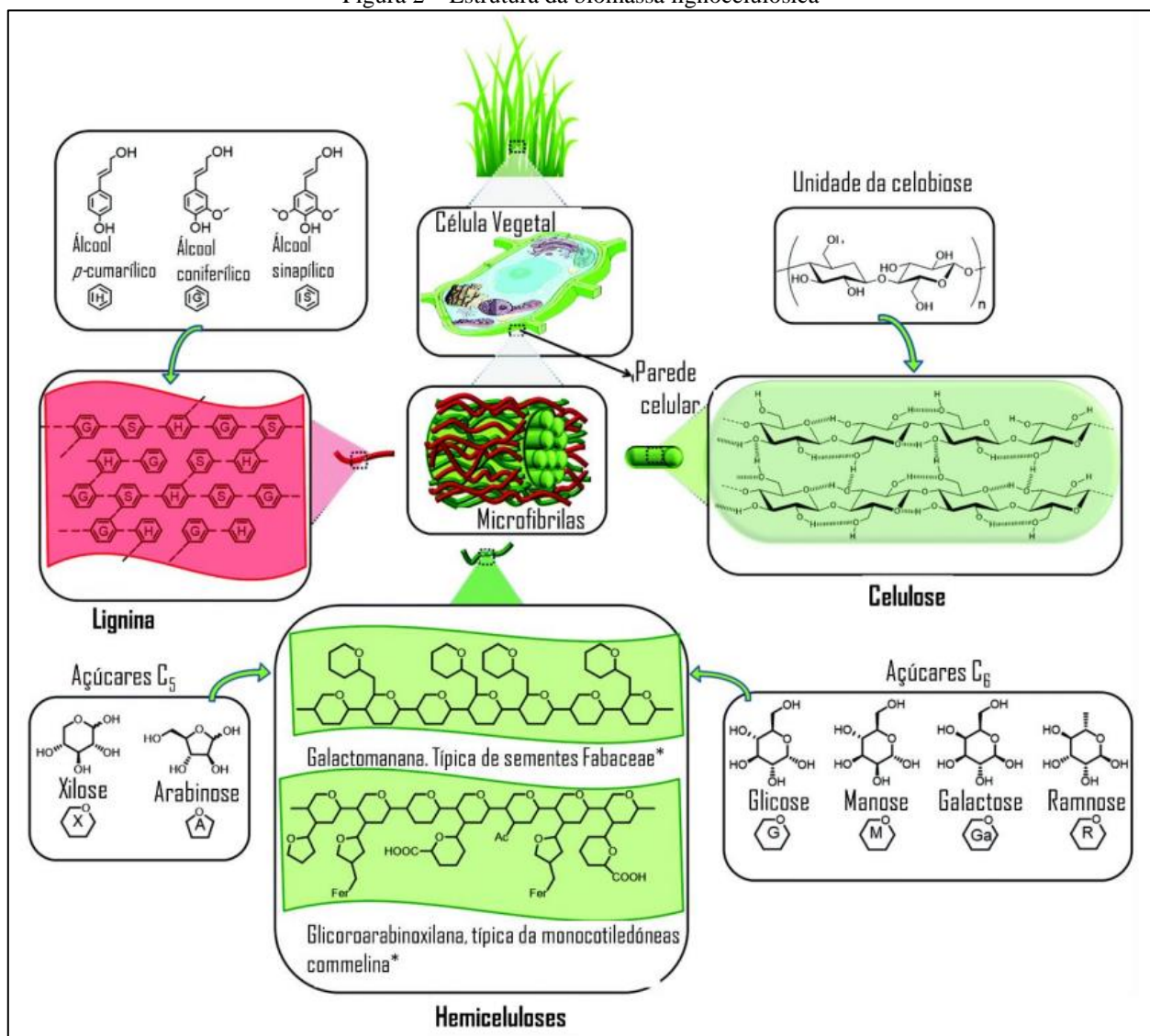
A alta heterogeneidade e a conseqüente complexidade química da biomassa vegetal fazem dela uma matéria-prima adequada para diversos produtos finais, incluindo energia, alimentos, produtos químicos e materiais (VAZ JUNIOR, 2020).

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, componentes da estrutura da parede celular das plantas (Figura 2), cujas porcentagens dependem da genética da planta. Com base no material seco, a biomassa lignocelulósica geralmente é composta por 70% a 80% de celulose e hemicelulose e 10% a 25% de lignina (NANDA et al., 2014).

Deste modo, a biomassa lignocelulósica vem se destacando como um potencial energético para a produção de combustíveis renováveis, uma vez que apresenta características promissoras: é uma energia renovável, apresenta queima limpa e com redução de particulados e de gases

poluentes, possui um ciclo de vida curto além de apresentar um valor agregado como subproduto para as agroindústrias, desempenhando assim um papel importante na sustentabilidade ambiental, social, industrial e energética do país (KUMAR et al., 2009; LUQUE et al., 2010).

Figura 2 – Estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G. M., 2016.

Como opções de biomassa lignocelulósica, incluem-se resíduos industriais e urbanos, resíduos do processamento de alimentos, resíduos agrícolas e florestais, como a casca de arroz, o bagaço e a palha de milho, além de microalgas, entre outros (LIU; ABRAHAMSON; SCOTT, 2012; SAINI).

A biomassa lignocelulósica possui uma parede celular que foi desenvolvida para proteger seus constituintes da degradação por microrganismos e animais. Sendo assim, para um aproveitamento efetivo, tem-se percebido a importância da aplicação de processos de pré-tratamento, que são aplicados à biomassa antes de seu processamento. Esses pré-tratamentos são significativos porque atuam na parede celular da fibra da biomassa, rompendo-a para facilitar o acesso aos constituintes de interesse: a celulose, a hemicelulose e a lignina, alterando assim a conformação das cadeias da celulose (HENDRIKS, 2018).

3.4 Preparo do substrato (secagem)

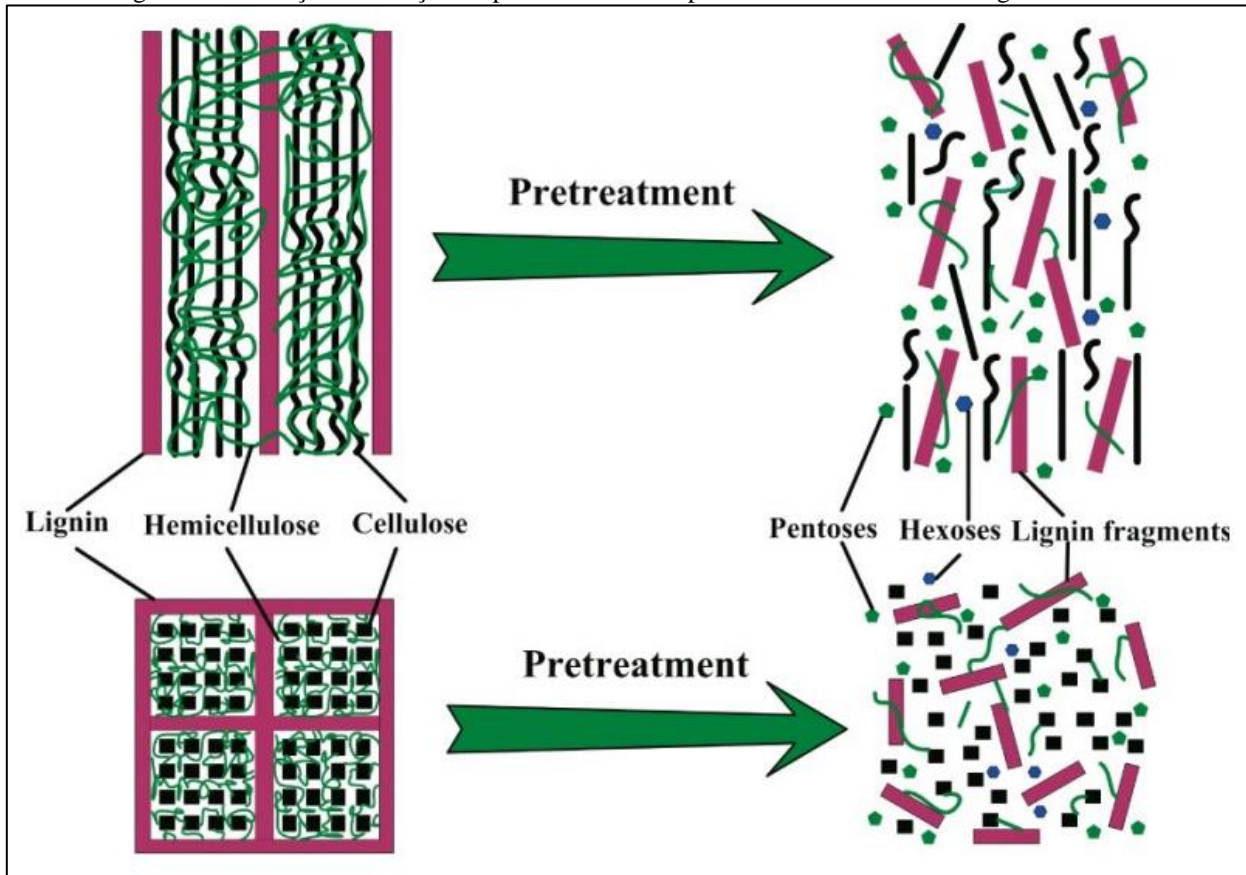
A secagem corresponde ao processo de evaporar a umidade presente no material lignocelulósico. Utilizado normalmente como o primeiro processo, antecedendo o pré-tratamento, em materiais que apresentam umidade, pode ser realizado em ar livre ou com uma fonte de calor, como a estufa.

3.5 Pré-tratamentos

O pré-tratamento corresponde a um processo que antecede a utilização da biomassa lignocelulósica para geração de biogás. Tais processos preparam a biomassa com a finalidade de melhorar a disponibilidade e acessibilidade dos constituintes de interesse para o processo de geração de biogás, melhorando assim o rendimento do biocombustível.

A ação do pré-tratamento na parede celular da biomassa lignocelulósica está ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Ilustração da atuação do pré-tratamento na parede celular da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptada de Zhao, Zhang e Liu (2012).

O tipo de pré-tratamento a ser utilizado na biomassa depende principalmente das características da biomassa e do processo que será aplicado para obter o biocombustível ou bioproduto desejado (EICHLER et al., 2015; MATHEW et al., 2016).

Os processos de pré-tratamento representam uma etapa importante na geração de biogás, pois geralmente são utilizados para a quebra estrutural da lignina e da hemicelulose presente na parede celular da célula, a redução da cristalinidade da celulose a fim de facilitar a ação dos agentes responsáveis pela hidrólise e o aumento da área superficial por meio da porosidade da estrutura. Também são capazes de promover a conversão eficiente de açúcares, evitar que os carboidratos sejam degradados e prevenir a formação de produtos inibidores para os processos subsequentes de fermentação e hidrólise (BATISTA, Alyxandra Carla de Medeiros et al., 2021; HEISE et al., 2017; PENG et al., 2012; KUMAR et al., 2009).

Os métodos de pré-tratamento são classificados em diferentes categorias: físico: mecânico ou irradiação; físico-químico: explosão de vapor, extrusão; biológico: microbiológico e enzimático; e químico: ácidos, alcalinos, gases, solventes, etc. Podendo ser aplicados individualmente ou uma combinação entre eles (BEHERA et al., 2014). Embora seja um processo caro, garante melhoria na eficiência do processo e a longo prazo uma redução dos custos totais de produção (MIRAHMADI et al., 2010).

Em seguida são apresentados os processos e as respectivas categorias dos pré-tratamento utilizados no atual estudo.

3.5.1 Fragmentação mecânica – físico

Os pré-tratamentos físicos designam processos físicos em que o material lignocelulósico é submetido, como a moagem e radiação. Este processo tem como objetivo preparar o material para receber outro tipo de pré-tratamento.

A forma sólida do material lignocelulósico deve passar por um processo de fragmentação mecânica por meio da moagem ou trituração a fim de reduzir o tamanho das partículas da biomassa, aumentando assim a área de contato com o agente inoculante. Com a moagem ou trituração, o tamanho dos materiais geralmente é reduzido de 10-30 mm para 0,2-2 mm (KUMAR et al., 2009).

3.5.2 Hidrólise ácida – químico

Os processos químicos são caracterizados pelo uso de alguma substância ou solvente químico responsável pela dissolução ou remoção do componente de interesse (KUMAR et al., 2009).

Os ácidos têm despertado interesse no tratamento de materiais lignocelulósicos para a produção de bioetanol, por promover resultados satisfatórios na hidrólise das hemiceluloses e no ataque às ligações da lignina (SÁ e BIANCHI, 2015). Segundo Rechi Siqueira (2015), a técnica mais extensivamente utilizada para a disponibilização dos carboidratos da matriz lignocelulósica, e que merece destaque, é o pré-tratamento ou hidrólise química, no qual ácidos são empregados. Esta técnica atua no processo de hidrólise do material lignocelulósico, aumentando a conversão de compostos orgânicos complexos em orgânicos simples, como destacado na Figura 1.

Durante o processo de pré-tratamento químico ácido, a hemicelulose é quase completamente hidrolisada, enquanto a celulose permanece quase totalmente sólida. No entanto, os monossacarídeos podem ser degradados. Ou seja, a hemicelulose é hidrolisada mais facilmente que a celulose (ALVIRA et al., 2010; LENIHAN et al., 2010).

Os ácidos são altamente reativos, capazes de converter grande parte da hemicelulose em açúcares solúveis e fermentescíveis, melhorar o processo de hidrólise da celulose e podem apresentar baixo custo relacionado aos outros pré-tratamentos. Entretanto o ácido também pode ser tóxico, gerando produtos químicos indesejáveis nos processos seguintes, como furfurais e componentes fenólicos (MOSIER et al., 2005; PEREIRA Jr et al., 2008; KUMAR, et al., 2009).

Tais pré-tratamentos podem ser realizados com adições de ácidos concentrados ou diluídos. A hidrólise ácida tem sido utilizada com sucesso no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, sendo aplicadas baixas concentrações de ácidos, a uma temperatura elevada a fim de dissolver as hemiceluloses da biomassa (ALVIRA et al., 2010). Estudos tem demonstrado que a concentração ideal de ácido para pré-tratar a biomassa vegetal varia entre 0,1% na 5%, a temperatura entre 110 à 220°C e o tempo de reação de 10 a 180 minutos (BIANCHI, 2015; MOSIER, 2005).

3.6 Resíduos agroindustriais e a laranja

A agroindústria pode ser denominada como todo segmento industrial de produtos alimentícios, tendo como objetivo transformar as matérias-primas do setor agrícola, a fim de agregar valor ao produto final, prolongando sua disponibilidade e valor. Sendo assim, ela atua como um processo de industrialização de produtos de origem agrícola. Deste modo, a enorme produção agrícola global gera também uma enorme produção de biomassa residual, por meio de seus sistemas de cultivo e de processamento (VAZ JUNIOR, 2020). Essa biomassa residual corresponde a cascas, sementes, caroços e polpas, resíduos com carga orgânica elevada que, na ausência de tratamento, podem gerar problemas relacionados a passivos ambientais, uma vez que podem ser dispostos em aterros ou descartados inadequadamente. No Brasil, a maior parte dos resíduos orgânicos gerados é destinada a aterros e lixões, sendo disposta de forma incorreta diretamente no solo (LAURINDO; RIBEIRO, 2014).

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, com volume estimado em quase 260 milhões de toneladas de grãos e 43 milhões de toneladas de frutas e hortaliças. O setor

agropecuário contribuiu com 21,4% do PIB e empregou 19,5% da força de trabalho (EMBRAPA EM NÚMEROS, 2020).

Por conseguinte, ao longo dos anos, o Brasil se consolidou como o maior produtor mundial de laranja e maior produtor e exportador de suco concentrado de laranja, sendo que o Estado de São Paulo é responsável pela maior parte da produção nacional. Além disso, o cenário futuro é favorável em função das expectativas de melhora de preços e demanda internacional (ERPEN, Lígia et al., 2018). Desde então, a laranja é a fruta mais cultivada mundialmente dentro do grupo dos citros, representando cerca de 90% do total produzido, assim como é a fruta mais cultivada no país (IBGE, 2017).

A produção brasileira de laranja está distribuída em todas as regiões do país, embora maior parte concentrada no Estado de São Paulo, posição de destaque devido ao grande número de indústrias processadoras de suco e que produz cerca de 12,3 milhões de toneladas de laranja, o que representa 73% da produção nacional (IBGE, 2017).

Na safra 2020/21, o Brasil foi responsável por 32,8% da produção mundial da fruta e por 62% do volume global de suco de laranja. Além disso, o consumo nacional *in natura* representa cerca de 30% da produção. Cerca de 85% da produção de laranja é utilizada pela indústria, principalmente para a produção de sucos. Após a extração do suco, aproximadamente 40% a 50% do fruto se torna resíduo, composto por casca, semente e polpa, que é descartado no ambiente (AGRIANUAL, 2016; Neves et al., 2010).

Segundo Rivas et al. (2008), a casca de laranja contém 9,21% de celulose, 16,9% de açúcares solúveis, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como os componentes mais importantes, valores observados também por outros autores (Tabela 2), confirmando altos valores de carboidratos.

Tabela 2 – Teor de fibras (lignina, hemicelulose e celulose) do bagaço da laranja segundo vários autores

Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Referências
26,45	2,81	9,94	Orozco, et al. (2014)
13,80	1,00	16,20	Mamma et al. (2007)
7,60	3,90	14,90	Ramos-Ibarra et al. (2017)
9,00	19,80	-	Ayala, J. R. et al. (2021)
10,50	-	9,21	Rivas et al. (2008)

Fonte: Autor.

Notas: (-): Sem informação.

3.7 Inóculo (lodo granular)

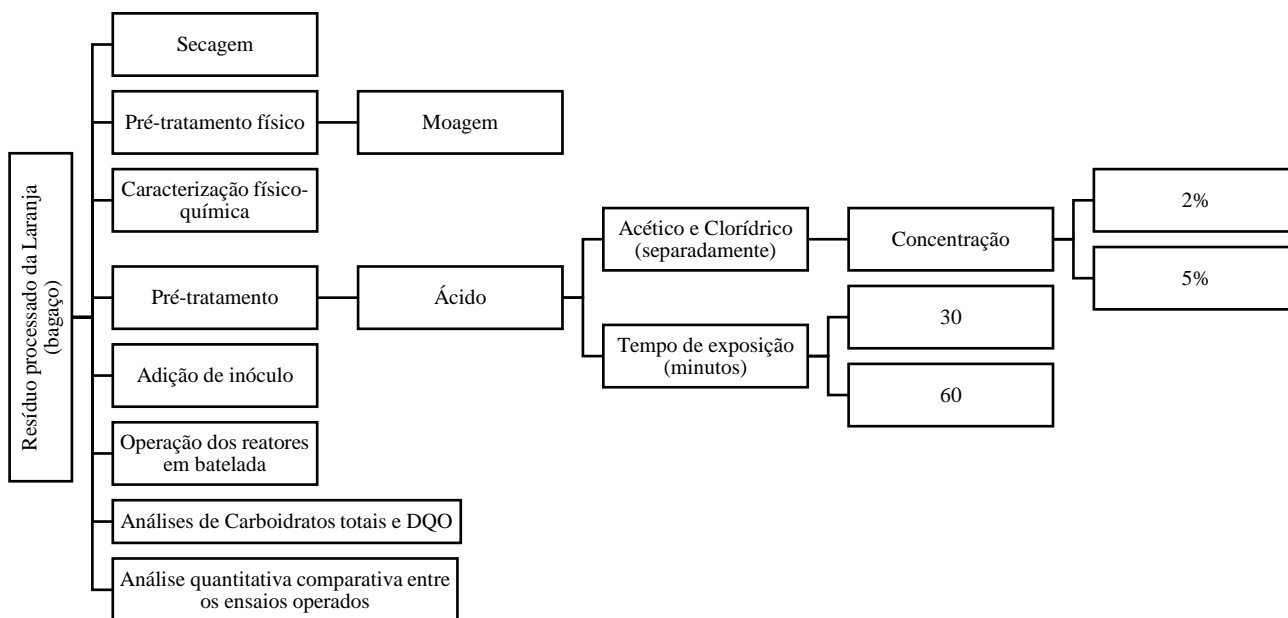
Para o processo de digestão anaeróbia a escolha correta do inóculo e a quantidade a ser utilizada é de suma importância, uma vez que a inoculação de microrganismos no material lignocelulósico é feita pelo contato entre os dois, objetivando assim a otimização do consumo do substrato e a geração de biogás. O inóculo apropriado na operação dos reatores previne a inibição dos processos desejados e facilita a operação (CREMONEZ et al., 2021).

O lodo granular anaeróbio de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente) apresenta grande eficiência no tratamento de efluentes e resíduos. Neste, os consórcios microbianos responsáveis pela digestão anaeróbia são agrupadas em grânulos e flocos, sendo que as bactérias hidrolíticas e acidificantes são encontradas nas camadas externas dos grânulos, enquanto as arqueias metanogênicas predominam nas camadas mais internas. As cavidades presentes nas superfícies dos grânulos funcionam como canais de transporte de gases, substratos e metabólitos (LIM; KIM, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas experimentais que foram realizadas para o desenvolvimento do presente estudo estão ilustradas na Figura 4 e detalhadas a seguir.

Figura 4 - Etapas experimentais para a realização do projeto de pesquisa



Fonte: Autor

De forma inicial, foi realizada a caracterização físico-química do resíduo do processamento da laranja após a secagem e o pré-tratamento físico (moagem) e do lodo granular, descritos a seguir.

4.1 Substrato

O resíduo da laranja, denominado bagaço, foi obtido por empresas que comercializam o suco de laranja na região de Campinas-SP. O resíduo foi preparado para o posterior pré-tratamento. A preparação envolveu a aplicação do processo de secagem, no qual o resíduo úmido foi exposto ao ambiente por 7 dias. A seguir foi disposto em estufa de secagem durante o período de 7 dias à temperatura de 65°C. Após isso, passou pelo processo de pré-tratamento físico, no qual foi triturado em moinho de rotor vertical modelo MA680 apropriado para trituração de biomassa e armazenado em um recipiente isolado a temperatura ambiente, até sua utilização.

Figura 5 – Resíduo da laranja nas diferentes etapas



Fonte: Autor.

Notas: (A): após secagem, (B): após moagem.

O esgoto sanitário sintético foi adicionado como diluente em processos de codigestão na montagem dos reatores anaeróbios em batelada. Este foi preparado segundo Martín et al. (2010), cuja composição está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição do esgoto doméstico sintético

Solução de macronutrientes		Solução de micronutrientes		
Composto	Fonte	mg/L	Composto	mg/L
Glicose	C-Carboidrato	200	FeCl ₃ .4H ₂ O	1000
Albumina	C-Proteína	21	CoCl ₂ .6H ₂ O	1000
Ureia	N	13	MnCl ₂ .4H ₂ O	250
KH ₂ PO ₄	P	5,26	CuCl ₂ .2H ₂ O	15
CaCl ₂ .2H ₂ O	Ca	22,05	ZnCl ₂	25
MgSO ₄ .7H ₂ O	Mg	0,43	H ₃ BO ₃	25
KCl	K	21,3	(NH ₄) ₆ MO ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	45
NaHCO ₃	Na	8,76	NaSeO ₃ .H ₂ O	50
Extrato de levedura		100	NiCl ₂ .6H ₂ O	35
Micronutrientes		1,0*	EDTA	500
			HCl 36%	1*

Fonte: De Carvalho Júnior (2022).

(*) Quantidade expressa em mL/L

4.2 Inóculo

Como fonte de inóculo foi usado lodo granular proveniente de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – reator anaeróbico de fluxo ascendente de manta de lodo) cedido pela Avícola DACAR, responsável por tratar resíduos do abate de frangos (Tietê- SP).

4.3 Reativação e Enriquecimento em Meio de cultivo

O lodo granular foi reativado e enriquecido previamente em meio de cultivo Del Nery para a reativação da atividade microbiana. A concentração dos componentes adicionados ao meio de cultivo corresponde ao volume de 1L. Sendo assim, para a preparação do meio de cultivo Del Nery foram adicionados 1,6g de glicose anidra, 1,6g de acetato de sódio, 1,6g de lactato de sódio, 2g de levedura e 2g de peptona. Os componentes foram adicionados em um reator de 2L contendo água destilada e em sequência foram adicionados 5 mL de cada uma das soluções A, B, C e D (Tabela 4) e 1 mL de vitamina B12. O pH foi calibrado em 7,0 e o inóculo foi adicionado ao reator, sob fluxo de N₂ (99,9%) por 10 min para manter a condição anaeróbia. O reator foi fechado com tampa de butila e rosca plástica e mantido, em banho maria a 37°C pelo período de 4 dias, até sua adição nos reatores do ensaio, na presença do substrato.

Tabela 4 – Composição do meio Del Nery

Composição	Concentração (mg/L)
Solução A	
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,5
FeSO ₄ .7H ₂ O	2,5
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,25
CoCl ₂ .2H ₂ O	0,04
Solução B	
CaCl ₂ .6H ₂ O	2,06
Solução C	
SeO ₂	0,14
Solução D	
KH ₂ PO ₄	5,36
K ₂ HPO ₄	1,3
Na ₂ HPO ₄ H ₂ O	2,76

Fonte: Del Nery (1987) modificado

4.4 Caracterização do substrato e inóculo

O resíduo e o inóculo foram caracterizados, em parâmetros de sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SV), demanda química de oxigênio (DQO), pH e carboidratos totais. O esgoto sanitário sintético foi preparado segundo Martín et al. (2010), conforme apresentado na Tabela 3.

4.5 Pré-tratamento Físico

Como apresentado anteriormente, o estudo foi realizado com o pré-tratamento físico de fragmentação mecânica (moagem), no qual o resíduo foi triturado conforme descrito a seguir.

No processo de trituração do resíduo foi utilizado um macro moinho de rotor vertical modelo MA680 de facas móveis e fixas, com câmara de moagem com as seguintes dimensões: 200 mm de diâmetro e 77 mm de profundidade, composto por 4 facas móveis instaladas no rotor e 6 fixas em VND, apropriado para a trituração de biomassa e outros compostos. A malha utilizada para os grãos foi de 2 mm. A seguir o resíduo moído foi armazenado em frasco plástico e estocado no escuro a temperatura ambiente, até sua utilização.

4.6 Pré-tratamento Ácido

O pré-tratamento ácido foi realizado com adições de ácido acético e ácido clorídrico em concentrações de 2% e 5% (m/m), separadamente. O valor de ácido foi calculado em relação a quantidade de resíduo do processamento da laranja adicionado em cada ensaio, levando em consideração a relação massa de resíduo com massa de ácido, considerando a densidade do ácido acético de 1,19 g/cm³ e do ácido clorídrico de 1,1628 g/cm³. O processo de pré-tratamento ácido envolveu a exposição do resíduo à alta temperatura por determinados períodos. Assim sendo, o resíduo foi exposto a uma alta temperatura com o tempo de exposição sendo de 30 e 60 minutos. O processo de exposição térmica foi realizado em autoclave vertical (marca Phoenix, linha 50 litros, pressão máxima de 3 kgf/cm²). O mecanismo de autoclavagem foi conduzido em garrafas de boro-silicato com volume total de 1 L, contendo 700 mL solução *in natura* dos resíduos da laranja diluídos em água juntamente com o respectivo ácido de cada ensaio, que foram dispostos em autoclave vertical à temperatura de 120°C por 30 e 60 minutos e pressão de 1 kgf/cm², com queda brusca desta ao fim do tempo de exposição.

Sendo assim, as diferentes condições propostas foram realizadas em nove ensaios distintos, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 – Condições dos ensaios

Ensaio	Ácido	% Ácido	Tempo em autoclave (min)	Descrição do Ácido	Densidade do Ácido (g/cm ³)
1	Acético (CH ₃ COOH)	2	30	Glacial 99,7%	1,19
2	Clorídrico (HCL)	2	30	37%	1,162
3	Acético (CH ₃ COOH)	2	60	Glacial 99,7%	1,19
4	Clorídrico (HCL)	2	60	37%	1,162
5	Acético (CH ₃ COOH)	5	30	Glacial 99,7%	1,19
6	Clorídrico (HCL)	5	30	37%	1,162
7	Acético (CH ₃ COOH)	5	60	Glacial 99,7%	1,19
8	Clorídrico (HCL)	5	60	37%	1,162
9	Sem pré-tratamento	-	-	-	-

Fonte: Autor.

Notas: (-): Sem informação.

Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e armazenadas a 4°C, até a sua adição nos reatores anaeróbios em batelada.

Foram realizadas análises de carboidratos totais antes e após a realização do pré-tratamento ácido do resíduo com as respectivas concentrações dos ácidos, a fim de se obter a quantidade de carboidratos totais liberados após o pré-tratamento ácido em função da concentração e do tipo de ácido adicionado. A Tabela 8 apresenta os valores de carboidratos totais liberados após o pré-tratamento para todas as configurações, calculado pela subtração do valor inicial do final. A porcentagem refere-se ao valor de carboidratos totais (mg/L) liberado em relação ao valor inicial, presentes na tabela.

4.7 Montagem e configuração dos reatores

Os reatores foram montados em condições de anaerobiose, em duplicatas e/ou triplicatas e em regime de batelada. O volume total final do reator montado (substrato, inóculo e esgoto sintético) foi de 0,7 L, com headspace de 0,3 L, que foi preenchido com 99,99% de N₂ sob fluxo constante, pelo período de 10 minutos. Foi utilizado a proporção de substrato/inóculo de 1, inóculo enriquecido (30% v/v), com 15 g/L de DQO de resíduo do processamento da laranja pré-tratado. O pH inicial foi de 7,0 com adição de solução tampão, e os reatores foram mantidos a 37°C sob agitação constante de 120 rpm. Além disso, reatores de controle (sem pré-tratamento ácido no substrato) e endógeno (sem adição de substrato) foram montados nas mesmas condições descritas

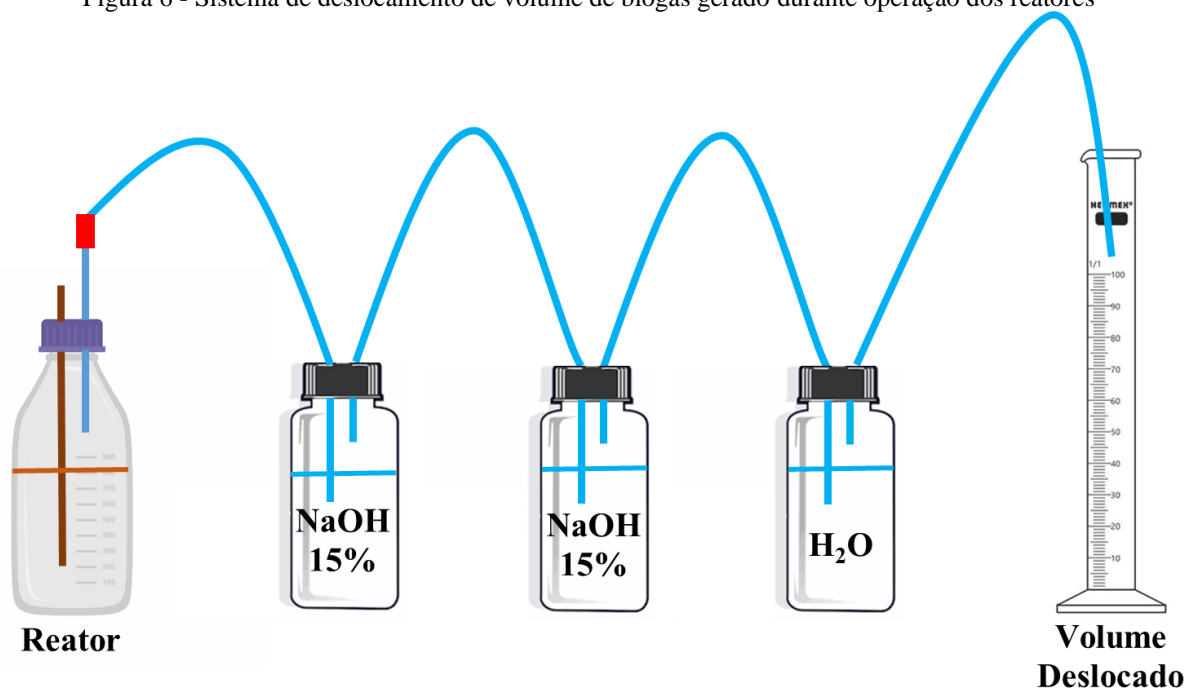
anteriormente. Os reatores anaeróbios em batelada foram operados pelo período mínimo 16 dias, tempo suficiente para a ação do consórcio no resíduo lignocelulósico e estabilização da geração de biogás.

Por fim, foram realizadas as análises quantitativas de remoção de carboidratos totais e DQO (Demanda Química de Oxigênio), além da quantificação temporal do biogás (metano) gerado durante o período de operação dos ensaios.

4.8 Quantificação temporal de biogás

A quantificação temporal do gás metano gerado foi realizada por deslocamento de volume adaptado de Aquino et al. (2007), na qual os reatores são acoplados a um sistema de lavagem de gás contendo dois frascos com 350 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 15% para o aprisionamento de Dióxido de Carbono (CO₂) e Sulfeto de Hidrogênio (H₂S), e um frasco contendo água destilada, para que dessa forma seja possível analisar apenas o componente de interesse (gás metano). Os reatores são conectados por meio de uma mangueira com conector de 3 vias ao frasco contendo solução de NaOH 15%, ocorrendo assim, com a abertura da válvula da mangueira, a despressurização do frasco de incubação, causando o deslocamento de água do frasco posterior (Figura 6).

Figura 6 - Sistema de deslocamento de volume de biogás gerado durante operação dos reatores



Fonte: Autor.

4.9 Consumo de matéria orgânica expresso em DQO e Carboidratos totais

Foram coletadas amostras da fase líquida dos reatores antes do pré-tratamento, após o pré-tratamento e ao final da operação, para quantificar as remoções de DQO – Demanda Química de Oxigênio e de carboidratos totais, determinados de acordo com Dubois et al. (1956), adaptado por Herbert, Philipps e Strang (1971) - pH e sólidos. Além disso foram realizadas análises temporais da geração de biogás (Tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros e métodos utilizados

Parâmetro	Método	Referência
DQO	Colorimétrico	APHA (2005)
Carboidratos	Colorimétrico	Dubois <i>et al.</i> (1956)
Sólidos	Gravimétrico	APHA (2005)
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
Composição do biogás	Cromatográfico e Deslocamento	Maintinguer <i>et al.</i> (2008) Aquino <i>et al.</i> (2007)

Fonte: Autor.

4.10 Ajuste dos dados experimentais obtidos e análise estatística

Os dados experimentais obtidos durante todos os ensaios foram ajustados para os valores médios obtidos das triplicatas dos reatores em batelada, utilizando o software Statistica® (versão 8.0). A taxa máxima de produção de biogás foi obtida por ajuste sigmoidal não linear da função Gompertz modificada (LAY; *et al.*, 1998), de acordo com a seguinte equação.

$$H = P * \exp \left\{ - \exp \left[\left(\frac{Rm * e}{P} \right) (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Onde:

- P - potencial de produção de biogás (mL biogás L_R⁻¹);
- Rm - taxa máxima de produção de biogás (mL biogás L_R⁻¹ h⁻¹);
- λ - duração da fase de início de produção do biogás (h);
- t - período de operação (h);
- e - número de Euler (2,718).

Além disso, foram realizadas análises estatísticas de variância dos valores médios obtidos por meio do ANOVA e Teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, nos 9 ensaios.

4.11 Normalização dos resultados de volume acumulado de metano

A normalização dos resultados de volume acumulado de metano ocorre a fim de transformar o volume da condição na qual as medidas foram realizadas no volume em condição padrão de temperatura (0°C ou 273,15 K) e pressão (1 atm). A fórmula para esta conversão é descrita a seguir.

$$V_N = V * \left(\frac{P * T_N}{P_N * T} \right)$$

Onde:

- V_N – volume de metano em condições normais (NmL)
- V – volume de metano medido (mL)
- P – pressão na qual o volume foi medido (em atm)

- T – temperatura na qual o volume foi medido (em Kelvin)
- P_N – pressão em condições normais (1 atm)
- T_N – temperatura em condições normais (273,15 K)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do substrato e inóculo

Os resultados obtidos pela caracterização físico-química do resíduo do processamento da laranja e do lodo granular estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físico-químicas obtidas do substrato e inóculo

Parâmetro	Substrato	Inóculo <i>in natura</i>	Unidade
DQO total	0,42	-	gO ₂ /gSV
Carboidratos	95,44	-	mg/gSV
Sólidos Totais	909,42	76,91	mgST/g
Sólidos Voláteis Totais	857,42	65,31	mgSV/g
pH	4,10	-	-

Fonte: Autor.

Notas: (-): Sem Informação.

O resíduo do processamento da laranja apresentou 356,25 gO₂/L (0,42 gO₂/gSV) do parâmetro DQO total e 81,83 g/L (95,44 mg/gSV) para carboidratos totais. O valor de DQO total por gramas de sólidos voláteis do resíduo da laranja (0,42 gO₂/gSV) encontra-se menor quando comparado a de outros resíduos industriais do processamento de frutas, como a polpa de pera (1,33 gO₂/gSV), a polpa de maçã (1,64 gO₂/gSV) e o resíduo do processamento da goiaba (1,27 gO₂/gSV) (PERIMENIS et al., 2018) (DE CARVALHO JÚNIOR; MAINTINGUER 2022). Isso se dá devido ao alto teor de sólidos voláteis totais do resíduo do processamento da laranja, que representa a alta carga orgânica do resíduo e que correspondeu a 94,28% dos sólidos totais obtidos neste estudo. Ainda, de acordo com Alvarez et al. (2018), o bagaço da laranja possui alto conteúdo de sólido voláteis, variando entre aproximadamente 85% a 95% dos sólidos totais. Todavia, a concentração de carboidratos totais de 95,44 mg/gSV do resíduo da laranja está próxima a de outros resíduos do processamento de frutas, como a da polpa de pera (75,69 mg/gSV) e a da polpa de maçã (102,92 mg/gSV) e muito abaixo da concentração do resíduo de processamento da goiaba (334,25 mg/gSV). (PERIMENIS et al., 2018) (DE CARVALHO JÚNIOR; MAINTINGUER 2022).

Todavia, quando comparado a concentração de carboidratos totais por litro, o resíduo da laranja apresentou uma concentração de carboidratos totais de 81,83 g/L, mais elevada que o resíduo agroindustrial de água residuária do processamento da azeitona (30,33 g/L) e menor, porém

mais próxima, que a do resíduo do processamento da goiaba (94,40 g/L) encontrados na literatura. (DE CARVALHO JÚNIOR, 2022).

Para os valores de sólidos totais e sólidos voláteis totais, o resíduo apresentou 909,42 mgST/g e 857,42 mgSV/g respectivamente, com os sólidos voláteis representando 94,28% dos sólidos totais, como notado anteriormente, e o inóculo obteve 76,91 mgST/g e 65,31 mgSV/g. Além disso, o esgoto sanitário apresentou valores de 0,32 gST/L para sólidos totais e de 0,24 gSV/L para sólidos voláteis totais, assim como DQO total de 252,72 mgO₂/L. Esses valores são frequentemente observados em esgotos sanitários reais, como nas águas residuárias da estação de tratamento de Rio Claro (São Paulo, Brasil) (Adames et al, 2022).

5.2 Carboidratos totais em função do pré-tratamento ácido

A Tabela 8 e Figura 7 revelam os acréscimos nos valores finais de carboidratos totais nos 9 ensaios realizados após o processo de pré-tratamento químico, com adição de 2% e 5% de ácido acético e clorídrico separadamente, e variando o tempo de exposição do resíduo ao calor em 30 e 60 minutos no processo de autoclavagem.

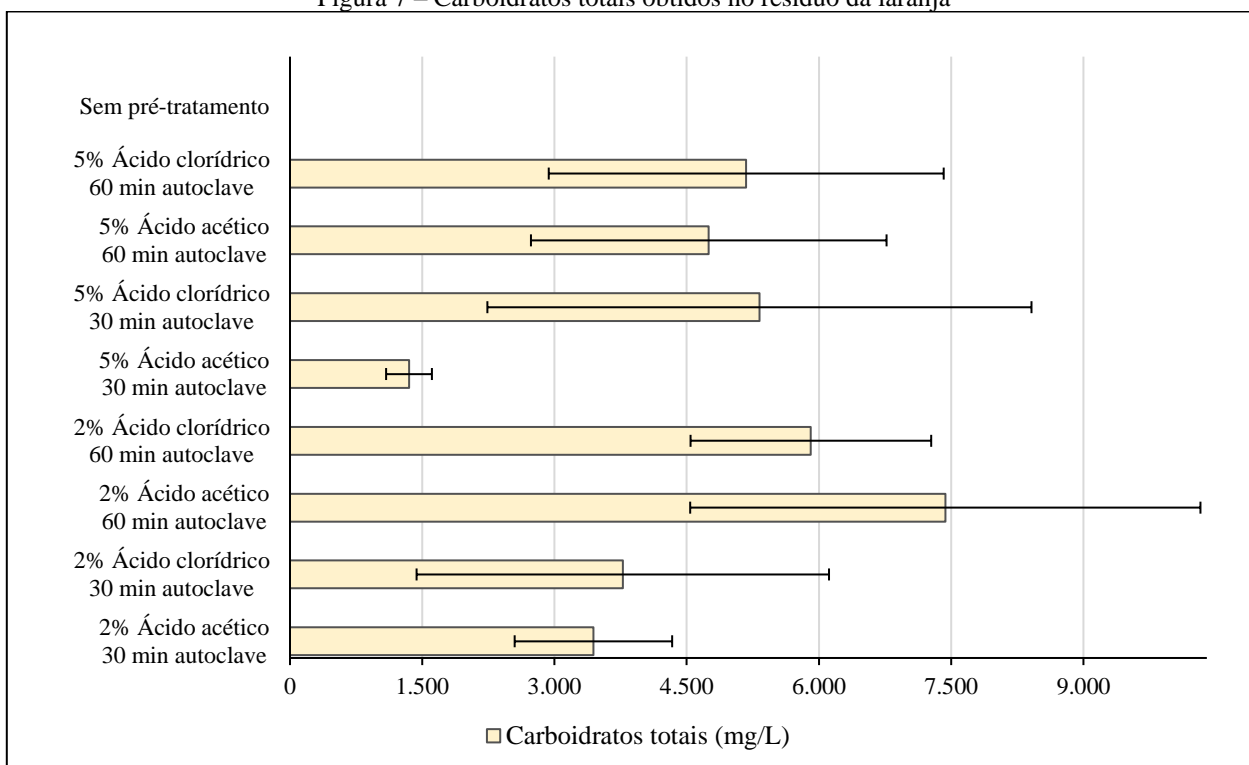
Tabela 8 – Carboidratos totais obtidos no resíduo da laranja

Ensaio	(mg/L)			Liberado (%)
	Sem pré-tratamento	Com pré-tratamento	Liberado	
9 Controle (Sem pré-tratamento)	6.200,00 ±300,00	6.200,00 ±300,00	0 ±0 ^c	0,00
1 2% Ácido acético 30 min autoclave	16.125,00 ±601,04	19.566,67 ±505,80	3.441,67 ±893,15 ^{abc}	21,34
2 2% Ácido clorídrico 30 min autoclave	16.125,00 ±601,04	19.900,00 ±2.193,17	3.775,00 ±2.339,10 ^{abc}	23,41
3 2% Ácido acético 60 min autoclave	7.916,67 ±1.300,32	15.350,00 ±1.603,90	7.433,33 ±2.894,10 ^a	93,89
4 2% Ácido clorídrico 60 min autoclave	7.916,67 ±1.300,32	13.825,00 ±1.944,54	5.908,33 ±1.364,81 ^{ab}	74,63
5 5% Ácido acético 30 min autoclave	6.200,00 ±300,00	7.550,00 ±212,13	1.350,00 ±259,81 ^{bc}	21,77
6 5% Ácido clorídrico 30 min autoclave	6.200,00 ±300,00	11.525,00 ±4.560,84	5.325,00 ±3.085,96 ^{abc}	85,89
7 5% Ácido acético 60 min autoclave	6.200,00 ±300,00	10.950,00 ±2.616,30	4.750,00 ±2.016,80 ^{abc}	76,61
8 5% Ácido clorídrico 60 min autoclave	6.200,00 ±300,00	11.375,00 ±2.934,49	5.175,00 ±2.240,12 ^{abc}	83,47

Fonte: Autor.

Notas: Os valores seguidos de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 7 – Carboidratos totais obtidos no resíduo da laranja



Fonte: Autor.

Com exceção do Ensaio 9, no qual não foi aplicado pré-tratamento ácido, todas as configurações apresentaram acréscimo dos valores de carboidratos totais com a aplicação do pré-tratamento ácido (Figura 7). Entretanto, apenas o Ensaio 3 apresentou diferenças significativas na aplicação do teste de ANOVA e Tukey sobre análises de variância a 5% (Tabela 8). Portanto, a quantidade de carboidratos totais liberados por meio da aplicação do pré-tratamento com concentração de 2% de ácido acético e tempo de exposição de 60 minutos a autoclavagem apresentou eficiência significativa, quando comparado aos demais ensaios, demonstrando que o resultado não depende da variação normal entre as amostras e entre as demais médias das configurações testadas, ou entre outros fatores, mas advém da eficácia do pré-tratamento, com 5% de chance de erro. Sendo assim, a configuração do Ensaio 3 é indicada pelo seu significativo benefício sobre as demais configurações.

O Ensaio 9 apresentou diferença significativa devido a não utilização do pré-tratamento ácido para a hidrólise dos carboidratos totais. Logo o acréscimo de carboidratos totais deste foi nulo. Este fato gerou uma diferença significativa entre este ensaio e os demais avaliados.

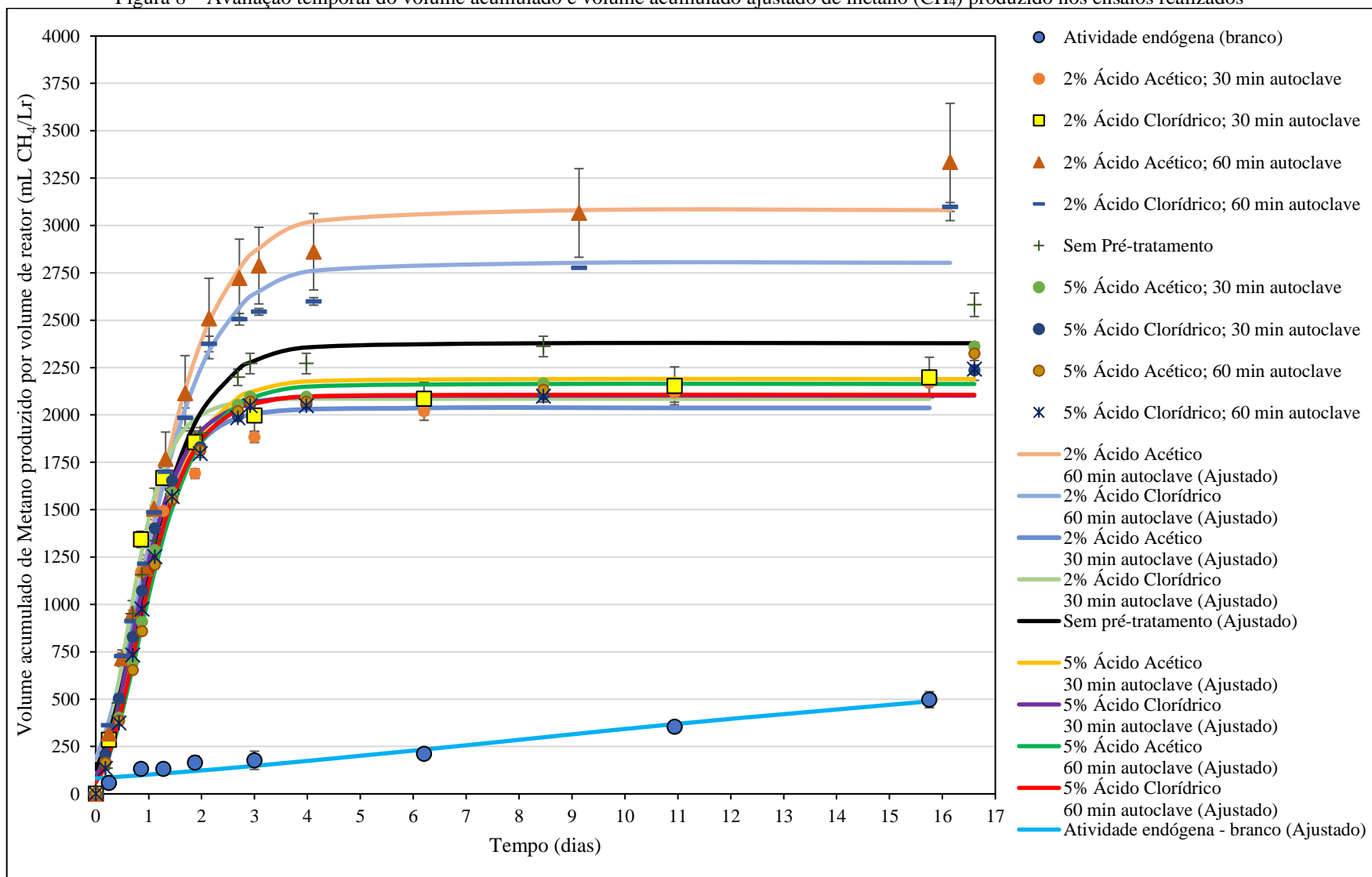
5.3 Volume acumulado de metano (CH₄)

Por meio da quantificação temporal de gás metano produzido durante a operação de cada ensaio, que foi realizada pelo período de 16 dias, foi calculada a produção acumulada e realizado o seu ajuste por meio da equação de Gompertz. Desta forma, a Figura 8 apresenta a produção acumulada e a produção acumulada ajustada de todas as configurações avaliadas.

A Tabela 9 apresenta dados obtidos pelo ajuste da equação de Gompertz modificada para cada configuração avaliada: potencial de produção de metano (P), taxa máxima de produção de metano (R_m) e a duração para o início da produção de metano (λ), parâmetros que foram avaliados em cada ensaio.

O teste de ANOVA e Tukey a 5% foi aplicado nas médias dos parâmetros de produção acumulada e potencial de produção de metano, através do qual foi obtido significância apenas entre o ensaio de atividade endógena (branco) e os demais, não apresentando diferença significativa entre as diferentes configurações do pré-tratamento ácido no parâmetro de produção de metano. Entretanto, a configuração que apresentou o maior desempenho em números absolutos nos parâmetros foi a do Ensaio 3, com produção acumulada de 3335,24 mL CH₄ LR⁻¹ e potencial de produção de metano de 3081,03 mL CH₄ LR⁻¹ d⁻¹.

Figura 8 – Avaliação temporal do volume acumulado e volume acumulado ajustado de metano (CH₄) produzido nos ensaios realizados



Fonte: Autor.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação de Gompertz modificada

Ensaio	Configuração	Produção acumulada (mL CH ₄ LR ⁻¹)	Estabilidade de produção (dias)	Potencial de produção de biogás (mL CH ₄ LR ⁻¹)	Taxa máxima de produção de biogás (mL CH ₄ LR ⁻¹ d ⁻¹)	Duração início da produção de biogás (h)
				P	Rm	λ
1	2% Ácido acético 30 min autoclave	2168,81 _a	3,90	2036,9 _a	54,51	0,87
2	2% Ácido clorídrico 30 min autoclave	2197,62 _a	3,00	2084,85 _a	70,85	2,30
3	2% Ácido acético 60 min autoclave	3335,24 _a	4,30	3081,03 _a	57,19	0,91
4	2% Ácido clorídrico 60 min autoclave	3097,86 _a	4,30	2803,05 _a	54,22	-0,02
5	5% Ácido acético 30 min autoclave	2360,71 _a	4,10	2189,43 _a	53,86	3,66
6	5% Ácido clorídrico 30 min autoclave	2235 _a	3,80	2101,93 _a	57,38	2,22
7	5% Ácido acético 60 min autoclave	2323,57 _a	4,10	2163,49 _a	52,42	4,04
8	5% Ácido clorídrico 60 min autoclave	2241,43 _a	4,10	2106,25 _a	55,00	3,77
9	Sem pré-tratamento	2581,43 _a	4,30	2378,51 _a	52,49	1,12
-	Atividade endógena (branco)	497,14 _b	-	759,14 _b	1,20	-46,52

Fonte: Autor.

Notas: Os valores seguidos de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A estabilidade de produção indica o tempo que a digestão anaeróbia levou para se estabilizar, sugerindo a eficiência do processo. Quanto maior for este parâmetro, maior será o tempo em que a digestão anaeróbia ocorreu, ou seja, maior será a produção de metano. Os ensaios 3, 4 e 9 apresentaram o maior período até a estabilidade, sendo estes, as configurações com os maiores valores de volume acumulado de metano verificados.

O parâmetro potencial de produção de biogás (P) representa a capacidade máxima do resíduo da laranja de produzir biogás sob condições ideais de digestão. Este parâmetro apresenta uma medida direta do potencial energético do substrato, indicando sua eficiência. Os valores verificados para este parâmetro foram semelhantes aos da produção acumulada, com o Ensaio 3 apresentando a maior eficiência.

A taxa máxima de produção de metano (Rm) demonstra a facilidade da realização do processo de digestão anaeróbia. Sendo assim, um valor elevado indica que o substrato está sendo decomposto rapidamente. Neste parâmetro, os valores foram semelhantes para todas as configurações com pré-tratamento. Além disso, as configurações com ácido clorídrico apresentaram taxas levemente maiores comparadas às com a presença de ácido acético, podendo

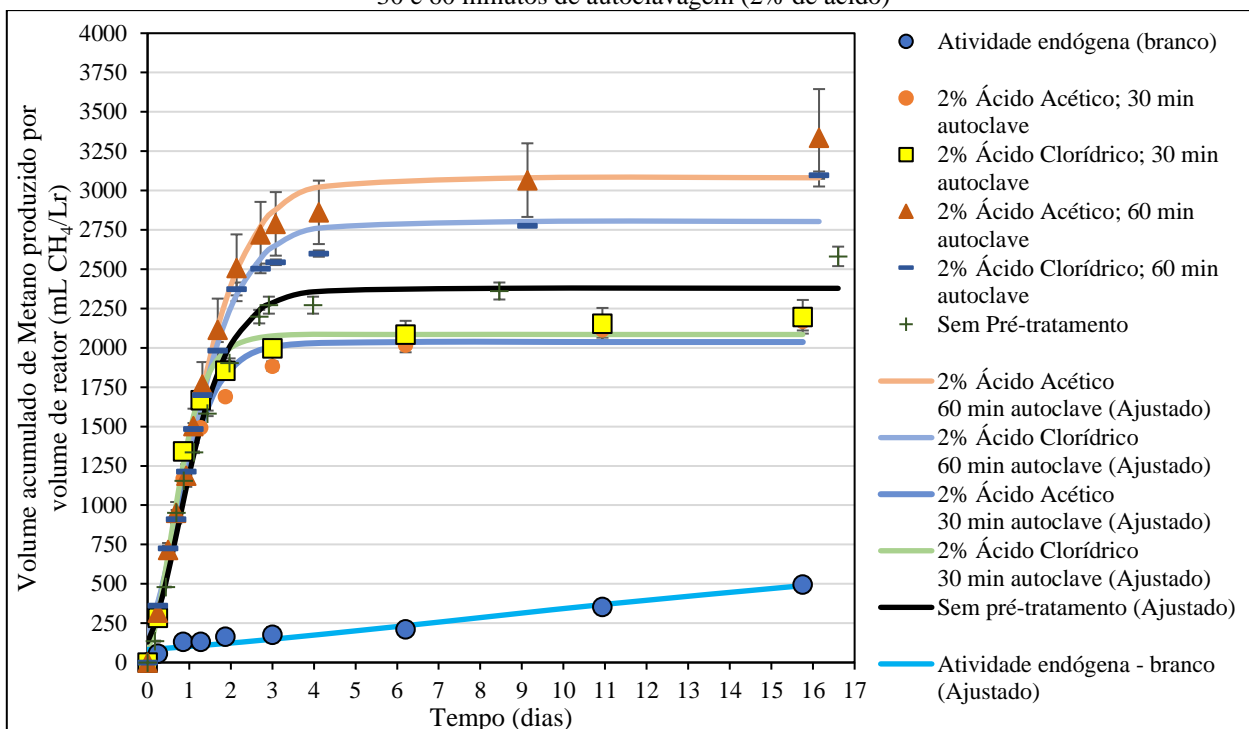
indicar uma maior resistência para realização do processo de digestão anaeróbia em configurações com ácido acético.

A duração para o início da produção de metano, fase lag ou fase de latência (λ) demonstra o período inicial em que a atividade microbiana começa a se estabelecer no meio em que foi exposta, a adaptação dos microrganismos ao substrato da laranja acontece antes que a produção de metano se inicie. Este parâmetro é um indicador de adaptação microbiana, no qual um valor menor indica que os microrganismos se adaptaram rapidamente ao substrato. Os valores verificados foram próximos a 0, confirmando os benefícios do enriquecimento prévio em meio de cultivo Del Nery na adaptação dos microrganismos aos diferentes ensaios em que foram expostos (as configurações de cada ensaio). Desta forma, o início da produção de metano ocorre rapidamente.

5.3.1 Variação de produção de metano em função do tempo de exposição ao processo autoclavagem: 30 e 60 minutos

A Figura 9 apresenta o volume acumulado e o volume acumulado ajustado pela equação de Gompertz entre as configurações cuja variação de parâmetro foi no tempo de exposição ao processo de autoclavagem em 30 e 60 minutos, ligado ao pré-tratamento ácido com 2% dos ácidos avaliados neste estudo.

Figura 9 – Variação temporal do volume acumulado e volume acumulado ajustado de metano (CH₄) produzido para 30 e 60 minutos de autoclavagem (2% de ácido)



Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 9, o aumento no tempo de exposição ao processo de autoclavagem de 30 para 60 minutos elevou a produção de metano. Além disso, os ensaios com configuração de tempo de exposição de 30 minutos apresentaram produção de metano inferior ao com configuração sem pré-tratamento. Entretanto, ambos os ensaios configurados com 60 minutos apresentaram uma produção maior comparado ao ensaio sem pré-tratamento.

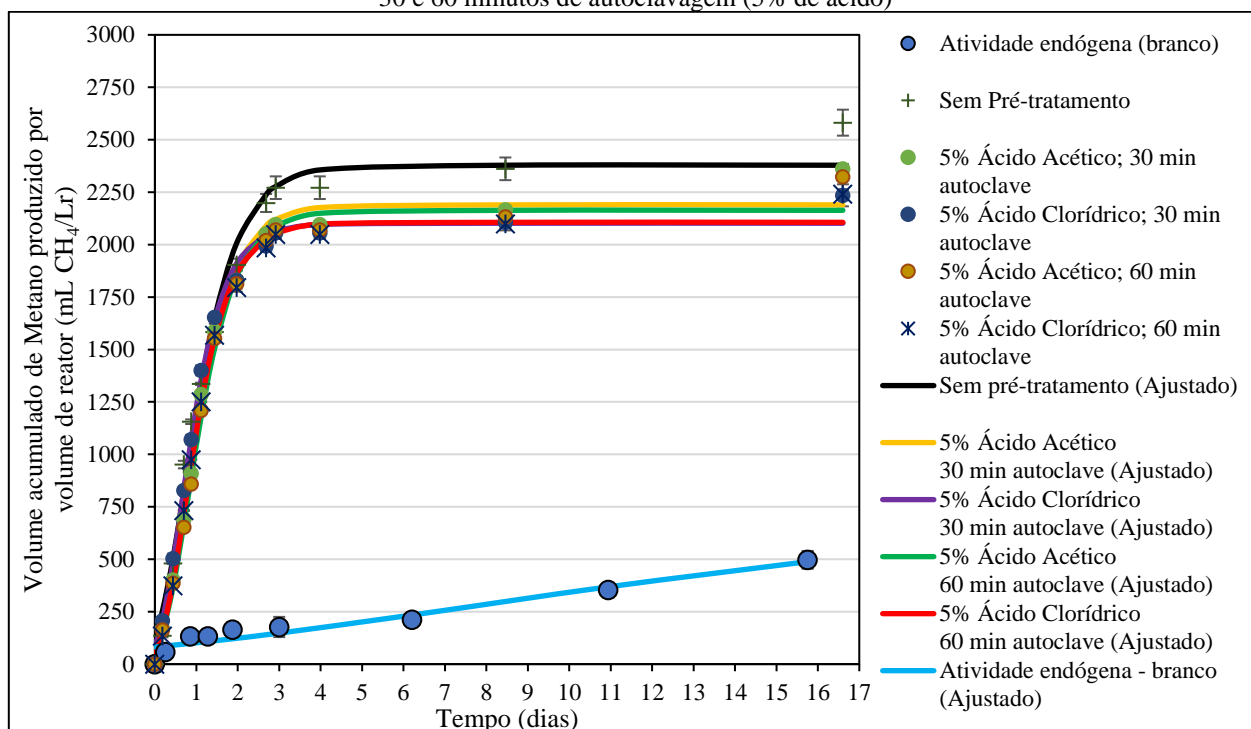
Posto isto, apesar dos valores de produção acumulada de metano não apresentarem diferença significativa pelo teste de ANOVA e Tukey a 5% para as configurações dos ensaios pré-tratados, observou-se que o aumento do tempo de exposição do resíduo ao calor elevou a produção de metano em 51,26% para a configuração com ácido acético e 34,45% para a de ácido clorídrico. Ainda, o aumento destes comparado a configuração sem pré-tratamento foi de 29,54% para a configuração de ácido acético e 17,85% para a de ácido clorídrico.

Além disso, o aumento no tempo de exposição ao calor resultou, também, na elevação do período (em dias) para a estabilização da produção de metano, de 3,90 para 4,30 para a

configuração com ácido acético e 3,00 para 4,30 na de ácido clorídrico, indicando assim um período maior de produção de metano no tempo de exposição de 60 minutos.

A Figura 10 mostra o volume acumulado e o volume acumulado ajustado pela equação de Gompertz entre os ensaios com variação das configurações de 30 e 60 minutos de exposição a autoclavagem, ligado ao pré-tratamento ácido com 5% dos ácidos.

Figura 10 – Variação temporal do volume acumulado e volume acumulado ajustado de metano (CH₄) produzido para 30 e 60 minutos de autoclavagem (5% de ácido)



Fonte: Autor.

Nestas configurações não houve variações de produção de volume acumulado de metano maiores que 0,21%. Além disso, todas as configurações onde o resíduo foi pré-tratado apresentaram produção de metano inferior que a configuração sem pré-tratamento (Figura 10).

Deste modo, as configurações com concentração de ácido de 5% e tempo de exposição de 30 e 60 minutos apresentaram uma produção de metano em volume acumulado 9,04% e 11,45% inferior para as configurações com ácido acético e ácido clorídrico, respectivamente, quando comparados a configuração sem pré-tratamento.

Este fato pode ter ocorrido devido a liberação de compostos indesejáveis na fermentação, para a produção de biogás. Segundo CARRERE et al. (2016), em estudos de pré-tratamento térmico

(exposição do resíduo ao calor), quando o pré-tratamento é realizado em condições severas, como o tempo de exposição a alta temperatura ou pressão, a inibição da produção de biogás geralmente é atribuído à liberação de furanos e fenólicos da degradação da lignina. Embora a digestão anaeróbia tenha se mostrado menos sensível a esses inibidores, concentrações muito altas de tais compostos podem ter um efeito inibitório, levando a uma diminuição da produção de gás (Monlau et al., 2014).

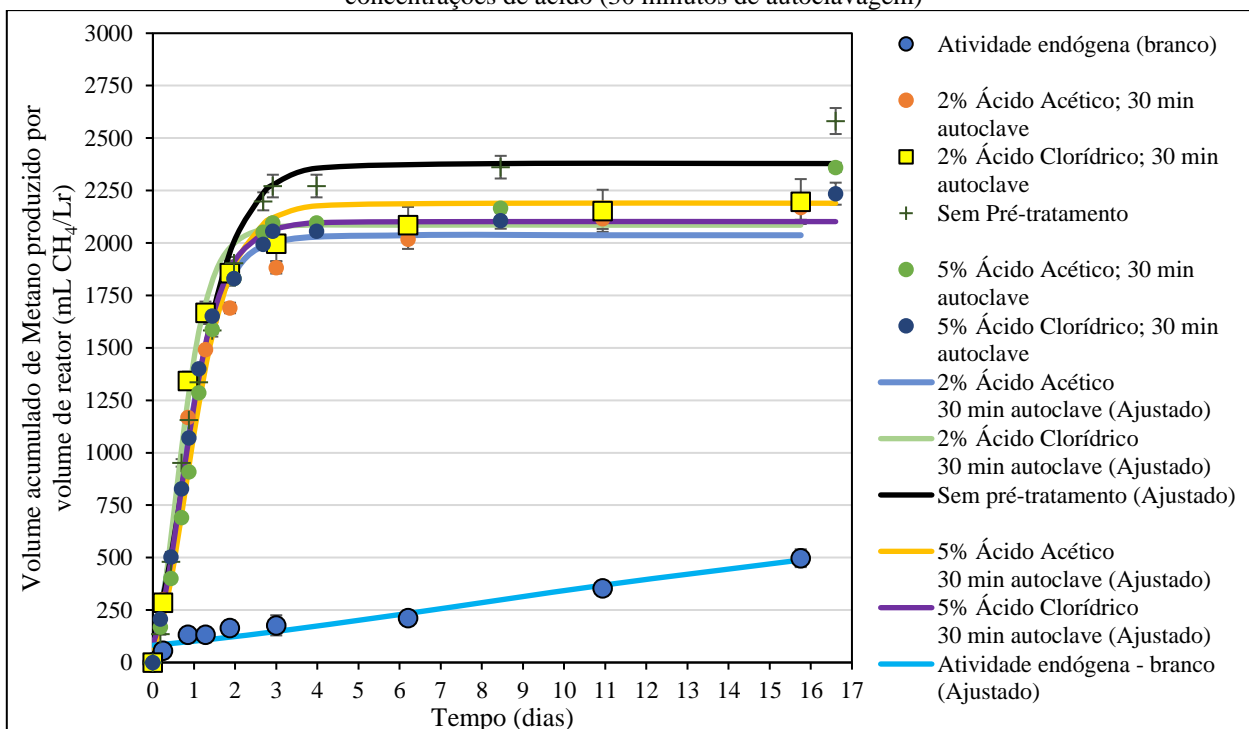
Sendo assim, condições extremas de temperatura e adição de ácidos podem modificar a estrutura da parede celular lignocelulósica, provocando hidrólise parcial das hemiceluloses (RAMOS, 2003) com liberação de açúcares sob a forma de oligossacarídeos, ácidos urônicos e ácido acético (PEREIRA Jr et al., 2008). Segundo WALTON et al. (2010) o ácido acético é capaz de penetrar na parede celular das bactérias e acidificar o citoplasma ao ponto de interromper a síntese de diversas proteínas e interferir em outros processos celulares, fato esse capaz de diminuir a produção de biogás.

Por fim, levando em consideração o custo dos materiais (ácido e energia elétrica), o benefício (produção metano), a menor exposição dos microrganismos a compostos tóxicos e, em termos de volume acumulado de metano, a melhor configuração foi a do Ensaio 3, com 2% de ácido acético e 60 minutos de exposição ao processo de autoclavagem.

5.3.2 Variação na produção de metano em função do tipo de ácido utilizado: acético e clorídrico

A Figura 11 apresenta o volume acumulado e o volume acumulado ajustado pela equação de Gompertz entre as configurações nas quais a variação foi no parâmetro de concentração de ácidos em 2% e 5%, com tempo de exposição ao processo de autoclavagem em 30 minutos. A mesma variação, com o tempo de autoclavagem fixado em 60 minutos é apresentada na Figura 12.

Figura 11 – Variação temporal do volume acumulado e volume acumulado ajustado de metano (CH₄) produzido para concentrações de ácido (30 minutos de autoclavagem)

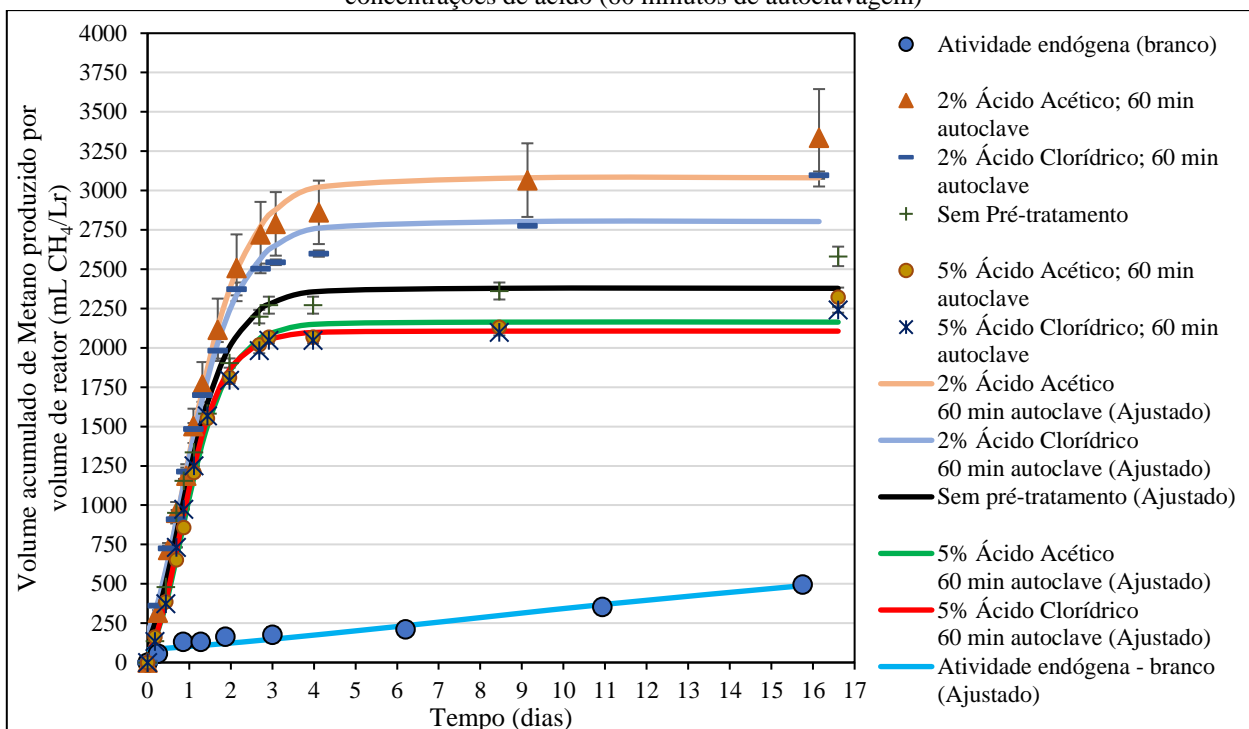


Fonte: Autor.

O aumento na concentração de ácido não demonstrou elevação no volume acumulado de metano entre configurações com o tempo de exposição do resíduo ao calor fixado em 30 minutos. Além disso, todas as configurações apresentaram volume acumulado de metano inferior à configuração sem pré-tratamento, indicando a ineficiência do aumento da concentração de ácido nestas condições.

O aumento no volume acumulado de metano em função da elevação na concentração de ácido foi de 6,97% e 0,81% para ácido acético e ácido clorídrico, respectivamente. Para a configuração sem pré-tratamento, o volume acumulado de metano foi 7,95% e 11,63% maior em relação a configuração de ácido acético e clorídrico, respectivamente (Figura 11).

Figura 12 – Variação temporal do volume acumulado e volume acumulado ajustado de metano (CH₄) produzido para concentrações de ácido (60 minutos de autoclavagem)



Fonte: Autor.

A Figura 12 mostra o mesmo comportamento descrito anteriormente, com exceção das configurações com baixa concentração de ácido e 60 minutos de exposição e, em especial, a configuração do Ensaio 3, com 2% de ácido acético e 60 minutos de autoclave, que demonstrou o maior valor em números absolutos de volume acumulado de metano, sendo também, juntamente com o Ensaio 4, as únicas configurações que superaram a configuração sem pré-tratamento, como discutido no item 5.3.1.

Além disso, o aumento na concentração dos ácidos demonstrou uma queda no volume acumulado de metano de 29,78% para a configuração com ácido acético e 24,86% para a com ácido clorídrico.

Os valores apresentados reforçam a hipótese de que o processo metanogênico é sensível a grandes quantidades de ácido e ao pré-tratamento do resíduo a altas temperaturas ou pressão. Isso se dá pela capacidade desses parâmetros na formação de subprodutos indesejáveis que atuam como inibidores do processo de fermentação, como ácidos orgânicos, derivados de furano, como o furfural e o 5- hidroximetilfurfural e monômeros fenólicos (QUEMENEUR et al., 2012).

O mesmo efeito de inibição foi descrito por SIQUEIRA (2015), em estudos realizados com derivados da hidrólise de materiais lignocelulósicos, originados de métodos de pré-tratamento (ácido acético, derivados de furano e monômeros fenólicos derivados da lignina), na produção fermentativa de H₂, utilizando lodo como inóculo e glicose em diferentes concentrações dos inibidores.

Apesar do ácido concentrado ser altamente eficaz na hidrólise, capaz de promover altos valores de acréscimo de carboidratos totais, é extremamente tóxico, perigoso e requer um processo especial durante e após o pré-tratamento (SIQUEIRA, 2015). O mesmo efeito é observado com o pré-tratamento térmico, a exposição do resíduo a temperaturas e pressões altas por longos períodos pode inibir a digestão anaeróbia através dos fatores já citados.

Conforme exposto por Zheng et al. (2014) na Tabela 10, o pré-tratamento ácido possui maior efeito na formação de furfural e hidroximetilfurfural, compostos responsáveis pela inibição da digestão anaeróbia, assim como também possui algum efeito no aumento da acessibilidade da área superficial, solubilização da hemicelulose e lignina, capaz de aumentar a capacidade de produção de metano.

Tabela 10 – Efeito do pré-tratamento na composição e estrutura do resíduo

Pré-tratamento	Aumento da acessibilidade da área superfície	Descristalização da celulose	Solubilização da hemicelulose	Solubilização da lignina	Alteração da estrutura da lignina	Formação de furfural/hidroximetilfurfural
Moagem	A	C*	C	C	C	C
Ácido	A	C	A	B	A	A

Fonte: Adaptada de Zheng et al. (2014).

Notas: (A) – maior efeito; (B) – menor efeito; (C) – sem efeito; (ND) – não determinado. (*) a descristalização da celulose não ocorre com a moagem no macro moinho de rotor vertical modelo MA680 utilizado neste estudo.

Os rendimentos de volume acumulado de metano obtidos por meio da digestão anaeróbia do resíduo do processamento da laranja foram semelhantes com os valores encontrados na literatura, em trabalhos realizados com outros resíduos agroindustriais de frutas e vegetais, como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparação com a literatura dos resultados obtidos

Substrato/Configuração	Relação S/I (gDQO/gSV)	Temperatura (°C)	Rendimento (mLCH ₄ /gSV)	Referência	Obs.
Pera	0,34	35	230	Perimenis <i>et al.</i> (2018)	-
Caju	0,40	37	64	Dos Santos <i>et al.</i> (2020)	-
Tomate	0,79	39	189	Camarena-Martínez <i>et al.</i> (2020)	-
Goiaba	1,00	37	189	De Carvalho Júnior, R. P. (2022)	-
Goiaba + 1% H ₂ SO ₄	1,00	37	161,22	Silva Ribeiro, Gabriel (2022)	-
Goiaba + 5% H ₂ SO ₄	1,00	37	176,59	Silva Ribeiro, Gabriel (2022)	-
Goiaba + 1% HCL	1,00	37	157,23	Silva Ribeiro, Gabriel (2022)	-
Goiaba + 5% HCL	1,00	37	186,38	Silva Ribeiro, Gabriel (2022)	-
Laranja 2% Ácido acético 30 min autoclave	1,00	37	96,78	Este trabalho	Ensaio 1
Laranja 2% Ácido clorídrico 30 min autoclave	1,00	37	98,07	Este trabalho	Ensaio 2
Laranja 2% Ácido acético 60 min autoclave	1,00	37	148,83	Este trabalho	Ensaio 3
Laranja 2% Ácido clorídrico 60 min autoclave	1,00	37	138,24	Este trabalho	Ensaio 4
Laranja 5% Ácido acético 30 min autoclave	1,00	37	105,35	Este trabalho	Ensaio 5
Laranja 5% Ácido clorídrico 30 min autoclave	1,00	37	99,74	Este trabalho	Ensaio 6
Laranja 5% Ácido acético 60 min autoclave	1,00	37	103,69	Este trabalho	Ensaio 7
Laranja 5% Ácido clorídrico 60 min autoclave	1,00	37	100,02	Este trabalho	Ensaio 8
Laranja Sem pré-tratamento	1,00	37	115,20	Este trabalho	Ensaio 9

Fonte: Autor.

Notas: (-): Sem Informação.

A produção de metano obtida pelo Ensaio 3 apresentou o maior rendimento (148,83 mL CH₄/gSV) comparado as outras configurações do atual projeto. Valores semelhantes ao rendimento do Ensaio 3, embora levemente maiores, foram encontrados pela digestão anaeróbia do resíduo da goiaba com adição de ácido sulfúrico e clorídrico como pré-tratamento (Silva Ribeiro, 2022). Além disso, valor de rendimento menor (64 mL CH₄/gSV) foi obtido por Dos Santos *et al.* (2020) para

resíduo de caju, com a relação de S/I em 0,40. Entretanto, Perimenis *et al.* (2018) verificou resultados de rendimento maior com resíduos de processamento da pera, com a relação S/I menor (0,34).

Segundo os autores, os valores reduzidos de rendimento se devem à composição da fibra do resíduo, com 34,5% de lignina e 16,2% de hemicelulose. Ademais, segundo AYALA, J. R *et al* (2021), o bagaço de laranja contém aproximadamente 19,8% de lignina e 9,0% de hemicelulose.

A Tabela 12 apresenta o potencial de produção de metano normalizado do substrato da laranja, inóculos utilizados, técnicas de pré-tratamento e as condições.

Tabela 12 – Comparação de resultados obtidos com a literatura

Substrato/ configuração	Rendimento (NmLCH ₄ /gSV)	Inóculo	Pré- tratamento	Condição	Referência
Casca de laranja	230	Lodo industrial	Sem pré-tratamento	Reator semi-contínuo (CSTR), 3,5 litros, 35°C, 5 dias	Martín et al. (2010)
Casca de laranja	332	Lodo industrial	Explosão a vapor	Reator semi-contínuo (CSTR), 3,5 litros, 55°C, 5 dias	Martín et al. (2010)
Resíduos de laranja	102	Inóculo anaeróbico	Sem pré-tratamento	Reatores batelada, 600 mL, 55°C, 45 dias	Forgács et al. (2012)
Resíduos de laranja	540	Inóculo anaeróbico	Explosão a vapor	Reatores batelada, 600 mL, 55°C, 45 dias	Forgács et al. (2012)
Casca de laranja	370	Esterco bovino, estrume de galinha	Sem pré-tratamento	Reatores batelada, 500 mL, 35°C, 28 dias	Calabrò et al. (2015)
Casca de laranja	300	Esterco bovino, estrume de galinha	Térmico	Reatores batelada, 500 mL, 35°C, 28 dias	Calabrò et al. (2015)
Casca de laranja	177	Lodo de esgoto	Térmico	Reatores semicontínuos (CSTR), 16 litros, 37°C, 300 dias	Carvalho et al. (2017)
Bagaço de laranja	85	Lodo industrial	Sem pré-tratamento	Reator batelada, 250 mL, 37°C, 60 dias	Santos et al. (2018)
Bagaço da laranja	131,08	Inóculo anaeróbico	Ácido e Térmico	Reator batelada, 700 mL, 37°C, 16 dias	Este estudo
Bagaço da laranja	101,06	Inóculo anaeróbico	Sem pré-tratamento	Reator batelada, 700 mL, 37°C, 16 dias	Este estudo

Fonte: Autor.

Existem diversos estudos na literatura sobre o potencial de geração de metano para resíduos de laranja sem pré-tratamento com resultados promissores para utilização destes como fonte de

biomassa para produção de biogás (MARTIN et al., 2010; FORGÁCS et al., 2012; CALABRÒ et al., 2015; CARVALHO et al., 2017; SANTOS et al., 2018).

A utilização do pré-tratamento de explosão a vapor em reatores semi-contínuos e batelada acarretou um aumento de 44,3% e 429% no potencial de metano em relação a ensaios sem pré-tratamento (MARTIN et al., 2010; FORGÁCS et al., 2012). Todavia, Carvalho et al. (2017) e Calabro et al. (2015) avaliaram o pré-tratamento térmico em resíduos de laranja em reatores em batelada e semi-contínuos com adição de inóculos anaeróbios e obtiveram resultados negativos, com diminuição de 23% e 70%, no potencial de metano em relação aos ensaios sem pré-tratamento. Ademais, resultados semelhantes foram verificados no atual estudo, onde a melhor configuração (2% de ácido acético e 60 minutos) teve um aumento de 22,6% de volume acumulado de metano e a pior configuração (2% de ácido acético e 30 minutos), uma diminuição de 15,99%, quando comparados ao ensaio sem pré-tratamento.

5.4 Consumo de matéria orgânica expresso em DQO e carboidratos totais

A remoção de DQO e carboidratos totais nas configurações avaliadas estão apresentadas na Tabela 13 e Figura 13.

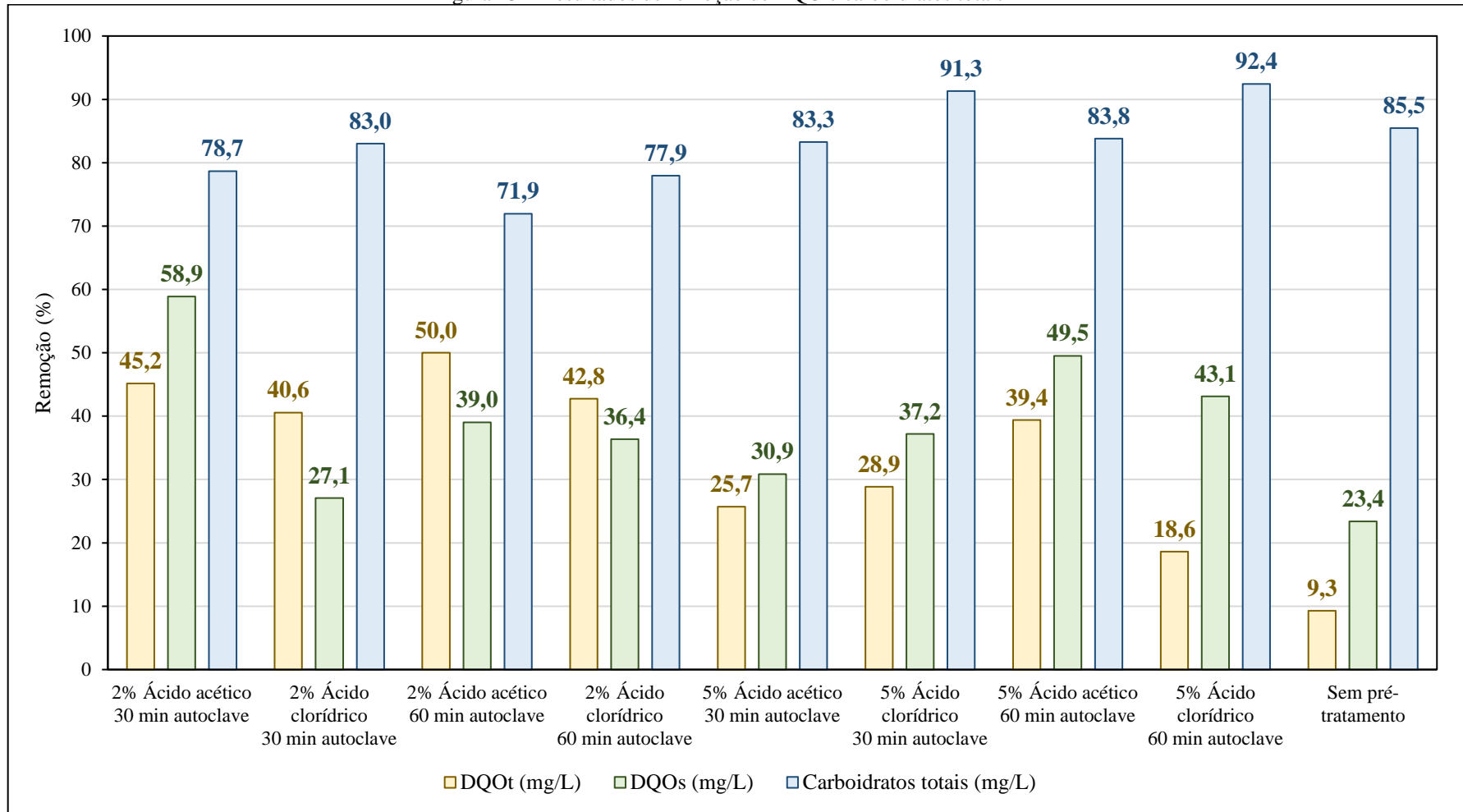
Tabela 13 - Resultados de DQO e carboidratos totais

Ensaio	Condição	DQOt (mgO ₂ /L)			DQOs (mgO ₂ /L)			Carboidratos totais (mgO ₂ /L)		
		Inicial	Final	Rem. (%)	Inicial	Final	Rem. (%)	Inicial	Final	Rem. (%)
1	2% Ácido acético 30 min autoclave	78.875,00 ±3.712,31	43.266,67 ±8.911,42	45,15	44.050,00 ±6.010,41	18.112,50 ±2.315,77	58,88	19.566,67 ±505,80	4.175,00 ±1.326,88	78,66
2	2% Ácido clorídrico 30 min autoclave	49.375,00 ±1.590,99	29.350,00 ±6.030,55	40,56	38.900,00 ±6.295,24	28.366,67 ±3.435,60	27,08	19.900,00 ±2.193,17	3.383,33 ±428,90	83,00
3	2% Ácido acético 60 min autoclave	98.083,33 ±46.303,57	49.050,00 ±494,97	49,99	37.033,33 ±1.527,53	22.583,33 ±2.182,51	39,02	15.350,00 ±1603,90	4.308,33 ±901,85	71,93
4	2% Ácido clorídrico 60 min autoclave	76.500,00 ±2.828,43	43.800,00 ±2.211,33	42,75	35.466,67 ±4.292,24	22.566,67 ±575,18	36,37	13.825,00 ±1.944,54	3.050,00 ±106,07	77,94
5	5% Ácido acético 30 min autoclave	80.375,00 ±883,88	59.700,00 ±16.404,88	25,72	31.500,00 ±707,11	21.775,00 ±1.944,54	30,87	7.550,00 ±212,13	1.262,50 ±194,45	83,28
6	5% Ácido clorídrico 30 min autoclave	58.750,00 ±1.767,77	41.800,00 ±3.394,11	28,85	31.000,00 ±2.828,43	19.475,00 ±318,20	37,18	11.525,00 ±4.560,84	1.000,00 ±459,62	91,32
7	5% Ácido acético 60 min autoclave	106.750,00 ±2.121,32	64.700,00 ±4.242,64	39,39	40.950,00 ±1.343,50	20.675,00 ±388,91	49,51	10.950,00 ±2.616,30	1.775,00 ±777,82	83,79
8	5% Ácido clorídrico 60 min autoclave	79.500,00 ±11.667,26	64.700,00 ±10.323,76	18,62	33.850,00 ±21.425,33	19.250,00 ±8.202,44	43,13	11.375,00 ±2.934,49	862,50 ±441,94	92,42
9	Sem pré-tratamento	74.833,33 ±13.841,36	67.900,00 ±26.728,64	9,27	24.600,00 ±16.581,01	18.850,00 ±3.323,40	23,37	6.200,00 ±300,00	900,00 ±141,42	85,48

Fonte: Autor.

Notas: DQOt: Demanda Química de Oxigênio total; DQOs: Demanda Química de Oxigênio da fração solúvel; e Rem.: remoção.

Figura 13 – Resultados de remoção de DQO e carboidratos totais



Fonte: Autor.

Notas: DQOt: Demanda Química de Oxigênio total; DQOs: Demanda Química de Oxigênio da fração solúvel.

Foram observadas entre as configurações com pré-tratamento verificadas neste estudo, remoções de 18,6% a 50%, com média de 36,38% para DQO total, 27,1% a 58,9%, com valor médio de 40,26% de DQO solúvel e 71,9% a 92,4%, com média de 82,79% para carboidratos totais, sendo que o ensaio sem pré-tratamento apresentou remoções de 9,3%, 23,4% e 85,5% para os respectivos parâmetros.

As porcentagens de remoção de DQO total e solúvel foram inferiores comparadas às verificadas por De Carvalho Junior (2022) com resíduos do processamento da goiaba, em que foram obtidas remoções em torno de 71,2% e 78%, para DQO total e solúvel, respectivamente, em ensaio com S/I de 1. No entanto, a remoção de carboidratos totais apresentou altas taxas com valores médios de 83%.

Tais resultados obtidos tem como possível causa a acidificação do meio durante as fases iniciais da digestão anaeróbia, resultado da produção de ácidos orgânicos, como ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico. As baixas porcentagens de remoção de DQO também sugerem que o resíduo do processamento da laranja seja uma matéria orgânica mais difícil de sofrer degradação.

6 CONCLUSÃO

O uso do pré-tratamento ácido apresentou acréscimo no volume acumulado de metano quando a concentração dos ácidos se manteve em 2% (m/m) com tempo de exposição de 60 minutos a autoclavagem. O aumento da concentração de ácido promoveu a inibição da produção de metano, supostamente causada pela formação de compostos tóxicos para o consórcio de microrganismos, como fenóis e furfurais, que dificultam o consumo de matéria orgânica e diminuem a produção de metano. Entretanto, o aumento no tempo de exposição do resíduo ao processo de autoclavagem, elevou a produção de metano em 29,54% para a configuração de ácido acético e 17,85% para a de ácido clorídrico comparados à configuração sem pré-tratamento, além de elevar o período para estabilização da produção de metano. Contudo, estas configurações não apresentaram diferença significativa pelo teste estatístico de variância a 5%.

A aplicação do pré-tratamento térmico em hidrólise ácida do resíduo elevou os carboidratos totais disponíveis.

Por fim, levando em consideração o custo-benefício, a menor exposição dos microrganismos a compostos tóxicos e, em termos de volume acumulado de metano, a melhor configuração foi com 2% de ácido acético e 60 minutos de exposição ao processo de autoclavagem, com produção acumulada de metano de 3335,24 mL CH₄/L (148,83 mL CH₄/gSV), seguido de 2% de ácido clorídrico e 60 minutos, com produção de 3097,86 mL CH₄/L (138,24 mL CH₄/gSV), enquanto a configuração sem pré-tratamento gerou 2581,43 mL CH₄/L (115,20 mL CH₄/gSV). Sendo assim, a configuração de 2% de ácido acético e 60 minutos é indicada para obtenção de melhores resultados na digestão anaeróbia de bagaço da laranja, visando seu reaproveitamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMES, L. V. et al. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de fluxo contínuo utilizando glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.

AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. 2016. Informa Economics FNP, São Paulo, SP, Brasil.

ALVAREZ, J.; HOOSHARAN, B.; CORTAZAR, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; FREIRE, F. B.; HAGHSHENASFARD, M.; HOSSEIN, S.; OLAZAR, M. Integral use of orange peel waste through the biorefinery concept: an experimental, technical, energy, and economic assessment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00627-y>>. Acesso em: 19 jun. 2024.

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresour. Technol**, v. 101, p. 4851–4861, 2010

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a ed. Washington: **American Public Health Association**, 1082p, 2005.

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, 2007.

AYALA, J. R et al. Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars. **Molecules**, v. 26, n. 5, p. 1348, 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/26/5/1348>>. Acesso em: 19 jun. 2024.

BATISTA, Alyxandra Carla de Medeiros et al. Pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica para obtenção de biocombustíveis: revisão bibliográfica. In: **CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**, 14., 2021, Virtual. Anais eletrônicos... Disponível em: <https://editorarealize.com.br/editora/ebooks/conepetro/2021/TRABALHO_EV147_MD7_SA100_ID510_03052021230945.pdf> Acesso em: 14 jun. 2024.

BEHERA, S., ARORA, R., NANDHAGOPAL, N., KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v 36. p 91– 106. 2014.

BOTEON, M.; NEVES, E.M. Citricultura brasileira: aspectos econômicos. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J.D.; PIO, R.M.; POMPEU JUNIOR, J. **Citros**. Instituto Agrônomo, Fundag, Campinas, SP, Brasil, 2005. p. 20–36.

CALABRÒ, P.S.; PANZERA, M. F. Biomethane production tests on ensiled orange peel waste. **Thermal Science and Engineering Progress**, [s.l], v. 35, n. 1, p.130-136, 2017.

CAMARENA-MARTÍNEZ, S.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J. H.; SALDAÑA-ROBLES, A. Effects of Experimental Parameters on Methane Production and Volatile Solids Removal from Tomato. **Bioresources**. v. 15, p. 4763–4780, 2020.

CARRERE, H. et al. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 386–397, 2016.

CARVALHO, A.; R. FRAGOSO, R.; J. GOMINHO, J.; E. DUARTE, E.; Effect of Minimizing d-Limonene Compound on Anaerobic Codigestion Feeding Mixtures to Improve Methane Yield. **Waste Biomass Valor**, [s.l], p. 1-9, 2017.

CASSINI, S.T. (Coord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás Rio de Janeiro: **ABES/Rima**, 2003. 210p. (Projeto PROSAB).

CHERNICHARO, C, L. Reatores anaeróbios. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2016. Von SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgoto**. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2016.

CREMONEZ, P. A. et al. Two-Stage anaerobic digestion in agroindustrial waste treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 281, p. 111854, 2021

DE CARVALHO JÚNIOR, R. P. Aplicação de resíduo do processamento industrial da goiaba em reatores anaeróbios para produção de bioprodutos de valor agregado. Orientador: Profa. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer. 2021. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista - Unesp, [S. l.], 2022.

Del Nery V (1987). Utilização do lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo. São Carlos. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos., Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo.

DOS SANTOS, L. A. et al. Methane generation potential through anaerobic digestion of fruit waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, n. 120389, 2020.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

EICHLER, Paulo; SANTOS, Fernando; TOLEDO, Marcilio; ZERBIN, Patrícia; SCHMITZ, Guilherme; ALVES, Camila; RIES, Lúcias; GOMES, Fernando. PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. **Química Nova**, [s. l], v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015.

EMBRAPA EM NÚMEROS. **Embrapa, Secretaria Geral, Gerência de Comunicação e Informação**. Brasília, DF, 2020. 140 p. Disponível em: Acesso em: 16 jun. 2024.

ERPEN, L.; MUNIZ, F. R.; MORAES, T. de S.; TAVANO, E. C. da R. Análise do cultivo da laranja no Estado de São Paulo de 2001 a 2015. **Revista Ipecege**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 33–43, 2018. DOI: 10.22167/r.ipecege.2018.1.33. Disponível em: <<https://ipecege.emnuvens.com.br/Revista/article/view/221>>. Acesso em: 13 jun. 2024.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2017. **Crops**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

FINEP. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – **PROSAB**, 1ª Edição, p.15-18. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/ProsabStulio.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2024.

FORGACS, G.; MOHAMMAD POURBAFRANI, M.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEHA, M. J.; HOVATHA, I. S. A. Methane production from citrus wastes: process development and cost estimation. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, [s.l], v. 87, n.250-255, 2012.

GAO, M. et al. Opportunities and Challenges for Biogas Development: a Review in 2013–2018. **Current Pollution Reports**, n. March, 2019.

HEISE, Katja; ROSSBERG, Christine; STRÄTZ, Juliane; BÄURICH, Christian; BRENDLER, Erica; KELLER, Harald; FISCHER, Steffen. Impact of pre-treatments on properties of lignocelluloses and their accessibility for a subsequent carboxymethylation. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 161, p. 82-89, Acesso em: 14 jun. 2024.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009. KIST, B. B. et al. Anuário da Fruticultura Brasileira 2018. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 88p., 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2017. **Produção Agrícola Municipal – 2015**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

KASCHUK, J. J. Biomassa lignocelulósica como fonte de açúcares fermentescíveis e de materiais: sacarificação de fibras de sisal e preparação de membranas para aplicação em células solares a partir de derivado de celulose. 2019. 210f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

KIST, B. B. et al. **Anuário da Fruticultura Brasileira 2018**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 88p., 2018.

KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.8, n. 48, p. 3713–3729, 2009.

LAURINDO, T. R.; RIBEIRO, K.A.R. Aproveitamento integral de alimentos. **Interciência & Sociedade**, v. 3, n.2, p. 17-26, 2014.

LAY, J.-J.; LI, Y.-Y.; NOIKE, T. Developments of Bacterial Population and Methanogenic Activity in a Laboratory-Scale Landfill Bioreactor. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3673–3679, 1998.

Lettinga, G., Hulshoff, Pol, L. W. and Zeeman, G. (1996) Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, edn January 1996.

LENIHAN, P.; OROZCO, A.; O'NEILL, E.; AHMAD, M.N.M.; ROONEY, D.W.; WALKER, G.M. **Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass.** *Chemical Engineering Journal*, [S.l.], v. 156, n. 2, p. 395-403. Acesso em: 14 jun. 2024.

LIM, S. J.; KIM, T. ScienceDirect Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. *Biomass and Bioenergy*, v. 60, p. 189–202, 2014

LIU, Shijie; ABRAHAMSON, Lawrence P.; SCOTT, Gary M. Biorefinery: ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials, and energy. *Biomass and Bioenergy*, [S.l.], v. 39, p. 1-4, abr. 2012. Elsevier BV. Acesso em: 14 jun. 2024.

LORA, E.S.; ANDRADE, R.V. Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.777-788, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 19 mar. 2009.

LUQUE, Rafael; LOVETT, Jon C.; DATTA, Bipasa; CLANCY, Joy; CAMPELO, Juan M.; ROMERO, Antonio A. **Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: a multidisciplinary overview.** *Energy & Environmental Science*, [S.L.], v. 3, n. 11, p. 1706, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

LUSTE, S.; LUOSTARINEN, S.; SILLANPAA, M. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.247-255, 2009. Disponível em: <<http://ww.sciencedirect.com>>. Acesso em: 9 jun. 2009.

MAINTINGUER, S. I. et al. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 16, p. 4309–4317, 2008.

MAMMA, D.; KOURTOGLOU, E.; CHRISTAKOPOULOS, P. Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. *Bioresource Technology*, Essex, v. 99, p. 2373-2383, 2008.

MARTÍN, M. A.; SILES, J. A.; CHICA, A.F.; MARTÍN, A. Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource Technology*, Essex, v. 101, p. 8993–8999, 2010

MATHEW, Anil Kuruvilla; PARAMESHWARAN, Binod; SUKUMARAN, Rajeev Kumar; PANDEY, Ashok. An evaluation of dilute acid and ammonia fiber explosion pretreatment for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 199, p. 13-20, Acesso em: 14 jun. 2024.

MIRAHMADI, K., KABIR, M.M., JEIHANIPOUR, A., KARIMI, K., TAHERZADEH, M.J. Alkaline pretreatment of spruce and birch to improve bioethanol and biogas production. **Bioresources**. v 5(2). p 928–938. 2010.

Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Quemeneur, M., Trably, E., Steyer, J.P., Carrere, H., 2014. Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures. **A comprehensive review. Biotechnol.** 2014.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M. e LADISCH, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005

MUSSGNUG, Jan H. et al. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. **Journal of biotechnology**, v. 150, n. 1, p. 51-56, 2010.

NANDA, S.; MOHAMMAD, J.; REDDY, S. N.; KOZINKI, K. A.; DALAI, A. K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157-191, 2024.

NEVES, M.F.; TROMBIN, V.G.; MILAN, P.; LOPES, F.F.; FRANCISCO, C.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. Markestrat, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2010.

OROZCO, R. S.; HERNÁNDEZ, P. B.; MORALES, G. R.; NUÑEZ, F. U.; VILLAFUERTE, J. O.; LUGO, V. L.; RAMÍREZ, N. F.; DÍAZ, C. E.B.; VÁZQUEZ, P. C. Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. **BioResource**, [s.l.], v. 9, p. 1873-1885, 2014.

PENG, Feng; BIAN, Jing; REN, Jun-Li; PENG, Pai; XU, Feng; SUN, Run-Cang. Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub. **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v. 39, p. 20-30, abr. 2012. Elsevier BV. Acesso em: 14 jun. 2024.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. (2008). Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **In Series on Biotechnology**, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p

PEREIRA NETO, J.T. Manual de compostagem: processo de baixo custo. Vicososa-MG: Editora UFV, 81p. 2007.

PERIMENIS, A. et al. Comparison of the acidogenic and methanogenic potential of agroindustrial residues. **Waste Management**, v. 72, p. 178–185, 2018.

PERSOON, M., JÖNSSON, O., WELLINGER, A., 2006. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. **IEA Bioenergy**, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas.

QUEMENEUR, M.; HAMELIN, J., BARAKAT, A., STEYER, J. P., CARRERE, H., TRABLY, E. Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocellulose-derived compounds in mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37(4): 3150-3159, 2012

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003

RAMOS-IBARRA, J. R.; MIRAMONTES, C.; ARIAS, A.; ARRIOLA, E.; GUATEMALA, G.; CORONA-GONZÁLEZ, R. I. Production of hydrolytic enzymes by solid-state fermentation with new fungal strains using orange by-products. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 19-31, 2017.

RAS, Monique et al. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource technology**, v. 102, n. 1, p. 200-206, 2011.

RIBEIRO, Gabriel Silva. Avaliação de pré-tratamentos em resíduos agroindustriais visando à geração de biogás em reatores anaeróbios em batelada. Trabalho de Formatura (Curso de Graduação em Engenharia Ambiental) - Rio Claro (SP), 2022. Orientadora: Prof(a). Dr(a). Sandra Imaculada Maintinguer.

RIVAS, B.; TORRADO, A.; TORRE, P.; CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 56, n. 7, p. 2380-2387, 2008.

SÁ, Vânia A. De, BIANCHI, Maria L. Métodos de pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica para produção de bioetanol. II **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, 2015.

SAINI, Jitendra Kumar; SAINI, Reetu; TEWARI, Lakshmi. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *3 Biotech*, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 337-353, 21 ago. 2014. **Springer Science and Business Media LLC**. Acesso em: 14 jun. 2024.

SANTOS, L. A.; SANTOS, A. F. M. S.; VALENÇA, R. B.; JUCÁ, J. F. T.; OLIVEIRA, C. R. M. Produção de biogás a partir de bagaço de laranja. *Revista GEAMA*, Recife, v. 4, n. 3, p. 022-027, 2018.

SIQUEIRA, M. R. Efeito dos produtos de hidrólise de materiais lignocelulósicos sobre a produção de H₂. USP. p. 73, 2015.

Siqueira, Marcos Rechi. Efeito dos produtos de hidrólise de materiais lignocelulósicos sobre a produção de H₂ por fermentação. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

TRICASE, C., LOMBARDI, M., 2009, "State of the art and prospects of Italian biogas production from animal sewage: Technical-economic considerations". **Renewable Energy**, v. 34 pp., 477–485.

VAZ JUNIOR, Silvio. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. Brasília, DF: **Embrapa Agroenergia**, 2020. 26 p. (Embrapa Agroenergia / Documentos, 31). Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1126255>>. Acesso em: 14 jun. 2024.

VIDAL, Maria de Fátima. Produção de laranja na área de atuação do BNB. Fortaleza: **Etene/BNB**, 2021. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1041/1/2021_CDS_198.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2024.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. IWA Publishing, p.663-667, 2005. Disponível em: <https://www.iwapublishing.com/sites/default/files/ebooks/9781780402734.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2024.

WALTON, S., VAN HEININGEN, A., VAN WALSUM, P. Inhibition effects on fermentation of hardwood extracted hemiceluloses by acetic acid and sodium. **Bioresource Technology**. v. 101(6). p 1935–1940. 2010

ZHENG, Y.; ZHAO, J. J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogás Production. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s.l], v. 42, p. 35-53, 2014

ZINDER, S. H., CARDWELL, S. C., ANGUISH, T., LEE, M., KOCH, M., Methanogenesis in a thermophilic (58 °C). Anaerobic digester, *Methanotherix* sp. as an important acetoclastic methanogen. **Applied and Environmental Microbiology**, 47, 796-807 (1984).