

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS VISANDO À
GERAÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA**

Gabriel Silva Ribeiro

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

Rio Claro (SP)

2022

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

GABRIEL SILVA RIBEIRO

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS
EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
VISANDO À GERAÇÃO DE BIOGÁS EM
REATORES ANAERÓBIOS EM
BATELADA

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

2022

R484a Ribeiro, Gabriel Silva

Avaliação de pré-tratamentos em resíduos agroindustriais visando à geração de biogás em reatores anaeróbios em batelada / Gabriel Silva Ribeiro. -- Rio Claro, 2022

38 p. : il., tabs.

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. Goiaba. 2. Metano. 3. Celulose. 4. Digestão anaeróbia. 5. Lignina. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

GABRIEL SILVA RIBEIRO

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS
EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
VISANDO À GERAÇÃO DE BIOGÁS EM
REATORES ANAERÓBIOS EM
BATELADA

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

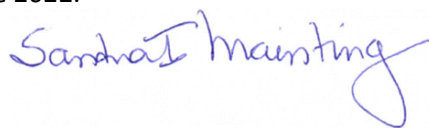
Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

Romário Pereira de Carvalho Júnior

Rio Claro, 05 de Dezembro de 2022.



Assinatura do(a) aluno(a)



assinatura do(a) orientador(a)

Resumo

O Brasil é um dos países com maior quantidade de produção de goiaba no mundo, fruto que é utilizado em diversos produtos a partir da polpa, o processamento da fruta gera uma quantidade significativa de resíduos orgânicos que podem acarretar em problemas ambientais devido a uma destinação inadequada. Uma possível solução é o aproveitamento desses resíduos para a produção de biogás a partir de processos biológicos anaeróbios. Para tornar o processo de biodigestão mais eficiente, pré-tratamentos térmico e ácido têm sido aplicados em resíduos agroindustriais para liberar carboidratos presentes com consequente geração de metano por processos biológicos. O presente estudo avaliou a eficiência da geração de biogás em reatores anaeróbios em batelada montados na proporção substrato/inóculo (S/I) de 1 fixando 15 g DQO/L e 15 g SV/L, representando 29,277 g do resíduo industrial do processamento da goiaba e 158,33 g de lodo proveniente de reator UASB, respectivamente. Pré-tratamentos térmicos com adições de H_2SO_4 e HCl, em proporções de 1% e 5%, adicionados separadamente foram realizados com os resíduos industriais do processamento industrial da goiaba. A liberação de carboidratos variou de 465,5 ml/L até 813,0 ml/L. A seguir foram montadas duplicatas de reatores anaeróbios em batelada (1L), contendo 700 mL de fase reacional (resíduo pré-tratado e esgoto sanitário sintético), 300 mL de *headspace* preenchidos com N_2 por 10 min, sob fluxo constante para manter as condições de anaerobiose, mantidos a 120 rpm e 37°C. Variações nos consumos de DQO total (68,19% e 77,40%), carboidratos (94,08% e 96,90) e gerações máximas de metano (1333 ml e 1460 ml) foram verificadas nos reatores com pré-tratamentos de H_2SO_4 (1% e 5%). Em todas as condições testadas houve liberações significativas de carboidratos após pré-tratamento, além do aumento da produção de metano comparado com o controle. Para reatores pré-tratados com HCl (1% e 5%) houve consumos de DQO total (85,33% e 92,76%), carboidratos (98,77% e 99,09%) e gerações máximas de metano entre 1300 ml e 1541 ml. Pré-tratamentos térmicos com adições de ácidos aumentam as liberações de açúcares e podem ser aplicados em resíduos agroindustriais visando às gerações de biogás mais elevadas.

Palavras chave: metano, pré-tratamento, celulose, digestão anaeróbia, lignina.

ABSTRACT

Brazil is one of the countries with the largest amount of guava production in the world, a fruit that is used in several products from the pulp; the processing of the fruit generates a significant amount of organic waste that can lead to environmental problems due to inadequate disposal. A possible solution is to use these residues to produce biogas from anaerobic biological processes. To make the biodigestion process more efficient, thermal and acid pre-treatments have been applied to agro-industrial residues to release carbohydrates present with consequent generation of methane by biological processes. The present study evaluated the efficiency of biogas generation in anaerobic batch reactors set up at a substrate/inoculum ratio (S/I) of 1 fixing 15 g COD/L and 15 g SV/L, representing 29,277 g of industrial waste from the processing of guava and 158,33 g of sludge from the UASB reactor, respectively. Thermal pre-treatments with additions of H₂SO₄ and HCl, in proportions of 1% and 5%, added separately, were carried out with the industrial residues from the industrial processing of guava. Carbohydrate release ranged from 465,5 ml/L to 813,0 ml/L. Next, duplicates of anaerobic batch reactors (1L) were assembled, containing 700 mL of reaction phase (pre-treated waste and synthetic sanitary sewage), 300 mL of headspace filled with N₂ for 10 min, under constant flow to maintain the conditions of anaerobiosis, maintained at 120 rpm and 37°C. Variations in the consumption of total COD (68,19% and 77,40%), carbohydrates (94,08% and 96,90) and maximum methane generation (1333 ml and 1460 ml) were verified in the reactors with pre-treatments of H₂SO₄ (1% and 5%). In all conditions tested there were significant releases of carbohydrates after pretreatment, in addition to increased methane production compared to the control. For reactors pretreated with HCl (1% and 5%) there were consumptions of total COD (85,33% and 92,76%), carbohydrates (98,77% and 99,09%) and maximum methane generation between 1300 ml and 1541 ml. Thermal pre-treatments with acid additions increase the release of sugars and can be applied to agro-industrial residues aiming at higher biogas generation.

Keywords: methane, pretreatment, cellulose, anaerobic digestion, lignin.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	7
2.	OBJETIVOS.....	7
2.1	Geral.....	7
2.2	Específicos.....	8
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1	Resíduos agroindustriais de frutas.....	8
3.2	Resíduos lignocelulósicos.....	9
3.3	Digestão anaeróbia.....	10
3.4	Lodo granular.....	11
3.5	Pré-tratamentos aplicados em resíduos lignocelulósicos.....	12
3.6	Térmico.....	12
3.7	Ácido.....	13
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	14
a.	Substratos.....	15
b.	Inóculo.....	17
4.1	Caracterização dos substratos e inóculo.....	17
4.2	Pré-tratamento térmico e ácido do resíduo orgânico.....	17
4.3	Operação dos reatores anaeróbios em batelada co-digeridos com resíduo industrial da goiaba pré-tratado e esgoto sanitário sintético.....	18
4.4	Análise de dados.....	18
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1	Caracterização do substrato e inóculo.....	20
5.2	Pré-tratamento térmico e ácido do resíduo orgânico.....	20
5.2.1	H ₂ SO ₄	20
5.2.2	HCl.....	21
5.3	Operação dos reatores anaeróbios em batelada co-digeridos com resíduo industrial da goiaba pré-tratado e esgoto sanitário sintético.....	21
5.3.1	H ₂ SO ₄	21
5.3.2	HCl.....	25
5.4	Comparação entre pré-tratamentos com adições de H ₂ SO ₄ e HCl.....	28

6.	CONCLUSÕES.....	31
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

O Brasil lidera o ranking mundial de produção de goiaba vermelha e, quando consideradas conjuntamente com as brancas, ocupa o quarto lugar mundial, atrás da Índia, do Paquistão e do México (Ribeiro, 2018). Além disso, a goiaba é consumida *in natura* e através de inúmeros produtos obtidos a partir de sua polpa, tais como doces, sucos, geleias e sorvetes.

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 aumento na produção de chorume. Uma quantidade significativa de resíduos sólidos orgânicos, provenientes de materiais de origem vegetal, são rejeitados, descartados ou dispostos de forma inadequada, principalmente os advindos de processos industriais com frutas como a goiaba e seus derivados (PEREIRA NETO, et al., 2007). Dessa forma, deve-se buscar um destino mais adequado para estes resíduos como o seu reaproveitamento na geração produtos de valor agregado e biogás, por digestão anaeróbia já que no Brasil 50% dos resíduos sólidos são provenientes de atividades urbanas (SNIS 2020).

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 porque apresenta vantagens únicas, como conservação de energia, redução da emissão de gases de efeito estufa que contribuem para o aquecimento global, além de questões sociais. Entretanto, o biogás pode ser obtido de diversas fontes. Os 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).

A constituição dos resíduos gerados a partir do processamento industrial da goiaba são ricos em celulose e lignina, proveniente das cascas, que podem reter a liberação de açúcares como glicose e frutose e assim serem facilmente degradáveis por processos biológicos anaeróbios, com consequente geração de metano.

A hidrólise ácida é um dos métodos de pré-tratamento mais promissores em relação à prática industrial. O pré-tratamento ácido da biomassa é utilizado tanto para hidrolisar a hemicelulose e a celulose, quanto para facilitar uma posterior hidrólise enzimática desses polímeros em hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose) (ALZATE; TORO, 2006).

Nesse sentido, o principal objetivo da hidrólise ácida é tornar a celulose acessível a fração hemicelulósica da biomassa, resultando em recuperação elevada dos açúcares fermentescíveis no meio e dessa forma, que favorecer elevadas gerações de biogás por digestão anaeróbia (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Testar a eficiência na geração de biogás, em reatores anaeróbios em batelada alimentados com resíduos do processamento industrial da goiaba pré-tratados, co-digeridos em esgoto sanitário.

2.2 Específicos

- Aplicar pré-tratamento térmico e ácido nos resíduos do processamento da goiaba visando à liberação de carboidratos e geração de biogás em reatores anaeróbios em batelada;
- Operar reatores anaeróbios em batelada com resíduos orgânicos oriundos do processamento da goiaba pré tratados e co-digeridos em esgoto sanitário sintético;
- Avaliar os consumos de carboidratos totais na operação dos reatores;
- Avaliar os consumos de matéria orgânica em análises de DQO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e;
- Comparar a geração de biogás durante a operação dos reatores anaeróbios alimentados com resíduos da goiaba pré-tratados em diferentes condições.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos agroindustriais de frutas

O Brasil está entre os três maiores produtores de frutas no mundo, beneficiado pelas suas condições climáticas favoráveis. No ano de 2019 o volume estimado da produção nacional de goiaba foi de 43 milhões de toneladas. Além disso, o volume de exportação nacional em 2018 chegou a 980 mil toneladas de frutas. Entretanto, o mercado absorve grande parte das frutas *in natura*, mas 47% dessas são processadas na industrialização, como a goiabada que é destinada para a fabricação de geléias, pastas, compotas, purê, alimentos infantis, base para bebidas, refrescos, sucos e xaropes, entre outros produtos. (CARVALHO; KIST; BELING, 2019).

No período de 2009 a 2018 a produção de goiaba se elevou no Brasil com aproximadamente 578,6 mil toneladas/ano. Nos anos de 2019 e 2020, sua produção se manteve em alta, mas estagnada; provavelmente devido a complicações na coleta de dados causadas pela pandemia de COVID-19 (Figura 1).

Figura 1. Quantidade produzida de goiaba por lavoura permanente (Toneladas x Ano).



Fonte: IBGE, produção agrícola, lavoura permanente (2021).

O processamento das frutas é uma atividade agroindustrial importante devido a possibilidade de agregar valor econômico, além de minimizar perdas nos casos de consumo no período entressafra e de utilização de frutas as quais não se adequem ao padrão ideal de consumo *in natura*. Entretanto, parte da fruta é rejeitada ao longo de seu processamento, como polpas, cascas, caroços e sementes, os resíduos produzidos, com carga orgânica elevada que, quando não tratados, geram um passivo ambiental, que por sua vez acabam dispostos em aterros sanitários ou descartados em lugares inadequados (DE CARVALHO JÚNIOR; MAINTINGER 2022).

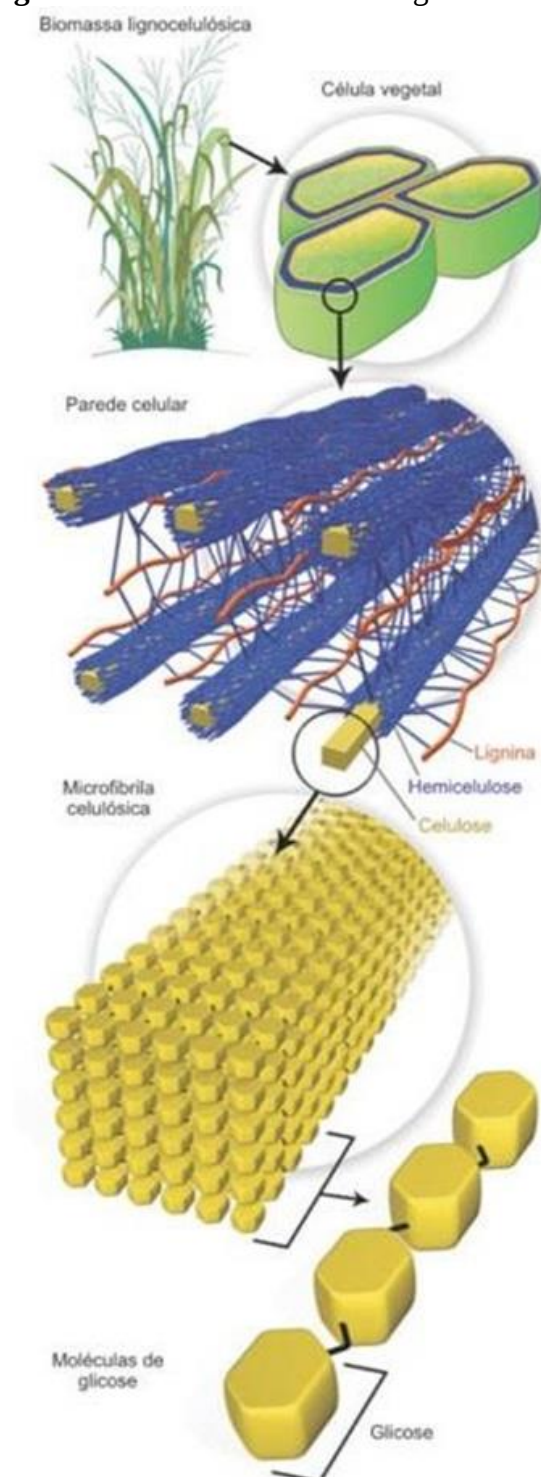
3.2 Resíduo lignocelulósico

Os resíduos advindos do processamento, devido a sua composição, são ricos em lignina, hemicelulose e celulose que apresentam estrutura molecular altamente recalcitrante e se tornam que empecilhos aos processos fermentativos (Figura 2) (CANILHA et al., 2011).

Devido a sua estrutura morfológica e química, a lignocelulose demonstra grande eficiência na proteção de seus carboidratos contra a ação de microrganismos ou de suas enzimas, sendo possível a necessidade de 100 vezes mais enzimas no resíduo para que a sua liberação (VINZANT et al., 2005).

Dessa forma, pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos e combinados têm sido os mais utilizados em tais resíduos lignocelulósicos sendo aplicados com o objetivo de otimizar a produção de metano via digestão anaeróbia (DINIZ GUERI et al., 2021).

Figura 2. Estrutura do material lignocelulósico.



Fonte: KONDO (1997).

3.3 Digestão anaeróbia

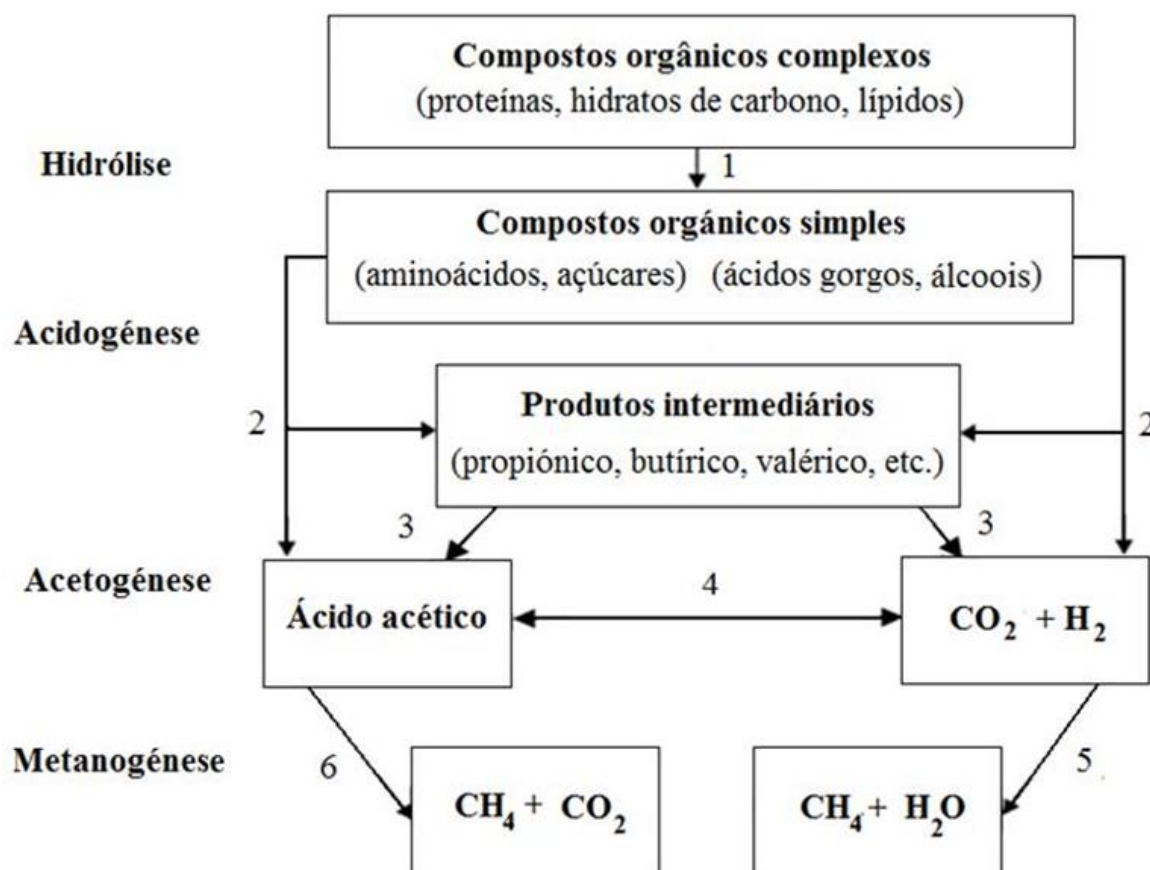
A geração de biogás tem sido aplicada a partir de resíduos orgânicos por digestão anaeróbia onde são convertidos substratos orgânicos em metano e dióxido de carbono. Esta atividade é decorrente da ação de microrganismos na ausência de oxigênio, dividida em 4 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na hidrólise, os polímeros complexos são repartidos em moléculas dissolvidas menores, que assim podem atravessar a

parede celular dos microrganismos fermentativos para seus metabolismos. Dessa forma são transformados lipídios em ácidos graxos, proteínas em aminoácidos, além de polissacarídeos em açúcares menores (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

Em seguida, na acidogênese, os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados e convertidos em diversos compostos mais simples, que então serão excretados pelas células, a exemplo dos ácidos graxos voláteis, alcoóis, cetonas, gás carbônico e hidrogênio. A seguir, na acetogênese ocorre a oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as arqueias metanogênicas (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

Finalmente, na metanogênese os compostos orgânicos (acetato, gás carbônico e hidrogênio) são sintetizados em metano, através da ação das arqueias metanogênicas, sendo mais conhecidas as arqueias pertencentes aos gêneros *Methanosaeta* e *Methanosarcina* (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005) (Figura 3).

Figura 3. Processos de digestão anaeróbia.



Tipos de bactérias: (1) fermentativas, (2) acidogênicas, (3) acetogênicas produtoras de hidrogênio, (4) homoacetogênicas, (5) metanógenos hidrogenotróficos, (6) metanógenos metilotróficos.

Fonte: Suárez (2014).

3.4 Lodo granular

Dentro do processo de digestão anaeróbia, a melhor escolha do inóculo e a definição da quantidade ideal a ser usada, é de grande ajuda para que haja o bom desempenho nos consumos de substrato e gerações de biogás. O inóculo adequado na

operação de reatores evita inibição dos processos almejados, além de favorecer a operação (CREMONEZ et al., 2021).

O lodo granular anaeróbio proveniente de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente) apresenta grande eficiência na aplicação em tratamento de efluentes e resíduos. Após o processo de formação do grânulo, as bactérias hidrolíticas e acidófilas colonizam as camadas externas. Por sua vez, as arqueias metanogênicas se limitam à parte central dos grânulos, os quais possuem cavidades com função de canal de transporte de gases, substratos e metabólitos (LIM; KIM, 2014).

Os resíduos lignocelulósicos apresentam uma resistência que dificulta o acesso microbiológico aos carboidratos presentes, devido às suas características químicas e estruturais. Dessa forma, é necessário a aplicação de pré-tratamentos para liberação dos carboidratos presentes e assim disponibilizá-los para a geração de biogás por digestão anaeróbia.

3.5 Pré-tratamentos aplicados em resíduos lignocelulósicos

As interações complexas entre hemicelulose e celulose que se apresentam nas paredes celulares dos resíduos de origem vegetal e a interação entre os polissacarídeos e ligninas impedem a liberação de carboidratos presentes. Pré-tratamentos desses resíduos vegetais representa uma etapa importante para a produção de metano, pois possibilitam a separação da matriz de lignina, reduzem a cristalinidade da celulose, solubilizam a hemicelulose, fazendo a separação entre o hidrolisado e a celulose para que se tornem mais acessível às hidrólises biológicas e químicas (SARKAR et. al., 2012).

Nesse sentido, a eficiência de pré-tratamentos nessas matrizes deve ser capaz de diminuir o grau de polimerização das moléculas de celulose, de forma a torná-las mais acessíveis ao processo de hidrólise. Segundo Montgomery e Bochmann (2014), o pré-tratamento no resíduo vegetal torna o processo de digestão anaeróbia mais rápido, além de incrementar a produção de biogás, também podem reduzir problemas como flotação de material no interior do biodigestor, sendo traduzido em menores custos com eletricidade para equipamentos de misturas dos reatores.

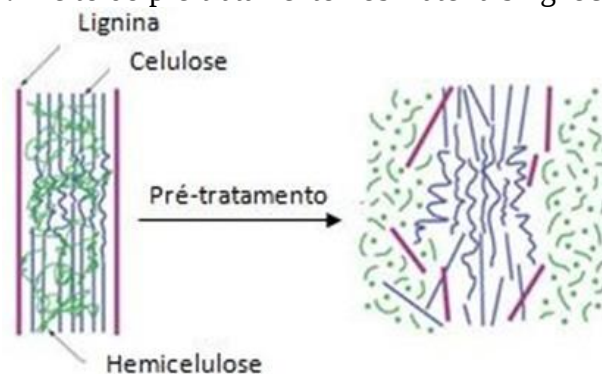
Vários pré-tratamentos têm sido aplicados em resíduos lignocelulósicos tais como os físicos que podem ser de forma mecânica ou por irradiação; Químicos: ácidos, alcalinos, oxidativos e solventes orgânicos; Físicos-químicos: explosão de vapor, extrusão e hidrotérmico; Biológico: microbiológico e enzimático. Apesar da quantidade variada de métodos, o pré-tratamento a ser aplicado deve levar em consideração as características do resíduo, dependendo de sua estrutura lignocelulósica (ACHINAS et al., 2017).

Entretanto, os pré-tratamentos de térmico com adições de diferentes ácidos têm sido aplicados com sucesso em resíduos vegetais, principalmente pelo rendimento elevado na liberação de carboidratos causado pela solubilização parcial ou total da lignina, diminuição da cristalinidade da celulose, aumento da área superficial da biomassa e diminuição do grau de polimerização da celulose (SANTOS et al., 2012), conforme descrito a seguir.

3.6 Térmico

Pré-tratamentos térmicos aplicados em diferentes biomassas como em microalgas têm sido eficazes à ruptura de sua parede celular rígida constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose e biopolímeros, moléculas extremamente resistentes ao ataque enzimático bacteriano (MUSSGNUNG et al. 2010; RAS et al. 2010) (Figura 4).

Figura 4. Efeito do pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos.



Fonte: BALAT (2010).

Além disso, etapas prévias de tratamentos aplicados em biomassas podem tornar o procedimento de digestão anaeróbia mais eficaz na obtenção de um balanço energético positivo em comparação à biomassa bruta (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). O pré-tratamento térmico ainda apresenta vantagens pela ausência de reagentes tóxicos para o seu funcionamento. Entretanto, sua eficiência aumenta de forma significativa quando aplicado juntamente com adições de diferentes ácidos, descritos a seguir.

3.7 Ácido

O pré-tratamento ácido no material lignocelulósico trabalha de forma a modificar a sua estrutura para melhorar a hidrólise enzimática sendo que a eficiência desse processo depende de fatores como a concentração do ácido, a temperatura e a razão entre sólido e líquido (BEHERA et al., 2014). Dentre os ácidos que são utilizados com maior frequência podemos citar os ácidos acético, fosfórico, sulfúrico e clorídrico (ASGHER et al., 2013; AGUILAR et al., 2002).

Os ácidos vêm demonstrando vantagens quando comparados a processos como os alcalinos por apresentarem características como reatividade e eficiências elevadas na conversão da hemicelulose em carboidratos, maior taxa de hidrólise da celulose, além do custo financeiro mais reduzido. Porém, os processos relacionados acabam por gerar subprodutos que são indesejáveis como componentes fenólicos e furfurais (MOSIER et al., 2005; PEREIRA Jr et al., 2008; KUMAR, et al., 2009).

Para a realização do pré-tratamento podem ser usados tanto ácidos concentrados como os diluídos. Os ácidos concentrados se demonstram eficientes para hidrólise da biomassa, porém são tóxicos, corrosivos e perigosos, tornando necessário equipamentos próprios ao manuseio, os quais elevam muito o custo financeiro (KUMAR et al., 2009). Além disso, tais concentrações elevadas são prejudiciais à digestão anaeróbia, uma vez que arqueias metanogênicas responsáveis pela geração de metano são sensíveis às condições ambientais, principalmente alterações de pH (VON SPERLING; CHERNICARO, 2005).

A celulose tende a não ser fortemente afetada pelo pré-tratamento ácido. Entretanto, quando a celulose é exposta a concentrações e temperaturas muito elevadas, além de longo tempo de reação as perdas podem chegar de 2 a 20 % (TRAJANO et al., 2013).

A lignina possui em sua estrutura aromática uma maior quantidade de carbono e menor quantidade de oxigênio em comparação a celulose, além de ser mais hidrofóbica (GUSTAFSSON et al., 2003; ZHANG et al., 2007). Dessa forma, traz consigo estruturas que impedem a ligação das suas enzimas de forma eficiente, ocorrendo uma baixa digestão da celulose. Além disso, a quebra da estrutura da lignina é fundamental para diminuir a

resistência do material. Ainda existem outros fatores além da lignina que contribuem para a resistência como o tipo de célula e a composição química (BRIENZO et al., 2017).

Em vários estudos, a hidrólise com ácido diluído, tem mostrado sua eficiência em pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos. O método consiste na adição de concentrações reduzidas do ácido em temperatura elevada para romper as paredes da hemicelulose, facilitando o acesso da celulose na etapa de hidrólise ácida ou enzimática (ALVIRA et al., 2010). Os principais fatores que ditam as condições de processamento são o tipo de matéria-prima, temperatura e tempo de reação. Foi demonstrado em estudos que a concentração mínima do ácido deve ser pelo menos 0,1% e não superar 5%; a temperatura pode variar de 110 a 220 °C e; o tempo de reação deve ficar entre 10 e 180 minutos (MOSIER et al., 2005).

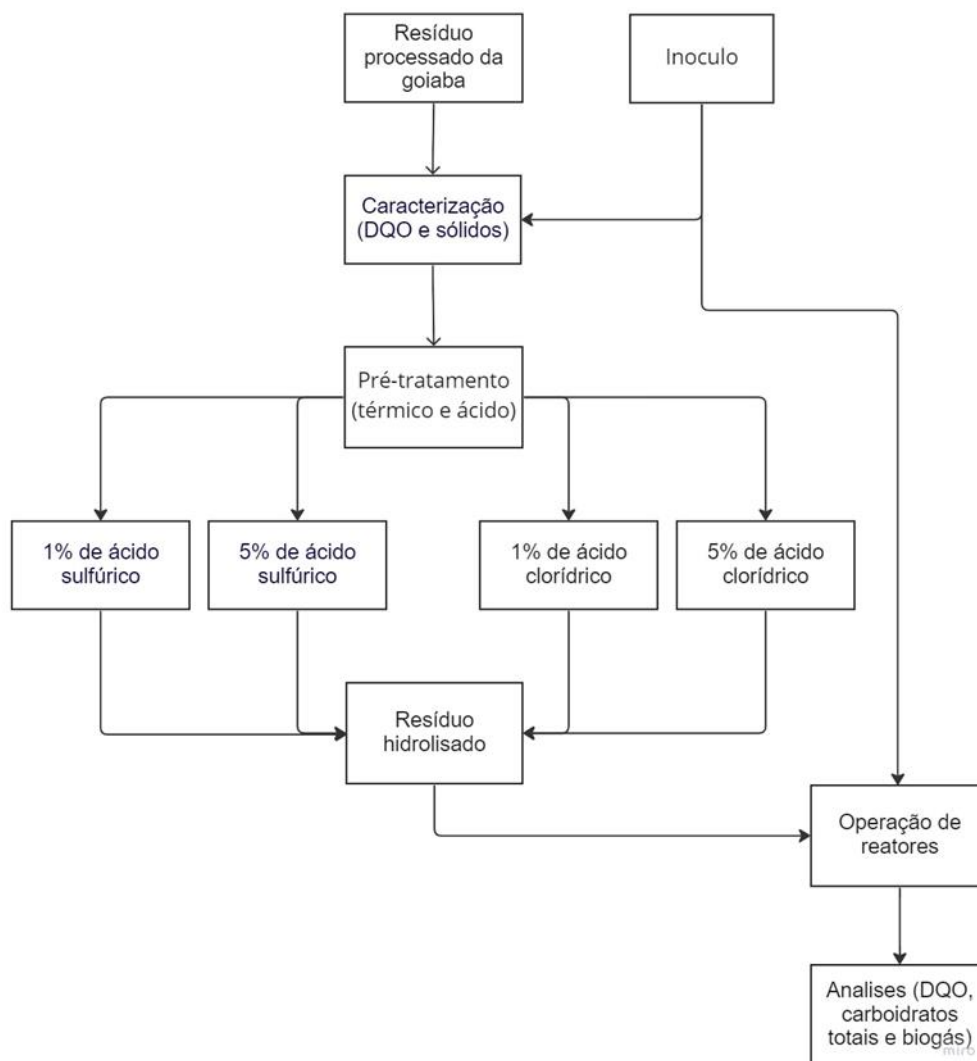
O critério estabelecido a respeito da concentração máxima de ácido é devido principalmente às gerações dos fenóis e furfurais que são tóxicos para a digestão anaeróbia. Além disso, no caso da utilização de ácido sulfúrico que tem enxofre em sua constituição, pode favorecer o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato que competem com arqueias metanogênicas nos consumos de hidrogênio e dióxido de carbono. Tais bactérias podem, alterar as rotas metabólicas pelo substrato disponível no digestor anaeróbio, inviabilizando a geração de metano e favorecendo a produção de sulfeto (H_2S) e (VAN HAANDEL E VAN DER LUBBE, 2012). Os ácidos diluídos assumem o papel de catalisadores na pré-hidrólise, que consiste na hidrólise da hemicelulose por suas ligações serem mais fracas, nos deixando partes de celulose e lignina, pois apesar de perturbar a estrutura, o polissacarídeo não é solubilizado, mantendo-as inalteradas (AGUILAR et al., 2002; BEHERA et al., 2014; ANWARA et al., 2014).

Dessa forma, o presente estudo aplicou pré-tratamentos térmicos com adições de ácidos diluídos na faixa de 1% e 5% no resíduo agroindustrial da goiaba, para liberações levadas de carboidratos e assim serem usados com substrato em gerações de metano por digestão anaeróbia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Biosistemas e Bioenergia no Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN) – Unesp de Rio Claro, e fez parte do Projeto Temático da FAPESP 2017/22401-8 intitulado “Fruto-Refinaria: Processos de Obtenção, métodos de caracterização e geração de produtos oriundos de resíduos da fruticultura”, no IPBEN – Laboratório Central-Rio Claro.

O presente estudo foi realizado de acordo com o fluxograma experimental (Figura 7).

Figura 7. Fluxograma da metodologia.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Inicialmente foi realizada a caracterização do resíduo e do inóculo para que se conheça suas características e comportamentos, através de análises de sólidos totais voláteis e fixos, carboidratos totais e Demanda Química de Oxigênio (DQO), conforme descrição.

A seguir, foi aplicado o pré-tratamento térmico e ácido no resíduo industrial da goiaba com adições dos ácidos sulfúrico e clorídrico, separadamente, em diferentes proporções.

A partir da obtenção do resíduo hidrolisado foram montados reatores anaeróbios em batelada, co- digeridos com esgoto sanitário sintético, visando os consumos do resíduo com consequente geração de metano.

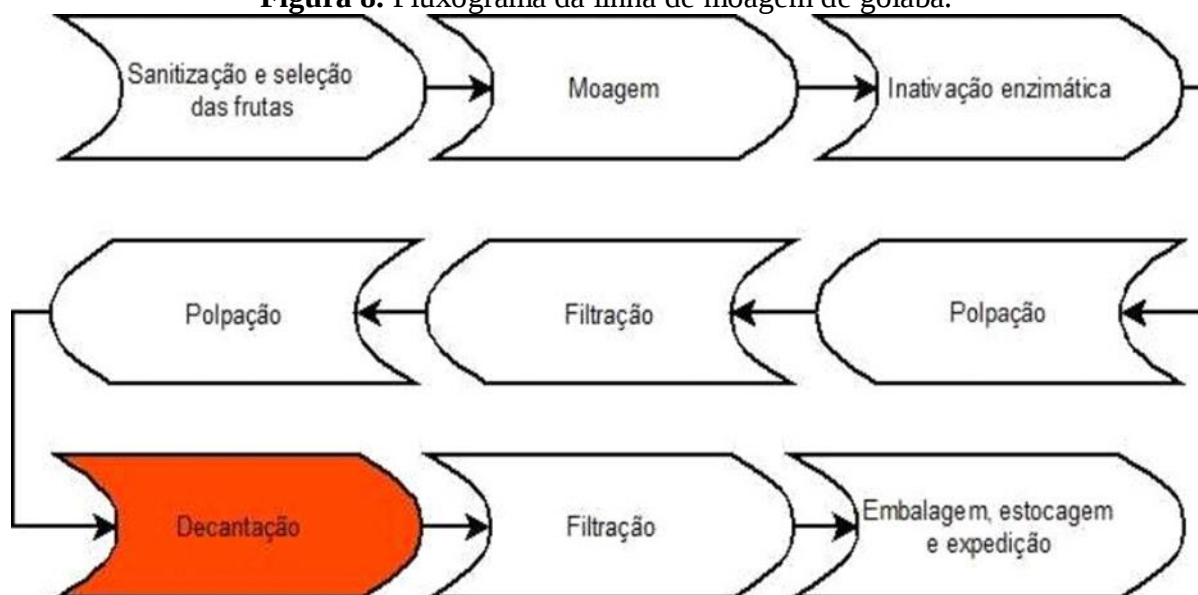
Por fim, foram feitas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), carboidratos totais e de geração de biogás, durante a operação dos reatores.

a) Substratos:

Como fonte de carbono principal foi utilizado o resíduo do processamento industrial da goiaba, cedido por indústria alimentícia de produção de doces de goiaba e

geleias (Predilecta Alimentos – São Lourenço do Turvo, Matão, São Paulo, Brasil). O resíduo foi proveniente do *decanter*, cuja localização se encontra no fluxograma fornecido pela empresa (Figura 8).

Figura 8. Fluxograma da linha de moagem de goiaba.



Fonte: De Carvalho Júnior (2022).

Esgoto sanitário sintético foi preparado segundo Martín et al. (2010) e utilizado como diluente em processos de co-digestão na montagem de reatores anaeróbios em batelada. Tal fato foi necessário devido à pandemia de COVID-19, que inviabilizou a coleta do esgoto sanitário municipal (Tabela 1).

Tabela 1. Composição do esgoto doméstico sintético.

Solução de macronutrientes			Solução de micronutrientes	
Composto	Fonte	[mg/L]	Composto	[mg/L]
Glicose	C-Carboidratos	200	FeCl ₃ .4H ₂ O	1000
Albumina	C-Proteína	21	CoCl ₂ 6H ₂ O	1000
Ureia	N	13,0	MnCl ₂ .4H ₂ O	250
KP 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 levedur		100	NiCl ₂ .6H ₂ O	35
Micronutrientes		1,0*	EDTA	500
			HCl 36%	1 (1)

(1) Quantidade expressa em mL/L.

Fonte: De Carvalho Júnior (2022).

b) Inóculo:

Lodo granular anaeróbio proveniente de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), usado no tratamento de resíduos do abate de aves (Avícola Dacar Ltda. – Tietê, São Paulo, Brasil) foi usado como fonte de microrganismos.

4.1 Caracterização dos substratos e inóculo

O resíduo foi caracterizado em análises de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SV), carboidratos totais e pH. Foram verificados os valores de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SV) do inóculo. O esgoto sanitário também foi caracterizado em análises de DQO e sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SV).

4.2 Pré-tratamento térmico e ácido do resíduo orgânico

O pré-tratamento térmico do resíduo industrial da goiaba foi realizado em autoclave vertical (marca Phoenix, linha 50 litros, pressão máxima de 3 kgf/cm²). A autoclavagem foi conduzida com garrafas de boro-silicato com volume total de 1 L, contendo 700 ml de resíduos do processamento industrial da goiaba, adicionados, separadamente, H₂SO₄ (1% e 5%) e HCl (1% e 5%), os quais foram arranjados em duplicata, em autoclave vertical, à temperatura de 120°C mantidos por 30 minutos e pressão de 1 kgf/cm².

4.3 Operação dos reatores anaeróbios em batelada co-digeridos com resíduo industrial da goiaba pré-tratado e esgoto sanitário sintético

O ensaio da co-digestão anaeróbia foi realizado em duplicata em condições de anaerobiose e os reatores operados em batelada (1 L), com *headspace* (0,30L) preenchido com N₂ 99,99%, sob fluxo constante, por 10 minutos. A proporção S/I (substrato/inóculo) adotada foi de 1,0, fixando 15 g DQO/L e 15 g SV/L, representando 29,277 g do resíduo industrial do processamento da goiaba e 158,33 g de lodo proveniente de reator UASB. Reator Controle montado conforme descrito anteriormente, porém sem a aplicação dos pré-tratamentos no substrato. Reator endógeno sem a adição do substrato, para verificação da atividade endógena do inóculo na geração de biogás. Para a co-digestão foi utilizado esgoto sanitário sintético concentrado (4 ml do concentrado/L de água destilada) até completar o volume reacional de 700ml nos reatores. Para tamponamento, foram adicionados 5 g/L de NaHCO₃ (ANGELIDAKI et al., 2009). O pH inicial foi de 7,0 e os reatores foram mantidos em incubadora a 37°C, sob agitação constante de 120 rpm. Foram monitorados produção de CH₄, Demanda Química de Oxigênio e composição e quantificação do biogás durante a operação dos reatores (Tabela 2).

Tabela 2. Montagem dos reatores.

Reator	Lodo (g)	Substrato (g)	NaHCO ₃ (g)	Esgoto concentrado (mL)	Água (mL)	H ₂ SO ₄ (μL)	HCl (μL)
1% H ₂ SO ₄	159,33	29,28	5	2,06	514	159,1	-
5% H ₂ SO ₄	159,33	29,28	5	2,06	514	795,6	-
1% HCl	159,33	29,28	5	2,06	514	-	248,1
5% HCl	159,33	29,28	5	2,06	514	-	1240,6
Controle	159,33	29,28	5	2,06	514	-	-
Endogeno	159,33	-	5	-	535	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Análise de dados

A Tabela 3 a seguir apresenta as análises realizadas durante a pesquisa.

Tabela 3. Parâmetros, métodos e referências utilizadas.

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

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O volume de biogás gerado nos reatores foi avaliado pelo método de deslocamento de volume adaptado de Aquino et al. (2007) o qual foi utilizado duas colunas de NaOH 15% para que o CO₂ fosse absorvido com melhor eficiência deixando apenas o CH₄ para ser quantificado, sua eficiência foi verificada com auxílio de cromatografo a gas. A análise de composição do biogás pelo método cromatográfico foi realizada a partir de um cromatógrafo de gás Shimadzu® (GC-2014), H₂, CH₄, N₂ e CO₂ foram os gases para os quais a curva no cromatógrafo foi realizada. No cálculo da porcentagem de cada gás no biogás produzido, a quantidade de N₂ foi desconsiderada, pois essa era a composição inicial do *headspace* dos reatores.

Os dados experimentais obtidos durante todos os ensaios foram ajustados para os valores médios obtidos das duplicatas 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; LI; NOIKE, 1998), de acordo com a equação (1).

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

Onde: P é o potencial de produção de metano (mmol/L cultura), Rm é a taxa máxima de produção de biogás (mmol/L cultura. h), λ é a duração da fase de início de produção do biogás (h) e e vale 2,718281828.

Foram realizadas análises estatísticas dos valores médios obtidos em todas as tabelas comparativas por meio do Anova e Teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com 2 tratamentos para os reatores de H₂SO₄ (1% e 5%) e HCl (1% e 5%)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do substrato e inóculo

A caracterização da DQO total do resíduo do processamento industrial da goiaba foi de 1,27 g O₂/g SV, sendo este valor próximo a outros resíduos industriais do processamento de frutas, como polpa de pêra (1,33 g O₂/g SV) e polpa de maçã (1,64 g O₂/g SV) (PERIMENIS et al., 2018). Além disso, foi verificada concentração elevada de carboidratos (334,25mg/g SV) quando comparada com a quantidade apresentada por PERIMENIS et al. (2018) que obtiveram 75,69 mg/g SV e 102,92 mg/g SV para as polpas de pêra e maçã, respectivamente (Tabela 4).

No esgoto sanitário sintético foram verificados 0,32 g/L para sólidos totais e 0,24 g/L para sólidos voláteis totais. A DQO total foi de 252,72 mg O₂/L. Tais valores são comumente verificados em esgotos sanitários reais como nas águas residuárias da estação de tratamento em Rio Claro (São Paulo, Brasil), com 250 mg/L de DQO e 0,24 g/L de sólidos voláteis (DE CARVALHO JÚNIOR; MAINTINGUER 2022).

Tabela 4. Características físico-químicas do resíduo da goiaba e lodo UASB.

Parametro	Resíduo da goiaba	Lodo UASB	Esgoto sanitário sintético	Unidades
DQO total	1,27	-	0,25*	gO ₂ /gSV
Carboidratos	334,25	-	-	mg/gSV
Sólidos totais	288,11	74,87	0,32*	mgST/g
Sólidos Voláteis Totais	282,41	64,36	0,24*	mgSV/g
pH	4,03	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Pré-tratamento térmico e ácido do resíduo orgânico

5.2.1 H₂SO₄

Foram analisados os valores de carboidratos totais presentes no resíduo *in natura* (sem pré-tratamento) e após o pré-tratamento nas concentrações oferecidas do ácido sulfúrico adicionado (Tabela 5).

Tabela 5. Liberação de carboidratos com H₂SO₄.

% H ₂ SO ₄	Resíduo <i>in natura</i> (mg/L)	Resíduo pre-tratado (mg/L)	Carboidratos (mg/L)
1	375	928	553 _a
5	375	959	584 _a

Letras iguais na mesma coluna indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias ($p>0,05$).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O pré-tratamento com ácido sulfúrico em concentrações de 1% e 5% não apresentou diferenças significativas nas liberações de carboidratos com aplicação do teste de ANOVA e Tukey sobre análise de variância ($p>0,05$). Portanto, podem ser aplicados pré-tratamentos com adições de 1% de H₂SO₄ devido a economia com custo do produto e menor exposição dos microrganismos a tóxicos.

5.2.2 HCl

A liberação de carboidratos nos pré-tratamentos com adições de 1% e 5% de HCl não apresentaram diferenças significativas na aplicação do teste estatístico de ANOVA Tukey ($p>0,05$); ou seja, a liberação de carboidratos mais recomendável foi com adição de 1% de HCl devido ao menor uso do produto, assim como nos testes com H₂SO₄ (Tabela 6).

Tabela 6. Liberação de Carboidratos com HCl.

% HCl	Resíduo <i>in natura</i> (mg/L)	Resíduo pré-tratado (mg/L)	carboidratos (mg/L)
1	672	1137,5	465,5 _a
5	672	1485,0	813,0 _a

Letras iguais na mesma coluna indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias ($p>0,05$).

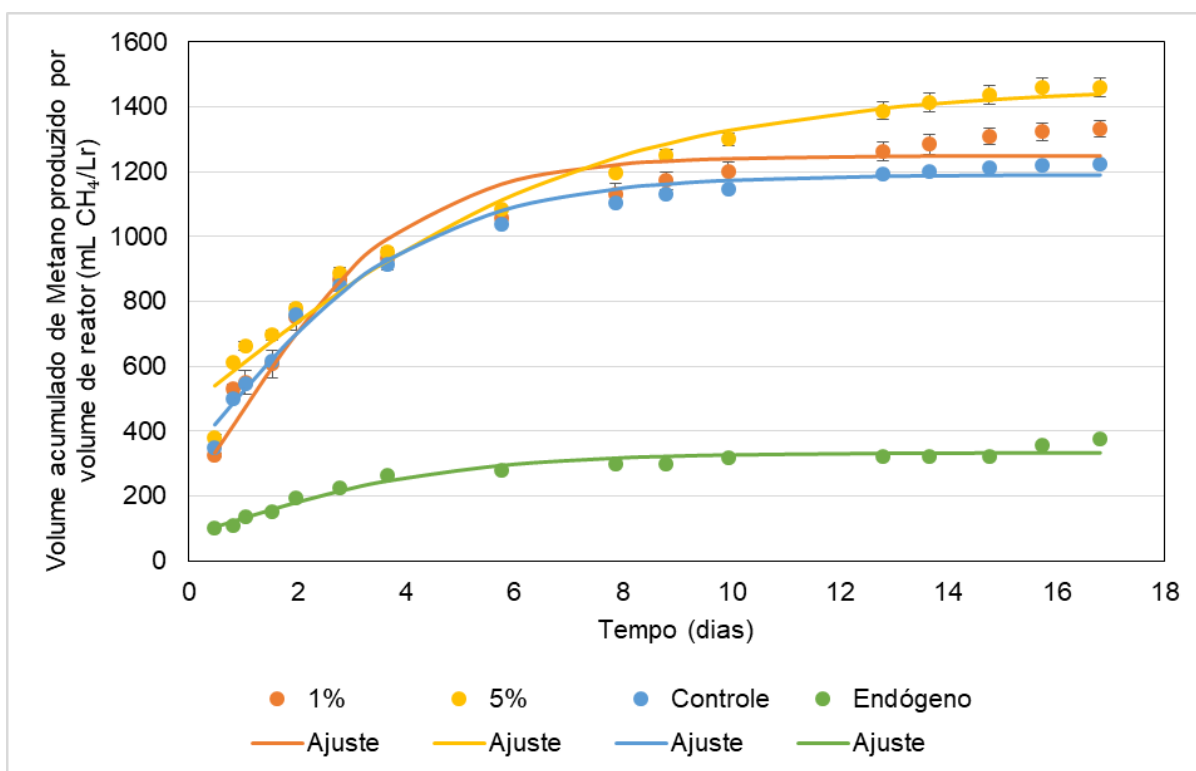
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Operação dos reatores anaeróbios em batelada co-digeridos com resíduo industrial da goiaba pré-tratado e esgoto sanitário sintético

5.3.1 H_2SO_4

Na Figura 9 estão apresentados os resultados da produção acumulada de metano, em 17 dias de operação nos reatores pré-tratados termicamente, com adições de de ácido sulfúrico e sem seus respectivos reatores, Controle e Endógeno ajustados pela função de Gompertz modificada (Figura 9, Tabela 7).

Figura 9. Volume acumulado temporal de biogás com pré-tratamento térmico e adições de H_2SO_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7. Produção acumulada, estabilidade dos reatores, potencial de produção e taxa máxima de produção para H₂SO₄.

Reator	Produção acumulada (mL CH ₄ /Lr)	Estabilidade (Dias após início da operação)	Potencial de produção (mL CH ₄ /Lr)	Taxa máxima de produção (mL CH ₄ /Lr/d)
1% H ₂ SO ₄	1333,0 _a	7 _c	1287,54 _b	169,89 _a
5% H ₂ SO ₄	1460,0 _a	13 _a	1467,17 _a	131,04 _b
Controle	1223,0 _b	8 _b	1191,09 _b	196,27 _a
Nível de significância	*	**	**	**

Letras iguais na mesma coluna indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias. ** - Significativo a 1% de probabilidade (p<0,01); * - Significativo a 5% de probabilidade (p<0,05).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi verificada diferença significativa de produção acumulada de metano entre os pré-tratamentos e o controle, porém não houve diferença significativa entre as quantidades geradas. Ou seja, melhores produções foram verificadas em ambos pré-tratamentos (p<0,05). Entretanto, entre os pré-tratamentos não foi verificada diferença significativa de produção acumulada de metano; ou seja, a concentração de 1% é a mais recomendada, conforme descrito anteriormente. Ainda foi possível verificar diferença significativa no reator de 5%, o qual teve um maior potencial de produção, porém com uma menor taxa máxima de produção, indicando maior dificuldade para a realização do processo de digestão anaeróbia.

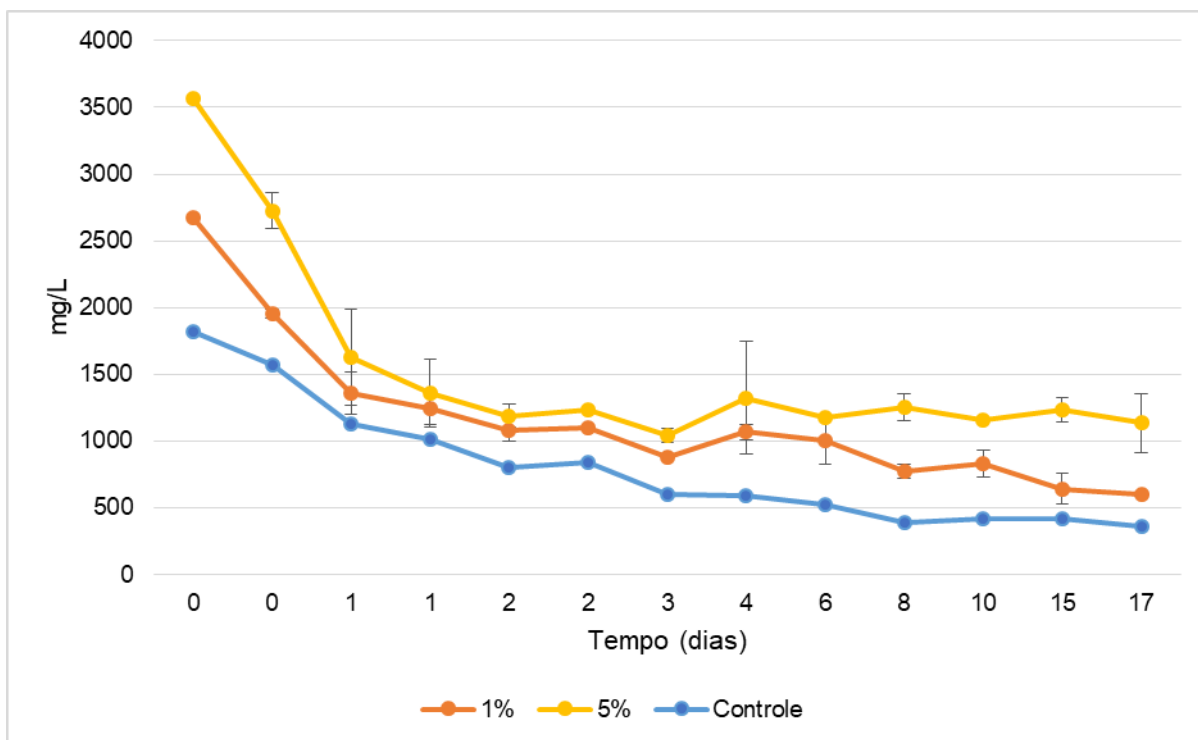
Em todos os reatores foram obtidos valores negativos para λ na aplicação de Gompertz, isso se explica devido à falta de necessidade de adaptação dos microrganismos nos reatores, demonstrada pela produção imediata de CH₄.

Análises cromatográficas feitas com 47 horas de operação dos reatores revelaram produções de CH₄, CO₂ e H₂. A composição do biogás no *headspace* dos reatores continha proporções de: metano (59,09%, 56,33% e 59,09%); CO₂ (40,81%, 42,38% e 40,91%) e; H₂ (0,09%, 1,28% e 0%), respectivamente nos reatores pré-tratados termicamente com 1% de HCl, 5% de HCl e Controle.

Foram verificadas remoções de matéria orgânica expressas em DQO total nos reatores com pré-tratamentos térmicos e adições de 1% e 5% de ácido sulfúrico, inversamente proporcional à produção acumulada de metano. Tal fato era esperado uma vez

que a matéria orgânica na fase líquida é degradada em biogás (metano e dióxido de carbono) por processos biológicos anaeróbios (Chernicharo, 1997) (Figura 10).

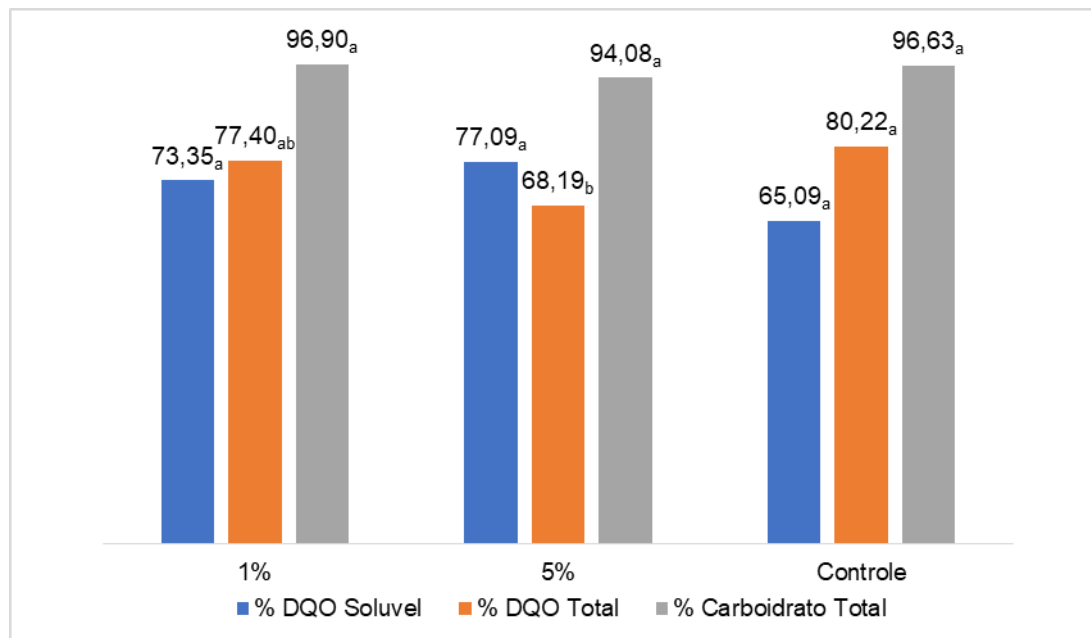
Figura 10. Remoção de DQO Total durante a operação dos reatores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os consumos de DQO solúvel não apresentaram diferença significativa nos reatores pré-tratados, em comparação ao reator controle, com consumos semelhantes entre as concentrações adicionadas de 1% e 5% de H_2SO_4 . Taxas mais elevadas de consumo de DQO Total foram observadas no controle, sendo que nos reatores com 5% de ácido sulfúrico foi observado o menor consumo ($p < 0,05$), indicando a possível geração de produtos tóxicos para os microrganismos como furfurais, causados pelo aumento da concentração de ácido adicionada. Os consumos de carboidratos foram elevados em todos os reatores e tiveram 1,69% de desvio padrão (Figura 11).

Figura 11. Remoção de DQO Solúvel, DQO Total e Carboidratos (em %) para tipos de pré-tratamento usando H_2SO_4 .



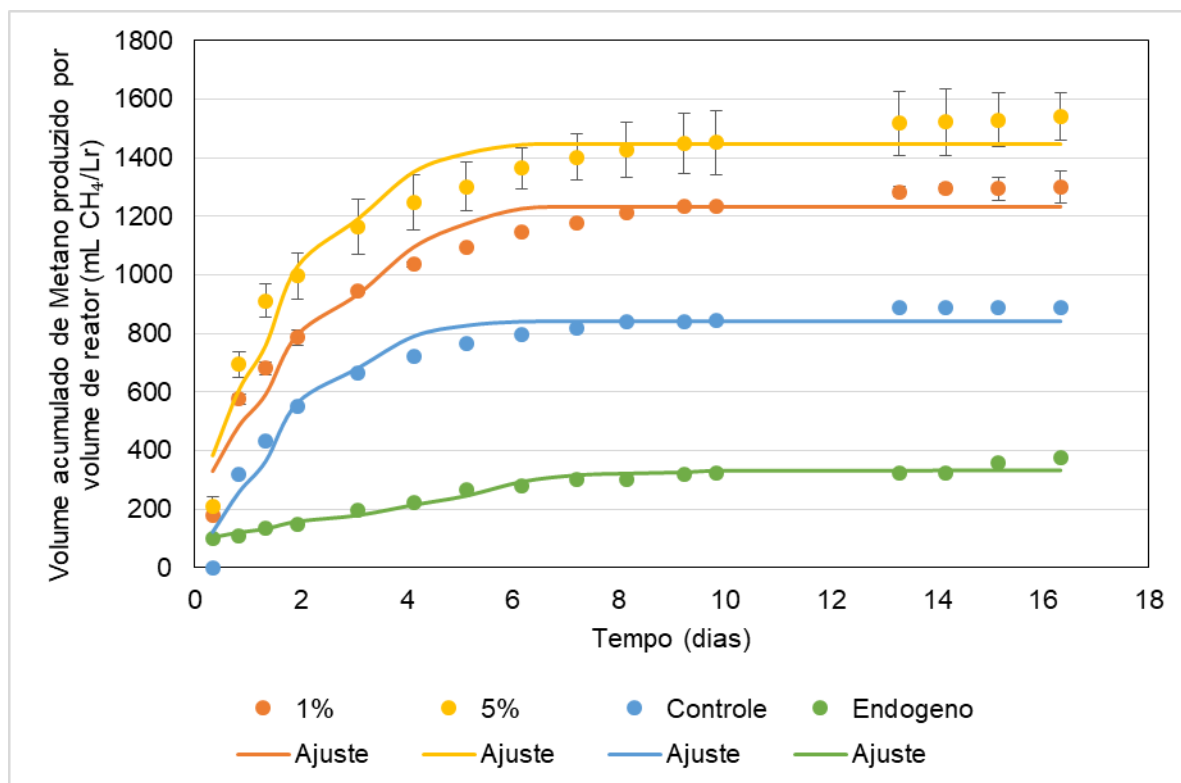
Letras iguais em colunas de mesma cor, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 HCl

A produção acumulada de metano foi mais elevada no pré-tratamento com adições de 5% de HCl, com diferença significativa do teste de ANOVA e tukey ($p < 0,01$). O potencial de produção de metano apresentou diferença significativa entre os reatores que receberam o pré-tratamento e o reator controle. Ou seja, nos reatores que receberam pré-tratamento com adições de 5% de HCl foram verificados os melhores potenciais de produção de metano. As taxas de produção de metano não apresentaram diferenças significativas entre o Controle e os reatores operados com pré-tratamento em adições de 1% de HCl ($p < 0,05$). Entretanto, diferenças significativas foram verificadas nos reatores operados com 5% de HCl, demonstrando que tal condição foi mais eficiente (Figura 12, Tabela 8).

Figura 12. Volume acumulado de biogás em tipos de pré-tratamento usando HCl com 15 g/L de DQO por tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8. Produção acumulada, estabilidade dos reatores, potencial de produção e taxa máxima de produção nos reatores pré-tratados com HCl.

Reator	Produção acumulada (mL CH ₄ /Lr)	Estabilidade (Dias após início da operação)	Potencial de produção (mL CH ₄ /Lr)	Taxa máxima de produção (mL CH ₄ /Lr/d)
1% HCl	1300,0 _b	6 _a	1233,00 _b	471,84 _{ab}
5% HCl	1541,0 _a	6 _a	1447,39 _a	683,23 _a
Controle	889,0 _c	5 _b	842,05 _c	458,36 _b
Nível de significância	**	**	**	*

Letras iguais na mesma coluna indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias. ** - Significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * - Significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$)

Fonte: Elaborado pelo autor

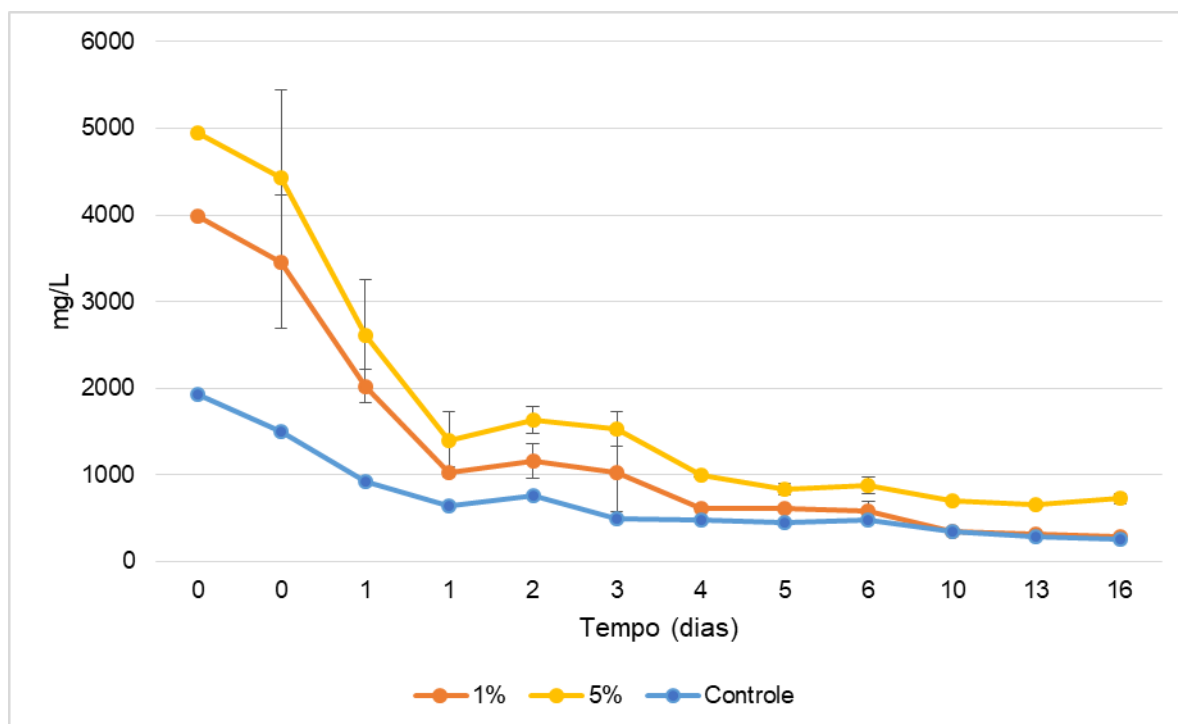
Através da análise do gráfico ajustado com a função Gompertz modificada e do teste de ANOVA e Tukey, foi possível verificar que os reatores onde ocorreram pré-tratamento tiveram uma estabilidade mais tardia, ou seja, mais dias de produção de metano, quando comparados com o controle.

Assim como no ensaio utilizando H_2SO_4 , todos os valores de λ foram negativos na aplicação do ajuste com a equação de Gompertz, demonstrando a adaptação dos microrganismos nos reatores pelo uso de lodo granular UASB e carboidratos disponíveis, com produção imediata de CH_4 .

A composição do biogás no *headspace* dos reatores foi verificada por análise cromatográfica após 46 horas do início das operações, contendo proporções de: metano (57,82%, 56,32% e 61,56%); CO_2 (40,83%, 42,34% e 37,15%) e; H_2 (1,33%, 1,28% e 1,27%), respectivamente nos reatores pré-tratados termicamente com adições de 1%, 5% de HCl e Controle.

Consumos de DQO foram verificados em todos os reatores operados e as proporções de tais remoções foram de 92,76%, 85,33% e 87,05%, respectivamente nos reatores pré-tratados termicamente com adições de 1%, 5% de HCl e Controle. (Figura 13)

Figura 13. Remoção de DQO Total durante o experimento com HCl.

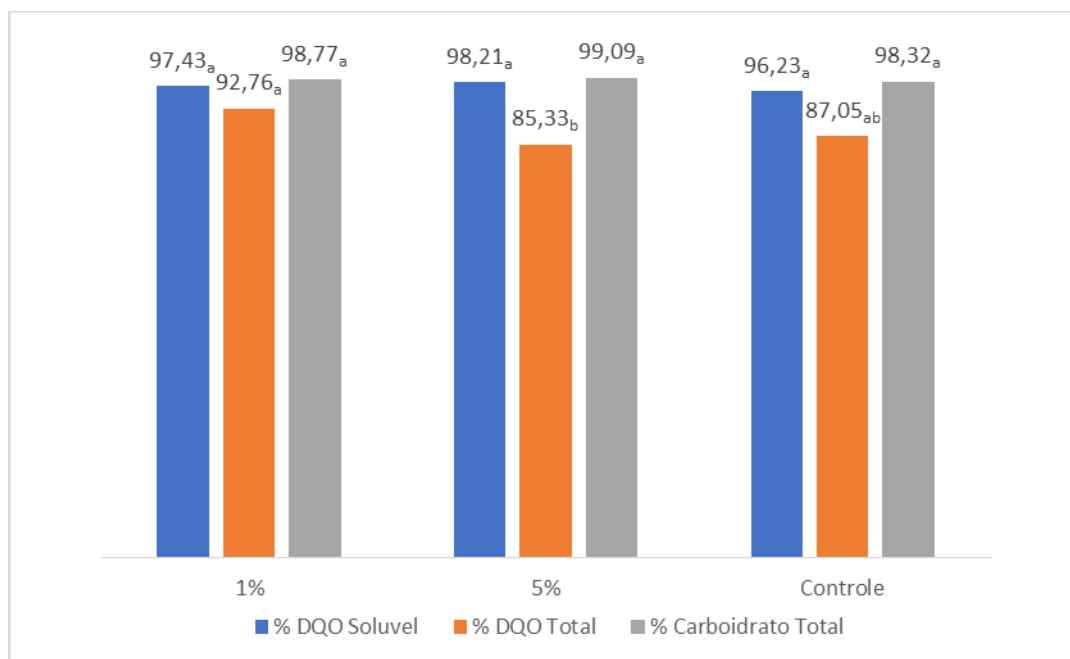


Fonte: Elaborado pelo autor.

O consumo de DQO solúvel foi elevado em todos os reatores, além de não apresentar diferença significativa entre os reatores pré-tratados e o controle ($p > 0,05$). Além disso, as taxas de consumo de carboidratos foram elevada e novamente não apresentaram

diferenças significativas ($p>0,05$). A taxa de DQO total consumida foi mais elevada no reator pré-tratado com 1% de HCl ($p<0,05$) (Figura 14).

Figura 14. Remoção de DQO Solúvel, DQO Total e Carboidratos (em %) para tipos de pré-tratamento usando HCl com 15 g/L de DQO.



Letras iguais em colunas de mesma cor, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Fonte: Elaborado pelo autor

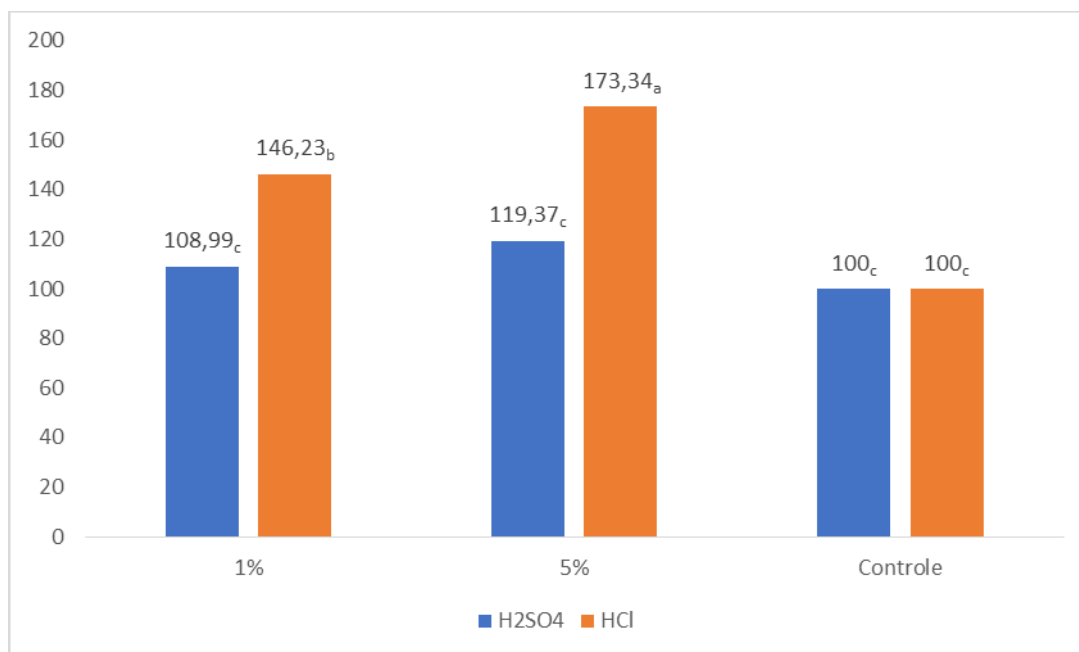
Apesar das proporções de consumos de DQO e de carboidratos serem elevados e próximos para os reatores pré-tratados e o controle, vale ressaltar que o volume acumulado de metano foi mais elevado nos reatores pré-tratados com adições de 5% de HCl.

5.4 Comparação entre pré-tratamentos com adições de H₂SO₄ e HCl

Uma maior variação da produção de metano foi verificada nos reatores operados com resíduo pré-tratado em adições de HCl, quando comparada aos reatores controle e diferentemente do ensaio nos reatores operados com pré-tratamento térmico e adições de ácido sulfúrico. Dessa forma, produções de metano superiores em 46% (reator pré-tratado termicamente com adições de 1% HCl) e 73% (reator pré-tratado termicamente com adições de 5% HCl) quando comparados aos reatores controle. Concentrações mais elevadas de HCl adicionados aos pré-tratamentos elevaram os volumes de produção acumulada, potencial de produção e taxa máxima de produção de metano. Tal fato demonstrou que o pré-tratamento

com adição de 5% de HCl melhorou a geração de metano a partir dos resíduos agroindustriais testados (Figura 13).

Figura 13. Volume de metano acumulado (%) nos pré-tratamentos térmicos com adições de H_2SO_4 e HCl.



Letras iguais nas colunas indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os resultados obtidos pelos experimentos realizados com ácido sulfúrico e ácido clorídrico foi verificado que para a menor concentração oferecida (1%) o rendimento foi semelhante para ambos pré-tratamentos. Todavia, na maior concentração de H_2SO_4 (5%), o pré-tratamento não apresentou diferença significativa à sua menor concentração (1%) ($p < 0,05$). Entretanto, a adição mais elevada de HCl (5%) ocasionou o maior rendimento de metano (186,38 mL CH_4 / g SV).

A Tabela 7 sumariza os resultados obtidos a DQO total e solúvel consumida, carboidrato removido, potencial de produção de CH_4 , taxa máxima de produção de CH_4 , volume total acumulado de CH_4 e rendimento CH_4 entre os pré-tratamentos com H_2SO_4 e HCl.

Tabela 7. Comparação entre os pré-tratamentos com H₂SO₄ e HCl.

Parametro	1% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	1% HCl	5% HCl	Nível de significância
DQO Total consumida (%)	77,40 _b	68,19 _c	92,60 _a	85,33 _{ab}	**
DQO Solúvel consumida (%)	73,35 _b	77,09 _b	97,43 _a	98,21 _a	**
Carboidrato removido (%)	96,90 _b	94,08 _c	98,77 _a	99,09 _a	**
Potencial de produção de CH ₄ (mL CH ₄ /Lr)	1287,54 _{ab}	1467,17 _{ab}	1233 _b	1447,39 _a	*
Taxa máxima de produção de CH ₄ (mL CH ₄ /Lr/d)	169,89 _c	131,04 _c	471,84 _b	683,23 _a	**

Letras iguais na mesma linha indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias. ** - Significativo a 1% de probabilidade (p<0,01); * - Significativo a 5% de probabilidade (p<0,05).

Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores em todos os parâmetros foram mais elevados nos reatores com resíduo pré-tratado em HCl, com exceção do potencial de produção, o qual não apresentou diferença significativa entre ambos ácidos adicionados (p<0,01). Além disso, a maior quantidade de HCl oferecida (5%) não apresentou diferença significativa com relação à 1% de HCl nos parâmetros de consumo de DQO (Total e Solúvel) e consumo de carboidratos. Porém, foram verificados valores mais elevados nos parâmetros de potencial de produção e taxa máxima de produção de metano.

Vale à pena ressaltar que escassos são os estudos com resíduos agroindustriais do processamento industrial da goiaba para efeito de comparação em digestão anaeróbia. Mesmo assim, os rendimentos de metano obtidos a partir do resíduo do processamento industrial da goiaba em ambos pré-tratamentos com adições de 1% e 5% de H₂SO₄ e HCl foram compatíveis com os encontrados na literatura, com demais resíduos agroindustriais de frutas e vegetais (Tabela 8).

Tabela 8. Rendimento de CH₄ comparado com a literatura.

Substrato (Resíduo)	Relação S/I (gDQO/gSV)	Temperatura (°C)	Rendimento (mLCH ₄ /gSV)	Fonte
Caju	0,40 (1)	37	64	Dos Santos et al. (2020)
Tomate	0,79 (1)	39	189	Camarena- Martínez <i>et al.</i> (2020)
Goiaba + 1% H ₂ SO ₄	1,00	37	161,22 _b	Este trabalho
Goiaba + 5% H ₂ SO ₄	1,00	37	176,59 _{ab}	Este trabalho
Goiaba + 1% HCl	1,00	37	157,23 _b	Este trabalho
Goiaba + 5% HCl	1,00	37	186,38 _a	Este trabalho

(1) calculado com dados fornecidos no artigo. Letras iguais na mesma coluna indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O rendimento de metano obtido por Dos Santos et al. (2020) para o resíduo do processamento do caju, sendo a polpa posteriormente a extração do suco, foi de 64 mL CH₄/g SV, inferior aos valores encontrados em todas as condições deste trabalho. De acordo com os autores o baixo valor ocorreu devido às porcentagens de lignina e hemicelulose que representavam 34,5% e 16,2% da composição do resíduo, respectivamente. Entretanto, rendimentos de metano verificados por Camarena-Martínez *et al.* (2020) na digestão anaeróbia de resíduo de tomate, na relação S/I de 0,79 (189 mL CH₄/g SV) foi próximo ao verificado nos reatores pré-tratados com adições de 5% de HCl (186,38 mL CH₄/g SV) no presente estudo.

6. CONCLUSÕES

O pré-tratamento térmico com adição de ácido se mostrou eficiente para liberação de carboidratos tanto para H₂SO₄ quanto para HCl, porém, sem variação com a concentração adicionada.

A produção de metano foi elevada em comparação ao controle, em ambas as concentrações adicionadas de H_2SO_4 e de HCl . Mesmo assim, a redução nas gerações de metano nos reatores operados com adições de 5% de H_2SO_4 foi supostamente causada pela formação de furfurais, que tornam o meio tóxico, dificultando o consumo de matéria orgânica e diminuindo a produção de CH_4 .

As taxas de rendimento de metano foram semelhantes em ambos pré-tratamentos com H_2SO_4 e HCl . Entretanto, produção acumulada, potencial de produção e rendimentos de metano mais elevados verificados no pré-tratamento com adições de 5% de HCl indicam tal condição aplicável na obtenção de resultados mais promissores e eficientes, no reaproveitamento dos resíduos agroindustriais do processamento da goiaba por digestão anaeróbia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G.J.W. **A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste**. Engineering, v.3, p.299-307, 2017

AGUILAR, R., RAMIREZ, J.A., GARROTE, G., & VAZQUEZ, M. **Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse**. Journal of Food Engineering, 55 (4), p. 309–318, 2002.

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.

ALZATE, C. A. C.; TORO, O. J. S. **Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass**. Energy, Oxford, v. 31, n. 13, p. 2447–2459, 2006.

ANGELIDAKI, I. et al. **Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops : a proposed protocol for batch assays**. Water Science & Technology— WST, p. 927–934, 2009.

ANWARA, Z., GULFRAZB, M., IRSHADA, M. **Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review**. Journal of Radiation and Applied Science, v. 7 (2), p. 163-173, 2014.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for Examination of Water & Wastewater**. 21st. ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association, 2005.

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

ASGHER, M., AHMAD, Z. IQBAL, H. M. N. **Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production**. Industrial Crops and Products, v 44, p. 488-495, 2013.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review**. Energy Conversion And Mangement, Trabzon, p.858-875, 2010.

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.

Brasília: Senado Federal. **SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO – SNIS**. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos. Site institucional, 2020.

BRIENZO, M., FIKIZOLO, S., BENJAMIN, Y., TYHODA, L., & GÖRGENS, J. **Influence of pretreatment severity on structural changes, lignin content and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse samples**. Renewable Energy, 104, p. 271-280, 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.

CANILHA, L., SANTOS, V. T., ROCHA, G. J., E SILVA, J. B. A., GIULIETTI, M., SILVA, S. S., ... & CARVALHO, W. **A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid.** Journal of industrial microbiology & biotechnology, 38(9), p. 1467-1475, 2011.

CARVALHO, C. DE; KIST, B. B.; BELING, R. R. **Anuário Brasileiro de Horti & Fruit2020.** Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2019.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios.** Belo Horizonte: Segrac, 1997, v. 5. 245 p.

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.

DE CARVALHO JÚNIOR , R. P.; MAINTINGUER, S. I. **Application of a Two-Stage Anaerobic System from Guava Processing Waste to Bioenergy.** INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY, v. 18, n. 4, p. 240-247, 2022

Diniz Gueri, M. V., Furtado, A. C., Nagel Schirmer, W., & Kuczman, O. (2021). **Análise de estabilidade de um protótipo de biodigestor anaeróbio mesofílico digerindo resíduo alimentar .** *Revista Geama*, 7(3), 05–12.

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.

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

GUSTAFSSON, J., CIOVICA, L., PELTONEN, J. **The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**. Polymer 44 (3), p. 661–670, 2003.

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.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal 2020**. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. Disponível em:

<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11954?ano=2020&tipo=grafico&indicador=11955>>/. Acesso em: 26 abril 2022.

JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C. **Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects**. Bioresource Technology, v. 199, n. 1, p. 103-112, 2016.

KONDO, T. **The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 35, p. 717, 1997.

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.

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.

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

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

MARTÍN, M. A. et al. **Kinetic evaluation of the psychrophilic anaerobic digestion of synthetic domestic sewage using an upflow filter**. Bioresource Technology, v. 101, n. 1, p.131–137, 2010.

MONTGOMERY, L. F. R.; BOCHMANN, G. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production**. IEA Task 37 – Energy from Biogas, IEA Bioenergy: Paris, France, 2014. ISBN 978-1-910154-05-2

MOREIRA, F. R. B.; LIMA, M. F. (Ed.). **A cultura da goiaba**. 2. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. 180 p. (Coleção plantar, 66). Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/128279/1/PLANTAR-Goiaba-ed02-2010.pdf>>. Acesso em: 26 abril 2022.

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.

MUSSGUNG, 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.

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**. Viçosa-MG:Editora UFV, 81p. 2007.

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, C. **A goiabada vence a crise: gigante brasileira espera crescer 20%**. Globo Rural:Empresas & Negócios, jul. 2018. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Empresas-eNegocios/noticia/2018/07/goiabada-vence-crise-gigante-brasileira-espera-crescer-20porcento.html>>. Acesso em: 27 abril 2022.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. Quim. Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SARKAR, N. et al. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview**. Renewable Energy, Índia, p.19-27, 2012.

Suárez, J.L.R., 2014. **Producción de biogás a partir de biomasa de microalgas Scenedemos sp. procedente de diferentes procesos**. Tese doutoral. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela de Ingenieros Agrónomos. Madrid, España.

TRAJANO, H. L., & WYMAN, C. E. **Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals**. Fundamentals of biomass pretreatment at low pH. p. 103-128, 2013.

VAN HAANDEL, A. C. & VAN DER LUBBE, J., 2012. **Handbook biological wastewater treatment, design and optimization of activate sludge systems**. 2 ed. s.l.:IWA.

VINZANT, T., BOWER, S., & JECHURA, J. **BSCL use plan: solving biomass recalcitrance**. National Renewable Energy Laboratory, 2005.

VON SPERLING, M.; CHERNICARO, C. A. L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. IWA publishing, 2005.

ZHANG, Z. P., SHOW, K. Y., TAY, J. H., LIANG, D. T., LEE, D. J., JIANG, W. J., **Rapid formation of hydrogen-producing granules in an anaerobic continuous stirred tank reactor induced by acid incubation**. Biotechnol. Bioeng., 96 (6), p. 1040–1050, 2007.