



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LILIANA ANDRÉA DOS SANTOS

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE FRUTAS**

RECIFE

2019

LILIANA ANDRÉA DOS SANTOS

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE FRUTAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Área de concentração: Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá

Coorientador: Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos

RECIFE

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S237p

Santos, Liliana Andréa dos.

Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas / Liliana Andréa dos Santos. - 2019.

185 folhas, il., tabs., abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá.

Coorientador: Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Biomassa. 3. Biogás. 4. Metano. 5. Resíduos de frutas. 6. Resíduos agroindústrias. I. Jucá, José Fernando Thomé (Orientador). II. Santos, André Felipe de Melo Sales (Coorientador). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-424

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE FRUTAS**

Defendido por

Liliana Andréa dos Santos

Considera a candidata Aprovada

Recife, 25 de setembro de 2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá - UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos – UFRPE
(Coorientador)

Prof. Dr. Fernando Fernandes -UEL
(Examinador Externo)

Prof.^a Dr.^a Alessandra Lee Barbosa Firmo – IFPE
(Examinadora Externa)

Prof.^a Dr.^a Maria de Los Angeles Perez Palha – UFPE
(Examinadora Interna)

Prof.^a Dr.^a Soraya Giovanetti El-deir -UFRPE
(Examinadora Externa)

Dedico ao amor da minha vida, minha maior
inspiração, meu porto seguro, minha filha
Júlia dos Santos Albuquerque Cavalcanti.

AGRADECIMENTOS

À Deus que sempre esteve comigo nos momentos mais difíceis e nunca me deixou perder a fé.

À Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pela formação oferecida no curso de Doutorado em Engenharia Civil.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

À Prof Dr. José Fernando Thomé Jucá, pela orientação, pelo exemplo de profissional, apoio, confiança e incentivo.

À Prof Dr. André Felipe de Melo Sales Santos pela orientação, apoio incondicional, exemplo profissional, experiência repassada, incentivo e paciência.

À minha família, em especial a minha amada filha Júlia Cavalcanti e ao meu querido esposo Joaquim Cavalcanti pelo amor, dedicação, paciência, apoio e compreensão.

À minha amiga Rebeca, parceira em todos os momentos da minha pesquisa, pelo apoio, conhecimento passado, amizade, companheirismo, paciência.

À equipe do laboratório GRS, em especial a Rebeca Beltrão, Carolinni Oliveira, Talita Lucena, Ericka Brito, Sávio Holanda, Antônio Brito, Guilherme Gomes, Leandro Silva, Daniela Santos por todo o apoio que me deram durante a pesquisa e disciplinas realizadas no mestrado, companheirismo e amizade firmada.

À equipe do CENLAG-UAG-UFRPE em especial a Prof^a Tatiana Porto, Anderson Felipe, Thayná Habeck e Allan Melo pela realização dos ensaios hidrolíticos.

À Cetrel SA. Cetrel Bioenergia, Usina JB (Companhia Alcoolquímica) por tornarem viável a coleta do lodo de esgoto e industrial utilizado na pesquisa sempre que solicitado.

À Finep forneceu subsídio para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Na produção de sucos e polpas de frutas, são gerados em média 40 a 50% de resíduos em relação à quantidade bruta de fruta processada industrialmente. O Brasil é responsável pela produção de 57% de sucos no mercado mundial, sendo os resíduos gerados desperdiçados ou subvalorizados. A digestão anaeróbia é uma alternativa para a valorização da biomassa, biofertilizante e energética desses resíduos, sendo o objetivo deste trabalho avaliar o potencial de geração de metano de resíduos de frutas (casca de maracujá, bagaço de laranja e bagaço de caju) secos, hidrolisados e ensilados e determinar parâmetros cinéticos para o *scale up*. O potencial bioquímico de metano (*BMP*) foi avaliado em reatores em batelada, de 250 mL, em condições mesofílicas, durante 60 dias, utilizando, como inóculos, lodo anaeróbio industrial e lodo de esgoto. Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir das curvas de produção de biogás e metano, ajustando nos modelos de primeira ordem e Gompertz modificado. Os resultados obtidos indicaram que os substratos de bagaço de laranja, casca de maracujá e bagaço de caju, contém elevado teor de umidade e sólidos voláteis favoráveis para digestão anaeróbia. Os substratos secos, hidrolisados, *in natura* e ensilados apresentaram pH ácido desfavorável à etapa de metanogênese. Em termos de caracterização bioquímica em função de constituintes preponderantes (lignina, hemicelulose e celulose), o bagaço de laranja apresentou menores teores de fibra e alta biodegradabilidade, enquanto o bagaço de caju obteve maior teor de fibras e baixa biodegradabilidade. A caracterização dos inóculos (lodos industrial e esgoto) indicou teor de umidade elevada (89,44 a 94, 73%), pH (6,67 a 7,72) próximo da neutralidade, relação C/N (5 a 8), atividade metanogênica (0,15 a 0,17 gDQO_{CH₄}.g⁻¹SV.dia). O melhor potencial de geração de biogás e metano observado foi de 343 NmL.g⁻¹ SV e 170 NmL CH₄.g⁻¹ SV para bagaço de laranja ensilado aos 21 dias, com adição do lodo industrial, sendo 25% maior que o bagaço de laranja seco com lodo industrial (129 NmL CH₄.g⁻¹ SV) e 117% maior que bagaço de laranja *in natura* com lodo industrial (78 NmL CH₄.g⁻¹ SV). Os menores potenciais de geração de biogás e metano foram dos hidrolisados de maracujá e laranja com adição dos lodos de esgoto e industrial. Em termos composição de biogás, todas as configurações apresentaram elevada percentagem de metano (58% a 71 %), atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia. O potencial de biogás e metano das configurações apresentou ajuste cinético adequado para os modelos cinéticos de primeira ordem e de Gompertz modificado. A digestão anaeróbia de resíduos de frutas é uma alternativa promissora para valorização da biomassa e aproveitamento energético, proporcionando ganhos à cadeia produtiva.

Palavras-chave: Biomassa. Biogás. Metano. Resíduos de frutas. Resíduos agroindústrias.

ABSTRACT

In the production of fruit juices and pulp, an average of 40 to 50% of waste is generated in relation to the gross amount of industrially processed fruit. Brazil is responsible for the production of 57% of the world market, with the generated waste being wasted or undervalued. Anaerobic digestion is an alternative for the energetic valorization of these residues. The objective of this work was to evaluate the potential of methane generation from hydrolyzed and ensiled dried fruit residues (passion fruit peel, orange bagasse and cashew bagasse) and to determine kinetic parameters for scale up. The biochemical potential of methane (BMP) was evaluated in 250 mL batch reactors under mesophilic conditions for 60 days using as an inoculum industrial anaerobic sludge and sewage sludge. The kinetic parameters were determined from the biogas and methane production curves, adjusting in the first order and modified Gompertz kinetic models. The results indicated that the substrates of orange pomace, passion fruit peel and cashew nut, contain high moisture content and favorable volatile solids for anaerobic digestion. The dried, hydrolyzed, fresh and ensiled substrates presented acidic pH and the methanogenesis step was unfavorable. In terms of biochemical characterization due to its preponderant constituents (lignin, hemicellulose and cellulose), orange bagasse presented lower fiber content and high biodegradability, while cashew bagasse had higher fiber content and low biodegradability. Inoculum characterization (industrial sludge and sewage) indicated high moisture content (89.44 to 94.73%), pH (6.67 to 7.72) close to neutrality, C / N ratio (5 to 8), methanogenic activity (0.15 to 0.17 gDQOCH₄ / g.SSV.day). The best generation potential observed was 343 NmL.g⁻¹ SV in biogas and 170 NmL.g⁻¹ SV in orange bagasse methane ensiled at 21 days with the addition of industrial sludge, 25% higher than orange bagasse dried with industrial sludge (129 NmL CH₄.g⁻¹ SV) and 117% larger than fresh orange sludge with industrial sludge (78 NmL CH₄.g⁻¹ SV). The lowest potentials for biogas and methane generation were from passion fruit and orange hydrolysates with the addition of sewage and industrial sludge. In terms of biogas composition, all configurations showed a high percentage of methane (58% to 71%), attesting to the effectiveness of the anaerobic digestion process. The biogas and methane potential of the configurations presented adequate kinetic adjustment for the first order and modified Gompertz kinetic models. Anaerobic digestion of fruit residues is a promising alternative for biomass valorization and energy utilization, providing gains to the productive chain.

Keywords: Biomass. Biogas. Methane. Fruit residues. Agroindustry waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química das cadeias de celulose.....	29
Figura 2 -	Estrutura química das cadeias de hemicelulose.....	30
Figura 3 -	Estrutura química das cadeias de lignina.....	31
Figura 4 -	Fracionamento da lignina, celulose, hemicelulose da biomassa após pré-tratamento.....	33
Figura 5 -	Matriz energética brasileira.....	41
Figura 6 -	Processos de conversão energética da biomassa.....	42
Figura 7 -	Aproveitamento energético do biogás.....	43
Figura 8 -	Fases da digestão anaeróbia.....	44
Figura 9 -	Classificação de digestores por tipo de processos.....	57
Figura 10 -	Tipos de reatores utilizados nos ensaios BMP.....	60
Figura 11 -	Fluxograma das etapas da metodologia.....	61
Figura 12 -	(a) Resíduo de laranja para FES; (b) Resíduo de laranja para ensaios do potencial bioquímico de metano.....	63
Figura 13 -	Esquema da obtenção do hidrolisado enzimático.....	64
Figura 14 -	Câmara de Neubauer.....	66
Figura 15 -	Amostras inoculadas da Fermentação em Estado Sólido.....	67
Figura 16 -	Etapas de obtenção dos ensilados de laranja.....	68
Figura 17 -	Aspecto do ensilado de laranja com 21 dias.....	69
Figura 18 -	Coleta do lodo anaeróbio industrial do reator UASB.....	69
Figura 19 -	Equipamento AMPTS II utilizado para o teste de AME.....	78
Figura 20 -	Reatores de pequena escala utilizados nos ensaios BMP.....	80
Figura 21 -	Etapas do ensaio de potencial bioquímico de metano (BMP).....	80
Figura 22 -	Porcentagem de lignina, hemicelulose e celulose dos substratos.....	95
Figura 23 -	Gráfico de Pareto para FPase da FES com casca de maracujá como substrato.....	98
Figura 24 -	Gráfico de Pareto (a) para a CMCase da FES com casca de maracujá como substrato.....	98
Figura 25 -	Gráfico de Pareto para a produção de Endoglucanase por FES utilizando bagaço de laranja.....	100
Figura 26 -	Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) com lodo anaeróbio industrial e esgoto.....	104

Figura 27 -	Volume acumulado de biogás (NmL) das configurações estudadas do Experimento 1.....	106
Figura 28 -	Volume acumulado de CH ₄ (NmL) das configurações estudadas do Experimento 1.....	107
Figura 29 -	Potencial de geração de biogás e metano (NmL. g ⁻¹ SV) das configurações testadas no Experimento1.....	108
Figura 30 -	Porcentagem média de metano, em volume, presente nas configurações estudadas no Experimento1.....	110
Figura 31 -	Curvas de cinéticas de primeira ordem de biogás das configurações estudadas do Experimento 1.....	112
Figura 32 -	Curvas de cinéticas de primeira ordem de metano das configurações estudadas Experimento 1.....	113
Figura 33 -	Curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás das configurações estudadas no Experimento 1.....	115
Figura 34 -	Curvas cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas Experimento 1.....	116
Figura 35 -	Volume de biogás acumulado (NmL) das configurações testadas do Experimento 2.....	120
Figura 36 -	Volume de metano (NmL) das configurações estudadas no Experimento 2.....	121
Figura 37 -	Potencial de geração de biogás e metano (NmL.g ⁻¹ SV) das configurações estudadas no Experimento 2.....	122
Figura 38 -	Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada Experimento 2.....	123
Figura 39 -	Curva cinética de primeira ordem de biogás do experimento 2.....	123
Figura 40 -	Curva cinética de primeira ordem de metano do experimento 2.....	124
Figura 41 -	Curva de cinética de Gompertz modificada de biogás das configurações estudadas do Experimento 2.....	126
Figura 42 -	Curvas de cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas do Experimento 2.....	126
Figura 43 -	Volume de biogás acumulado (NmL) das configurações testadas do Experimento 3.....	130

Figura 44 -	Volume de metano (NmL) das configurações estudadas no Experimento 3.....	131
Figura 45 -	Potencial de geração de biogás e metano (NmL.g ⁻¹ SV) das configurações estudadas no Experimento 3.....	132
Figura 46 -	Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada Experimento 3.....	133
Figura 47 -	Curvas cinéticas de primeira ordem de biogás e metano do Experimento 3.....	134
Figura 48 -	Curvas cinéticas de primeira ordem de metano do experimento 3....	135
Figura 49 -	Curva de cinética de Gompertz modificada de biogás das configurações estudadas do Experimento 3.....	136
Figura 50 -	Curvas de cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas do Experimento 3.....	137
Figura 51 -	Volume de biogás (NmL) das configurações testadas no Experimento 4.....	141
Figura 52 -	Volume de metano (NmL) das configurações testadas Experimento 4.....	141
Figura 53 -	Potencial de geração de biogás e metano das configurações estudadas Experimento 4.....	143
Figura 54 -	Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada do Experimento 4.....	144
Figura 55 -	Curva cinética de primeira ordem de biogás do Experimento 4.....	145
Figura 56 -	Curva cinética de primeira ordem de metano do Experimento 4.....	146
Figura 57 -	Curva cinética de Gompertz modificada de biogás do Experimento 4.....	149
Figura 58 -	Curva cinética de Gompertz modificada de metano do experimento 4.....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção de laranja fresca (em 1000 toneladas)	25
Tabela 2 -	Produção de suco de Laranja (em 1000 toneladas).....	25
Tabela 3 -	Produção de castanha de caju e pedúnculo Estados do Nordeste na safra de 2018/2019.....	27
Tabela 4 -	Produção de Maracujá no Brasil na safra de 2017.....	28
Tabela 5 -	Teor de fibras (lignina, hemicelulose e celulose) de frutas e vegetais.....	31
Tabela 6 -	Efeito do pré-tratamento na alteração composicional e estrutural da biomassa lignocelulósica.....	35
Tabela 7 -	Exemplos do efeito da silagem no potencial de metano em culturas energéticas e resíduos de frutas.....	40
Tabela 8 -	Composição do Biogás.....	43
Tabela 9 -	Potencial de geração de metano dos substratos de frutas.....	48
Tabela 10 -	Inibidores e sua concentração tóxica em processos de digestão anaeróbia.....	54
Tabela 11 -	Atividade metanogênica de diversos inóculos encontrada na literatura.....	56
Tabela 12 -	Resumo das principais tecnologias por via seca.....	59
Tabela 13 -	Etapas e metas da metodologia.....	62
Tabela 14 -	Planejamento fatorial 2 ² com níveis dos fatores e condições do meio para Fermentação em Estado Sólido (FES).....	66
Tabela 15 -	Resumo da caracterização físico-química e bioquímica de substratos e lodos anaeróbios.....	70
Tabela 16 -	Configurações utilizadas no teste de AME.....	79
Tabela 17 -	Configurações experimentais do Teste BMP do experimento 1.....	83
Tabela 18 -	Configurações experimentais do Teste BMP do experimento 2.....	84
Tabela 19 -	Configurações experimentais do Teste BMP do experimento 3.....	85
Tabela 20 -	Configurações experimentais do Teste BMP do experimento 4.....	86
Tabela 21 -	Caracterização de substratos secos e <i>in natura</i> utilizados.....	90
Tabela 22 -	Teor de umidade e sólidos totais de substratos.....	91
Tabela 23 -	Teor de sólidos voláteis e fixos dos substratos secos e <i>in natura</i>	92

Tabela 24 -	pH dos substratos estudados.....	93
Tabela 25 -	Análise elementar e relação C/N dos substratos comparados com a literatura.....	94
Tabela 26 -	Porcentagem de fibras do trabalho comparado com a literatura.....	96
Tabela 27 -	Resultados das atividades de celulase da Fermentação em Estado Sólido com casca de maracujá como substrato.....	97
Tabela 28 -	Atividade Celulolítica do hidrolisado enzimático de laranja produzido por FES.....	99
Tabela 29 -	Caracterização dos hidrolisados enzimáticos.....	100
Tabela 30 -	Caracterização dos substratos <i>in natura</i> e ensilados (14 e 21 dias)...	101
Tabela 31 -	Caracterização dos inóculos.....	102
Tabela 32 -	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 1.....	114
Tabela 33 -	Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas no Experimento 1.....	117
Tabela 34 -	Caracterização inicial e final das configurações do Experimento 1.....	118
Tabela 35 -	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas Experimento 2.....	125
Tabela 36 -	Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas Experimento 2.....	127
Tabela 37 -	Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 2.....	128
Tabela 38 -	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do experimento 3.....	135
Tabela 39 -	Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas do Experimento 3.....	138
Tabela 40 -	Caracterização inicial e final das configurações do Experimento 3.....	139
Tabela 41 -	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do experimento 4.....	148

Tabela 42 -	Parâmetros cinéticos de Gompertz modificada das configurações estudadas do experimento	
	4.....	152
Tabela 43 -	Caracterização inicial e final das configurações do Experimento	
	4.....	153
Tabela 44 -	Tabela comparativa dos Experimentos 1,2,3,4 para bagaço de laranja.....	155
Tabela 45 -	Tabela comparativa dos Experimentos 1,2,3,4 para casca de maracujá.....	158
Tabela 46 -	Comparativo dos modelos cinéticos utilizados nos experimentos 1,2,3,4.....	161
Tabela 47 -	Proposta de melhores condições experimentais para <i>scale up</i>	163

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácidos graxos voláteis
AME	Atividade metanogênica específica
AMPTS	<i>Automatic Methane Potential Test System</i>
AT	Alcalinidade total
BMP	<i>BiochemicalMethanePotential</i>
CH ₄	Gás metano
CO ₂	Gás dióxido de carbono
C/N	Relação carbono nitrogênio
CS	Bagaço de caju seco
DQO	Demanda química de oxigênio
GEE	Gases efeito estufa
GRS	Grupo de resíduos sólidos
LE	Lodo de esgoto
LH	Hidrolisado de laranja
LI	Lodo industrial
LS	Bagaço de laranja seco
LS0	Bagaço de laranja <i>in natura</i>
MH	Hidrolisado de maracujá
MS0	Casca de maracujá <i>in natura</i>
MS	Casca de maracujá seco
pH	Potencial hidrogeniônico
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	OBJETIVOS.....	22
1.1.1	Objetivo Geral.....	22
1.1.2	Objetivos Específicos.....	22
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.1	PANORAMA DE FRUTICULTURA NO BRASIL.....	23
2.1.1	Produção, processamento e resíduos gerados da produção de sucos de laranja, maracujá e caju.....	24
2.1.1.1	Laranja.....	24
2.1.1.2	Caju.....	26
2.1.1.3	Maracujá.....	27
2.2	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE FRUTAS.....	28
2.3	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	33
2.4	RESÍDUOS DE FRUTAS COMO FONTE DE ENERGIA.....	41
2.5	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	44
2.5.1	Digestão anaeróbia de resíduos de frutas.....	47
2.6	PRINCIPAIS PARÂMETROS QUE INTERFEREM NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	49
2.6.1	Temperatura.....	49
2.6.2	pH, alcalinidade e ácidos graxos.....	50
2.6.3	Teor de umidade.....	52
2.6.4	Disponibilidade de nutrientes.....	52
2.6.5	Inibidores.....	53
2.7	INFLUÊNCIA DO INÓCULO NA PARTIDA DE DIGESTORES ANAERÓBIOS.....	54
2.7.1	Qualidade do inóculo.....	55
2.8	DIGESTORES ANAERÓBIOS PARA O TRATAMENTO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS.....	56
2.9	ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO.....	59
3	METODOLOGIA.....	61
3.1	OBTENÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS.....	62
3.1.1	Obtenção dos Substratos secos.....	62

3.1.1.1	Padronização dos substratos secos.....	63
3.1.2	Obtenção do hidrolisado enzimático dos substratos de casca de maracujá e bagaço de laranja.....	64
3.1.2.1	Determinação da Capacidade de Absorção de Água do Substrato.....	64
3.1.2.2	Obtenção do fungo filamentosos.....	65
3.1.2.3	Contagem de esporos do fungo.....	65
3.1.2.4	Fermentação em Estado Sólido (FES).....	66
3.1.2.5	Atividade enzimática.....	67
3.1.2.5.1	<i>Determinação da atividade celulolítica.....</i>	67
3.1.3	Obtenção dos resíduos de frutas <i>in natura</i> e ensilados.....	68
3.1.4	Obtenção dos Inóculos anaeróbios.....	69
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS, INÓCULOS	70
3.2.1	Teor de Umidade e Sólidos Totais.....	70
3.2.2	Determinação de sólidos totais voláteis dos substratos e inóculos.....	71
3.2.3	O potencial hidrogeniônico (pH).....	71
3.2.4	Condutividade elétrica.....	72
3.2.5	Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGVs).....	72
3.2.6	Demanda química de oxigênio (DQO).....	73
3.2.7	Análise elementar dos substratos e inóculos.....	74
3.2.8	Caracterização bioquímica dos substratos.....	74
3.2.8.1	Determinação fibra em detergente neutro (FDN).....	74
3.2.8.2	Determinação da Fibra em Detergente Ácido (FDA).....	75
3.2.8.3	Determinação da Lignina em Detergente Ácido via Ácido Sulfúrico pela Técnica Ankon.....	76
3.2.9	Relação do grau de biodegradabilidade.....	77
3.2.10	Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) dos inóculos.....	77
3.3	ENSAIOS DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO.....	79
3.3.1	Etapas do ensaio de potencial bioquímico de metano (BMP).....	80
3.3.1.1	Teste de vedação dos reatores.....	81

3.3.1.2	Montagem e preenchimento dos reatores.....	81
3.3.1.3	Preparação dos experimentos.....	82
3.3.1.3.1	<i>Experimento 1 – Avaliação da digestão anaeróbia de resíduos de frutas secos.....</i>	83
3.3.1.3.2	<i>Experimento 2-Avaliação da produção e potencial de biogás e metano de substratos in natura.....</i>	83
3.3.1.3.3	<i>Experimento 3 – Avaliação da digestão anaeróbia de resíduos de frutas hidrolisados.....</i>	84
3.3.1.3.4	<i>Experimento 4-Avaliação da produção e potencial de biogás e metano de substratos ensilado.....</i>	85
3.3.1.4	Monitoramento do volume de biogás.....	86
3.3.1.5	Avaliação do potencial de geração de biogás e metano.....	87
3.3.1.6	Composição do biogás.....	88
3.3.1.7	Análise cinética do potencial de biogás e metano.....	88
3.3.1.7.1	<i>Modelo cinético de primeira ordem.....</i>	88
3.3.1.7.2	<i>Modelo cinético de Gompertz modificado.....</i>	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
4.1	ETAPA I - CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS.....	90
4.1.1	Caracterização dos substratos secos e in natura.....	90
4.1.1.1	Teor de umidade e sólidos totais substratos e inóculos.....	91
4.1.1.2	Teor de sólidos totais voláteis e fixos de substratos e inóculos.....	92
4.1.1.3	O potencial hidrogeniônico (pH) de substratos.....	93
4.1.1.4	Demanda química de oxigênio.....	93
4.1.1.5	Análise elementar.....	94
4.1.1.6	Determinação de fibras dos substratos.....	95
4.1.2	Obtenção e Caracterização dos hidrolisados enzimáticos.....	97
4.1.2.1	Obtenção dos hidrolisados enzimáticos.....	97
4.1.2.1.1	<i>Fermentação em Estado Sólido com casca de maracujá como substrato.....</i>	97
4.1.2.1.2	<i>Fermentação em Estado Sólido – Celulase laranja.....</i>	99
4.1.2.2	Caracterização do hidrolisado enzimático.....	100
4.1.3	Caracterização dos ensilados de laranja e maracujá.....	101

4.1.4	Caracterização dos inóculos anaeróbios.....	102
4.1.4.1	Atividade metanogênica específica dos inóculos anaeróbios.....	103
4.2	ETAPA II - EXPERIMENTO 1- AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS SECOS.....	106
4.2.1	Volume de biogás e metano acumulado do Experimento 1.....	106
4.2.2	Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 1.....	108
4.2.3	Composição do biogás do Experimento 1.....	110
4.2.4	Cinética de primeira ordem de biogás e metano do experimento 1....	111
4.2.5	Curva cinética de Gompertz modificada de biogás e metano do experimento 1.....	115
4.2.6	Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do experimento 1.....	118
4.3	ETAPA II- EXPERIMENTO 2 – AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS <i>IN NATURA</i>.....	120
4.3.1	Volume de biogás e metano acumulado do Experimento 2.....	120
4.3.2	Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 2.....	121
4.3.3	Características do biogás do Experimento 2.....	122
4.3.4	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 2.....	123
4.3.5	Curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 2.....	125
4.3.6	Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 2.....	128
4.4	ETAPA III- EXPERIMENTO 3 – AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS HIDROLISADOS.....	129
4.4.1	Volume de biogás e metano acumulado do Experimento 3.....	129
4.4.2	Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 3.....	131
4.4.3	Características do biogás do Experimento 3.....	133
4.4.4	Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 3.....	134
4.4.5	Curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 3.....	136

4.4.6	Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 3.....	139
4.5	ETAPA III- EXPERIMENTO 4 - DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS ENSILADOS.....	140
4.5.1	Volume de biogás e metano acumulado no Experimento 4.....	140
4.5.2	Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 4.....	143
4.5.3	Características do Biogás no Experimento 4.....	144
4.5.4	Curva cinética de primeira ordem de biogás e metano do Experimento 4.....	145
4.5.5	Curva cinética de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 4.....	149
4.5.6	Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 4.....	153
4.6	ETAPA IV- COMPARATIVO DAS MELHORES CONDIÇÕES OBTIDAS DAS ETAPAS II e III PARA <i>SCALE UP</i>.....	155
4.6.1	Comparação dos resultados obtidos em termos de potencial de geração de biogás e metano das Etapa II, III.....	155
4.6.2	Comparação dos resultados obtidos dos modelos cinéticos das Etapas II, III.....	160
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	164
5.1	CONCLUSÕES DA ETAPA I.....	164
5.2	CONCLUSÕES DA ETAPA II.....	164
5.3	CONCLUSÕES DA ETAPA III.....	165
5.4	CONCLUSÕES DA ETAPA IV.....	166
5.5	PERPECTIVAS FUTURAS.....	166
	REFERÊNCIAS.....	168

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é responsável por 36% da produção mundial de frutas *in natura*, dos quais 70% são utilizados na fabricação de suco concentrado, representando 57% de todo o suco produzido mundialmente (USDA, 2013). No Brasil, as três primeiras maiores produções de frutas para fins de utilização pela indústria de sucos são laranja, maracujá e caju. Como consequência do processamento de frutas, na produção de suco e polpas, são gerados resíduos compostos por cascas, sementes, caroços e parte da polpa representando 50% da fruta, os quais são desperdiçados ou subvalorizados na maior parte do país, mesmo sendo fontes de vitaminas, minerais, nutrientes essenciais e fibras, com apelo nutricional e tecnológico (DO NASCIMENTO FILHO, FRANCO, 2015). Estes resíduos podem ser considerados como um problema ambiental devido à sua elevada facilidade de fermentação e biodegradabilidade, podendo contribuir negativamente nos sistemas convencionais de disposição de resíduos sólidos, como as emissões de gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) e fonte de contaminação pela descarga de chorume nos aterros sanitários (PARITOSH et al., 2017; EDWIGES et al., 2018). Estes resíduos são normalmente destinados a aterros sanitários ou utilizados como ração animal, porém existem algumas limitações que dificultam o uso dos mesmos para esse fim, tais como a alta umidade, que dificulta a coleta, transporte e armazenamento, que pode inviabilizar a sua utilização (ALEXANDRINO et al., 2007).

Tendo em vista a escala e o impacto deste setor na economia nacional, observando-se a grande geração de subprodutos nestas cadeias produtivas, os impactos no meio ambiente e as atuais medidas mitigadoras utilizadas, torna-se de extrema importância o estudo de formas alternativas de valorização e de aproveitamento energético destes resíduos, com vistas a proporcionar melhorias na eficiência produtiva para o setor. Estes podem ser reaproveitados como matérias-primas de grande interesse industrial e utilizados para produção de vários produtos de valor agregado, incluindo biocombustíveis, biopolímeros, produtos químicos, fertilizantes e alimentos para animais, visto que representam uma importante fonte de biomassa (KAUSAR et al., 2010, ZHANG et al., 2011, CUI et al., 2015). Pode-se ainda obter pigmentos, extratos vegetais, óleos essenciais, nutrientes e micronutrientes com aplicações na indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. Entretanto, em virtude da grande quantidade produzida e, sobretudo, por dificuldades logísticas como distâncias das áreas rurais aos centros industriais, por vezes se torna inviável assimilar estes resíduos em outros ciclos produtivos. Além do que a quantidade gerada é tão grande que diversas aplicações devem ser utilizadas simultaneamente, na maioria dos casos (GUTIERREZ-MACIAS et al., 2017). A biomassa de

frutas contém vários polímeros de carboidratos solúveis e insolúveis que são a matéria-prima ideal para conversão em biocombustíveis biológicos, como etanol e biogás (TAGHIZADEH-ALISARAEI et al., 2016). A digestão anaeróbia é uma das alternativas, visto que parte dos resíduos podem ser utilizadas para valorização energética e produção de biofertilizantes. O biogás pode ser utilizado para redução/eliminação de custos térmicos/energéticos e o biofertilizante aplicado *in loco* nas próprias áreas agrícolas da empresa, reduzindo custos com adubação química. Desta forma, estes resíduos de frutas (cascas, bagaços, sementes), que antes eram descartados pela agroindústria de suco, podem ser utilizados como biomassa para a produção de energia, por métodos renováveis como a digestão anaeróbia, resultando na produção de energia limpa e utilizável para suprir ou complementar a demanda energética do próprio processo produtivo. A utilização da tecnologia da digestão anaeróbia tem se mostrado atrativa devido aos aspectos de saneamento e geração de energia através do biogás, o principal produto da digestão anaeróbia, composto por metano, dióxido de carbono e uma mistura de outros gases (TCHOBANOGLIOUS, 2002, CHERNICHARO, 1997, FRN, 2013, LUCENA, 2016, SANTOS, 2016). O biogás pode ser utilizado para a geração de calor ou energia (queima em caldeiras, motogeradores e turbinas a biogás ou na cogeração de energia elétrica), na produção do gás natural após sua purificação/concentração (para fins de uso como combustível veicular), reduzindo os custos de produção e agregando valor ao ciclo produtivo e ao produto. Além do biogás, o biofertilizante, subproduto sólido da digestão, rico em nutrientes, pode ser utilizado na agricultura e reincorporado ao solo na própria agroindústria (AOUN et al., 2013).

Desta forma, este destino/tratamento de resíduos não é uma solução única e exigirá, em alguns casos, várias alternativas simultâneas para resolver o problema para um mesmo gerador devido às necessidades, envolvendo escala de produção e geográfica, logística, legal, climática e, acima de tudo, questões econômicas.

1.1 OBJETIVOS

O presente subtópico apresenta o objetivo geral e os específicos que foram alcançados com o desenvolvimento da tese.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar quantitativamente e qualitativamente o potencial de geração de biogás e metano a partir da digestão anaeróbia de resíduos de frutas (laranja, maracujá e caju) gerados na produção industrial de sucos sob diferentes condições de pré-tratamento;

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química e bioquímica de resíduos de frutas (laranja, maracujá e caju) e inóculos anaeróbios;
- Analisar a influência do pré-tratamento enzimático (via fúngica) e da silagem para otimizar a produção de metano dos resíduos de frutas em escala de laboratório;
- Avaliar o potencial de geração de biogás e metano através de testes de Potencial Bioquímico de Metano (*BMP*) de resíduos de frutas secos, *in natura*, hidrolisados e ensilados de frutas com adição de inóculos anaeróbios (esgoto e industrial), avaliando as condições operacionais mais favoráveis e de menor custo a serem testadas na ampliação de escala;
- Realizar análise cinética utilizando os modelos de primeira ordem e Gompertz modificado baseado nos potenciais de biogás e metano dos resíduos de frutas secos, *in natura*, hidrolisados e ensilados e com adição de inóculos anaeróbios;
- Comparar as configurações de digestão de resíduos de frutas secos, hidrolisados e ensilados dos resíduos utilizando inóculos anaeróbios (industrial e de esgoto), em escala de laboratório, através do teste do *BMP*;
- Propor condições operacionais mais favoráveis para ampliação de escala (*scale up*);

2 REVISÃO DE LITERATURA

O presente tópico traz a revisão de literatura sobre panorama de fruticultura no Brasil, resíduos lignocelulósicos de frutas, pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, resíduos de frutas como fonte de energia, digestão anaeróbia, parâmetros que interferem na digestão anaeróbia, inóculos, classificação de digestores anaeróbios e ensaio de potencial bioquímico de metano.

2.1 PANORAMA DE FRUTICULTURA NO BRASIL

A fruticultura é um dos setores da economia de maior destaque do agronegócio brasileiro, principalmente na produção de frutas *in natura*, na industrialização de sucos e néctares (OCDE-FAO, 2015). As frutas em nível mundial têm apresentando um aumento crescente de produção. A produção de frutas em 1996 foi mais de 500 milhões de toneladas e em 2014, colheu um volume de mais de 830 milhões de toneladas de frutas (OCDE-FAO, 2015).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutas, sendo sua produção é amplamente absorvida pelo o mercado interno, ocupando a terceira colocação no *ranking* de produção de frutas, representando cerca de 6 % da produção a nível mundial, perdendo apenas para a China e o Chile, produzindo cerca de 40 milhões de toneladas de frutas frescas em 2015 (IBGE, 2017; KIST et al., 2017). As principais frutas produzidos estão a bananas, laranjas, maracujá, caju, maçãs, uvas, melões e frutas tropicais, particularmente manga, abacate, abacaxi e papaia. Em comparação com o ano de 2014, que produziu 42,6 milhões de toneladas de frutas, o setor de fruticultura produziu menos de 1,7 milhões de toneladas de frutas *in natura* em 2015 (IBGE, 2017; KIST et al., 2017). As condições climáticas adversas contribuíram para menor produção e declínio das exportações brasileiras de frutas frescas nos últimos anos. Entretanto, apesar destas variações cíclicas em função de fatores preponderantemente climáticos, o Brasil se destaca no setor mundial como um grande produtor com forte *know-how* e domínio técnico, apontando cenários promissores de crescimento do setor nos próximos anos.

Em relação à demanda de mercado, processamento de frutas é essencial para potencializar o aproveitamento de frutas, pois permite transformar frutas perecíveis em produtos armazenáveis. Além disso, proporciona a realização de negociações com maior poder de troca, evitando, em parte, as perdas de frutas, que podem chegar de 25% a 30% da produção (OLIVEIRA; SANTOS, 2015). No âmbito do segmento de frutas processadas o país tem se destacado com a produção de sucos, néctares, drinques e polpas de frutas. Segundo dados do *United States Department of Agriculture* (USDA), em 2013 o Brasil foi responsável por 36%

da produção mundial da fruta *in natura*, sendo 70% utilizado na fabricação de sucos concentrados representando, 57% do total de sucos produzidos mundialmente.

Como consequência do processamento de frutas, estima-se que na produção de suco e polpas são gerados de 40 a 50% de resíduos em base úmida, composto de cascas, sementes, caroços e parte da polpa, os quais são desperdiçados ou subvalorizados na maior parte do país, mesmo sendo fonte de vitaminas, minerais, nutrientes essenciais e fibras, com apelo nutricional e tecnológico (DO NASCIMENTO FILHO; FRANCO, 2015).

2.1.1 Produção, processamento e resíduos gerados da produção de sucos de laranja, maracujá e caju

O subtópico traz os dados de produção, processamento e geração de resíduos de laranja, maracujá e caju.

2.1.1.1 Laranja

A laranja é o fruto produzido pela laranjeira (*Citrus sinensis*), pertencente à família Rutaceae (MEDEIROS, 2014). Os citrus são as frutas mais produzidas e consumidas no mundo, principalmente laranjas, tangerinas, limas e limões (MEDEIROS, 2014). O Brasil é líder mundial na produção e exportação de laranjas, com aproximadamente 34,3% (17.750 milhões de toneladas) da produção mundial (51.772 milhões toneladas), na safra de 2018/2019 com aumento de 13,0% em relação a safra anterior 2017/2018 (USDA, 2019). Depois do Brasil os principais produtores em escala mundial são China, União Europeia, Estados Unidos, México, Egito, Peru, África do Sul, Marrocos, Vietnã, Argentina e Austrália (Tabela 1). No âmbito nacional, o estado de São Paulo é o maior produtor de laranjas, com mais de 12.708 milhões toneladas em 2019 (IBGE, 2019).

Tabela 1 - Produção de laranja fresca (em 1000 toneladas)

Países	Safra 2017/2018	Safra 2018/2019
Brasil	15.708	17.750
China	7.300	7.200
União Européia	6.269	6.512
Estados Unidos	3.554	5.022
México	4.530	4.630
Egito	3.120	3.420
Peru	1.905	1.885
África do Sul	1.550	1.620
Marrocos	1.021	1.200
Vietnã	770	770
Argentina	600	500
Austrália	515	500
Costa Rica	315	310
Guatemala	180	180
Israel	76	90
Outros	182	183
Total	47.596	51.772

Obs: Todos os dados da Tabela em 1000 t

Fonte: Adaptado de USDA (2019)

No Brasil mais de 85% da produção de laranja é utilizada pela indústria, principalmente de sucos, sendo, o maior produtor e exportador de suco de laranja do mundo faturando em 2016 mais de US\$ 1,9 bilhão (SILVA, 2014). A produção mundial de suco na safra 2018/2019, teve um aumento de 23,0 % em comparação à safra 2017/2018 (Tabela 2).

Tabela 2 - Produção de suco de Laranja (em 1000 toneladas)

Países	Safra 2017/2018	Safra 2018/2019
Brasil	1.041	1.235
Estados Unidos	187	327
México	195	210
União Europeia	97	106
China	44	45
África do Sul	32	35
Peru	9	10
Outros	15	16
Total	1.619	1.984

Obs: Todos os dados da Tabela em 1000 t

Fonte: Adaptado de USDA (2019)

Após a extração do suco de laranja, cerca de 50 % da fruta é descartada na forma de bagaço. Esse resíduo resultante do processamento de laranja (casca, semente e polpa), pode ser prensado, desidratado e peletizado para facilitar o manuseio e transporte (BENEVIDES, 2015; CYPRIANO et al., 2017). Esses resíduos podem ser considerados como um problema ambiental devido à elevada facilidade de fermentação e biodegradabilidade. E são freqüentemente descartados em aterros sanitários ou utilizados como ração animais. O bagaço de laranja contém vários polímeros de carboidratos solúveis e insolúveis que são a matéria-prima ideal para conversão em biocombustíveis biológicos, como etanol e biogás (TAGHIZADEH-ALISARAEI et al., 2016).

O bagaço de laranja possui particularidades composicionais que podem ser vistas como desvantagem ao processo de digestão anaeróbia tais como o pH ácido (3-4) e alto conteúdo de material lignocelulósico (RUIZ; FLOTAT, 2014; RUIZ; FLOTATS, 2016). Além disso, possui na superfície das cascas óleo essencial (*D*-limoneno) que pode dificultar a biodegradação podendo inibir alguns processos biológicos. Entretanto, há indicação que a utilização na digestão anaeróbia é viável, desde que seja utilizado um inóculo anaeróbio adequado, contribuindo de forma integral para o seu gerenciamento (RUIZ; FLOTATS, 2014).

2.1.1.2 Caju

O caju (*Anacardium occidentale* L.) pertence à família *Anacardiaceae*. A fruta é nativa da América do Sul e é cultivada na América (Norte, Sul e Central), África e Ásia (LIU et al., 2016). Os principais produtos obtidos do caju são a amêndoa da castanha de caju (ACC), retirada no processamento da castanha (verdadeiro fruto), o líquido da casca de castanha-de-caju (LCC), usado na indústria química com alto valor comercial. O pedúnculo do caju (pseudofruto) é processado por indústrias para a obtenção do suco, polpa congelada, para fabricação de sucos, cajuínas e outras bebidas. O caju ainda é vendido como fruto de mesa (CONAB, 2017b; LEITÃO et al., 2011).

O Brasil possui uma área plantada de caju de 438.083 ha, com uma produção de 120.399 mil toneladas de castanha e 1.083.591 milhões toneladas de pedúnculos de caju em 2019 (IBGE, 2019). Segundo o IBGE (2019) a região Nordeste é a maior produtora do país com 119.326 toneladas de castanha e 1.073.934 milhões de toneladas de pedúnculo, com destaque para o Ceará como maior produtor, seguido dos Estados do Piauí, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Maranhão, Bahia, Paraíba e Alagoas (Tabela 3). Esses estados são responsáveis por 97% da produção interna de maracujá (CARNEIRO et al., 2012; LIU et al., 2016).

Tabela 3 - Produção de castanha de caju e pendúculo Estados do Nordeste na safra de 2018/2019		
Estado	Castanha de caju	Pendúculo de caju
Ceára	65.172	586.548
Piauí	24.769	222.921
Rio Grande do Norte	16.317	146.853
Pernambuco	4.421	39.789
Maranhão	4.200	37.800
Bahia	3000	27.000
Paraíba	927	8.343
Alagoas	520	4.680
Total	119.306	1.073.934

Fonte: Adaptado IBGE (2019)

O pendúculo de caju após a retirada da castanha, não é valorizado, estima-se que mais de 90% são desperdiçados. O principal aproveitamento do pedúnculo de caju é na indústria de sucos com uma produção de mais de 70 mil toneladas/ano de suco integral (SANTOS, 2007; LEITÃO et al., 2011). Entretanto, o aproveitamento nas agroindústrias representa apenas 20% da produção anual do pedúnculo no Nordeste. No processamento do pedúnculo na indústria de suco durante a prensagem gera como resíduo o bagaço de caju, que representa 20% em peso do pedúnculo. (SANTOS, 2007; LEITÃO et al., 2011). O bagaço de caju devido a sua rápida biodegradação, geralmente é descartado ou doado devido ao alto custo de armazenamento e transporte que inviabiliza a venda do bagaço como ração (LEITÃO et al., 2011). O bagaço de caju é um resíduo gerado em grande quantidade, pode ser utilizado como biomassa na produção de biogás devido as suas características de elevada umidade e sólidos voláteis e alta biodegradabilidade (LEITÃO et al., 2011).

2.1.1.3 Maracujá

O Brasil é o maior produtor e consumidor de maracujá do mundo, com 95% da produção nacional de maracujá sendo representado pelo maracujazeiro-azedo (*Passiflora edulis* Sims) (JANZANTTI; MONTEIRO, 2014; JESUS et al., 2016). Em 2017, o país produziu 554.598 mil toneladas, com destaque para região Nordeste que é a maior produtora nacional com 337.881 mil toneladas (IBGE, 2019). O estado da Bahia é o maior produtor com 170.910 toneladas (31% da produção), seguido do Ceará, Santa Catarina, São Paulo, Rio Grande do Norte, Espírito Santo, Amazonas, Paraná, Minas Gerais, Alagoas, Pará e Pernambuco (Tabela 4) (IBGE, 2019). A cultura do maracujá amarelo está em expansão, despertando o interesse dos produtores de frutas por causa da possibilidade de crescer em quase todas as regiões do Brasil, início rápido da produção e excelente aceitação (JESUS et al., 2016).

Tabela 4 - Produção de Maracujá no Brasil na safra de 2017	
Estado	Maracujá
Bahia	170.910
Ceará	94.816
Santa Catarina	46.152
São Paulo	30.387
Rio Grande do Norte	29.182
Espírito Santo	25.575
Amazonas	24.563
Paraná	20.430
Minas Gerais	19.100
Alagoas	17.750
Pará	11.213
Pernambuco	10.713
Outros	53.807
Total	554.598

Fonte: Adaptado IBGE (2019)

Cerca de 60% do maracujá é utilizado para consumo *in natura*, 40% na indústria de suco, principalmente para extração de polpa para fabricação de suco. O suco de maracujá ocupa o terceiro lugar em escala nacional, perdendo apenas para o suco de laranja e caju representando 8,5% do volume de sucos prontos para beber consumidos no país (GRECO, 2014). Os subprodutos do processamento de maracujá amarelo oriundos da produção de suco são a casca (flavedo e albedo) e as sementes, que representam 40 a 60% da massa total do fruto (DEUS et al., 2014).

Estes resíduos gerados também são muitas vezes descartados em aterros sanitários ou usados como ração animal, entretanto devido aos altos custos de armazenamento e transporte também são doados.

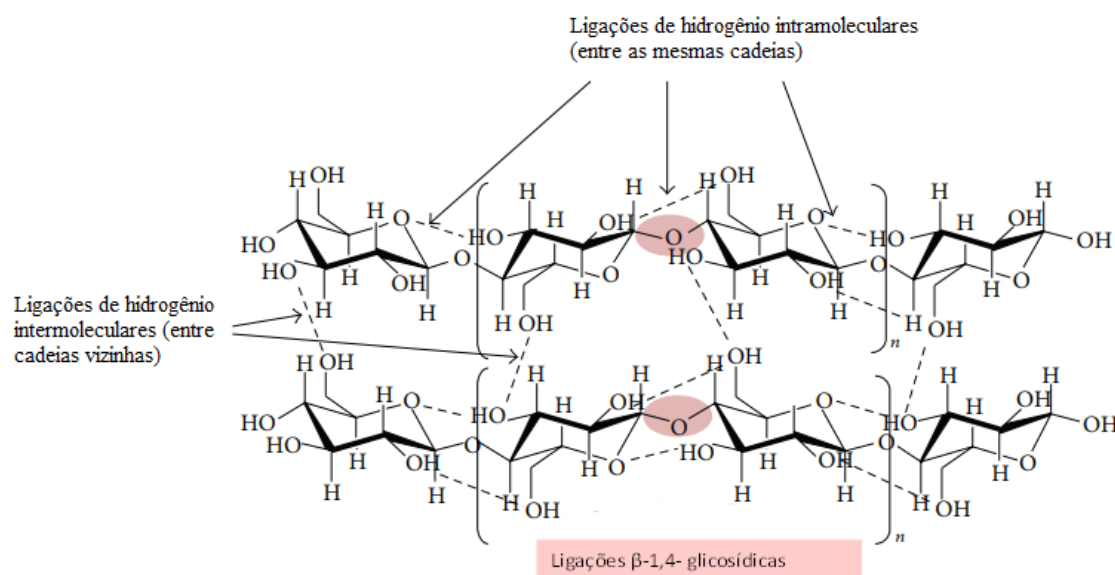
2.2 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE FRUTAS

A biomassa lignocelulósica, como resíduos agrícolas e culturas energéticas, é uma fonte de matéria orgânica. Grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos são geradas a partir de atividades agrícolas, florestais e municipais, com destaque para a agroindústria que gera elevadas quantidade de resíduos a partir do processamento de frutas para produção de sucos. A biomassa lignocelulósica contém até 45% de celulose (principal componente), 30% hemicelulose e 25% lignina, embora a composição varia consideravelmente entre diferentes substratos (ZHENG et al., 2014). Com cerca de 50% a 80% de material orgânico proveniente de processos fotossintéticos, a lignocelulose representa um dos principais componentes da biomassa global (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ZHENG et al., 2014). Os resíduos

agrícolas, como os resíduos de cereais, contêm grande quantidade de material lignocelulósico (30-45% de celulose, 10-40% hemicelulose e 5-25% de lignina) (WADHWA; BAKSHI, 2013; PAUDEL et al., 2017).

A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica (30-60% da composição). É um polímero de polissacarídeo linear de glicose (celobiose) ligado por ligações glicosídicas β -1,4 (Figura 1). As cadeias de celulose são envolvidas por ligações de hidrogênio chamadas microfibrilas (TAHERZADEH; KARIMI, 2008). Assim, celulose consiste em duas regiões: amorfa e cristalina (TAHERZADEH; KARIMI, 2008, ZHENG et al., 2014). A cristalinidade da celulose pode ser caracterizada pelo índice de cristalinidade. Quanto maior índice de cristalinidade, mais difícil é a biodegradação da celulose. Entretanto, as microfibrilas de celulose também são unidas umas às outras por hemicelulose, pectina, e cobertos pela lignina formando as microfibras. As microfibras são estruturas especializadas resistentes a degradação biológica e química (TAHERZADEH; KARIMI, 2008, ZHENG et al., 2014).

Figura 1 - Estrutura química das cadeias de celulose



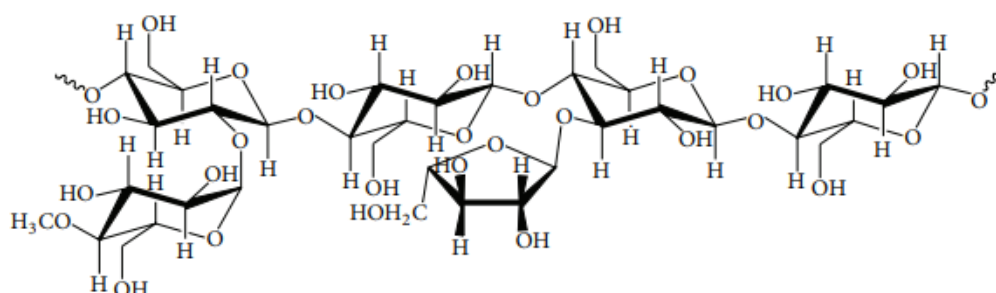
Fonte: Adaptado de Lee et al. (2014)

A hemicelulose é uma barreira física que envolve e protege as fibras de celulose contra o ataque enzimático dificultando a digestão anaeróbia (TAHERZADEH; KEIKHOSRO KARIMI, 2008). É um polissacarídeo heterogêneo amorfo, ramificado com menor massa molecular que a celulose (cerca de 20-40% da composição, constituído de pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, galactose, manose e ramnose) e ácidos (ácido glucurônico, ácido metilglucurônico e ácido galacturônico) (Figura 2). Ao contrário da celulose, que é cristalina e forte, as hemiceluloses têm um efeito aleatório, amorfo e estrutura ramificada com pouca

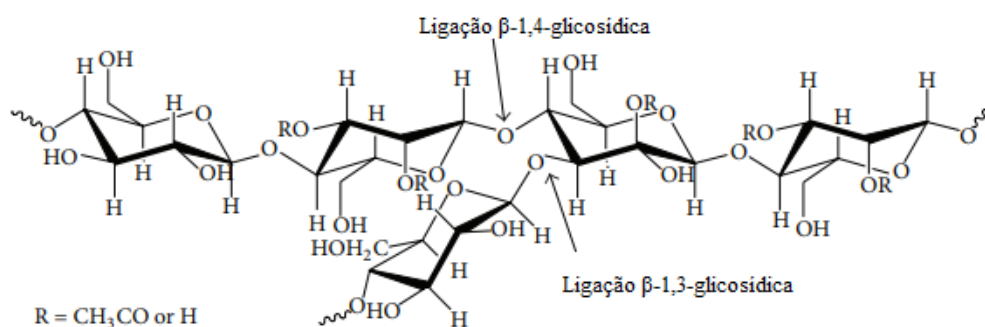
resistência à hidrólise, sendo mais suscetível a hidrólise térmica e química de seus compostos monoméricos (TAHERZADEH; KEIKHOSRO KARIMI, 2008; ZHENG et al, 2014). Entretanto, devido à variedade de açúcares, requer uma ampla gama de enzimas para ser completamente hidrolisada em monômeros livres (TAHERZADEH; KEIKHOSRO KARIMI, 2008; LIMAYEM; RICKE, 2012; ZHENG et al, 2014).

Figura 2 - Estrutura química das cadeias de hemicelulose

(i) Xilano



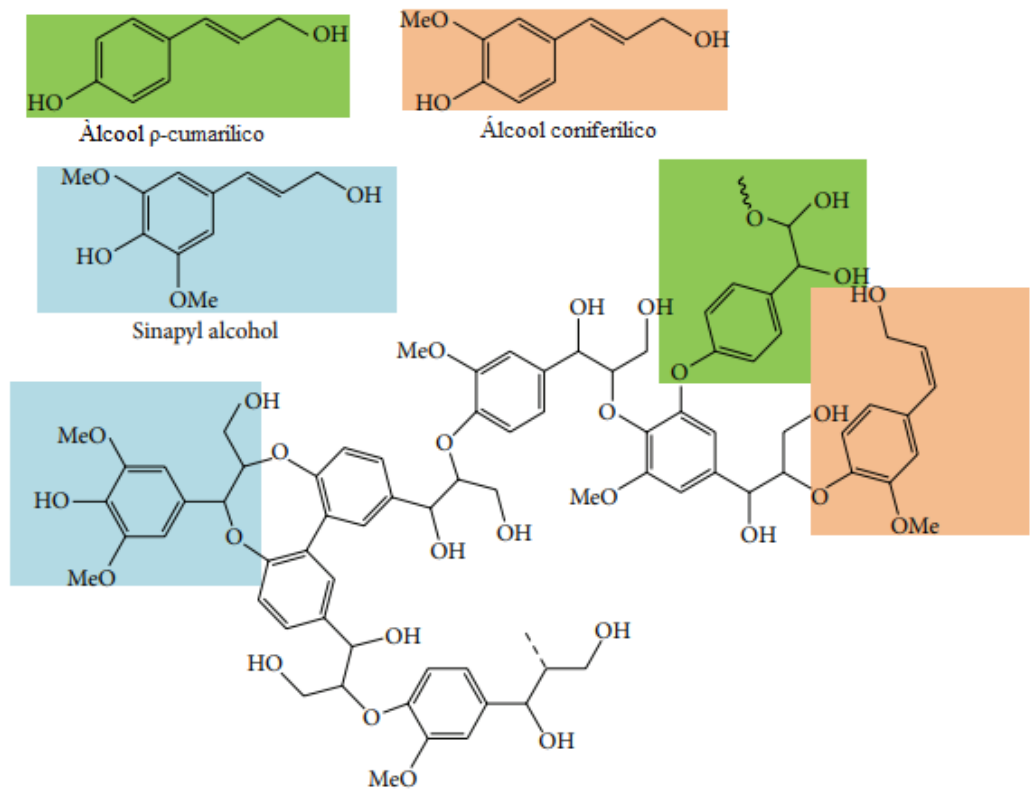
(ii) Glucomanano



Fonte: Adaptado de Lee et al. (2014)

A lignina é o segundo composto orgânico mais abundante na natureza. É uma molécula complexa formada por heteropolímero amorfo aromático e hidrofóbico e constituído por unidades fenilpropânicas (álcool coniferílico e álcool sinapílico com grupos funcionais hidroxilo, metoxilo e carbonilo) ligadas em uma matriz tridimensional (Figura 3). A celulose e a hemicelulose são cimentadas juntas pela lignina. A lignina é responsável pela integridade, rigidez estrutural e prevenção da lignocelulose. A lignina é a mais recalcitrante componente da parede celular vegetal, e quanto maior a proporção de lignina, maior a resistência da biomassa à degradação química e biológica. A dificuldade de conversão da biomassa lignocelulósica em matéria fermentável se deve, principalmente, a lignina, que funciona como barreira física à degradação, tanto enzimática como microbiana (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ANGELIDAKI et al., 2009; ROCHA, 2011; DOLLHOFER et al., 2015).

Figura 3 - Estrutura química das cadeias de lignina



Fonte: Adaptado de Lee et al. (2014)

Resíduos de frutas e vegetais também contém material lignocelulósico, no entanto suas composições são amplamente variadas e dependem principalmente da proporção relativa da pele e da semente da fruta individual e fontes de vegetais (PAUDEL et al., 2017). A Tabela 5 apresenta o percentual de celulose, hemicelulose e lignina presentes em diferentes resíduos lignocelulósicos de frutas e vegetais.

Tabela 5 - Teor de fibras (lignina, hemicelulose e celulose) de frutas e vegetais				
Resíduos de frutas e vegetais	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Referências
Bagaço de laranja	26,45	2,81	9,93	Orozco, et al. (2014)
Bagaço de laranja	13,8	1,0	16,2	Mamma et al. (2007)
Bagaço de laranja	7,6	3,9	14,9	Ramos-Ibarra et al. (2017)
Casca de maracujá	13,3	9,5	32,3	Zhoa et al. (2016)
Bagaço de caju	19,21	38,11	12,05	Lima et al. (2012)
Casca Manga	14,51	4,25	9,19	Orozco, et al. (2014)

(Continuação)

Resíduos de frutas e vegetais	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Referências
Bagaço de maçã	4,3	-	-	Wadhwa e Bakshi, (2013)
Casca de banana	10,5	14,8	18,2	Wadhwa e Bakshi, (2013)
Bagaço de uva	3,1-5,4	-	54	Wadhwa e Bakshi, (2013)
Polpa de citrus	2,0	22,5	12,8	Wadhwa e Bakshi, (2013)
Farelo de abacaxi	36	-	-	Wadhwa e Bakshi, (2013)
Casca de melão	6,5	4,1	24,9	Zhoa et al. (2016)
Bagaço de cereja	17,1	30,1	29,0	Zhoa et al. (2016)
Folhas de repolho	11,1	11,5	17,7	Wadhwa e Bakshi, (2013)

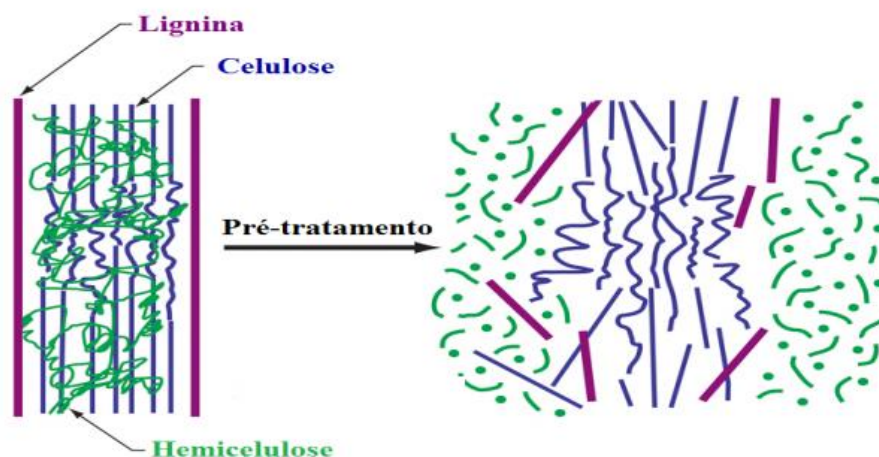
Fonte: A autora (2019)

Portanto, a lignocelulose desempenha um papel importante como constituinte dos recursos biológicos e representa a matéria-prima mais abundantemente disponível para a geração de produtos primários renováveis e energia (ZHENG et al., 2014).

A cristalização da celulose, a área de superfície acessível e grau de polimerização da celulose, estão entre os fatores que mais afetam a biodegradabilidade anaeróbia de substratos lignocelulósicos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; COSTA et al., 2014; ZHENG et al., 2014; DOLLHOFER et al., 2015).

Para reduzir a dificuldade de decomposição da biomassa lignocelulósica, diferentes métodos de pré-tratamento podem ser utilizados para alterar a composição química e estrutura física de materiais lignocelulósicos, quebrando a ligação entre polissacarídeos e lignina e conseqüentemente tornando celulose e hemiceluloses mais acessíveis aos microrganismos hidrolíticos (Figura 4) (MUSTAFA et al., 2016).

Figura 4 - Fracionamento da lignina, celulose, hemicelulose da biomassa após pré-tratamento



Fonte: Silva (2008)

2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é uma fonte potencial de produção de etanol e biogás. Entretanto, alguns fatores, como o teor de lignina, cristalinidade da celulose, podem limitar o seu uso como fonte de energia. Neste sentido, alguns tipos de pré-tratamento têm sido utilizados com o objetivo de melhorar a biodegradabilidade, através da ação sobre a lignina, celulose e hemicelulose (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; BRITO, 2011).

O objetivo do pré-tratamento é acelerar a hidrólise por meio da alteração ou remoção da lignina, facilitando a sua conversão em material fermentescível a partir da celulose ou hemicelulose (FERNANDES et al., 2009; COSTA et al., 2014).

Desta forma, o pré-tratamento deve ser efetivo e econômico e deve atender aos seguintes requisitos: (1) aumentar a geração de reativos que favoreçam o ataque enzimático das fibras celulósicas; (2) evitar a perda de celulose e hemicelulose; (3) impedir a formação de prováveis inibidores de enzimas hidrolíticas e microrganismos da fermentação; (4) reduzir a demanda de energia; (5) minimizar o custo de pré-tratamento físico das matérias-primas; (6) minimizar o custo de investimento relacionado com os reatores químicos; (7) gerar menos resíduos; (8) minimizar o consumo e utilização de produtos químicos (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; COSTA et al., 2014).

O tipo de pré-tratamento ideal adequado para determinada biomassa lignocelulósica é o que promove uma maior conversão de celulose e hemicelulose em açúcares fermentescíveis, ou que proporciona melhor acessibilidade da celulose por enzimas hidrolíticas (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; COSTA et al., 2014). Vários métodos de pré-tratamento são estudados para fracionar, solubilizar, hidrolisar e separar celulose, hemicelulose e componentes de lignina

(MAURYA, SINGLA; NEGI, 2015). Estes métodos podem ser físicos, químicos, biológicos ou uma combinação deles.

O pré-tratamento físico visa aumentar a área de superfície reduzindo o tamanho das cadeias poliméricas da biomassa e não usam químicos ou microorganismos durante os processos de pré-tratamento (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ZHENG et al., 2014). Os tipos de pré-tratamento físico podem ser: moagem, explosão a vapor, pré-tratamento com água quente líquida (hidrotermólise), extrusão e irradiação (ultrassom e microondas) (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; COSTA et al., 2014; ZHENG et al., 2014).

O pré-tratamento químico refere-se ao uso de produtos químicos, tais como ácidos, bases fortes e soluções iônicas, para alterar as características químicas da biomassa lignocelulósica removendo e/ou deslocando hemiceluloses e lignina, assim quebrando a estrutura da rede de lignina e holocelulose (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; COSTA et al., 2014; ZHENG et al., 2014; WAGNER et al., 2018). A combinação de métodos físicos ou químicos é frequentemente aplicada. As principais desvantagens dos pré-tratamentos físicos/ químicos são a alta demanda de energia e/ou possíveis reduções de qualidade dos resíduos da digestão, dificultando assim o uso subsequente como biofertilizante acompanhado de custos crescentes para a sua eliminação (WAGNER et al., 2018). O pré-tratamento biológico consiste no uso de micro-organismos para degradar a lignina e hemicelulose. Os efeitos de diferentes técnicas de pré-tratamento na composição química e características físicas da lignocelulose biomassa estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Efeito do pré-tratamento na alteração composicional e estrutural da biomassa lignocelulósica

Pré-tratamento	Aumento da acessibilidade da área superfície	Descristalização de celulose	Solubilização da hemicelulose	Solubilização da lignina	Alteração da estrutura da lignina	Formação de furfural / hidroximetilfurfural
Moagem	a	a	c	c	c	c
Irradiação	a	b	b	c	c	b
Explosão a vapor	a	c	a	b	a	a
Água quente	a	ND	a	b	b	b
Explosão a vapor catalisada	a	c	a	a	a	a
Ácido	a	c	c	b	a	a
Alcalino	a	c	b	a	a	b
Oxidativo	a	ND	c	a	a	b
Solução iônica	a	a	b	c	c	c
Ácido/ térmico	a	ND	a	c	c	a
Alcalino/ térmico	a	ND	b	a	a	b
Oxidativo/ térmico	a	ND	b	a	a	b
Explosão de fibra por amônia	a	a	b	a	a	b
Biológico	a	ND	a	a	a	c

Legenda: a (Maior efeito); b (Menor efeito); c (sem efeito); ND (Não determinado).

Fonte: Zheng et al. (2014)

Alguns métodos de pré-tratamentos tem desvantagens como utilização de altas concentrações de ácidos corrosivos, tóxicos e perigosos (hidrólise ácida). O tratamento alcalino é lento e o alcalizante adicionado deve ser removido em etapas subsequentes. A explosão de vapor envolve a aplicação de altas pressões e consome muita energia (CHANG et al., 2001; MOSIER et al., 2005; YANG; WYMAN, 2008; CUI et al., 2015). Esses processos também geram vários subprodutos, como compostos fenólicos, furfurais e orgânicos, ácidos (PANAGIOTOU; OLSSON, 2007; CUI et al., 2015), que podem ter efeito inibidor no metabolismo de microorganismos após a fermentação. O pré-tratamento biológico é mais ambientalmente seguro em comparação com outros métodos, pois consome menos energia e produtos químicos (ZHENG et al., 2014).

2.3.1 Pré-tratamento biológico

O objetivo principal do pré-tratamento biológico é quebrar e remover o selo de lignina e romper a estrutura cristalina da celulose para torná-la (mais) suscetível a um ataque enzimático ou microbiano, minimizando a perda de carboidratos para digestão anaeróbia (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; WAGNER et al., 2018). A deslignificação e a decomposição da hemicelulose aumenta a disponibilidade de celulose e monômeros resultantes, o que pode incentivar o processo geral de digestão anaeróbia. O pré-tratamento biológico eficaz não requer redução física do tamanho das partículas, preserva as frações da pentose (hemicelulose), evita a formação de produtos de degradação que inibem o crescimento de micro-organismos fermentativos, minimizam as demandas de energia e reduzem os custos (WAGNER et al., 2018).

O pré-tratamento biológico para melhoria à produção de biogás através da digestão anaeróbia tem se concentrado principalmente no pré-tratamento enzimático e na silagem, sendo também estudados para aumentar a produção de biogás (WAGNER et al., 2018; ZHENG et al., 2014).

2.3.1.1 Pré-tratamento fúngico

A hidrólise enzimática consiste na conversão da celulose em glicose pela ação de fungos que produzem enzimas denominadas celulasas, que atuam rompendo as ligações glicosídicas das microfibrilas da celulose, resultando na liberação da glicose, que é substrato para os micro-organismos da fermentação (SILVA, 2014).

A hidrólise enzimática é uma rota tecnológica promissora para a bioconversão de substratos, por apresentar elevada capacidade de integração nas instalações industriais

existentes (MUSSATTO et al., 2010). No entanto, o uso de enzimas em escala comercial, é limitado pelo alto custo das celulases, enzimas usadas na hidrólise da celulose para obtenção de açúcares fermentescíveis (SIQUEIRA et al., 2010; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2011).

A utilização de tecnologias alternativas no processo, como a fermentação em Estado Sólido (FES), é amplamente discutida para maior produtividade enzimática e redução dos custos de produção (SINGHANIA et al., 2010; SIQUEIRA et al., 2010; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2011). A FES é uma técnica de fermentação amplamente difundida na produção de proteases, pectinases e celulases (MRUDULA; MURUGAMMAL, 2011; PANT et al., 2015). A FES aplica-se ao processo de crescimento do micro-organismo sobre substratos sólidos sem a presença de água livre em que a água presente nesses sistemas se encontra ligada à fase sólida, formando uma fina camada na superfície das partículas (PINTO et al., 2005). A FES tem maior potencial de produção de enzimas que a Fermentação Submersa (FS), além de ser mais vantajosa do ponto de vista ambiental e econômico (IANDOLO et al., 2011; NASCIMENTO, 2014).

O processo de FES tem várias vantagens tais como: maior concentração e produtividade, alto rendimento do produto requerido, custo de energia baixo, menores custos operacionais, o uso de máquinas mais simples para fermentação, tempo de fermentação mais curto, diminuição ou ausência de degradação de enzimas por proteases indesejáveis, além de uso de substratos de custo baixo (YEGIN et al., 2011; RAVIKUMAR et al., 2012; BARRIOS-GONZALEZ, 2012; NASCIMENTO, 2014).

Os fungos filamentosos são a principal fonte de hidrolases que produzem multienzimas como endo e exo-enzimas que incluem celulase, xilase e pectinase, que degradam polímeros como celulose, hemicelulose e pectina, respectivamente (RAMOS-IBARRA et al., 2017). Os fungos geralmente utilizados na produção de enzimas incluem os gêneros *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Humicola* e *Phanerochaete* (IZARRA et al., 2010; RAMOS-IBARRA et al., 2017). Com destaque para o fungo filamentoso, *Aspergillus*, excelente produtor de exo e endoglicosídeos e elevadas concentrações de β -glicosídeos, o que representa uma vantagem no processo de fermentação da biomassa (SINGH et al., 2009; CASTRO et al., 2010; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2011).

2.3.1.2 Pré-tratamento por silagem

Outro método de pré-tratamento biológico originou-se da necessidade de armazenar e preservar a biomassa úmida para garantir o suprimento de substrato por períodos prolongados para instalações de digestão anaeróbia (WAGNER et al., 2018; ZHAO et al., 2018; FRANCO

et al., 2018). Entre os métodos atuais de preservação, a silagem surge como uma escolha lógica para armazenar biomassa úmida para fins de produção de energia. Com base em processos bioquímicos, a silagem fornece um ambiente anaeróbio adequado para a fermentação bacteriana, o que leva à acidificação da biomassa, limitando ainda mais a degradação e as perdas de energia (FRANCO et al., 2017).

A silagem é geralmente caracterizada por um baixo pH, alto teor de ácido láctico e baixas concentrações de ácido butírico e amônia-N. Além disso, a energia ensilada é totalmente recuperável em uma fermentação dominante em ácido láctico (DUSSADEE et al., 2016).

A silagem pode ser dividida em quatro fases, de acordo com as transformações bioquímicas e microbiológicas que ocorrem durante o processo: a primeira fase ocorre em condições aeróbias durante várias horas, os carboidratos solúveis são consumidos e convertidos em dióxido de carbono e água, até que todo oxigênio é removido. A segunda fase começa quando todo o oxigênio é removido, os micro-organismos anaeróbios competirão pela matéria orgânica disponível. Sob condições adequadas (pH, temperatura, substrato), as bactérias produtoras de ácido láctico, presentes naturalmente na biomassa úmida, produzirão ácido láctico a partir dos carboidratos disponíveis por várias semanas, reduzindo e estabilizando o pH para cerca de 4,0. Isso impede a atividade microbiana indesejável (micro-organismos degradadores de ácido láctico: clostrídios, acetogêneos, etc.) e permite a preservação em longo prazo da matéria orgânica. A terceira etapa corresponde a fase de estabilização onde as condições favoráveis são mantidas com atividade fermentativa decrescente, o pH estabiliza e atividade microbiana reduzida ocorrerá até o período de alimentação. A última fase é a crítica do processo, a biomassa entra novamente em ambiente aeróbio para alimentação dos biodigestores ou transporte do silo, podendo estragar a silagem ou levar até 15% de perdas de energia (EGG et al., 1993; HERRMANN et al., 2011; FRANCO et al., 2016; FRANCO et al., 2018).

A silagem entretanto, tem se mostrado um método de pré-tratamento atrativo para a digestão anaeróbia, pois, produz substratos intermediários (ácido láctico) que são utilizados na etapa de metanogênese, além disso, os polissacarídeos estruturais (lignina, hemicelulose, celulose) contido na biomassa vegetal, que são bastante resistentes à degradação anaeróbia, podem ser parcialmente degradados durante o armazenamento (LEHTOMEAKIE, 2006). O armazenamento pode, assim, ser considerado um pré-tratamento que simultaneamente tem potencial para promover o aumento da produção de metano a partir da biomassa vegetal (ZUBR, 1986; EGG et al., 1993; MADHUKARA et al., 1993).

O processo de silagem é bastante dinâmico, vários estágios sucessivos, com ambientes competitivos e micro-organismos. O controle de processos bioquímicos e o crescimento de diferentes micro-organismos é bastante importante, a fim de obter uma boa qualidade de

silagem, pronta para fornecer o máximo rendimento energético no digestor anaeróbio. Por exemplo, podem ocorrer perdas de energia devido à respiração aeróbia, fermentação secundária, produção de efluentes ou deterioração aeróbica. Esses fenômenos podem levar a 40% de perda de metano se as práticas de manejo forem utilizadas de formas inadequadas (DUSSADEE et al., 2016; FRANCO et al., 2016; FRANCO et al., 2017). Em contraste, em sistemas eficientes de silagem, as perdas de matéria orgânica podem ser limitadas abaixo de 20% e o potencial de metano pode ser conservado quase inteiramente ou até mesmo aumentar em alguns casos (DUSSADEE et al., 2016; FRANCO et al., 2016; FRANCO et al., 2017).

Entretanto, o uso da silagem para fins de produção de biogás deve ser cuidadoso, pois a utilização da silagem para produção de biogás e alimentação animal são diferentes: no primeiro caso, o objetivo principal é aumentar a quantidade máxima de carbono que pode ser transformada em metano, enquanto que para alimentação animal a digestibilidade da proteína, palatabilidade e o consumo de matéria seca são de interesse primordial (FRANCO et al., 2018). Contudo, o desempenho da silagem depende do tipo de matéria-prima e de suas propriedades, notavelmente o nível de sólidos totais (ST), a quantidade de carboidratos acessíveis, a capacidade de tamponamento e a natureza da microflora endógena inicial (FRANCO et al., 2018). Na literatura vários autores relataram o uso de diversos tipos de biomassas (milho, sorgo, centeio, grama, capim elefante, cevada) armazenadas pela técnica de silagem, tendo efeito promissor em biomassas frescas para aumentar no potencial de metano (CHYNOWETH et al., 1993; HEIERMANN et al., 2002; NEUREITER et al., 2005; VERVAEREN et al., 2010; HERRMANN et al., 2011; MCENIRY et al., 2014; FRANCO et al., 2017; ZHAO et al., 2017). No entanto, existem alguns estudos que utilizaram a silagem para biomassa de frutas com a finalidade de potencializar a produção de metano (Tabela 8).

Madhukara et al. (1993) e Rani e Nand (2004) investigaram o efeito da silagem (180 dias) em casca de manga e abacaxi *in natura* e obtiveram resultados positivos com aumento de 64% e 55% no potencial de metano, respectivamente. Entretanto, Lotito et al. (2018) e Calabro e Panzera (2017) ao trabalharem com casca de cítricos e bagaço de laranja, armazenados pela técnica de silagem obtiveram potencial de metano inferior ou similar as biomassas *in natura* como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Exemplos do efeito da silagem no potencial de metano em culturas energéticas e resíduos de frutas

Biomassa	*Tempo de silagem	**Potencial de metano		Referência
		<i>In natura</i>	Ensilado	
Casca de manga	180	215,0	353,6	Madhukara et al. (1993)
Casca de abacaxi	180	280	435	Rani e Nand (2004)
Milho	10-365	330	338-351	Herrmann et al. (2011)
Sorgo	10-365	317	303-314	Herrmann et al. (2011)
Centeio forrageiro	10-365	293	307-314	Herrmann et al. (2011)
Casca de cítricos	N.D.	176-265	134-222	Lotito et al. (2018)
Bagaço de laranja	7-37	361	187-364	Calabré e Panzera (2017)
Milho	49	99	87-104	Vervaeren et al. (2010)
Grama	110	-	294	McEniry et al. (2014)
Grama	30	101	156	Zhao et al. (2017)
Mistura biomassa	7-98	317	304	Franco et al. (2017)
Cevada, floração	3	438	462	Heiermann et al. (2002)
Cevada, leitosa	3	503	658	Heiermann et al. (2002)
Centeio, floração	3	370	476	Heiermann et al. (2002)
Centeio, leitoso	3	410	492	Heiermann et al. (2002)
Capim elefante	N.D.	248-260	264-310	Chynoweth et al. (1993)
Milho	4	383	480	Neureiter et al. 2005

Legenda:*(Dias); ** (NmL.CH₄ g⁻¹ SV)

Fonte: A autora (2019)

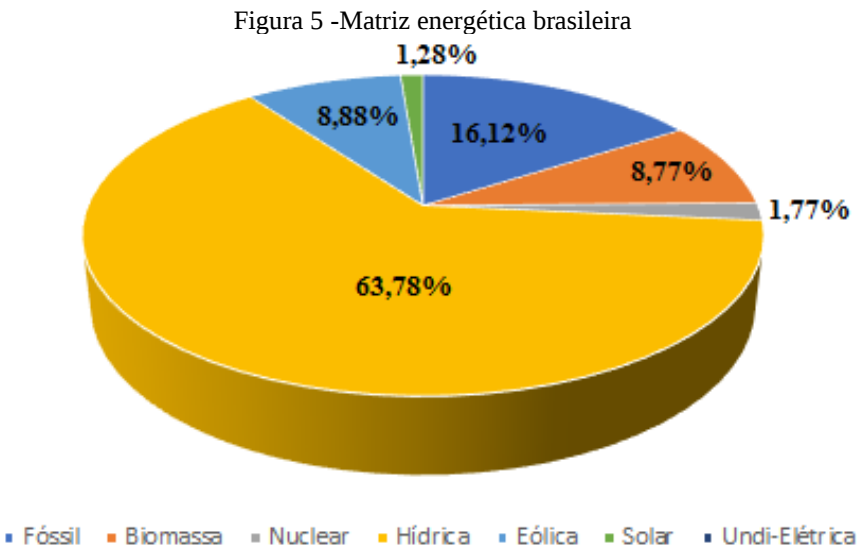
2.4 RESÍDUOS DE FRUTAS COMO FONTE DE ENERGIA

Os resíduos de frutas muitas vezes são tratados como rejeitos, descartando seus potenciais usos, contribuindo para a poluição ambiental, sendo lançados sem tratamento prévio em lixões, terrenos baldios ou mananciais (INFANTE et al., 2013).

Ao mesmo tempo, os resíduos podem se tornar uma problemática ambiental decorrendo em custos para as agroindústrias, estes podem ser fontes de recursos, mediante processamento tecnológico adequado, com destaque para a produção de ração animal (SILVA et al., 2014), enzimas (ABUD; ARAÚJO; ALMEIDA, 2015), produção de biogás e de substratos para a própria indústria (SOUZA et al., 2013).

Vários estudos mostram que os resíduos de frutas podem ser utilizados para produzir produtos de valor agregado, incluindo biocombustíveis, biopolímeros, produtos químicos, fertilizantes e alimentos para animais (KAUSAR et al., 2010; ZHANG et al., 2011; KALYANI et al., 2013; CUI et al., 2015). Dessa forma, esses resíduos de frutas (cascas, bagaços e sementes) que antes eram descartados pela agroindústria de suco, podem ser utilizados como biomassa para a produção de energia por métodos renováveis como a digestão anaeróbia.

No Brasil, o uso da biomassa como fonte de energia ainda é insignificante quando comparado a outras fontes de energia. Na matriz energética brasileira a fonte de energia mais utilizada é hídrica que representa 63,78%, seguido dos combustíveis fósseis (16,12%), eólica (8,88%) e biomassa (8,77%) (ANEEL, 2019). De acordo com a Aneel (2019) as fontes de biomassa utilizadas na matriz energética são a partir de resíduos da floresta (21,37%), resíduos sólidos urbanos (1,18%), resíduos animais (0,03%), biocombustíveis líquidos (0,03%) e agroindustriais (77,4%).

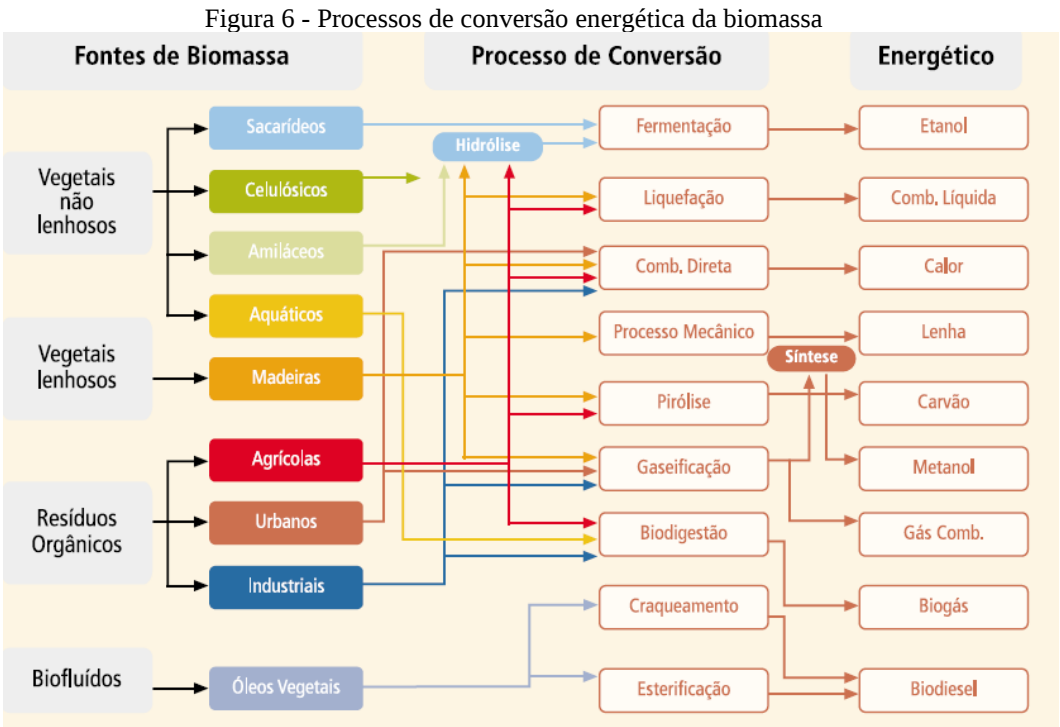


Fonte: Adaptado de Aneel (2019)

Devido ao aumento da demanda pelos combustíveis fósseis causando instabilidades nos preços e no setor dos combustíveis, o setor vem incentivando a procura por novas fontes de energia renovável e limpa, e o Brasil tem se mostrando um país com grande potencial na produção de energia da biomassa (SILVA, 2014).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) de 2010 recomenda que rejeitos devem ter uma destinação ambientalmente adequada e incentiva as tecnologias de tratamento tais como compostagem, recuperação e aproveitamento energético para evitar riscos à saúde pública e à segurança e minimizar os impactos ambientais adversos.

Para conversão de energia a partir da biomassa, existem diferentes processos tais como: pirólise, gaseificação, fermentação, combustão direta, digestão anaeróbia, entre outros (ANEEL, 2008). A transformação energética da biomassa está baseada em processos químicos, termoquímicos e biológicos, conforme mostrado na Figura 6.



Fonte: Aneel (2005)

A utilização do processo de digestão anaeróbia tem se mostrado mais atrativa devido aos aspectos de saneamento e geração de energia através do biogás, além de produzir biofertilizante rico em nutrientes que pode ser utilizado na agricultura (SILVA; FRANCISCO, 2010; SANTOS, 2016).

O principal produto da digestão anaeróbia é o biogás, caracterizado por ser um gás incolor, geralmente inodoro, insolúvel e de leve densidade (CHERNICHARO, 1997;

TCHOBANOGLOUS 2002; FRN, 2013). Geralmente é composto por metano, dióxido de carbono; e gás sulfídrico e uma mistura de outros gases (Tabela 8).

Tabela 8 - Composição do Biogás

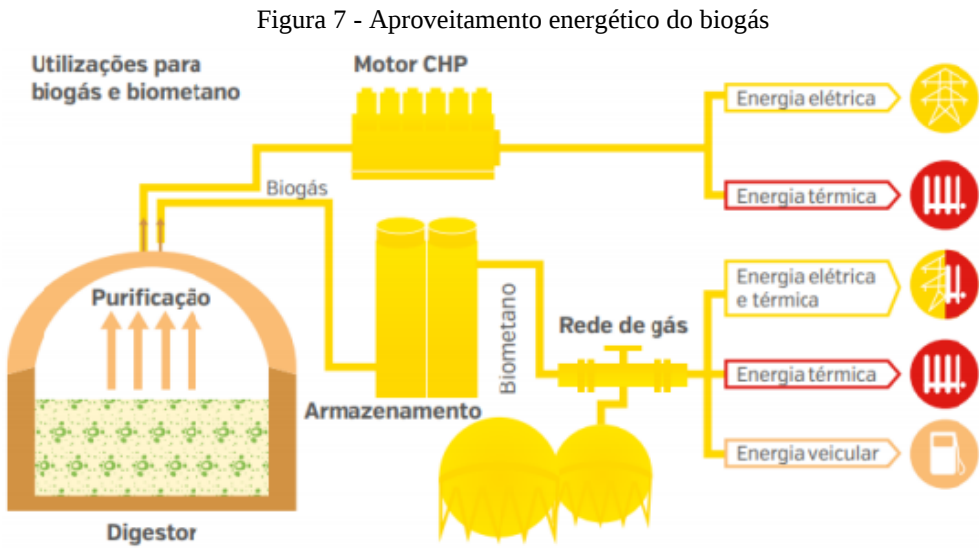
Componente	Concentração
Metano (CH ₄)	50%-75% em vol.
Dióxido de carbono (CO ₂)	25%-45% em vol.
Vapor de água (H ₂ O)	2%-7% em vol.
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	20-20.000 ppm
Nitrogênio (N ₂)	< 2% em vol.
Oxigênio (O ₂)	< 2% em vol.
Hidrogênio (H ₂)	< 1% em vol.

Fonte: FRN (2013)

Os principais gases presentes no biogás, são CH₄ e CO₂, considerados como os principais gases do efeito estufa (GEE) que juntamente com óxido nitroso (N₂O) e o ozônio (O₃) sendo capazes de absorver tanto a radiação solar incidente quando a radiação emitida pela Terra (FERREIRA, 2015). O metano tem papel de destaque no tratamento biológico, pois é principal subproduto gasoso gerado no processo.

O metano é um gás inodoro e incolor, inflamável e contém elevado potencial de emissão de GEE, cerca de 21vezes maior que CO₂ (IPCC, 2007; FERREIRA, 2015). Também pode ser utilizado para fins energéticos devido ao seu alto poder calorífico de 9,97 kWh/m³ e 8600 kcal/Nm³, (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FNR, 2013).

De forma que, o biogás produzido pode ter o seu conteúdo energético aproveitado nos sistemas de produção de energia elétrica, gás natural, combustível veicular, cogeração de energia entre outros (Figura 7) (CABRAL et al., 2015; SANTOS, 2016).



Fonte: BRASIL (2015)

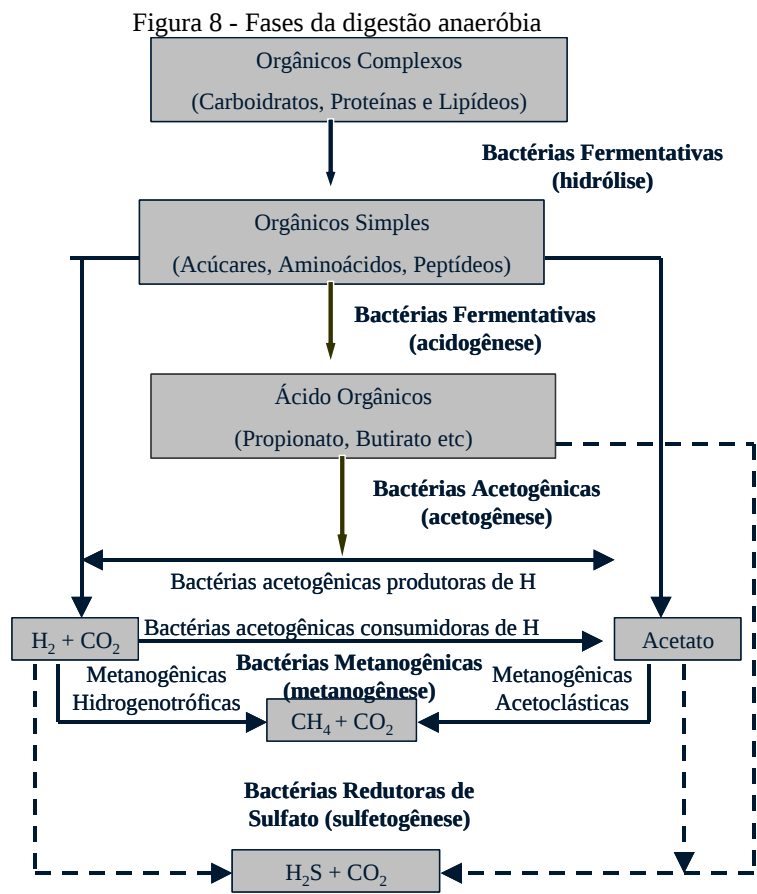
Assim, a digestão anaeróbia representa uma solução alternativa para o tratamento de resíduos agroindustriais de frutas, gerando o biogás, que pode ser utilizado como fonte de energia alternativa, obtendo ainda biofertilizante com capacidade de aproveitamento agroindustrial.

2.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre através da degradação da fração biodegradável da matéria orgânica por diversos micro-organismos simbióticos na ausência de oxigênio molecular, obtendo biogás e biofertilizante como subprodutos. O processo ocorre naturalmente em pântanos, manguezais, trato intestinal de ruminantes, jazidas de petróleo, xisto e gás natural, aterros sanitários, e em condições controladas em reatores anaeróbios (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

A digestão anaeróbia tem várias vantagens tais como: baixo consumo de energia, menor produção de lodo, menor área para implantação, uso do biogás para fins energéticos com uso do metano produzido (SILVA, 2009; REIS, 2012).

O processo de digestão anaeróbia ocorre em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 8).



Fonte: Chernicharo (1997)

A hidrólise é a primeira etapa, onde substâncias orgânicas complexas (carboidratos, proteínas e lipídeos) são metabolizadas por bactérias fermentativas hidrolíticas transformando-se em orgânicos mais simples (aminoácidos, açúcares e ácidos graxos, gás hidrogênio e dióxido de carbono) através da ação de exoenzimas que decompõem o material por meio de reações bioquímicas (MCCARTY, 1964a; TCHOBANOGLIOUS et al., 1993; CHERNICHARO, 1997; FNR, 2013; ZHANG et al., 2014). A hidrólise pode ser a etapa limitante do processo da digestão anaeróbia, uma vez que é mais lenta e depende de alguns parâmetros, principalmente composição do substrato e complexidade estrutural do substrato visto que se for complexo (como no caso dos lignocelulósicos). Os micro-organismos terão maior dificuldades para quebrar o complexo de ligações e obter moléculas menores, pois a conversão é catalisada por exoenzimas excretadas por micro-organismos facultativos ou acidogênicos (anaeróbios estritos). Os principais gêneros micro-organismos envolvidos na etapa de hidrólise são *Clostridium*, *Acetivibrio*, *Bacteroides*, *Selenomonas* e *Ruminococcus* (INSAM et al., 2010).

A segunda etapa é a acidogênese, onde moléculas orgânicas simples formadas na etapa de hidrólise são metabolizadas pelas bactérias acidogênicas fermentativas em ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGV), álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; REIS, 2012). Nessa etapa, a maioria das bactérias são anaeróbias estritas, sendo apenas 1% responsáveis pela metabolização via oxidativa (utilizando o O₂ como aceptor final de elétrons) (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Alguns gêneros de bactérias fermentativas participam desta etapa, tais como: *Clostridium*, *Paenibacillus* e *Ruminococcus* (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; GOMES, 2014).

A terceira etapa é a acetogênese formada por moléculas orgânicas intermediárias que são convertidos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, pelas bactérias acetogênicas. (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; ABDELGADIR et al., 2014; FERREIRA, 2015). Nesta etapa existem dois grupos de bactérias acetogênicas importantes. O primeiro grupo são as bactérias acetogênicas produtoras obrigatórias de hidrogênio, que produzem ácido acético, CO₂ e H₂ a partir de ácidos graxos intermediários (propionato e butirato), álcoois ou outros ácidos orgânicos maiores, que são formadoras de elevadas quantidades de hidrogênio (FORESTI, 1994; ABREU, 2007; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Por outro lado, esses grupos de bactérias só conseguem se desenvolver em ambientes sob baixas pressões de hidrogênio, essas condições são alcançadas quando *Archeas* metanogênicas hidrogenotróficas ou bactérias redutoras de sulfato (BRS) estão presentes no meio, estimulando o desenvolvimento das bactérias acetogênicas, assim evitando

o acúmulo de ácidos orgânicos que são prejudiciais a etapa de metanogênese (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; ABREU, 2007).

O segundo grupo de bactérias são as homoacetogênicas, anaeróbias restritas, que catalisam a formação de acetato a partir de CO_2 e H_2 . Essas bactérias também contribuem para a manutenção de um meio com baixa pressão de hidrogênio (ABREU, 2007). Os gêneros mais conhecidos são *Acetobacterium*, *Acetoanaerobium*, *Acetogenium*, *Butribacterium*, *Clostridium* e *Pelobacter*.

A última fase é a metanogênese onde os produtos (acetato, CO_2 , H_2) da fase anterior são metabolizados pelas *Archeas* metanogênicas estritamente anaeróbias em metano e CO_2 (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). As metanogênicas são divididas em dois grupos principais, acetoclásticas e hidrogenotróficas.

As metanogênicas acetoclásticas metabolizam acetato e transforma em metano e CO_2 , são responsáveis por cerca de 70% de metano produzido na digestão anaeróbia (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; YU et al., 2005; ABREU, 2007). Os principais gêneros das *Archeas* acetoclásticas participantes dessa fase são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanosarcina* (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

O segundo grupo responsável pela produção de metano são as metanogênicas hidrogenotróficas, que metabolizam CO_2 e H_2 e transformam em metano. Estas são encontradas em maior número de espécies, pois tem grande disponibilidade de substrato (CO_2 e H_2) para o seu desenvolvimento. Alguns gêneros mais comuns encontrados em reatores anaeróbios são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanosarcina* (CHERNICHARO, 2007; ABREU, 2007; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Segundo Barcelos (2009), além das fases que levam à formação do biogás, podem ocorrer outros processos nos quais os micro-organismos na presença de oxidantes (nitratos e sulfatos) alternativos utilizam o catabolismo oxidativo.

As bactérias desnitrificantes reduzem o nitrato a nitrogênio molecular (N_2), esse processo é conhecido como desnitrificação, enquanto o sulfato pode ser reduzido a sulfeto (H_2S) pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Esse processo é importante em reatores anaeróbios, pois a presença das BRS pode inibir a etapa de metanogênese. Estas bactérias metabolizam uma diversidade maior de substratos e crescem mais rápido, enquanto as *Archeas* metanogênicas são mais sensíveis e mais exigentes e metabolizam substratos específicos (acetato, CO_2 , H_2).

Na presença das BRS, haverá competição com as *Archeas* metanogênicas, por substrato, etapa conhecida sulfetogênese, que desvia a rota de formação de metano e forma H_2S e CO_2

que compõe o biogás. O gás sulfídrico (H_2S) é um produto gasoso que em quantidades elevadas é corrosivo e com odor desagradável, além de tóxico as *Archeas* metanogênicas (CHERNICHARO, 1997; ABREU, 2007; KHALID, 2011; MORITA; SASAKI, 2011). Além dessas desvantagens, o gás H_2S acima 375 ppm pode ocasionar sérios problemas aos seres humanos, tais como intoxicação e morte (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Segundo McCarty (1964b) é preciso que no processo haja equilíbrio entre os diferentes grupos de micro-organismos (fermentativas, acetogênicas e metanogênicas) para que se tenha uma eficiência na digestão anaeróbia e potencial máximo de metano.

2.5.1 Digestão anaeróbia de resíduos de frutas

O uso de resíduos orgânicos de alimentos, restos de frutas e vegetais, resíduos agroindustriais pode ser utilizados no processo de digestão anaeróbia como fonte de biomassa (BROWN; LI, 2013; XU; LI, 2012; POHL et al., 2013; DE VRIEZE et al., 2015; GAUR; SUTHAR, 2017).

Vários autores têm desenvolvido pesquisas em digestão anaeróbia com resíduos de frutas, devido a características de elevada biodegradabilidade, alto teor de umidade, disponibilidade de nutrientes, grandes quantidades de resíduos gerados.

Existem muitas referências na literatura sobre resíduos de laranja, uma vez que é uma fruta consumida na forma de sucos e polpas em todo o mundo (MARTIN et al., 2010; FORGACS et al., 2012; CALABRÒ et al., 2016; CARVALHO et al., 2017). No entanto, o maracujá e o caju não têm alcance mundial, sendo o número de publicações ainda é mínimo e quase inexistente, embora essas duas frutas sejam a segunda e a terceira em importância para o mercado brasileiro. Do ponto de vista energético a digestão anaeróbia é uma tecnologia atrativa para valorização desses resíduos de frutas para produção de metano. Na Tabela 9 é apresentado de forma resumida o potencial de metano dos substratos de frutas, inóculos utilizados, técnicas de pré-tratamento e condições experimentais.

Tabela 9 - Potencial de geração de metano dos substratos de frutas

Substrato	L ₀ (NmL. CH ₄ .g ⁻¹ SV)	Inóculo	Pré- tratamento	Condição	Referência
Resíduos de laranja	500-600	Digestato de resíduos sólidos urbanos	Sem pré-tratamento	Reatores Batelada, 120 mL, 55°C, 125 dias	Kaparaju e Rintala (2006)
Casca de laranja	230	Lodo industrial	Sem pré-tratamento	Reator semi-contínuo (CSTR), 3,5 litros, 35°C, 5 dias	Martin et al. (2010)
Casca de laranja	332	Lodo industrial	Explosão a vapor	Reator semi-contínuo (CSTR), 3,5 litros, 55°C, 5 dias	Martin et al. (2010)
Resíduos de laranja	102	Inóculo anaeróbio	Sem pré-tratamento	Reatores batelada, 600 mL, 55°C, 45 dias	Forgács et al. (2012)
Resíduos de laranja	540	Inóculo anaeróbio	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 semi-contínuos (CSTR), 16 litros, 37 °C, 300 dias	Carvalho et al. (2017)
Casca de laranja	301	Lodo de esgoto	Remoção do flavado da casca	Reatores semi-contínuos (CSTR), 16 litros, 37 °C, 300 dias	Carvalho et al. (2017)
Resíduos cítricos (casca de laranja, mandarin, polpa de mandarin)	356	Estrume de vaca	Sem pré-tratamento	Reatores Batelada, 2 litros, 38 °C, 30 dias	Ruiz e Flotats (2016)
Bagaço de laranja	85	Lodo industrial	Sem pré-tratamento	Reator batelada, 250 mL, 37 °C, 60 dias	Santos et al. (2018)
Bagaço de caju	60	Inóculo (líquido ruminal de caprinos, lodo de um reator UASB e esterco bovinos)	Sem pré-tratamento	Reator de mistura completa, 17,5 litros, 37 °C, 25 dias	Leitão et al. (2011)
Bagaço de caju	42	Inóculo (líquido ruminal de caprinos, lodo de um reator UASB e esterco bovinos)	Termoquímico	Reator de mistura completa, 17,5 litros, 37 °C, 25 dias	Leitão et al. (2011)
Bagaço de caju	61-65	Esterco bovino	Sem pré-tratamento	Reator duas fases, 3 litros, 35°C, 25 dias	Prabhudessai et al. (2013)
Casca de maracujá	195	Estrume de porco	Sem pré-tratamento	Reatores batelada, 500 mL, 37 °C	Zhao et al. (2016)

Fonte: A Autora (2019)

Na literatura há estudos sobre o potencial de geração de metano para resíduos de laranja sem pré-tratamento em condições mesofílicas (85 a 370 NmL. CH₄.g⁻¹SV) e termofílicas (102-600 NmL. CH₄.g⁻¹SV) com resultados promissores para utilização desses resíduos como fonte

de biomassa na digestão anaeróbia (KAPARAJU; RINTALA 2006; MARTIN et al., 2010; FORGÁCS et al., 2012; CALABRÒ et al., 2015; CARVALHO et al., 2017; RUIZ; FLOTATS 2016; SANTOS et al., 2018). Entretanto, a presença de óleos essenciais (d-limoneno) pode inibir a atividade dos micro-organismos durante o processo de digestão e reduzir a produção de metano. Alguns autores estudaram o efeito do pré-tratamento para otimizar a produção de biogás e diminuir a presença dos óleos essenciais durante a digestão anaeróbia e os resultados foram positivos com maior produção de metano.

Martin et al. (2010) e Forgács et al. (2012) estudaram a digestão anaeróbia de casca e resíduos de laranja utilizando o pré-tratamento de explosão a vapor em condições mesofílicas e termofílicas em reatores semi-contínuos e batelada e obtiveram um aumento de 44,3% e 429% no potencial de metano em comparação aos cenários não tratados. Entretanto, Carvalho et al. (2017) e Calabró et al. (2015) avaliaram a influência do pré-tratamento térmico em resíduos de laranja em reatores em batelada e semi-contínuos com adição de inóculos anaeróbios em condições mesofílicas e obtiveram efeito negativo no potencial de metano com diminuição de 23% e 70% em relação a cenários sem pré-tratamento e com remoção do flavedo.

É importante destacar que na literatura existem poucos trabalhos com a digestão anaeróbia de substratos de caju e maracujá.

Leitão et al. (2011) e Prabhudessai et al. (2013) analisaram a digestão anaeróbia de bagaço de caju com adição de inóculos anaeróbios em reatores de mistura completa e duas fases em condições mesofílicas e os resultados de potencial de metano foi positivo para utilizar estes tipos de substratos na digestão anaeróbia. Zhao et al. (2016) também obtiveram potencial de geração de metano promissor para casca de maracujá com adição de inóculo anaeróbio em condições mesofílicas.

2.6 PRINCIPAIS PARÂMETROS QUE INTERFEREM NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Vários parâmetros estão relacionados às condições de operação do reator anaeróbio tais como temperatura, pH, alcalinidade, AGV, umidade, DQO, entre outros. Os parâmetros e seus efeitos são discutidos nos subtópicos a seguintes.

2.6.1 Temperatura

A temperatura é uma das condições ambientais mais importantes na digestão anaeróbia. A temperatura exerce forte influência sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, afetando a velocidade de uma reação bioquímica (FERREIRA, 2015).

Este parâmetro afeta a velocidade de reações enzimáticas e taxa de difusão do substrato. Dessa forma, afeta o rendimento de metano, a qualidade do efluente final e a eficiência de bioestabilização do substrato orgânico (REIS, 2012; FERREIRA, 2015).

Segundo Bajpai (2017), de acordo com a temperatura, os micro-organismos são classificados em: psicrófilos sobrevivem numa faixa de 0 a 20 °C; mesófilos (20–40°C) e termófilos (40°C a 55°C). Em geral, existem dois intervalos de temperatura que proporcionam condições ideais para reatores anaeróbios, a fase mesofílica e termofílica (VERMA, 2002; BAJPAI, 2017). A maioria dos micro-organismos metanogênicos pertence à faixa mesofílica.

De acordo Deublein e Steinhauser (2008), a temperatura ideal para digestão anaeróbia está entre 32°C a 42°C outros autores indicaram que a temperatura deve ser mantida entre 35°C e 40°C (SOUZA et al., 1984; ABDELGADIR, et al., 2014). Chernicharo (1997) indica como ideal uma faixa mais restrita, de 30 a 35°C.

Os micro-organismos que atuam na digestão anaeróbia também podem se desenvolver na fase termofílica entre 48 a 55°C (CHERNICHARO 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). As *Archeas* metanogênicas termofílicas são mais sensíveis à temperatura do que os mesofílicas. Os processos termofílicos são mais eficientes na degradação dos resíduos orgânicos, obtendo efluentes menos viscoso e maior rendimento de biogás quando comparado com a fase mesofílica (ZHU et al., 2009; REIS, 2012; MALINOWSKY, 2016). Entretanto, altas temperaturas favorecem a produção de ácidos voláteis, podendo provocar um desequilíbrio entre a produção e consumo de ácidos, diminuindo a atividade metanogênica e o potencial de biogás (FEZZANI; CHEIKH, 2010; MALINOWSKY, 2016).

É primordial que se tenha um controle de temperatura nos reatores anaeróbios, pois variações superiores a 2°C podem afetar a atividade das *Archeas* metanogênicas que são mais sensíveis, ocasionando perdas de 30% no rendimento de biogás e falhas no reator (SOUZA et al., 1984; CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

2.6.2 pH, alcalinidade e ácidos graxos

O pH é um parâmetro importante para a estabilidade dos reatores anaeróbios. Assim como a temperatura, também influencia a atividade enzimática e a velocidade das reações bioquímicas dos micro-organismos (REIS, 2012). Os micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia precisam de diferentes valores de pH para o seu desenvolvimento ótimo.

As bactérias hidrolíticas e acidogênicas, atuam na faixa de pH de 5,0 a 6,3. Entretanto, estas bactérias podem atuar numa faixa mais ampla de valores mais baixos de pH, não sendo prejudicial ao seu desenvolvimento (CHERNICHARO, 1997; FRN, 2013). As bactérias acetogênicas e *Archeas* metanogênicas atuam numa faixa mais estreita de pH variando de 6,5 a

7,5 para a digestão anaeróbia (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Chernicharo (1997), relata que a formação de metano pode ocorrer numa faixa mais ampla de 6,0 e 8,0. Valores abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, pois podem inibir a atividade das *Archeas* metanogênicas.

É importante controlar o pH no reator anaeróbio, uma vez que se houver uma sobrecarga orgânica, as bactérias acidogênicas serão mais numerosas que as *Archeas* metanogênicas e o pH ficará ácido no meio, aumentando a concentração de AGV, causando instabilidade e acidificação do reator (MAGALHÃES 1986; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; BOUALLAGUI et al., 2005; YE et al., 2013; FRANKE-WHITTLE et al., 2014).

O pH está diretamente relacionado com a alcalinidade, pela presença de sistema carbônico (bicarbonato) e com os ácidos graxos voláteis (AGV) no reator anaeróbio (REIS, 2012).

A alcalinidade tem efeito-tampão benéfico para processo de digestão anaeróbia, pois evita elevadas variações nas concentrações de CO₂ e ácidos orgânicos voláteis, que diminuem o pH do meio reduzindo a atividade metanogênica. A função da alcalinidade é manter o pH dentro da faixa ideal para o desenvolvimento das *Archeas* metanogênicas, tamponando o meio e evitando a acidificação do reator (MAGALHÃES, 1986; BARCELOS, 2009; OLIVEIRA; LOPEZ, 2012).

Para manter uma operação estável, é necessário adicionar bicarbonato ou carbonato como um tampão de alcalinidade para neutralizar ácidos orgânicos voláteis e CO₂ (PARKIN; OWEN, 1986; WARD et al., 2008).

Outros alcalinizantes podem ser utilizados para controlar o pH na digestão anaeróbia, tais como cal hidratada, cal virgem, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio, bicarbonato de amônia (MAGALHÃES, 1986; CHERNICHARO, 1997), sobretudo em escalas menores.

A alcalinidade ideal em um reator anaeróbio pode variar de 2500 a 5000 mg CaCO₃/L, a qual seria capaz de controlar a acidificação do reator causada pela formação de ácidos (MCCARTY, 1964b). Outros autores afirmam que valores de alcalinidade de 1000 a 5000 mgCaCO₃/L são considerados ideais para a digestão anaeróbia (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993; BAJPAI et al., 2017).

Uma forma prática de monitorar a estabilidade do reator anaeróbio é através da relação AGV/AT (ácido orgânico volátil/alcalinidade total). Segundo Liu et al. (2012), a relação ideal varia de 0,3 a 0,4 para manter tamponamento da digestão anaeróbia. Poggi-Varaldo e Oleszkiewicz (1992) determinam a relação até no máximo de 1,0, sendo limite de estabilidade em reatores anaeróbios.

2.6.3 Teor de umidade

A água é um parâmetro fundamental na digestão anaeróbia, uma vez que proporciona o contato do substrato e nutrientes com os micro-organismos, além de ser agente condutor de enzimas e outros metabólitos importantes para a digestão anaeróbia, também viabilizar determinadas reações necessárias ao processo (BIDONE; POVINELLI, 1999; LOPES et al., 2002; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; REIS, 2012).

Vários autores reportam na literatura valores acima de 75% de umidade para resíduos de frutas *in natura* (KAPARAJU; RINTALA, 2006; FERREIRA; PENA 2010; LEITÃO et al., 2011; PRABHUDESSAI; GANGULY; MUTNURI, 2013; DEUS et al., 2014; CALABRÒ et al., 2015; RUIZ; FLOTATS, 2016; ZHAO et al., 2016).

Para lodo anaeróbio, o teor de umidade reportado na literatura é acima de 80% (FIRMO, 2013; BRITO, 2015; LUCENA, 2016; VALENÇA, 2017).

Alves (2008) realizou um estudo em reatores com resíduo alimentar com diferentes teores de umidade 20%, 40%, 60% e 80% e verificou, que o os reatores que continham 80% de umidade obteve um potencial de geração de biogás de 15 vezes maior quando comparados aos reatores com 20% de umidade.

Lay, Li e Noike (1997) estudaram o teor de umidade de 90% a 96% na digestão anaeróbia de lodo anaeróbio com alto teor de sólidos em reatores em condições mesofílicas. Os autores relataram que houve uma diminuição de 53% na atividade metanogênica quando o teor de umidade diminui de 96% para 90%.

O baixo teor de umidade dificulta o transporte de metabólitos e enzimas entre as fases da digestão anaeróbia de modo, ou seja, menor acúmulo de ácidos orgânicos no reator, sendo observadas menores taxas de conversão de sólidos voláteis em metano (BOLZONELLA et al., 2003; DONG et al., 2010; NAGAO et al., 2012; FERREIRA, 2015).

2.6.4 Disponibilidade de nutrientes

Os micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia necessitam de vitaminas, micro e macronutrientes para o seu desenvolvimento. A taxa de crescimento de diversos micro-organismos está condicionada a concentrações e disponibilidade desses nutrientes (FRN, 2013).

Todos os processos microbianos, incluindo o processo anaeróbio, requerem macronutrientes como Carbono (C), Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Enxofre (S) em concentração suficiente para suportar a síntese da biomassa (MORALES, 2006; AMORIM, 2012; FRN, 2013; LUCENA, 2016; BAJPAI et al., 2017).

A relação ideal entre C, N, P e S dentro de um reator anaeróbio é de 600:15:5:3, respectivamente (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FRN, 2013).

Os principais nutrientes requeridos para os micro-organismos são carbono e nitrogênio, pois se referem ao balanço da disponibilidade da matéria orgânica e inorgânica presente no substrato (MAYER, 2013).

É importante que o substrato orgânico tenha uma relação C/N ideal para o processo de digestão anaeróbia. Deublein e Steinhauser, (2008), recomendam que a relação C/N esteja na faixa de 20 a 30. Bajpai et al. (2017) afirmam que relação C/N deve ser de no mínimo 25 para uma produção de gás ideal. Kondusamy e Kalamdhad (2014) recomendam uma relação de 25 a 30 para melhor desempenho da digestão anaeróbia.

É necessário manter a relação C/N dentro dessas faixas recomendadas para um maior rendimento de biogás no reator anaeróbio. Se a relação C/N estiver elevada (muito carbono e pouco nitrogênio), haverá redução da atividade metabólica dos micro-organismos, como consequência o rendimento de metano não chega ao seu pico máximo, pois o carbono será totalmente degradado (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FRN, 2013). A relação C/N baixa também é prejudicial à digestão anaeróbia, pois com excesso de nitrogênio no meio, pode-se formar e acumular amônia (NH_3), podendo inibir a etapa de metanogênese (CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FRN, 2013).

Geralmente, resíduos de frutas apresentam uma relação C/N dentro do limite ideal variando de 22 a 33 (KAPARAJU; RINTALA, 2006; MARTIN et al., 2010; BENEVIDES, 2015; ZHOA et al., 2016; ANJUM et al., 2017). Enquanto inóculos anaeróbios apresentaram baixa relação C/N, que podem variar entre 5,0 a 11,0 (LUO et al., 2015; PAVLÍK et al., 2016; CARVALHO et al., 2017).

Além dos macronutrientes, os microorganismos anaeróbios, especialmente os metanogênicos têm requisitos específicos de micronutrientes como Níquel (Ni), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Selênio (Se) Ferro (Fe), algumas espécies de *Archeas* precisam do tungstênio (W) (MORALES, 2006; AMORIM, 2012; FRN, 2013; LUCENA, 2016; BAJPAI et al., 2017).

2.6.5 Inibidores

Durante ao processo de digestão anaeróbia, são originadas várias substâncias intermediárias que podem inibir o processo de fermentação, porém, vale ressaltar, que dificilmente pode-se considerar limites de concentração tóxicos como absolutos e válidos em qualquer situação, pois as bactérias possuem uma considerável capacidade adaptativa (FRN, 2013). Alguns inibidores reconhecidos e típicos reportados na literatura para as condições experimentais (Tabela 10).

Tabela 10 - Inibidores e sua concentração tóxica em processos de digestão anaeróbia		
Inibidor	Concentração de inibição	Observação
Oxigênio	> 0,1 mg/L	Inibição das arqueas metanogênicas anaeróbias obrigatórias.
Sulfeto de hidrogênio	> 50mg/L H ₂ S	Quanto menor o pH, maior o efeito inibitório.
Ácidos graxos voláteis	> 2.000 mg/L HAc (pH = 7,0)	Quanto menor o pH, maior o efeito inibitório. A adaptabilidade das bactérias pode reportar a valores menores.
Nitrogênio amoniacal	> 3.500 mg/L NH ₃ * (pH = 7,0)	Quanto maiores o pH e a temperatura, maior o efeito inibitório. Alta adaptabilidade das bactérias
Metais pesados	Cu > 50 mg/L Zn > 150 mg/l Cr > 100mg/l	Só metais dissolvidos apresentam efeito inibidor. Descontaminação pela precipitação de sulfeto.
Desinfetantes antibióticos	*N.E	Efeito inibitório varia com o composto.

*N.E (Não especificado)

Fonte: FRN (2013)

2.7 INFLUÊNCIA DO INÓCULO NA PARTIDA DE DIGESTORES ANAERÓBIOS

Na literatura vários autores reportam a importância do uso de inóculo na digestão de substratos orgânicos, para otimizar a aceleração e biodegradabilidade da digestão anaerobia e, conseqüentemente, maior produção e rendimento de metano (FIRMO, 2013; CHEN et al., 2014; DHAMODHARAN; KUMAR; KALAMDHAD, 2015; KONG et al., 2016; LUCENA, 2016; VALENÇA, 2017).

Um melhor desempenho é esperado em sistemas de co-digestão, ou seja, o uso de resíduos orgânicos com inóculos ricos em micro-organismos necessários para digestão anaeróbia. A co-digestão é uma processo bem aceito, pois melhora a degradação da matéria orgânica e produção de biogás por efeitos sinérgicos e complementares, que melhoram o equilíbrio de nutrientes, aporte de umidade, pH, alcalinidade e relação AGV/AT (KIM; OH, 2011; WAN et al., 2011).

Os inóculos mais comuns utilizados na digestão anaeróbia com substratos orgânicos são lodo de esgoto, lodo industrial, dejetos suínos e bovinos e rúmen bovino.

Gaur e Suthar (2017) estudaram o efeito de três inóculos: esterco de vaca (CD), lodo granular anaeróbio aclimatado (AAGS) e resíduo de lodo ativado (WAS) na digestão com resíduos (FW). Os autores testaram diferentes combinações CD:FW (3:1), AAGS:FW (3:1), WAS:FW e AAGS:WAS:FW (1: 1: 1) em reatores em batelada por 30 dias. A combinação AAGS:WAS:FW obteve a melhor geração máxima de metano (109 mL.g⁻¹SV). O resultado sugeriu que o tipo e a combinação causam efeito significativo no processo de digestão anaeróbia.

Barcelos (2009) investigou o efeito dos inóculos de esterco bovino, suíno e rúmen bovino na digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos (RSU) e observou que a maior produção de biogás foi no reator (144 L) com rúmen bovino. O autor relatou que os inóculos, também auxiliaram na manutenção do pH e umidade e favorecendo a produção de biogás.

De Vrieze et al. (2015) testaram a digestão de quatro diferentes inóculos com estrume de porco líquido como substrato, em reatores em batelada em condições mesofílicas. Os inóculos utilizados foram lodo granular de um reator *UASB* de indústria de cervejaria, resíduos orgânicos, e dois inóculos de estrume de animais de locais diferentes. O melhor resultado obtido pelos autores foi na digestão do estrume de porco com lodo granular com um rendimento de metano de $330 \text{ mL.g}^{-1}\text{SV}$, o inóculo menos eficiente foi o MAN com $137 \text{ mL.g}^{-1}\text{SV}$.

2.7.1 Qualidade do inóculo

O tipo a qualidade e a quantidade do inóculo são fatores cruciais na digestão anaeróbia, pois causa efeito sinérgico no processo de geração de metano e influenciam diretamente os mecanismos iniciais de hidrólise (DE VRIEZE et al., 2015; GAUR; SUTHAR, 2017).

O teste utilizado para verificar a qualidade do inóculo é conhecido como teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) que avalia a capacidade de os micro-organismos converterem os substratos orgânicos em metano e CO_2 (CHERNICHARO, 1997; AQUINO et al., 2007; ANGELIDAKI et al., 2009). O teste objetiva determinar a máxima atividade de produção de metano em condições experimentais determinadas (CHERNICHARO, 1997; AQUINO et al., 2007).

Apesar do teste de AME ser muito importante, não existe um protocolo padronizado para realização do teste. Dessa forma, metodologias distintas, podem levar a resultados de AME também distintos, tornando-se difícil comparação entre os resultados (CHERNICHARO, 1997; DA ROCHA, 2001; AQUINO et al., 2007). De forma geral, o teste de AME consiste em incubar uma pequena quantidade de inóculo (gSTV), em meio contendo substrato (gDQO) e nutrientes, medindo-se a produção de biogás por unidade de biomassa e por tempo sob temperatura controlada. A quantificação de metano produzido no teste de AME é realizado por determinação manométrica ou volumétrica (FIELD; SIERRA; LETTINGA, 1988; AQUINO et al., 2007).

O acetato de sódio ou o ácido acético é o substrato mais utilizado para o teste de AME, pois representa 70% para conversão de metano (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). No entanto, também pode ser utilizada como substrato uma mistura de ácido acético, propiônico e butírico ($100:100:100 \text{ g.L}^{-1}$) que avalia não apenas a atividade

dos micro-organismos metanogênicos, mas também a atividade dos micro-organismos que convertem propionato e butirato em acetato (AQUINO et al., 2007).

Segundo Chernicharo (1997), a AME é calculada pela curva de metano acumulada no tempo do experimento, cuja tangente de maior inclinação forneceu o valor da máxima atividade metanogênica específica (mL CH₄.g⁻¹ STV.d ou DQO_{CH₄}.g⁻¹ STV.d) para cada lodo. A Tabela 11 apresenta a atividade metanogênica máxima de alguns inóculos encontrados na literatura.

Tabela 11 - Atividade metanogênica de diversos inóculos encontrada na literatura				
Tipo	Biomassa (g SSV/L)	Substrato (g DQO/L)	AME (g DQO _{CH₄} /g SSV.d)	Referência *
Lodo Granular ^a	1,00 a 5,00	AGV (2,00 a 4,50)	0,50 a 1,50	Field, Sierra e Lettinga (1988)
Lodo Granular	0,25 a 4,50	Acetato (4,00)	0,24 a 1,26	Rocha et al. (2001)
Lodo de indústria alimentícia ^a	2,5	AGV (122,14)	0,17	Schneiders et al. (2013)
Lodo granular ^a (UASB)	2,5	AGV (2,5)	0,20	Lozada et al. (2008)
Lodo floculento ^a (UASB)	5,00	AGV (4,5)	0,18	Santos, (2009)
Lodo floculento ^a	1,00 a 5,00	AGV (2,00)	0,02 a 0,20	Field, Sierra e Lettinga (1988)
Lodo de esterco suíno	10,00	Acetato (1,00)	0,05	Steinmetz et al. (2016)

a - AGV (C2: C3: C4 – mistura dos ácidos: acético, propiônico e n-butírico

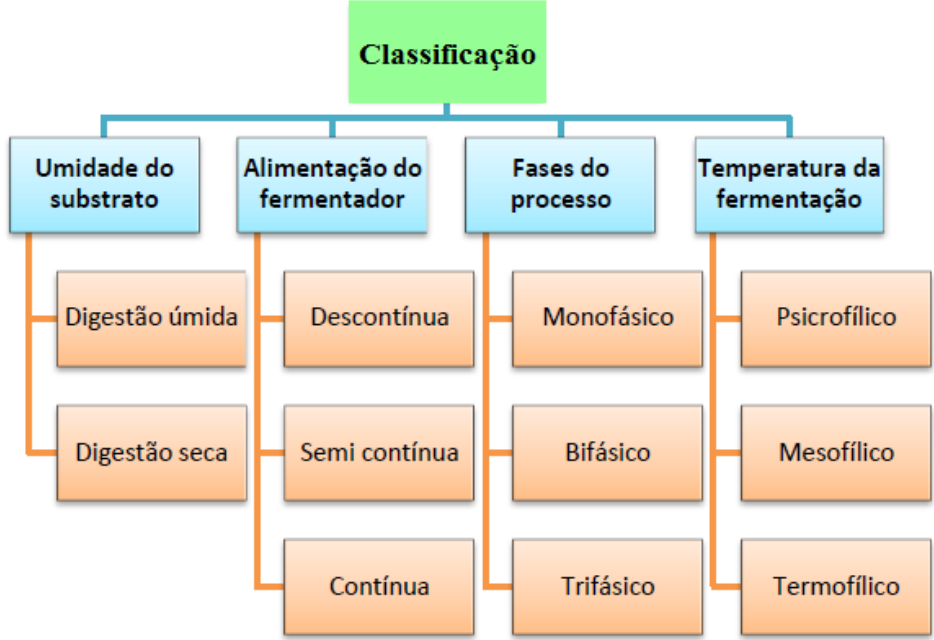
Fonte: A autora (2019)

2.8 DIGESTORES ANAERÓBIOS PARA O TRATAMENTO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

Os digestores anaeróbios podem ser conceituados como câmeras fechadas, em condições controladas (pH, temperatura, umidade), que transforma ou degrada o substrato orgânico pela ação de diversos micro-organismos na ausência de oxigênio (anaerobiose) tendo como produto o biogás e o biofertilizante (REIS, 2012).

Na literatura os digestores são classificados sob diferentes aspectos. A classificação é realizada considerando principalmente: (1) o teor de umidade do substrato (processos úmidos ou a seco); (2) a forma de alimentação do reator através do tipo de operação (descontínuos, semi contínuo ou contínuo); (3) sistema de estágios (monofásico, bifásico, multifásico); (4) faixas de temperaturas (mesofílica, termofílica) (WARD et al., 2008; KARAGIANNIDIS; PERKOULIDIS, 2009; KHALID et al., 2011). A Figura 9 apresenta um fluxograma com base na classificação segundo os diferentes tipos de classificação.

Figura 9 – Classificação de digestores por tipo de processos



Fonte: FRN (2015)

As tecnologias usuais diferenciam-se em reatores de digestão anaeróbia úmida ($ST < 15\%$) e seca ($ST > 20\%$) (BRASIL, 2010). De acordo Ward et al. (2008), o processo úmido opera com teor de sólidos totais (ST) de 16% ou menos, enquanto a digestão seca deve conter 22 a 40% de sólidos totais. Mata-Alvarez (2003) afirma que os processos secos operam com teor de sólidos de 20 a 40%, enquanto o processo úmido contém de 10 a 15% de sólidos totais. Karagiannidis e Perkoulidis (2009), sistemas úmidos devem conter 10–25% de ST, os sistemas secos de 30–40% de matéria seca.

Outra forma de classificação é pela forma de alimentação dos digestores anaeróbios, podendo ser de modo contínuo ou descontínuo (batelada).

Reatores com alimentação em batelada são simples de operar, são preenchidos com substrato orgânico, com ou sem adição do inóculo e degradados durante o tempo de retenção de sólidos, após este período os reatores serão esvaziados e reiniciado o processo novamente (VANDEVIVERE et al., 2003; KHALID et al., 2011; REIS, 2012). Os sistemas em batelada são equipamentos mais simples, custo mais baixo e útil para avaliar a taxa de digestão (KHALID et al., 2011). Por outro lado, sistemas em batelada apresentam algumas desvantagens, como instabilidade na produção de gás, baixa qualidade do biogás dependendo do tipo de substrato, podendo ocorrer rápida acidificação do processo (LINKE et al., 2006).

No sistema contínuo o substrato orgânico é adicionado de forma constante e regular aos reatores, e a mesma quantidade de substrato, que entrar é retirada (substrato digerido) (REIS, 2012; CHRISTY et al., 2014). Os reatores com alimentação contínua conseguem processar maior quantidade de substratos orgânicos, produzem elevada quantidade de biogás,

consequentemente maior rendimento de metano e maior degradação do material (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; FERREIRA, 2015).

Os reatores ainda podem ser classificados por sistema de um único estágio (monofásico), sistema de dois estágios e multi-estágios. No sistema monofásico as etapas de digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) ocorrem em um único reator. Esse tipo de tecnologia tem como vantagem baixos custos de implantação e de operação dos reatores (BRASIL, 2015; FERREIRA, 2015). No sistema bifásico ou multi-fásico as etapas do processo ocorrem de forma separada em digestores separados (VANDEVIVERE et al., 2002; REIS, 2012; KHALID et al., 2011). Segundo Khalid et al. (2011) outra forma de classificação é baseada pela temperatura em faixas mesofílicas (34°C e 42°C) e termofílicas (50°C e 60°C).

A escolha do tipo de digestor adotado está intimamente ligada ao substrato que será utilizado e ao processo de fermentação. Os tipos de digestores mais utilizados na digestão anaeróbia do substrato orgânico são processos de mistura completa (*CSTR - Continuous Flow Stirred Tank Reactor*), a técnica de fluxo pistonado e tecnologia via seca.

Os reatores de mistura contínua (*CSTR - Continuous Flow Stirred Tank Reactor*), geralmente têm formato cilíndrico e posição vertical. Estes tipos de reatores são mais utilizados para tratamento de substratos mais densos com características favoráveis para bombeamento e mistura (FRN, 2013; BRASIL, 2015). Os CSTR podem ser classificados em três tipos: versão básica, versão avançada e bifásica. Nos CSTR versão básica são mais utilizados para o tratamento de substratos da agropecuária (dejetos animais), são reatores de construção e operação simples, enquanto o CSTR versão avançada é usado para substratos com alta carga orgânica, com reatores são mais altos com misturadores centrais e os custos de investimentos são elevados. Os CSTR bifásicos o processo ocorre em fases separadas (BRASIL, 2015).

Os reatores com fluxo em pistão ou pistonado (RFP) são utilizados para digestão de substratos úmidos, têm formato com transversão circular ou retangular, sua agitação é no sentido do fluxo realizada por palhetas. Podem ser divididos em horizontais e verticais e utilizados exclusivamente para o tratamento de resíduos agroindustriais (BRASIL, 2015).

Outros digestores utilizam a tecnologia por via seca para o tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU). Os tipos de tecnologia via seca são classificados em tecnologia draco, processo Axpo Kompogas, processo Valorga, processo Laran (Ex- Linde-BRV) e sistema de garagem (Tabela 12).

Tabela 12 - Resumo das principais tecnologias utilizadas por via seca

Tecnologia	Formato	Alimentação	Estágio	Faixa de temperatura	Substrato	Teor de ST (%)
Draco	Vertical, cilíndrico	Contínua	Único	Termofílica	Substratos orgânicos	15 e 40
Axpo Kompogas	Horizontal, retangular	Fluxo Pistão, semicontínua	Único	Termofílica	FORSU	28
Valorga	Vertical, cilíndrico	semicontínua	Único	Mesofílica	FORSU	20 a 30
Laran	horizontal retangular	Fluxo Pistão, semicontínua	Único	Termofílica ou Mesofílica	Substratos organicos	15 a 45
Sistema garagem	Túneis, horizontal, retangular	Batelada	Único	Mesofílica	FORSU	15 a 40

Fonte: A autora (2019)

As tecnologias via seca têm como vantagens: menor consumo energético, geram menos efluentes líquidos, os reatores são estáveis (sistemas mais robustos) e menor demanda de água em comparação aos processos úmidos (BRASIL, 2015b).

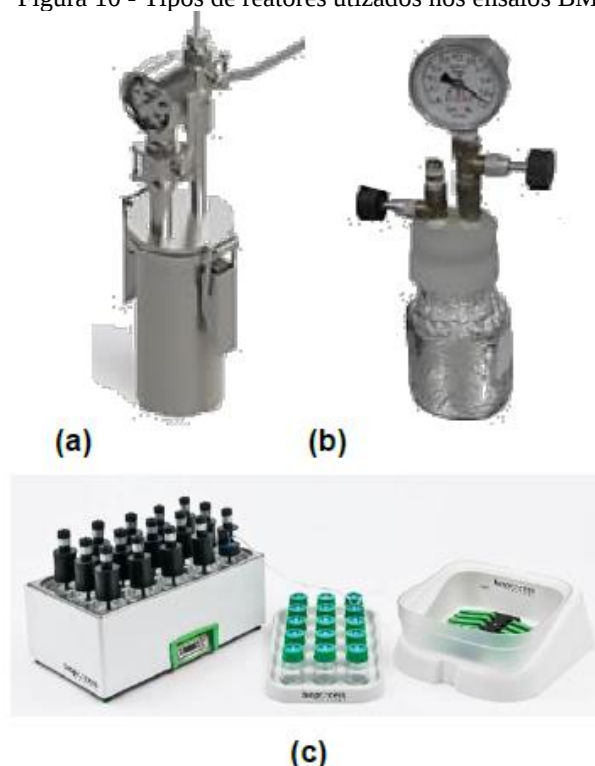
É importante enfatizar que a tecnologia que será aplicada deverá levar em consideração características do substrato (principalmente o teor de sólidos totais) e os objetivos do tratamento (pré-tratamentosubstrato e higienização do produto de tratamento) (FRN, 2010).

2.9 ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO

O ensaio *Biochemical Methane Potential* (BMP) é um método que permite determinar a biodegradabilidade e potencial de geração de metano a partir de substratos orgânico sem sistema de batelada sob condições ótimas (temperatura, pH, umidade, nutrientes), que vem sendo comumente utilizado por vários autores para a avaliar diferentes combinações entre substrato e inóculos em diferentes proporções (OWEN et al., 1979; HANSEN et al., 2004; ALVES, 2008; FIRMO, 2013; BRITO, 2015; LUCENA, 2016, VALENÇA, 2017).

Estimar o potencial d geração de metano de um substrato é um fator importante para análise econômica de empreendimentos em escala real, portanto, é um parâmetro chave para estimar sua viabilidade em escala real (DE VRIEZE et al., 2015). Os reatores utizados no ensaio BMP podem ser de difentes tamanhos, materiais, e formas de quantificação do biogás pode ser manual ou automático (Figura 10).

Figura 10 - Tipos de reatores utilizados nos ensaios BMP



Legenda: (a) Reator inox; (b) Reator de borossilicato; (c) AMPTS II.
 Fonte: Valença (2017)

De maneira geral, o ensaio BMP convencional envolve a inoculação em reatores contendo uma quantidade de substrato seco e triturado estabelecida com inóculo anaeróbio, incubando-os a uma temperatura controlada, verificando periodicamente a produção de metano por amostragem manual (monitorado por sensores de pressão instalados na tampa do frasco) e determinação do volume do gás liberado através da análise da composição de gás por cromatografia gasosa (ALVES, 2008; FIRMO, 2013).

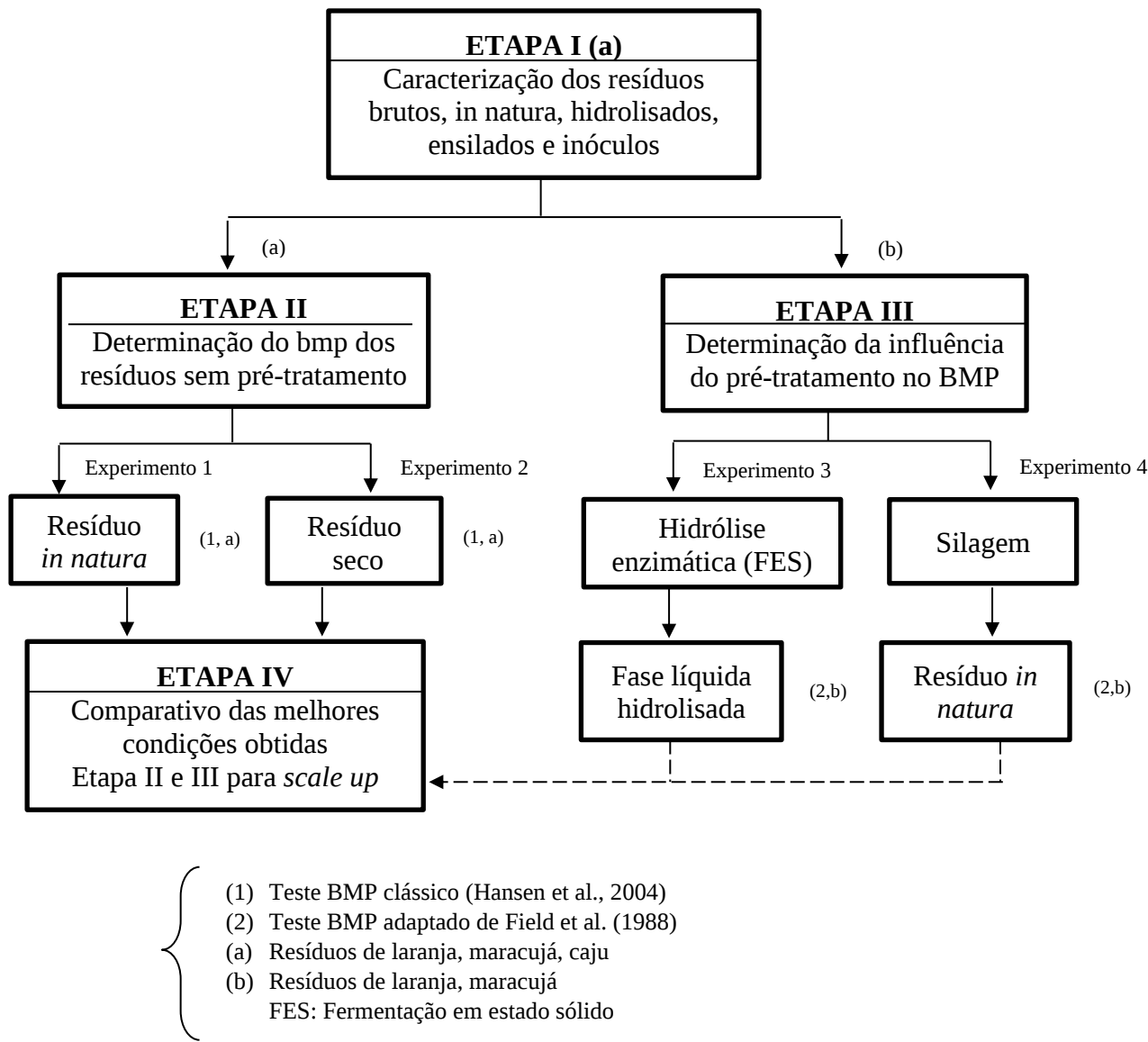
Entretanto, ainda não existe uma padronização do ensaio BMP e da unidade adotada para a quantificação do volume de biogás gerado, dificultando a comparação dos dados com outros autores (FIRMO, 2013). Alguns autores como Silva, Moraes Júnior e Rocha (2016) fizeram um protocolo de padronização para realização do ensaio para facilitar comparações entre resultados.

Embora, o teste normalmente seja conduzido a temperatura controlada (estufa, banho-maria) pode ser alternativamente conduzido em temperatura ambiente (20-30°C). De forma análoga o teste é geralmente estático (sem agitação forçada) mas pode ser conduzido sob agitação com velocidade controlada (mesa agitadora tipo *sheik*). Essas condições otimizadas ou não levam a diferentes resultados e dependem da resposta que se deseja obter.

3 METODOLOGIA

A Metodologia foi elaborada em quatro etapas, cada qual constando de um conjunto de ações sequenciais (Figura 11 e Tabela 13).

Figura 11 – Fluxograma das etapas da metodologia



Fonte: A autora (2019)

Tabela 13 - Etapas e metas da metodologia

Etapas	Descrição	Metas
Etapa I	Caracterização de substratos e inóculos secos	1. Obtenção dos substratos e inóculos
		2. Caracterização físico-química dos substratos secos, <i>in natura</i> , hidrolisados e ensilados;
		3. Caracterização bioquímica (lignina, hemicelulose, celulose) dos substratos secos (LS, MS, CS);
		4. Caracterização físico-química de inóculos anaeróbio (LI, LE);
		5. Determinação da Atividade metanogênica específica (AME) dos inóculos;
Etapa II	Determinação do BMP dos resíduos sem pré-tratamento	6. Avaliação da produção e potencial de biogás do resíduo seco (bagaço de laranja, maracujá e caju) em testes em escala de laboratório (BMP);
		7. Avaliação da produção e potencial de biogás do resíduo <i>in natura</i> (bagaço de laranja, casca de maracujá) em testes em escala de laboratório (BMP);
		8. Análise cinética utilizando modelagem de primeira ordem e modificada de Gompertz baseado no potencial de biogás e metano máximos dos substratos brutos e <i>in natura</i> ;
Etapa III	Determinação da influência do pré-tratamento no BMP	9. Avaliação da produção e potencial de biogás do hidrolisado enzimático (bagaço de laranja, casca de maracujá) em testes em escala de laboratório (BMP);
		10. Análise cinética utilizando modelagem de primeira ordem e modificada de Gompertz baseado no potencial de biogás e metano máximos dos hidrolisados enzimáticos;
		11. Avaliação da produção e potencial de biogás dos ensilados (com 14 e 21 dias) em testes em escala de laboratório (BMP);
		12. Avaliação da análise cinética utilizando modelagem de primeira ordem e modificada de Gompertz baseado no potencial de biogás e metano máximos dos ensilados;
Etapa IV	Comparativo das melhores condições obtidas	13. Comparativo das Etapas I, II, III e IV em termos de volume, potencial e composição de biogás e metano para <i>scale up</i> ;

Fonte: A Autora (2019)

3.1 OBTENÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS

O subtópico da metodologia traz a obtenção de substratos secos, *in natura*, ensilados, hidrolisados e inóculos (lodo de esgoto e industrial) estudados na tese.

3.1.1 Obtenção dos Substratos secos

As amostras *in natura* dos substratos de casca maracujá (MS) e bagaço de laranja (LS) foram obtidos de um mercado local localizado na cidade do Recife no Estado de Pernambuco. A amostra de bagaço de caju (CS) *in natura* foi obtida da Empresa Brasileira de Bebidas e Alimentos S.A., localizada no município de Aracati, no Estado do Ceará.

As amostras dos substratos depois de secas e trituradas foram armazenadas em potes plásticos em temperatura ambiente conforme realizado por outros autores (ALVES, 2008; FIRMO, 2013, VALENÇA, 2017).

As amostras dos substratos foram acondicionadas em sacos de polietileno 30 x 44 cm, lacradas e levadas, parte para análise no Centro Laboratorial de Apoio à Pesquisa da Unidade Acadêmica de Garanhuns (CENLAG), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG), e parte para o Laboratório de Resíduos Sólidos (GRS) do Departamento de Engenharia Civil da UFPE.

3.1.1.1 Padronização dos substratos secos

Antes da realização dos ensaios, os substratos (bagaço de laranja e casca de maracujá) foram picados de modo manual em pedaços de aproximadamente 2x2cm. O bagaço de caju obtido da indústria de suco já veio processado. Os resíduos foram colocados em bandejas de alumínio e levados para secagem em estufa à 65 °C até a estabilização da umidade.

Após secagem, foram triturados em moinho de facas tipo Willye, marca SPLabor que possui acoplado com peneira de 9 mesh, 2,0 mm. Após essa primeira separação foi peneirado manualmente em uma peneira de 32 mesh, 0,5 mm. O substrato que fica retido nessa última peneira foi utilizado para o experimento 3, que necessita de partículas de tamanho maior do composto sólido. O resíduo que passou pela peneira de 32 mesh, 0,5 mm, foi utilizado nos ensaios de BMP (*Biochemical Methane Potential*), em que um substrato menos particulado é mais eficiente (Figura 12).

Figura 12 - (a) Resíduo de laranja para FES; (b) Resíduo de laranja para ensaios do potencial bioquímico de metano



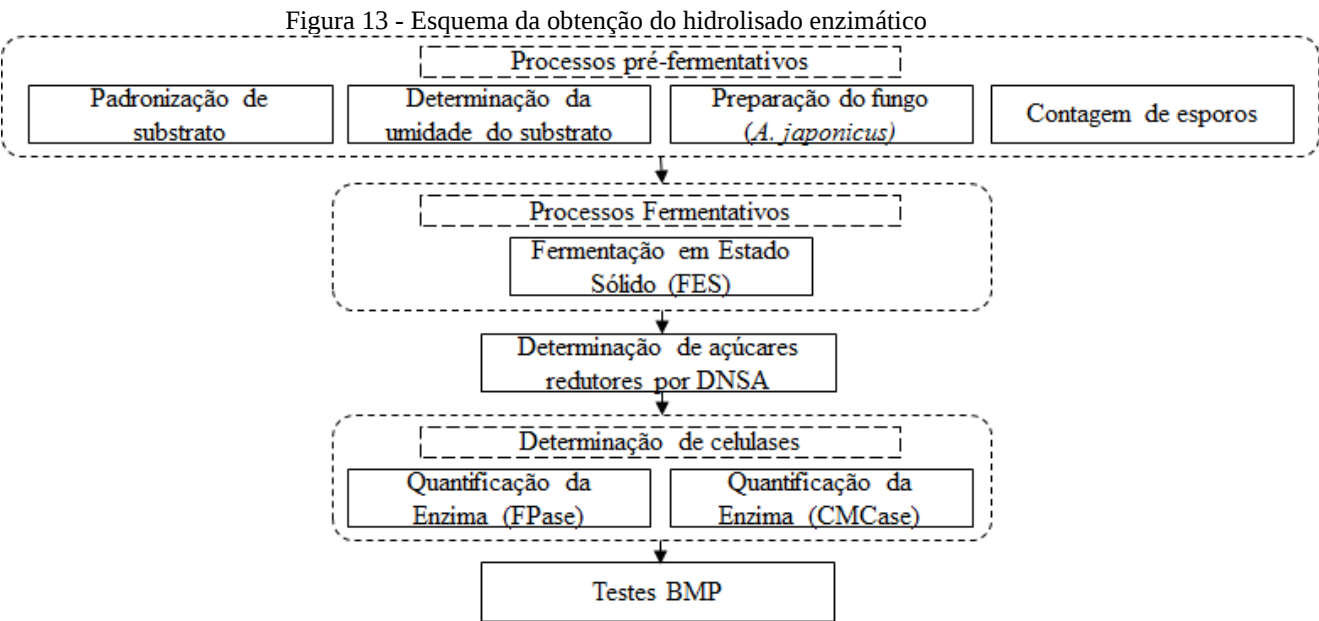
Legenda: a – Resíduo seco triturado; b- resíduo padronizado

Fonte: A autora (2019)

A padronização dos substratos foi realizada no Laboratório do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (GRS/DEC/UFPE).

3.1.2 Obtenção do hidrolisado enzimático dos substratos de casca de maracujá e bagaço de laranja

A produção do hidrolisado enzimático seguiu basicamente a sequência descrita na Figura 13, em que estão apresentados os processos desde a inoculação do fungo até a quantificação da enzima produzida.



Fonte: A autora (2019)

3.1.2.1 Determinação da Capacidade de Absorção de Água do Substrato

Foram utilizados 2 g de cada substrato (LS e MS secos), pesados em uma balança analítica (MARTE, modelo AY 220), em um béquer de vidro previamente tarado, no qual foi posteriormente adicionada água destilada com uma pipeta automática. A água destilada foi adicionada em frações de 500µL com homogeneização do substrato entre cada adição de água até que fosse observada no fundo do béquer a formação de água livre. O volume adicionado anterior à formação de água livre representa a capacidade de absorção de água do resíduo. Este parâmetro é importante, pois evita a formação de água livre na fermentação sólida (FES).

O cálculo da umidade do resíduo para a FES foi realizado através de uma regra de três simples, em que a soma da absorção de água do substrato mais a massa do resíduo seco representam 100% de umidade para os 2g do substrato. Para determinar quaisquer outros

valores de umidade faz-se uma proporção. Ao volume calculado para atingir certa umidade, foi descontado 10% da umidade (água ligada) pré-existente no substrato.

3.1.2.2 Obtenção do fungo filamentoso

O fungo utilizado no experimento foi o *Aspergillus japonicus* URM 5620 cedido pela Universidade Federal de Pernambuco preservado em óleo mineral. Este fungo filamentoso apresenta cor preta e esporulação em condições normais de cultivo. Este fungo foi escolhido por apresentar reconhecida atividade celulolítica, sendo esta sua capacidade explorada para degradação de material orgânico com elevados teores de celulose. O fungo foi reativado em solução nutritiva (10g de peptona, 3g de extrato de carne e 20g de glicose para 100 mL de água destilada) e repicado em Erlenmeyer de 125 mL contendo meio BDA (batata, dextrose, ágar) previamente estéril (121°C/20 min) em autoclave vertical (Phoenix, modelo AV-50). A esporulação foi padronizada em sete dias, onde o repique foi mantido em estufa microbiológica (OdontoBras - modelo ECD 1.3) à 30°C.

3.1.2.3 Contagem de esporos do fungo

Uma suspensão de esporos foi produzida a partir da adição de 10 mL de solução salina estéril (0,9% NaCl e Tween 80, 0,01%) em um Erlenmeyer contendo o fungo esporulado, sob agitação com agitador magnético. A suspensão foi transferida para um Erlenmeyer estéril vazio e deste 15µL foram retirados para contagem de esporos mediante câmara de Neubauer (Figura 14) em microscópio óptico (ZEISS, modelo Primo Star package 1 LED). Os cinco quadrantes da malha da câmara (marcados em vermelho) foram contados, em seguida foram somados os valores de cada quadrante e multiplicado por 5 e pelo fator de diluição da câmara (10^4) de modo a obter a concentração de esporos da suspensão analisada. O volume final de solução de esporos necessário para a inoculação é calculado mediante a Equação 15.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{Eq.15}$$

Figura 14 - Câmera de Neubauer



Fonte: A autora (2019)

3.1.2.4 Fermentação em Estado Sólido (FES)

A FES foi realizada em Erlenmeyer de 250 mL contendo a quantidade em gramas de substrato a ser utilizado, de acordo com o planejamento fatorial (Tabela 14), com uma granulometria entre 0,5 e 2,0 mm. Esse material foi esterilizado em autoclave a 121°C/1 atm por 20 minutos. Após isso foi adicionado à solução de esporos (10^7 UFC) e a solução nutritiva, até chegar à umidade desejada segundo o planejamento fatorial. Para a solução nutritiva foi utilizado tampão citrato em pH 6,0 contendo 0,5% de extrato de levedura e 1,0% de glicose, autoclavado a 121°C/1 atm por 20 min.

Tabela 14 - Planejamento fatorial 2^2 com níveis dos fatores e condições do meio para Fermentação em Estado Sólido (FES)

Ensaio	Fatores		Condições	
	Substrato	Umidade	Substrato (g)	Umidade (%)
1	-	-	5,0	40
2	-	+	5,0	60
3	+	-	10,0	40
4	+	+	10,0	60
5	0	0	7,5	50
6	0	0	7,5	50
7	0	0	7,5	50
8	0	0	7,5	50

Fonte: A autora (2019)

Toda a mistura para a fermentação foi realizada em uma capela de fluxo laminar (Pacharne – Pa400) com a chama de um bico de bunsen acesa, para evitar possíveis contaminações. Após a mistura, os erlenmeyer foram mantidos em estufa para cultivo bacteriológica (OdontoBras – ECB 1.3) a 30°C por 120h (Figura 15). O hidrolisado obtido foi levado ao ensaio BMP adaptado de Field et al. (1988) e utilizado no Experimento 3.

Figura 15 - Amostras inoculadas da Fermentação em Estado Sólido



Fonte: A autora (2019)

3.1.2.5 Atividade enzimática

Para a extração da enzima foi adicionado em cada Erlenmeyer o volume de 7,5 mL de tampão citrato para cada grama de substrato e levado para agitar em incubadora com controle de temperatura e com agitação orbital - shaker (Tecnal – TE 424) a 150 rpm por 90 minutos. O extrato enzimático foi então filtrado e centrifugado para quantificação de celulase.

3.1.2.5.1 Determinação da atividade celulolítica

A atividade celulolítica foi determinada segundo Ghose (1987), dividindo-a em duas atividades: atividade total em papel (FPase) e endoglucanase (CMcase). Para determinação da atividade de celulase total (FPase), foi utilizado como substrato o papel de filtro (Whatman n° 1), cortado em tiras de 1 x 6 cm (50 mg). O substrato foi colocado enrolado em tubos de ensaio, onde foi adicionado 0,5 mL de tampão citrato 0,05 mol L⁻¹ (pH, 4,8) e 0,5 mL do extrato enzimático. A reação enzimática ocorreu a 50°C, durante 60 min. A seguir, a quantidade de glicose liberada foi dosada, pela reação com ácido dinitrosalicílico (DNSA), conforme Miller (1959). Para determinação da atividade de endoglucanase (CMCase) foi utilizado como substrato a carboximetilcelulose sódica a 1%, em tampão citrato 0,05 mol L⁻¹ (pH, 4,8). O substrato (0,5 mL) foi colocado em tubos de ensaio, com posterior adição de 0,5 mL do extrato enzimático. A reação enzimática ocorreu a 50°C, durante 30 min. A seguir, a quantidade de glicose liberada foi dosada, também pela reação com DNSA. Em ambas atividades foram utilizados controles da reação colorimétrica (branco da enzima) e do substrato (branco da reação). As absorbâncias foram convertidas em glicose, mediante curva padrão previamente estabelecida. Uma unidade internacional (UI) foi considerada equivalente a 1 µmol de glicose liberada por min, que corresponde a 0,18 mg de glicose por minuto.

3.1.3 Obtenção dos resíduos de frutas *in natura* e ensilados

Baseado nos melhores resultados obtidos dos testes de BMP, foi realizada a silagem dos resíduos de laranja e maracujá para novos testes visando otimizar a produção de biogás e metano.

Para obtenção do substrato *in natura* (LS0) e ensilado de laranja (LS14, LS21), antes da realização dos ensaios, amostras de laranja foram cortadas manualmente em pedaços. Em seguida, foi extraído o suco e a casca foi triturada em liquidificador para obtenção do bagaço de laranja (Figura 16). Para obtenção do substrato *in natura* (MS0) e ensilado de maracujá (MSI), amostras de maracujá foram cortadas, retiradas a polpa e posteriormente a casca foi triturada em liquidificador para obtenção da casca de maracujá triturada.

Figura 16 - Etapas de obtenção dos ensilados de laranja



Legenda: A (corte das amostras); B (Extração do suco da laranja); C (trituração da laranja após extração do suco); D (Bagaço de laranja triturado).

Fonte: A autora (2019)

A silagem foi realizada colocando-se 200 g do substrato *in natura* compactado, mantendo um headspace de 20%, em reatores de vidro de borossilicato, com volume de 250 mL, compostos de tampas de nylon, rosqueadas, e de anéis de vedação (Figura 17) em condições de anaeróbias. Posteriormente os reatores foram mantidos em estufa por 14 e 21 dias sob temperatura de 30 °C. Após 14 e 21 dias, os reatores foram abertos e foram retiradas

amostras para caracterização de pH, umidade e ST e SV e montagem dos testes BMP do Experimento 2 e 4. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para maior confiabilidade dos resultados

Figura 17 – Aspecto do ensilado de laranja com 21 dias



Fonte: A autora (2019)

3.1.4 Obtenção dos Inóculos anaeróbios

Foram utilizados dois inóculos anaeróbios: Lodo granular industrial (LI) e lodo floculento de esgoto (LE). O LI foi obtido de um reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) em escala real (1000 m³) que gera biogás a partir da vinhaça, instalado numa unidade de Bioenergia desenvolvido pela Cetrel Bioenergia Ltda., localizada no município de Vitória de Santo Antão, Estado de Pernambuco. O reator foi adquirido em 2018 e está sendo operado pela Usina JB SA (Cia Alcoolquímica). O LE foi coletado também de um reator UASB na Estação de Tratamento de Efluentes da comunidade de “Dancing Days” localizada no Bairro da Imbiribeira, na cidade do Recife, no Estado de Pernambuco (Figura 18).

As amostras de lodos anaeróbios foram coletadas em janeiro e março de 2017, diretamente dos pontos de amostragem de lodo mais baixos dos reatores anaeróbios supracitados. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno de 5 L, vedados e mantidos armazenados sob refrigeração a uma temperatura de 4 °C.

Figura 18- Coleta do lodo anaeróbio industrial do reator UASB



Fonte: A autora (2019)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS, INÓCULOS

As amostras utilizadas nos ensaios BMP foram os substratos de bagaço de laranja (LS), casca de maracujá (MS) e bagaço de caju (CS) e os inóculos anaeróbios lodo industrial (LI) e esgoto (LE), foram caracterizados através das análises de potencial hidrogeniônico (pH), teor umidade, sólidos totais, sólidos voláteis, condutividade elétrica, análise elementar (carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio), alcalinidade total, DQO (Demanda química de oxigênio) e análise de fibras (lignina, hemicelulose e celulose). Os reatores BMPs também foram monitorados em relação aos seus conteúdos reacionais antes e depois dos testes realizados (Tabela 15).

Tabela 15- Resumo da caracterização físico-química e bioquímica de substratos e lodos anaeróbios			
Parâmetro	Amostra	Metodologia	Equipamento
pH	Substratos (secos, hidrolisados, ensilados), inóculos anaeróbios e conteúdo dos BMPs (inicial e final)	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM23
Condutividade elétrica	Conteúdo dos BMPs (inicial e final)	Condutimétrico	Digimed DM32
Umidade e ST	Substratos (secos, hidrolisados, ensilados) inóculos anaeróbios	WHO (1978)	Estufa Te-393/1-Mp
ST, SV e SF	Substratos (secos, hidrolisados, ensilados) inóculos anaeróbios	WHO (1978), SMEWW,1995	Mufla EDG 3000
Análise elementar	Substratos secos inóculos anaeróbios	-	Analizador elementar, Carlo-Erba – Instruments, modelo EA 1110
Alcalinidade Total	Conteúdo dos BMP (final)	Titulométrica, Kapp (1984)	-
DQO	Substratos secos e conteúdo dos BMP (final)	Espectrofotométrica, SMEWW (1995)	Espectrofotômetro Genesys 30
Teor de fibras (celulose, hemicelulose e lignina)	Subtratos secos	Van Soest (1994)	Determinador de fibras TE-149- Tecnal
Teste de AME	Inóculos anaeróbios	Adaptada de Florencio (1994), Field et al. (1988) e Chernicharo (1997)	AMPTS II

Fonte: A autora (2019)

3.2.1 Teor de Umidade e Sólidos Totais

O teor de umidade foi determinado de acordo com a metodologia WHO (1978), no qual, uma amostra úmida (Mh) foi pesada em uma balança analítica (marca MARTE, modelo AY 220) em cápsulas de alumínio (previamente taradas), em seguida colocada em estufa (Marca TECNAL, modelo TE 393/2) a temperatura de 65°C até atingir peso constante. Após a estabilização, a cápsula com a amostra seca (Ms) foi levada a um dessecador com sílica gel e

mantido sob vácuo para resfriamento antes da sua pesagem em balança analítica (marca MARTE, modelo AY 220). O cálculo do teor de umidade foi realizado utilizando-se a Equação 1. As análises de teor de umidade foram realizadas em triplicata nos substratos e inóculos.

$$\%W = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Onde:

$\%W$ = teor de umidade (% em massa);

M_h = peso da amostra úmida (g);

M_s = peso da amostra seca (g);

3.2.2 Determinação de sólidos totais voláteis dos substratos e inóculos

A análise de sólidos voláteis foi realizada segundo WHO (1978) e *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA/WEF, 1995). Uma amostra de 3 g de substratos e inóculos secos a 105°C (M_1), foram pesados em uma balança analítica (marca MARTE, modelo AY 220) em cadinhos de porcelana (previamente tarados) e levados para calcinação em um forno mufla (marca EDG 3000, modelo EDGCOM 1P) por 2 horas, a 550°C. Após este período, o cadinho com a amostra calcinada (M_2) foi levado a um dessecador com sílica gel e mantido a vácuo para resfriamento antes da sua pesagem. A concentração de sólidos voláteis foi calculada pela Equação 2.

$$\%SV = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$\%SV$ = teor de sólidos voláteis (% em massa);

M_1 = massa da amostra seca (g);

M_2 = massa da amostra calcinada (g).

3.2.3 O potencial hidrogeniônico (pH)

As análises de pH dos inóculos foram realizadas diretamente do recipiente coletado. Já os substratos foram solubilizados de acordo com a NBR 10006 (2004) com adaptações. A norma foi adaptada quanto ao tempo de incubação da amostra. A norma recomenda setes dias de incubação, mas houve crescimento de fungos a partir do terceiro dia, desse modo, foi adotado

como 2 dias o tempo de incubação. Também foi realizada a leitura de pH em cada reator (BMP) com as configurações estabelecidas antes e ao final do experimento (60 dias).

Foi utilizado um pHmetro digital Digimed modelo DM23 com sensor de pH previamente calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0. As análises foram realizadas em triplicata.

3.2.4 Condutividade elétrica

As análises de condutividade elétrica foram realizadas em cada reator, antes e ao final do experimento (60 dias). Foi utilizado um condutivímetro digital Digimed modelo DM32 previamente calibrado com solução-padrão. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.5 Alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGVs)

As análises de alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGV) foram realizadas apenas no teste BMP e após o encerramento. A análise de alcalinidade foi baseada no método Kapp (1984), através da titulação da amostra com uma solução padronizada de H_2SO_4 0,04N, até valores de pH definidos pelo método.

No final do experimento, o digerido de cada reator foi filtrado à vácuo com membrana de filtração com porosidade de 0,45 μm com o auxílio de funil de Buckner e Kitassato acoplado a bomba a vácuo (Tecnal TE 0581). A filtração foi realizada para evitar alterações na alcalinidade total e AGV durante a titulação potenciométrica devido partículas sólidas (lodo e materiais em suspensão) no meio reacional depois de finalizados os testes dos BMP. Também foi calculada a relação AT/AGV de cada reator ao fim dos experimentos (60 dias).

Após a filtração, 50 mL da amostra foi inserida no béquer de 100 mL com uma barra magnética sob um agitador magnético (Fisatom 752A) com agitação suave. Antes da titulação da amostra com ácido sulfúrico 0,04 N, o pH inicial foi aferido com sensor de pH e anotado. A titulação da amostra foi iniciada com solução do ácido e foi anotado o volume gasto da solução atingir o pH 5,0. A titulação seguiu até atingir pH igual a 4,3 e registrado o volume acumulado da solução, posteriormente, até pH 4,0 e foi anotado o volume total acumulado. As análises de alcalinidade e ácidos orgânicos foram realizadas em cada reator ao final do experimento. Os cálculos de alcalinidade foram realizados de acordo com as equações 3, 4, 5, 6, 7.

$$AT \frac{mgCaCO_2}{L} = \frac{Vac(4,3) \times N_{ac} \times 50.000}{V_{am}} \quad \text{Eq.3}$$

$$AGV \frac{mgHAc}{L} = \frac{\{131340xNacxVac(5 - 4)\}}{Vam} - 0,0616AT - 10,9 \quad Eq.4$$

$$AAV \frac{mgCaCO_3}{L} = \frac{0,6xAGVx50}{60} = 0,5AGV \quad Eq.5$$

$$AB \frac{mgCaCO_3}{L} AT - AAV \quad Eq.6$$

$$AB \frac{mgCaCO_3}{L} = - \frac{\{1312,26xNacxVac(5 - 4)\}}{Vam} + 0,206AT + 0,11 \quad Eq.7$$

Onde:

AT = Alcalinidade Total;

AB = Alcalinidade de bicarbonato;

AGV = Ácidos graxos voláteis;

AAV = Alcalinidade de ácidos graxos;

Vam = Volume da amostra;

V5-4 = Volume de ácido do pH 5 até pH 4;

V4,3 = Volume ácido do pH inicial até pH 4,3;

Nac = Normalidade do ácido em meq/l;

3.2.6 Demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada pelo método colorimétrico descrito para a faixa de 0 a 1500 mg.L⁻¹ O₂ de acordo com SMEWW (1995). Em tubos de vidro 16x100 mm com tampa de rosca foram adicionados com auxílio de um pipetador automático, 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado, 0,5 mL da solução digestora (K₂Cr₂O₇ 1N) e 2,0 mL da amostra solubilizada do substrato descrito no item 3.3.1.3 ou amostra filtrada do efluente do reator no fim do experimento de acordo com o item 3.3.1.5. Em seguida os tubos foram fechados e incubados em digestor de DQO a 150°C por 2 horas. Após esse período de digestão, foi realizada a leitura dos tubos em espectrofotômetro Genesis 30 para absorbância de comprimento de onda de 620 nm. Antes da leitura dos tubos, o espectrofotômetro foi calibrado com um branco constituído de 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado, 0,5 mL da solução digestora (K₂Cr₂O₇ 1N) e 2,0 mL de água destilada. Após a leitura os resultados de absorbância foram anotados e colocados na planilha do Excel de acordo com a curva de DQO estabelecida e padronizada (padrão bftalato de sódio),

para obter a concentração de DQO $\text{mg.L}^{-1} \text{ O}_2$. Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 8. As análises foram realizadas em triplicata dos substratos e reatores no final do experimento.

$$DQO \text{ em } \text{mg} \frac{\text{O}_2}{\text{L}} = (C \times F) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

C = Concentração da amostra lida no aparelho ou obtida da curva analítica.

F = Fator de diluição da amostra.

3.2.7 Análise elementar dos substratos e inóculos

A determinação foi realizada em base seca por combustão, que atinge uma temperatura de 900°C , através de um analisador elementar Carlo - Erba – Instruments, modelo EA 1110. As análises foram realizadas em triplicata dos substratos brutos secos e inóculos. A análise elementar dos elementos Carbono (C), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e hidrogênio, foram realizados na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.2.8 Caracterização bioquímica dos substratos

A análise de determinação de fibras foi baseada na metodologia de Van Soest (1994). Foi realizada a digestão dos substratos em solução de fibra detergente neutro (FDN) e Fibra detergente ácido (FDA), no determinador de fibras TE-149- Tecnal com aquecimento de 100°C e agitação, por aproximadamente 40 minutos (quatro tempos de digestão de 10 minutos). As análises de fibras foram realizadas nos substratos brutos secos.

3.2.8.1 Determinação fibra em detergente neutro (FDN)

Os saquinhos (TNT) com dimensões de $3 \times 3 \text{ cm}$ foram previamente secos em estufa a 65°C por 1 hora, após esse período, foi adicionado 0,5 g da amostra em cada saquinho (tarado previamente), em seguida os saquinhos foram selados nas extremidades e distribuídos uniformemente no suporte do determinador de fibras Tecnal, TE-149.

Antes da primeira digestão foi adicionado 2 litros de detergente neutro. Após a primeira digestão retirou-se toda solução de detergente e foi adicionado 2 litros de água destilada a 100°C e iniciou-se a segunda digestão. Após a completa drenagem do equipamento, esta operação foi repetida por mais duas vezes. Após esse período, os saquinhos foram submetidos a três lavagens com água destilada quente durante cinco minutos para retirar todo o detergente neutro.

Em seguida, os saquinhos foram retirados e colocados em bandejas em estufa a 65°C por 48 horas. Transcorrido esse tempo, os saquinhos foram colocados em dessecador até o resfriamento, e novamente pesados (amostra+saquinho). Com esses dados foi calculada a concentração de FDN de acordo com a seguinte equação 9.

Onde:

$$\text{FDN} = \text{Fibra detergente neutro} \quad \% \text{ FDN} = \frac{(PSR - PS) * 100}{PA} \quad \text{Eq. 9}$$

PSR = peso do

saquinho mais o resíduo

PS = peso do saquinho

PA = peso da amostra

3.2.8.2 Determinação da Fibra em Detergente Ácido (FDA)

O mesmo procedimento foi realizado para determinação da concentração de FDA. Os saquinhos resultantes da digestão em solução de FDN secos e pesados foram utilizados para determinar a FDA. A metodologia para digestão de FDA foi mesma utilizada para a FDN, com a única diferença que na primeira digestão já utilizado detergente ácido. Após a digestão os saquinhos foram colocados em estufa a 65°C por 48 horas. Em seguida, foram colocados em dessecador e novamente pesados (amostra+saquinho). Com esses dados foi calculada a concentração de FDA de acordo com a seguinte equação 10.

$$\% \text{ FDA} = \frac{(PSR - PS) * 100}{PA} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

$\% \text{ FDA}$ = Fibra em detergente ácido

PSR = peso do saquinho mais o resíduo

PS = peso do saquinho

PA = peso da amostra

Após a obtenção da FDN e FDA foi possível calcular a porcentagem de hemicelulose pela equação 11.

$$\%H = \text{FDN} - \text{FDA} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

$\%H$ = Hemicelulose

FDN = Fibra detergente neutro

FDA = Fibra detergente ácido

3.2.8.3 Determinação da Lignina em Detergente Ácido via Ácido Sulfúrico pela Técnica Ankon

A determinação da concentração de lignina em detergente ácido foi realizada com os mesmos saquinhos da digestão de FDA.

Os saquinhos foram pesados em balança analítica (Marca TECNAL, modelo TE 393/2) em seguida, colocados dentro de um béquer de 2 litros, em seguida adicionado 250 mL de ácido sulfúrico a 72%. A cada 30 minutos o béquer foi agitado manualmente, esse procedimento foi realizado 6 vezes (totalizando 3 horas).

Decorridos três horas, o ácido foi retirado do béquer e os saquinhos foram lavados com água destilada quente até neutralização do pH. Após a neutralização, os saquinhos foram colocados em estufa a 65°C por 48 horas. Transcorrido esse tempo, os saquinhos foram pesados novamente para determinação da lignina de acordo com a seguinte equação 12.

$$\%LDA \text{ (na MS)} = \frac{[SLIG - (S1 * F1)] * 100}{ASA * MS} \quad \text{Eq.12}$$

Onde:

%LDA = lignina em detergente ácido

S₁ = peso saco

ASA = peso da amostra

S_{LIG} = peso saco com amostra, após ácido sulfúrico

F₁ = fator de correção após o ácido sulfúrico (peso do saco branco após ácido sulfúrico/peso inicial do saco)

MS = Matéria seca

Depois de calculado a porcentagem de lignina foi possível determinar a celulose pela equação 13.

$$\%C = FDA - LDA \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

%C = Celulose

FDA = Fibra detergente ácido

LDA = Lignina em detergente Ácido

3.2.9 Relação do grau de biodegradabilidade

Para analisar a relação do grau biodegradabilidade dos substratos, utilizou-se dos dados de composição bioquímica (hemicelulose, lignina, celulose) obtidos no item 3.3 de acordo Wang et al. (1994) e Francou (2003). O grau de biodegradabilidade foi analisado com base na relação celulose+hemicelulose/lignina $[(C+H)/L]$.

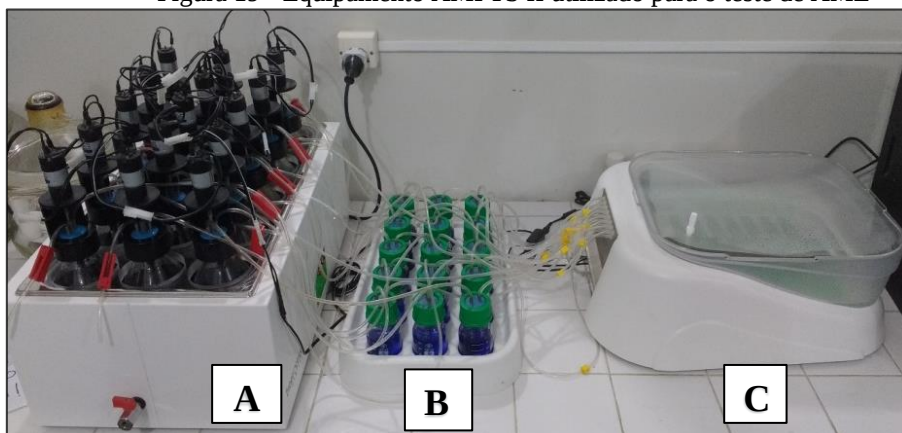
3.2.10 Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) dos inóculos

O objetivo do teste de AME é analisar a atividade máxima de geração de metano de um inóculo a ser empregado na digestão anaeróbia em condições ótimas (temperatura, agitação e nutrientes disponíveis) (CHERNICHARO, 1997; AQUINO et al., 2007). A metodologia utilizada para o teste foi baseada em Florêncio (1994), Field; Sierra; Lettinga (1988) e Chernicharo (1997). O teste AME foi realizado no Laboratório do Grupo de Resíduos Sólidos da UFPE.

O teste de AME foi adaptado das metodologias citadas utilizando o equipamento AMPTS II (*Automatic Methane Potential Test System*) para a quantificação automática do volume de metano gerado em cada frasco-reator.

Foram utilizados frascos de 500 mL incubados em banho-maria (a) com temperatura controlada em 30 ± 1 °C. Os frascos-reatores do AMPTS II (Figura 19) possuem mangueira acoplada interligando os frascos reacionais a frascos contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 3M) (b), utilizado para retenção de gás carbônico gerado conjuntamente ao metano no biogás gerado em cada reator. Outra mangueira liga esses frascos à unidade de leitura (c), onde há paletas respectivas a cada reator sensíveis ao volume de gás produzido que se deslocam liberando e quantificando o gás. As leituras são realizadas automaticamente a cada 15 minutos pelo equipamento e registrada em software de *Bioprocess Control*.

Figura 19 - Equipamento AMPTS II utilizado para o teste de AME



Legenda: A (Frascos de 500 mL em banho-maria); B (mangueira interligando os frascos reacionais a frascos contendo NaOH a 3M); C (Unidade de leitura do biogás).

Fonte: A autora (2019)

Os inóculos utilizados para teste de AME foram o lodo anaeróbio industrial (LI) e o lodo floculento de esgoto (LE) na concentração de 2 gSSV/L por reator de acordo com a metodologia de Florêncio (1994). Antes da realização do teste, os inóculos foram elutriados em peneira de mesh 50, para retirar a matéria orgânica inerte, finos e resquícios de efluente.

Em cada reator foi adicionado 100 mL (20% do volume útil) da solução de nutrientes (NH_4Cl , KH_2PO_4 , MgCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,) e micronutrientes ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Na_2SeO_3 , EDTA, HCl concentrado), 4,55 g de uma mistura de AGV constituída de ácido acético, propiônico e butírico ($100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para cada AGV, tendo uma concentração de $440 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO) e o volume restante foi completado com água (FLORÊNCIO, 1994; FIELD; SIERRA; LETTINGA, 1988; CHERNICHARO, 1997). Os reatores-teste foram montados em triplicata para cada lodo (LI e LE) com triplicatas para seus respectivos controles segundo detalhado na Tabela 16. Após montados, os reatores foram vedados e procedeu-se com a injeção de gás nitrogênio (N_2) para eliminação de traços de oxigênio gasoso (O_2).

A partir da quantificação automática de metano diária no AMPTS II, foi possível traçar a curva de metano acumulada no tempo do experimento, cuja tangente de maior inclinação forneceu o valor da máxima atividade metanogênica específica ($\text{mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SVT} \cdot \text{d}$ ou $\text{DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{ SVT} \cdot \text{d}$) para cada lodo.

Tabela 16 - Configurações utilizadas no teste de AME

Lodo	*Volume de lodo (mL)	Volume de nutrientes (mL)	Volume de solução substrato (mL)	Volume de água destilada (mL)
LI	15,41	100	4,55	380,04
LI-B	15,41	100	-	384,59
LE	27,69	100	4,55	367,77
LE-B	27,69	100	-	372,32

Legenda: LI (lodo industrial); LI-B (Controle do lodo industrial); LE (Lodo de esgoto); LE B (Controle do lodo de esgoto); * 2 gSSV.L⁻¹ conforme Florêncio (1994);

Fonte: A Autora (2019)

Os controles (LI-B e LE-B) foram montados com as mesmas proporções de inóculos, nutrientes e água, sem adição do substrato com objetivo de analisar a respiração endógena dos brancos.

O resultado do teste de AME pode ser calculado através da equação14.

$$AME = \frac{R * 24}{FC * V * SSV}$$

Eq. 14

Onde:

R = Velocidade da produção de metano mL (tangente do ângulo de maior inclinação);

FC = Fator de correção;

V = Volume útil do reator em mL;

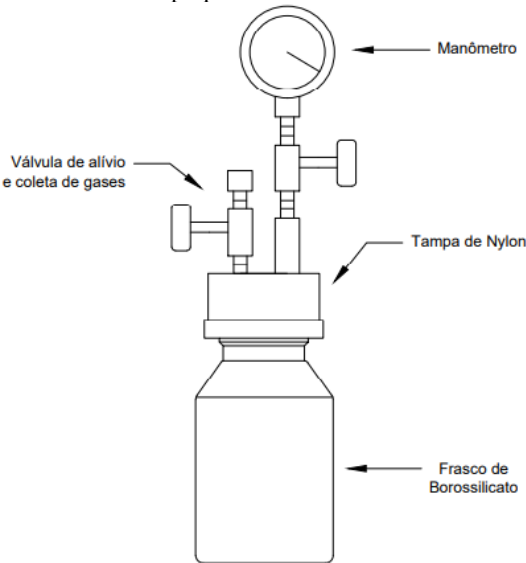
SSV = Concentração do lodo em gSSV/L;

3.3 ENSAIOS DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO

Os ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP) avaliam a capacidade de degradação de substratos sólidos ou líquidos através da geração de biogás e metano (CH₄) sob condições padrões de umidade, sólidos voláteis, pH e temperatura (FIRMO, 2013). A literatura apresenta diversas metodologias para realização do ensaio BMP. Neste trabalho, foram utilizadas adaptações das metodologias de Hansen et al. (2004) e Alves (2008). Os reatores utilizados neste ensaio operaram em bateladas e constituídos por frascos de vidro de borossilicato, com volume de 250 mL, compostos de tampas de nylon, rosqueadas, e de anéis de vedação. A tampa do reator é composta de duas válvulas-agulha, sendo uma para alívio da

pressão do biogás produzido (durante o ensaio) ou para a inserção de N₂ (purga do O₂, no início do ensaio), e outra, onde fica instalado um manômetro mecânico de 100 kPa, para aferição da pressão do biogás no interior do reator (Figura 20). Os ensaios foram realizados em triplicatas, combinando lodos (LI, LE) e substratos (LS, MS, CS).

Figura 20 - Reatores de pequena escala utilizados nos ensaios BMP

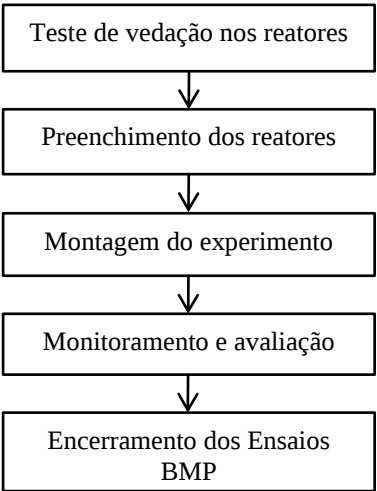


Fonte: A autora (2019)

3.3.1 Etapas do ensaio de potencial bioquímico de metano (BMP)

O ensaio BMP segue a seguinte sequência de etapas: teste de vedação, preenchimento, montagem, monitoramento, avaliação encerramento dos experimentos (Figura 21):

Figura 21- Etapas do ensaio de potencial bioquímico de metano (BMP)



Fonte: Autora (2019)

3.3.1.1 Teste de vedação dos reatores

Antes do início dos experimentos foi realizado teste de vedação dos reatores para avaliar a possibilidade de possíveis vazamentos de biogás no transcorrer do teste. O teste foi realizado introduzindo ar atmosférico na válvula de entrada, para aumentar a pressão interna nos reatores, em seguida, os reatores foram submersos em um recipiente plástico com 10 L de água, para verificar possíveis vazamentos. A verificação foi evidenciada através do aparecimento de bolhas. Todos os frascos foram submetidos a testes de vedação, com o intuito de garantir que não houvesse nem entrada nem saída de gás durante o experimento. Os reatores que mantiveram a pressão de ar injetada (após 3 dias) e não formaram bolhas foram considerados aptos para o experimento.

3.3.1.2 Montagem e preenchimento dos reatores

O cálculo das quantidades de inóculos e substratos utilizados em cada reator seguiram o recomendado na metodologia adaptada de Field, Sierra e Lettinga (1988). A metodologia supracitada indica que deve ser usada uma concentração de inóculo de 5gSSV.L^{-1} é uma concentração de substrato de 2gDQO.L^{-1} e $1\text{g de NaHCO}_3.\text{g}^{-1}\text{DQO}$. A quantidade de bicarbonato de sódio utilizado nos experimentos foi adaptada para $0,5\text{g de NaHCO}_3.\text{g}^{-1}\text{DQO}$, uma vez que foram realizados testes preliminares e a alcalinidade deu superior a 12000 mg. L^{-1} , indicando para a concentração de $1\text{g de NaHCO}_3.\text{g}^{-1}\text{DQO}$ excesso de bicarbonato no sistema.

O bicarbonato de sódio foi adicionado para assegurar a manutenção das condições de pH do meio, tendo em vista que este favorece tamponamento do sistema carbônico, mantendo o pH na faixa ideal (6,5 - 7,5) para a condução deste teste.

A quantidade de inóculos (lodo) e substratos foram calculados de acordo com a concentração de sólidos totais voláteis dos inóculos anaeróbios e da DQO dos substratos (seco e hidrolisado), segundo metodologias descritas nos itens 3.2.1.2 e 3.2.1.6. O lodo anaeróbio industrial antes de ser utilizado como inóculo nos reatores foi elutriado em peneira de mesh nº50, para retirada de matéria orgânica inerte e efluente (em vista que fora obtido de reatores em escala real).

Os experimentos foram realizados em triplicatas, considerando ainda um branco, no qual apenas foi adicionada água destilada e inóculo. A montagem ocorreu diretamente no frasco do reator, no mesmo dia, seguindo a sequência: introdução do inóculo, introdução substrato, complementação do volume com água destilada (calculada), introdução da solução de bicarbonato, aferição do pH e da condutividade do conteúdo do reator, fechamento do reator e

válvulas, envolvimento do reator em papel alumínio (para evitar interferentes externos (luz) no processo de degradação tal qual o crescimento de algas).

Depois de preenchidos e fechados, os manômetros dos reatores foram retirados e foi realizada a inserção de nitrogênio gasoso com as válvulas-agulha abertas (sendo uma utilizada como entrada e outra como saída do gás), por 2 minutos, com o objetivo de retirar oxigênio existente no interior do headspace e proporcionar condições de anaerobiose mais adequadas para degradação do substrato (seco e hidrolisado). Após 2 minutos, as válvulas de saída e entrada de gás foram fechadas e os manômetros reacoplados aos biorreatores mantendo-se uma pressão em todos os frascos de 0,2 Kgf/cm².

Os reatores foram levados a uma incubadora com controle de temperatura e com agitação orbital (TECNAL TE 424). A temperatura foi ajustada em 37°C (ótimo mesofílico), sob uma agitação a 60 rpm.

3.3.1.3 Preparação dos experimentos

Os ensaios BMP foram realizados em quatro experimentos nomeados de Experimento 1, Experimento 2, Experimento 3, Experimento 4 em ordem de realização.

Experimento 1: O objetivo do experimento 1 foi avaliar a digestão anaeróbia de resíduos de frutas secos (MS, LS, CS) com adição de inóculos anaeróbios (LI, LE) sem pré-tratamento.

Experimento 2: O objetivo do experimento 2 foi avaliar a digestão anaeróbia de resíduos *in natura* (LS0, MS0) com adição de inóculos anaeróbios (LI, LE) sem pré-tratamento.

Experimento 3: O experimento 3 teve como objetivo verificar a influência do pré-tratamento biológico utilizando o fungo *Aspergillus japonicus* para obtenção de um hidrolisado enzimático visando a aceleração e otimização na produção de biogás e metano de resíduos de frutas (LH, MH) com interação de inóculos anaeróbios (LI, LE). O experimento 3 foi realizado com os dois substratos de frutas que obtiveram os melhores resultados do experimento 1.

Experimento 4: Avaliar a digestão anaeróbia de substratos de frutas ensilados aos 14 e 21 dias (LS14, LS21, MS14, MS21) com adição de inóculos anaeróbios (LI, LE) visando o aumento na produção de biogás e metano. O experimento 4 foi realizado com os dois substratos de frutas que obtiveram os melhores resultados do experimento 1.

Os detalhes das condições experimentais utilizadas para os experimentos 1, 2, 3, 4 foi segundo metodologia apresentada no item 3.5.3, estão apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19, respectivamente. As tabelas apresentam detalhes das quantidades substrato, inóculo, água destilada, bicarbonato e headspace.

3.3.1.3.1 Experimento 1 – Avaliação da digestão anaeróbia de resíduos de frutas secos

No experimento 1 foi avaliado a interação dos substratos secos (LS, MS, CS) com os inóculos anaeróbios (LI, LE) com as seguintes configurações LS+LI, LS+LE, MS+LI, CS+LE, CS+LI, CS+LE visando obter o potencial máximo de biogás e metano. As configurações LI e LE (brancos) foram realizadas para avaliar, respectivamente, a produção de biogás dos inóculos (decaimento endógeno), em água destilada, sem adição de substratos.

A quantidade de inóculo adicionada em cada reator foi de 26,5 g para o LI e 72 g de LE de acordo com o item 3.5.3. A quantidade de substratos LS, MS e CS inseridos nos reatores foi de 2,16 g/seca, 2,45 g/seca e 1,85 g/seca, respectivamente, calculado de acordo com a DQO assumida no reator de 2000 mg. L⁻¹. Já a quantidade de bicarbonato de cada configuração foi de 1 g de acordo com o item 3.5.3. Para manter a DQO de 2000 mg. L⁻¹ e um volume útil de 200 mL para cada configuração, dentro do reator foi adicionado água destilada de acordo com metodologia adaptada de Field et al. (1988).

Em todos os reatores, foi mantido o headspace de aproximadamente 50 mL. Foram avaliados 24 reatores com 8 configurações. Todas as configurações foram realizadas em triplicatas. As configurações detalhadas do Experimento 1 está descrita na Tabela 17.

Tabela 17 - Configurações experimentais do Teste BMP do experimento 1

Configurações	Substrato (g/seca)	Inóculo (g)	Água (mL)	Headspace (mL)
LS+LI	2,16	26,5	171,34	50
LS+LE	2,16	72,0	125,84	50
MS+LI	2,45	26,5	171,05	50
MS+LE	2,45	72,0	125,55	50
CS+LI	1,85	26,5	171,65	50
CS+LE	1,85	72,0	126,15	50
LI	-	26,5	173,5	50
LE	-	72,0	128,0	50

Legenda: LS=bagaço de laranja; MS=Casca maracujá; CS= bagaço de caju; LI= lodo industrial; LE=lodo de esgoto.

Fonte: A autora (2019)

3.3.1.3.2 Experimento 2-Avaliação da produção e potencial de biogás e metano de substratos in natura

O objetivo do experimento 2 foi avaliar a digestão anaeróbia de substratos de frutas in natura (LS0, MS0) com adição de inóculos anaeróbios (LI, LE) sem pré-tratamento.

As combinações LS0+LI, MS0+LE, LS0+LI, MS0+LE foram incluídas para avaliar a interação dos substratos in natura (LS0, MS0), com os inóculos de (LI, LE). As configurações

LI e LE foram realizadas para avaliar, respectivamente, a produção de biogás dos inóculos secos, sem adição de substratos (brancos). As quantidades de substratos *in natura* de laranja e maracujá inseridos nos reatores foram de 13,5 g (2,16 g/seca), 11,2 g (2,45 g/seca) úmida, respectivamente, conforme a Tabela 20. A quantidade de inóculo adicionada nos reatores foi de 26,5 g para o LI e 72 g de LE de acordo com o item 3.3.1.2. A quantidade de bicarbonato de cada configuração foi de 1 g de acordo com o item 3.5.3. A água destilada adicionada seguiu a mesma metodologia do experimento 1 (Tabela 18). Em todos os reatores, foi mantido o headspace de aproximadamente 50 mL. Os experimentos foram realizados em triplicatas. Foram avaliados 42 reatores com 14 configurações. Todas as configurações foram realizadas em triplicatas.

Tabela 18 - Configurações experimentais do Teste BMP do Experimento 2

Configurações	Substrato (g úmida)	Inóculo (g)	Água (mL)	Headspace (mL)
LS0+LI	13,5	26,5	160,0	50
MS0+LI	11,2	26,5	162,3	50
LS0+LE	13,5	72,0	114,5	50
MS0+LE	11,2	72,0	116,8	50
LI	-	26,0	173,5	50
LE	-	72,0	128,0	50

Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

3.3.1.3.3 Experimento 3 – Avaliação da digestão anaeróbia de resíduos de frutas hidrolisados

O experimento 3 foi realizado com o objetivo de avaliar o aumento da produção de biogás dos substratos de laranja e maracujá após o pré-tratamento de FES fúngico utilizando *Aspergillus Japonicus*.As configurações LH+LI, LH+LE, MH+LI, MH+LE foram incluídas para avaliar a interação dos substratos hidrolisados (LH, MH), com os inóculos de (LI, LE) visando a otimização na produção de biogás e metano. As configurações LI e LE foram realizadas para avaliar, respectivamente, a produção de biogás dos inóculos brutos, sem adição de substratos (brancos). Em todos os reatores, foi mantido o headspace de aproximadamente 50 mL. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

A quantidade de inóculo adicionada nos reatores foi a mesma do Experimento 1. A quantidade de substratos LH e MH inseridos nos reatores foram de 13 mL e 30 mL de acordo com a DQO, respectivamente (Tabela 19). A quantidade de bicarbonato de cada configuração foi de 1 g de acordo com o item 3.5.3. A água destilada adicionada seguiu a mesma metodologia

do ensaio. Em todos os reatores, foi mantido o headspace de aproximadamente 50 mL. Foram avaliados 18 reatores com 6 configurações durante 60 dias. Todas as configurações foram realizadas em triplicatas.

Tabela 19 - Configurações experimentais do Teste BMP do Experimento 3				
Configurações	Substrato (mL)	Inóculo (g)	Água (mL)	Headspace (mL)
LH+LI	13	26,5	160,5	50
LH+LE	13	72,0	115,0	50
MH+LI	30	26,5	143,5	50
MH+LE	30	72,0	98,0	50
LI	-	26,5	173,5	50
LE	-	72	128,0	50

Legenda: LH (Bagaço Laranja hidrolisado); MH (Casca de maracujá hidrolisada); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

3.3.1.3.4 Experimento 4- Avaliação da produção e potencial de biogás e metano de substratos ensilados

O objetivo do experimento 4 foi avaliar a digestão anaeróbia de substratos ensilados aos 14 e 21 dias (LS14, LS21, MS14, MS21) com adição de inóculos anaeróbios (LI, LE) visando o aumento na produção de biogás e metano.

As configurações LS14+LI, MS14+LI, LS14+LE, MS14+LE, LS21+LI, MS21+LI, LS21+LE, MS21+LE irão analisar a interação dos substratos de frutas ensilados aos 14 e 21 dias com adição dos inóculos LI e LE. As configurações LI e LE foram realizadas para avaliar, respectivamente, a produção de biogás dos inóculos brutos, sem adição de substratos (brancos). As quantidades de substratos *in natura* e ensilados de laranja e maracujá inseridos nos reatores foram de 13,5 g (2,16 gseca), 11,2 g (2,45 gseca) úmida, respectivamente, conforme a Tabela 20. A quantidade de inóculo adicionada nos reatores foi de 26,5 g para o LI e 72 g de LE de acordo com o item 3.3.1.2. A quantidade de bicarbonato de cada configuração foi de 1 g de acordo com o item 3.5.3. A água destilada adicionada seguiu a mesma metodologia do experimento 1 (Tabela 20). Em todos os reatores, foi mantido o headspace de aproximadamente 50 mL. Os experimentos foram realizados em triplicatas. Foram avaliados 42 reatores com 14 configurações. Todas as configurações foram realizadas em triplicatas.

Tabela 20 - Configurações experimentais do Teste BMP

Configurações	Substrato (g úmida)	Inóculo (g)	Água (mL)	Headspace (mL)
LS14+LI	13,5	26,5	160,0	50
LS21+LI	13,5	26,5	160,0	50
MS14+LI	11,2	26,5	162,3	50
MS21+LI	11,2	26,5	162,3	50
LS14+LE	13,5	72,0	114,5	50
LS21+LE	13,5	72,0	114,5	50
MS14+LE	11,2	72,0	116,8	50
MS21+LE	11,2	72,0	116,8	50
LI	-	26,0	173,5	50
LE	-	72,0	128,0	50

Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

3.3.1.4 Monitoramento do volume de biogás

O monitoramento do volume de biogás produzido no teste de BMP foi realizado indiretamente através da medição da pressão nos frascos-reatores. A aferição foi realizada diariamente através da leitura da pressão interna indicada pelos manômetros dos reatores. A pressão interna foi aliviada quando a pressão no frasco reator ultrapassava valores acima de 0,5 kgf/cm² (FIRMO, 2013) e mantida em pressão de 0,2 kgf/cm² para facilitar a identificação de possíveis vazamentos e evitar a entrada de ar ou esvaziamento do headspace. O monitoramento da pressão ocorreu sequencialmente por 60 dias.

O cálculo do volume de biogás foi realizado indiretamente através da medição da pressão acumulada de biogás obtida no monitoramento diário. O volume é calculado convertendo-se a diferença de pressão obtida em volume de biogás, através da metodologia de Ivanova et al. (2008) que foi desenvolvida com base na lei dos gases ideais conforme as Equações 16 e 17.

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2; T=cte$$
Eq. 16

$$(P_{atm} + \Delta p) \cdot V_{hs} = P_{atm} \cdot (V_{hs} + V_g) \rightarrow V_g = \frac{\Delta p}{P_{atm}} \cdot V_{hs}$$
Eq. 17

Onde:

V_{hs} = Volume de headspace onde o biogás fica armazenado nos reatores (mL)

Δp = Aumento da pressão exercida pelo volume acumulado do biogás no headspace (mbar)

p_{atm} = Pressão atmosférica (mbar)

Posteriormente, foi adotada a metodologia de Ivanova et al. (2008) para correção do volume medido para as condições de gás seco conforme a CNTP, com temperatura e pressão ambiente e valores de pressão de vapor (P_w), sendo esta considerada como a medida da pressão parcial de valor na atmosfera e calculada de acordo com a temperatura ambiente, sendo a temperatura interna do biorreator (T) correspondente a 37 °C (Equação 18). Os volumes de biogás obtidos nos experimentos foram padronizados nas condições da CNTP através da Equação 19.

$$P_w = 0,61121 \cdot e^{\frac{17,502T}{240,97+T}} \quad \text{Eq. 18}$$

$$V'_g = V_g \cdot \frac{P_{atm}}{1012} \cdot \frac{273,2}{273,2+T} \cdot \left(1 - \frac{P_w}{P_{atm}}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

3.3.1.5 Avaliação do potencial de geração de biogás e metano

A quantidade de biogás ou metano por massa seca (NmL/gS) ou grama sólidos voláteis (NmL/gSV) representa o potencial de geração (L0) de biogás ou metano por massa do resíduo aplicada em cada reator. Foi obtido através da subtração do volume acumulado de biogás ou metano (VA_s) das configurações (substrato + inóculo) pelo volume acumulado do branco do inóculo (VA_i) e divide o resultado massa do resíduo seco (g) ou em termos de sólidos totais voláteis (g SV), de acordo com a Equação 20.

Os resultados representados em potencial de geração de biogás ou metano (NmL/gS ou NmL/gSV) permitem comparar os dados obtidos com diferentes trabalhos por causa da padronização pela massa seca, enquanto o volume de biogás ou metano acumulado irá variar de acordo com a quantidade de substrato utilizado no experimento, dificultando a comparação entre reatores de escala diferentes.

$$L0 = \frac{VA_s - VA_i}{gSV_{residuo}} \quad \text{Eq. 20}$$

3.3.1.6 Composição do biogás

A composição do biogás (CO₂ e CH₄) foi avaliada por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas utilizando uma microseringa para a injeção de 1 mL de volume do biogás da amostra (atmosferas dos BMPs). Foi utilizado um cromatógrafo a gás APPA GOLD, com detector de condutibilidade térmica (TCD), com uma coluna Porapak “N” que utiliza o H₂ com gás de arraste a uma temperatura do forno de 60°C.

Antes das amostras de biogás serem injetadas foi necessário realizar a calibração do cromatógrafo pela injeção de padrão de biogás conhecido, com composição de 60 % de CH₄ e 40% de CO₂. Assim, pode-se determinar a composição de biogás pela comparação da amostra padrão com a amostra injetada através do Sistema de Aquisição de Dados Cromatográficos N2000 Chromatostation. As análises cromatográficas ocorreram no Laboratório do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS) do Departamento de Engenharia Civil da UFPE.

As medições foram realizadas a partir do 7º dia de transcorrido o experimento, mantendo a atmosfera dos reatores nos dois últimos 2 dias antecedentes sem descarte para aumentar o volume de biogás suficientemente elevado para a coleta e posterior injeção (triplicata).

O monitoramento dos reatores foi encerrado aos 60 dias de transcorrido o experimento. Antes do encerramento, foi realizada uma última análise cromatografica do biogás. Em seguida, os reatores foram pesados, aferido o pH do conteúdo interno, a condutividade, e posteriormente este o conteúdo interno foi filtrado em papel qualitativo para determinação de alcalinidade e DQO final (de acordo com o item 3.3.1.5).

3.3.1.7 Análise cinética do potencial de biogás e metano

Com base nos resultados obtidos de potencial de geração de biogás e metano foram utilizados os modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado.

3.3.1.7.1 Modelo cinético de primeira ordem

O volume acumulado de metano foi ajustado ao modelo cinético de primeira ordem, de acordo com a Equação 21:

$$L(t) = L_0 * (1 - e^{k_h - t}) \quad \text{Eq. 21}$$

Onde $L(t)$ é a produção acumulada de biogás/metano (NmL CH₄. g⁻¹ SV), t é o tempo de execução experimental (d), k_h é a constante de degradação (d⁻¹), L_0 refere-se à produção máxima de biogás/metano (NmL CH₄.g⁻¹ SV) (EDWIGES et al., 2018). A cinética foi determinada utilizando o Software OriginPro8.0, a partir do ajuste de curvas exponenciais.

3.3.1.7.2 Modelo cinético de Gompertz modificado

A equação de Gompertz modificada foi usada para descrever a produção cumulativa de metano que representa uma equação de primeira ordem de Gompertz modificada conforme a Equação 22.

$$L(t) = L_o * \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_b * e}{L_o} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde L (t) é a produção acumulada de biogás/metano (NmL.g⁻¹ SV); Lo refere-se ao potencial de produção de biogás/metano (NmL CH₄.g⁻¹ VS); Rb é a taxa máxima de produção de biogás/metano (NmL/d); λ é fase lag (d) que é o tempo necessário para os micro-organismos se aclimatarem ao ambiente ou tempo necessário para produzir o biogás (ABU-REESH, 2014; ZHAO et al., 2016). A equação modificada Gompertz foi determinada utilizando o Software OriginPro8.0, a partir do ajuste de curva regressão não linear.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tópico apresenta e discute os resultados de caracterização de substratos e inóculos e avaliação da digestão anaeróbia de resíduos de frutas secos, *in natura*, hidrolisados e ensilados.

4.1 ETAPA I - CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULOS

Neste subtópico serão apresentados os resultados de caracterização físico-química e bioquímica dos substratos (secos, *in natura*, ensilados, hidrolisados) e inóculos utilizados na tese.

4.1.1 Caracterização dos substratos secos e *in natura*

A Tabela 21 apresenta resumidamente os resultados da caracterização dos substratos (LS, MS, CS) em termos de pH, umidade, ST, SV, DQO, análise elementar (C, N, S e H), relação C/N e teor de fibras (lignina, hemicelulose e celulose) e grau de biodegradabilidade (Celulose+Hemicelulose)/Lignina) dos substratos secos e *in natura*.

Tabela 21 - Caracterização de substratos secos e *in natura* utilizados

Parâmetro	MS	LS	CS	LS0	MS0
pH	3,7	4,0	4,2	3,4	3,5
Umidade (%)	81,49	80,77	70,96	86,59	89,82
ST (%)	18,5	19,23	29,03	13,41	10,18
SV (%)	94,0	95,22	96,03	93,90	90,45
DQO (mg/L)	16.279	18.508	21.679	-	-
Carbono (%)	39,25	41,59	46,5	-	-
Nitrogênio (%)	0,76	1,38	1,64	-	-
H (%)	4,63	5,61	5,25	-	-
S (%)	0,51	3,36	1,11	-	-
Relação C/N	51,64	30,13	28,35	-	-
Lignina (%)	4,89	1,35	34,55	-	-
Hemicelulose (%)	11,84	6,61	16,21	-	-
Celulose (%)	25,46	15,22	12,74	-	-
(Celulose+Hemicelulose) /Lignina	7,62	16,17	0,84	-	-

Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); MS (Casca de maracujá); LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju).

Fonte: A autora (2019)

4.1.1.1 Teor de Umidade e sólidos totais substratos e inóculos

Os resultados obtidos indicaram que os substratos de frutas secos (LS, MS, CS) e in natura (LS0, MS0) contém elevado teor de umidade favorável para digestão anaeróbia, facilitando o contato dos micro-organismos com substrato e o transporte de nutrientes. Os substratos LS e MS obtiveram teor de umidade (80,8%, 81,5%, respectivamente) e sólidos totais (19,2% e 18,5%) similares. LS0 e MS0 in natura apresentaram teor de umidade superior variando de 86,59% a 89,69% em comparação aos substratos secos (Tabela 22).

Tabela 22 - Teor de umidade e sólidos totais de substratos			
Substratos	Umidade (%)	ST (%)	Referências
LS	80,8	19,2	Este Estudo
LS0	86,59	13,41	Este Estudo
Resíduos de citrus	79,83	20,17	Siles et al. (2016)
Bagaço de laranja	79,83	20,17	Martin et al. (2010)
Bagaço de laranja	88,4	11,6	Kaparaju e Rintala, 2006
Bagaço de laranja	75,1	24,9	Calabro et al. (2016)
MS	81,5	18,5	Este estudo
MS0	89,82	10,31	Este estudo
Casca de maracujá	85,3	14,7	Ferreira e Pena (2010)
Casca de maracujá	88,0	12,0	Deus et al. (2014)
Casca de maracujá	87,4	12,6	Zhao et al. (2016)
CS	71,0	29,0	Este estudo
Bagaço de caju	80,1	19,9	Leitão et al. (2011)
Bagaço de caju	78,2	21,8	Prabhudessai et al. (2013)

Legenda: MS (Casca de maracujá); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LS (Bagaço de laranja); LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); CS (Bagaço de caju).

Fonte: A Autora (2019)

Na literatura, vários autores encontraram valores semelhantes de teor de umidade (75,1 a 88,4%) para bagaço de laranja (MARTIN et al., 2010; SILES et al., 2016; KAPARAJU; RINTALA, 2006; CALABRÒ et al., 2016). Os valores de teor de umidade (85,3 a 88,0%) e sólidos totais (12,0 a 14,7%) encontrados por outros autores para o substrato MS foram semelhantes. CS apresentou teor de umidade inferior aos substratos LS e MS e sólidos totais superiores. Valores superiores de teor de umidade foram encontrados nos trabalhos de Leitão et al. (2011) e Prabhudessai et al. (2013).

As variações de teores de umidade e sólidos tem relação com a própria espécie da fruta, da região onde é produzida e condições de processamento industrial que sofreram, sendo estas variações esperadas e comuns nestes resíduos.

4.1.1.2 Teor de sólidos totais voláteis e fixos de substratos e inóculos

Os resultados de sólidos voláteis e fixos dos substratos secos (LS, MS e CS) e *in natura* (LS0, MS0) estão próximos da literatura (Tabela 23).

Tabela 23 – Teor de sólidos voláteis e fixos dos substratos secos e <i>in natura</i>			
Substratos	SV (%)	SF (%)	Referências
LS	95,2	4,8	Este Estudo
LS0	93,90	6,1	Este Estudo
Bagaço de laranja	94,7	5,3	Gunaseelan (2004)
Bagaço de laranja	95,4	4,6	Kaparaju e Rintala (2006)
Bagaço de laranja	95,8	4,2	Calabrò et al. (2016)
Bagaço de laranja	96,0	4,0	Ruiz e Flotats, 2016
MS	94,0	6,0	Este estudo
MS0	90,5	9,5	Este estudo
Casca de maracujá	21,5	78,5	Zhao et al. (2016)
CS	96,0	4,0	Este estudo
Bagaço de caju	32,3	67,7	Antwi et al. (2017)
Bagaço de caju	21,2	78,8	Prabhudessai et al. (2013)

Legenda: MS (Casca de maracujá); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LS (Bagaço de laranja); LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); CS (Bagaço de caju).

Fonte: A autora (2019)

A fração orgânica, representada pelos sólidos voláteis dos substratos, variou de 90 a 96%, cujos valores são próximos aos encontrados na literatura para estes tipos de substratos. Valores inferiores de SV foram encontrados por Prabhudessai et al. (2013) e Antwi et al. (2017) para bagaço de caju e casca de maracujá (ZHAO et al., 2016). Resíduos de frutas e vegetais normalmente possuem alta percentagem de sólidos voláteis, devido à elevada fração orgânica, favorável ao processo de digestão anaeróbia (GUNASEELAN, 2004, KAPARAJU; RINTALA, 2006, LEITÃO et al., 2011, CALABRÒ et al., 2015, RUIZ e FLOTATS, 2016).

A percentagem de sólidos voláteis é um parâmetro importante para determinar à quantidade de matéria orgânica presente nos substratos, passíveis de degradação (FIRMO, 2013). Entretanto, outros parâmetros devem ser investigados, pois a produtividade do metano não depende somente na quantidade de sólidos voláteis, mas também da natureza dos compostos orgânicos (BUFFIERE et al., 2006).

4.1.1.3 O potencial hidrogeniônico (pH) de substratos

O pH é de importância crucial, pois pode afetar a atividades dos micro-organismos acidogênicos e metanogênicos, afetando produção de biogás (JABEEN et al., 2015). O pH do substratos (LS, MS, CS, LS0, MS0) apresentou valores na faixa ácida (3,4 a 4,2), típicos para substratos de frutas (Tabela 24) não na faixa adequada para a metanogênese (CHERNICHARO, 1997).

Tabela 24 – pH dos substratos estudados		
Substratos	pH	Referências
LS	4,0	Este Estudo
Casca de laranja	3,4	Martin et al. (2010)
Casca de laranja	3,4	Siles et al. (2016)
Bagaço de laranja	4,1	Carvalho et al. (2017)
Bagaço de laranja	3,2	Anjum et al. (2017)
LS0	3,4	Este estudo
Casca de laranja <i>in natura</i>	3,5	Calabrò e Panzera (2017)
MS	3,7	Este estudo
MS0	3,5	Este estudo
Casca de maracujá	3,0	Kulkayni e Vijayanand (2010)
Casca de maracujá	3,9	Deus et al. (2014)
CS	4,2	Este estudo
Bagaço de caju	4,2	Leitão et al. (2011)
Bagaço de caju	4,2	Lima et al. (2012)

Legenda: MS (Casca de maracujá); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LS (Bagaço de laranja); LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); CS (Bagaço de caju).

Fonte: A Autora (2019)

Na literatura, vários autores encontraram valores semelhantes de pH de 3,0 a 4,2 para esses tipos de substratos (KULKAYNI;VIJAYANAND, 2010; MARTIN et al., 2010; LEITÃO et al., 2011; LIMA et al., 2012; DEUS et al., 2014; SILES et al., 2016; ANJUM et al., 2017; CARVALHO et al., 2017).

4.1.1.4 Demanda química de oxigênio

Em termos de DQO, o substrato CS (21.679 mg.L⁻¹) apresentou, a maior concentração inicial, indicando uma maior carga orgânica a ser degradada, em relação a LS (18.508 mg.L⁻¹) e MS (16.279 mg.L⁻¹). Na literatura, concentrações mais baixas de DQO foram encontradas para o bagaço de laranja (1.075 a 10.777 mg. L⁻¹) e bagaço de caju (10.895 mg.L⁻¹) (PRABHUDESSAI et al., 2013; SILES et al., 2016; CARVALHO et al., 2017).

A DQO é um parâmetro pouco utilizado para substratos orgânicos sólidos heterogêneos ou amostras com elevado teor de sólidos totais (ST), pois, sua interpretação é difícil e apresenta algumas incertezas. É um parâmetro mais utilizado para analisar a caracterização de águas residuárias (ANGELIDAKI, 2009; RAPOSO et al., 2012).

4.1.1.5 Análise elementar

Os valores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre dos substratos (LS, MS e CS) apresentaram próximos do encontrado na literatura (Tabela 25).

Tabela 25 – Análise elementar e relação C/N dos substratos comparados com a literatura							
Substratos	C	N	S	H	C/N	C:N:S	Referências
LS	41,59	1,38	3,36	5,61	30,13	8,96	Este estudo
Bagaço de laranja	41,2	1,70	-	-	24,3	-	Kaparaju e Rintala (2006)
Bagaço de laranja	44,33	0,76	0,11	5,9	58,33	-	Siles et al. (2016)
Bagaço de laranja	48,0	2,02	-	-	23,7	-	Anjum et al. (2017)
Bagaço de laanja	39,8	1,20	0,01	5,00	33,16	-	Benevides (2015)
Bagaço de laranja	40,60	1,20	0,10	5,6	33,83	-	Martin et al. (2010)
MS	39,3	0,76	0,51	4,63	51,64	101,2	Este estudo
Casca de maracujá	40,1	1,8	-	5,9	22,3	-	Zhao et al. (2016)
CS	46,5	1,64	1,11	5,25	28,35	25,54	Este estudo
Bagaço de caju	42,25	0,84	-	-	27,64	-	Antwi et al. (2017)

Legenda: LS (Bagaço de laranja); MS (Casca de maracujá); CS (Bagaço de caju).

Fonte: A autora (2019)

Em termos de carbono, foi o elemento encontrado em maior concentração nos substratos (LS, MS e CS). O carbono (C) é fonte básica de energia para as atividades metabólicas e crescimento dos micro-organismos, normalmente encontrados em maior quantidade em substratos e inóculos.

Em relação ao elemento nitrogênio (N) os substratos LS e CS obtiveram valores similares, enquanto o substrato MS apresentou valor inferior. O nitrogênio é o principal elemento inorgânico requerido para o crescimento e metabolismo dos micro-organismos (CHERNICHARO, 1997). De acordo com FNR (2013) a proporção adequada de macro e micronutrientes são um pré-requisito para estabilidade da digestão anaeróbia. Após o carbono, o nitrogênio é o nutriente mais importante para o metabolismo dos micro-organismos

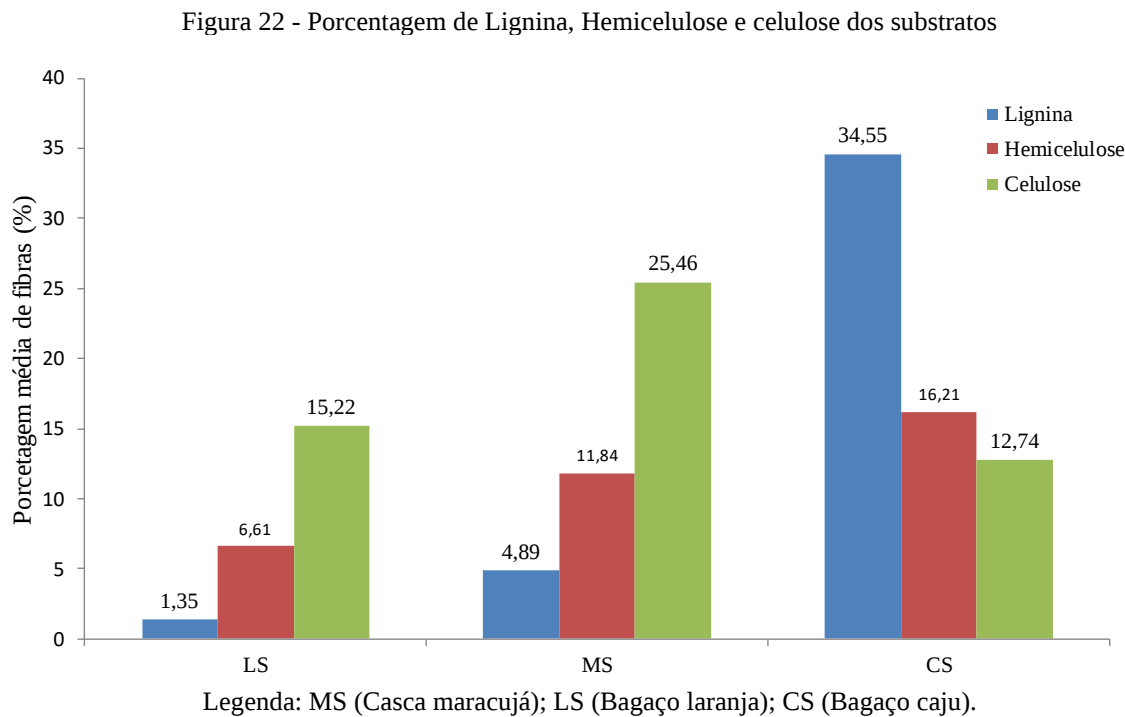
A relação C/N dos substratos LS e CS foi de 30,1 e 28,35, respectivamente; estando dentro da faixa relatada na literatura (C/N de 20 a 30) para maior rendimento de metano em reatores anaeróbios (HILLS, 1979; FORSTER-CARNEIRO et al., 2008). MS apresentou relação C/N (51,6) acima do intervalo relatado como ideal pela literatura para digestão

anaeróbia. Baixa quantidade de nitrogênio obtida na caracterização do MS foi verificada aumentando a relação C/N, sendo esta uma característica inerente à natureza da casca de maracujá estudada. Mudanças na composição das cascas de frutas podem estar relacionadas a fatores de manejo agrícola, ambiental, climático e agrícola. Como consequência, o carbono não foi totalmente degradado e a produção de metano não atingiu o máximo possível. De acordo com FNR (2013) uma relação C/N elevada é desfavorável à digestão anaeróbia, pois reduz a atividade metabólica dos micro-organismos e como consequência, o carbono não é totalmente degradado e o rendimento de metano não atinge o pico máximo.

Em termos de relação ideal de macronutrientes como C:N:S, a relação ótima é 600:15:3 (13,33), que ficou acima da faixa ideal para os substratos MS e CS, e abaixo para o LS, ou seja, as concentrações de nitrogênio e enxofre estão abaixo ou acima, respectivamente do considerado adequado para digestão anaeróbia (FRN, 2013).

4.1.1.6 Determinação de fibras dos substratos

As porcentagens de lignina, hemicelulose e celulose dos substratos estão apresentadas na Figura 22.



Fonte: A autora (2019)

O substrato CS apresentou os maiores percentuais de lignina (34,5%) e hemicelulose (16,2%), em comparação a MS e LS, indicando que o substrato é de difícil degradação. Dentre estes, o valor de lignina para CS foi 7,06 vezes maior para casca de maracujá e 25,5 vezes superior para ao bagaço de laranja. A lignina e a hemicelulose atuam como uma barreira física à degradação, dificultando a conversão da biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis (ANGELIDAKI et al., 2009; DOLLHOFER et al., 2015).

Em relação à celulose, a MS apresentou o maior percentual (25,4%), quando comparada aos substratos LS e CS. A celulose, devido ao seu grau de cristalização e polimerização, está entre os fatores que mais afetam a biodegradabilidade anaeróbia de substratos lignocelulósicos (ZHENG et al., 2014; DOLLHOFER et al., 2015). Alguns autores relatam valores semelhantes de lignina (1,0 a 38,1%), hemicelulose (2 a 36%) e celulose (12 a 29%) para resíduos de frutas (MAMMA et al., 2008; LIMA et al., 2012; ZHAO et al. , 2016). A composição da fibra do substrato dependerá, especialmente, da proporção relativa da pele e da semente de fontes individuais de frutas e vegetais (PAUDEL et al., 2017).

Aplicando a relação celulose+hemicelulose/lignina observou-se que LS apresentou relação superior (16,17) em comparação aos outros substratos, indicando ser mais biodegradável que os outros substratos estudados. Firmo, (2013) afirma se relação é elevada, pode-se dizer que a biodegradabilidade é mais alta e provavelmente a conversão de biogás é maior. O Substrato CS apresentou menor relação de celulose+hemicelulose/lignina (0,84), indicando ser um substrato de difícil degradação.

Os valores de hemicelulose, lignina e celulose para os substratos de bagaço de laranja, casca de maracujá e bagaço de caju estão próximos do encontrado na literatura (Tabela 26).

Tabela 26 - Porcentagem de fibras do trabalho comparado com a literatura					
Substratos	Lignina	Hemicelulose	Celulose	Outros elementos bioquímicos	Referências
LS	1,35	6,61	15,2	76,74	Este Estudo
Bagaço de laranja	2,81	26,45	9,93	-	Orozco, et al. (2014)
Bagaço de laranja	1,0	13,8	16,2	-	Mamma et al. (2007)
Bagaço de laranja	3,9	7,6	14,9	-	Ramos-Ibarra et al. (2017)
MS	4,89	11,84	25,46	57,81	Este estudo
Casca de maracujá	9,5	13,3	32,3	-	Zhoa et al. (2016)
CS	34,5	16,21	12,74	36,55	Este estudo
Bagaço de caju	38,11	19,21	12,05	-	Lima et al. (2012)

Legenda: LS (Bagaço laranja); MS (Casca de laranja); CS (Bagaço caju).

Fonte: A autora (2019)

4.1.2 Obtenção e Caracterização dos hidrolisados enzimáticos

Neste subtópico serão apresentados a metodologia da obtenção e caracterização físico-química dos hidrolisados enzimáticos de bagaço de laranja e casca de maracujá.

4.1.2.1 Obtenção dos hidrolisados enzimáticos

Os resultados obtidos, após fermentação em estado sólido utilizando casca de maracujá e bagaço de laranja como substrato, para atividades de celulase total -FPase e endoglucanase -CMCase estão dispostos nos itens 4.1.2.1.1 e 4.1.2.1.2.

4.1.2.1.1 Fermentação em Estado Sólido com casca de maracujá como substrato

A atividade máxima da FPase foi de 13,91 U. mL⁻¹ e a da CMCase de 14,46 U.mL⁻¹, sendo obtida no meio fermentado contendo 5 g de substrato e 1% de glicose (Tabela 27).

Tabela 27 - Resultados das atividades de celulase da Fermentação em Estado Sólido com casca de maracujá como substrato

Ensaio	Condições		FPase (U. mL ⁻¹)	CMCase (U. mL ⁻¹)
	Substrato (g)	Umidade (%)		
1	5,0	40	13,91	14,46
2	5,0	60	8,49	8,45
3	10,0	40	12,80	13,33
4	10,0	60	7,93	8,34
5	7,5	50	10,35	10,75
6	7,5	50	9,79	10,26
7	7,5	50	10,32	10,83
8	7,5	50	10,03	10,34

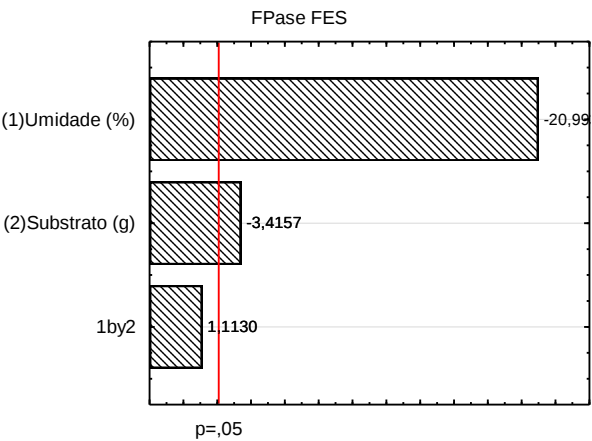
Fonte: A Autora (2019)

Santos et al. (2011) estudaram a fermentação em estado sólido de resíduos de manga utilizando o fungo *Aspergillus niger* e obtiveram menor atividade enzimática para CMCase (7,26 U. mL⁻¹) e FPase (de 2,55 U.mL⁻¹) após 74,5 horas e 98,5 horas, respectivamente.

Mrudula e Murugammal (2011) estudaram a produção de celulase a partir de resíduos de coco através de fermentação em estado sólido utilizando o fungo *Aspergillus niger* e obtiveram atividade enzimática inferior para CMCase e FPase com 3,42 e 1,77 U. mL⁻¹, respectivamente em 96 horas. Junqueira et al. (2019), por sua vez, obtiveram resultados inferiores para atividade enzimática de celulase de 0,57 U. mL⁻¹ usando resíduos de maracujá como substrato e *Aspergillus niger* como fungo. De acordo com os resultados obtidos, o fungo *A. japonicus* mostrou-se promissor na produção de celulase utilizando o substrato de casca de maracujá na FES.

Os gráficos de Pareto mostram a interpretação geométrica para a FPase e CMCase (Figuras 23, 24).

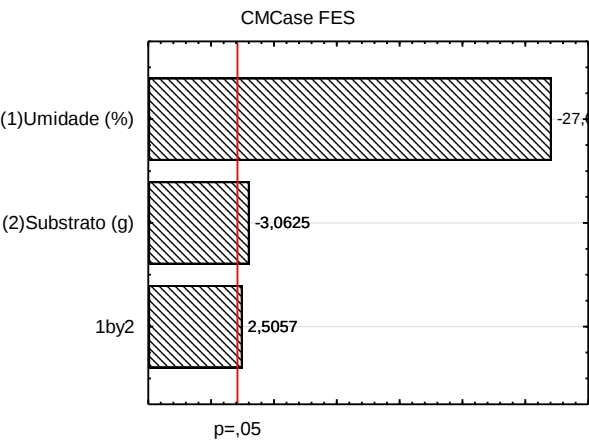
Figura 23 - Gráfico de Pareto para FPase da FES com casca de maracujá como substrato



Fonte: A autora (2019)

Nesse caso, os fatores de primeira ordem foram significantes na produção, os dois interferindo de forma negativa, ou seja, quando se diminui a umidade e a massa de substrato no processo houve um aumento na produção da celulase, dessa forma a fermentação que ocorreu no nível baixo de umidade de substrato, 40% e 5g respectivamente, foi o de melhor produção em relação a FPase.

Figura 24- Gráfico de Pareto (a) para a CMCase da FES com casca de maracujá como substrato



Fonte: A autora (2019)

Em relação a CMCase a interação dos fatores também foi significativa no processo e assim como para a FPase os fatores de primeira ordem interferiram de forma negativa, como a significância da umidade foi maior que a do substrato é possível observar que quando se vai do nível alto para o nível baixo de umidade a variação foi maior do que quando fazemos isso em

relação ao substrato (Figura 24). Assim como para a FPase o ponto de maior produção foi no nível baixo de umidade e substrato.

4.1.2.1.2 Fermentação em Estado Sólido – Celulase laranja

A Tabela 30 apresenta os resultados encontrados na produção via FES, em que os valores de atividade são expressos em unidade enzimática por grama do substrato seco. Nenhuma das variáveis analisadas (substrato e umidade) apresentou efeito significativo frente à produção da celulase total (FPase). Os níveis dessas variáveis poderiam ser estudados em maiores amplitudes, contudo fugiriam das condições do método fermentativo, uma vez que fermentação em condições de umidade superior a 60% corresponde a uma fermentação semi-sólida.

O melhor ponto do planejamento para a celulase total ocorreu nas condições do ponto central com produção de 2,21 U. mL⁻¹, enquanto para a endoglucanase os melhores resultados foram obtidos em 60% de umidade e 10g de substrato, com produção de 5,63 U.mL⁻¹. Delabona et al. (2013) estudaram a produção de celulase a partir de bagaço de laranja através de fermentação em estado sólido utilizando o fungo *Aspergillus niger* e obtiveram atividades enzimática inferior para CMCase com 0,9 U.mL⁻¹, em 120 horas com umidade de 70%. Mamma et al., (2008) investigaram a produção de celulase a partir de casca de laranja utilizando *Aspergillus niger* por fermentação em estado sólido após 1 dia a 70% de umidade e pH 5,0, obtiveram resultado superior ¹para atividade de CMCase (12,9 U.mL⁻¹). De acordo com os resultados obtidos, o fungo *A. japonicus* mostrou-se satisfatório na produção de celulase utilizando o substrato de bagaço de laranja na FES (Tabela 28).

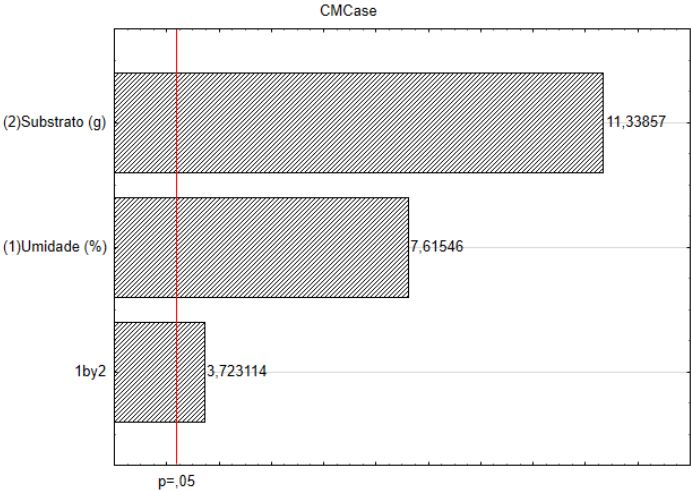
Tabela 28 -Atividade Celulolitica do hidrolisado enzimático de laranja produzido por FES

Ensaio	Condições		FPase (U.mL ⁻¹)	CMCase (U.mL ⁻¹)
	Substrato (g)	Umidade (%)		
1	5,0	40	1,92	4,55
2	5,0	60	1,83	4,78
3	10,0	40	1,59	5,00
4	10,0	60	1,79	5,67
5	7,5	50	1,97	5,07
6	7,5	50	2,21	5,19
7	7,5	50	1,99	5,20
8	7,5	50	2,01	5,15

Fonte: A Autora (2019)

Para a produção de endoglucanase todas as variáveis foram significativas (Figura 25), com valores positivos, de modo que quanto maior for à quantidade de substrato mais favorecida será a produção de endoglucanase. A umidade apresentou efeito positivo e sinérgico com a quantidade de substrato. Mesmo que altas umidades contribuam para a competição microbiana, ela é favorável tendo em vista que em fermentações de vários dias o substrato tende a ressecar e inibir o metabolismo fúngico, enquanto a alta umidade evita a ocorrência desse estresse durante a fermentação, mantendo água disponível até o fim do processo fermentativo.

Figura 25- Gráfico de Pareto para a produção de Endoglucanase por FES utilizando bagaço de laranja



Fonte: A autora (2019)

4.1.2.2 Caracterização do hidrolisado enzimático

Os hidrolisados (LH, MH) foram obtidos a partir de FES, a partir da melhor condição obtida pelo planejamento experimental.

O pH dos hidrolisados enzimáticos situou-se numa faixa ácida, própria de substratos obtidos por processos hidrolíticos, entretanto essa característica confirmou a necessidade do uso de alcalinizante para evitar inibição da etapa de metanogênese no teste BMP (Tabela 29).

Tabela 29 – Caracterização dos hidrolisados enzimáticos

Parâmetro	MH	LH
pH	3,5	4,1
DQO (mg. L ⁻¹)	12.526	30.337

Legenda: MH (Hidrolisado de maracujá); LH (Hidrolisado de Laranja).

Fonte: A autora (2019)

Ruiz et al. (2016) ao trabalharem com casca de laranja pré-tratada com fungos (*Penicillium digitatum*, *P. italicum*) obteve valor de pH (3,9) similar ao obtido no estudo. Outros

autores obtiveram pH ácido (3,0 a 4,5) para resíduos de frutas (MARTIN et al., 2010; GARCIA-PEÑA et al., 2011; LIMA et al., 2012; XU et al., 2012; MARTIN et al., 2013; DEUS et al., 2014).

Em termos de DQO, o hidrolisado LH (30.337 mg.L⁻¹) apresentou, a maior concentração inicial, indicando uma maior carga orgânica a ser degradada, em relação a MH (12.526 mg.L¹). Na literatura, concentrações mais baixas de DQO (1.075 a 10.777 mg. L⁻¹) foram encontradas para o bagaço de laranja (SILES et al., 2016; CARVALHO et al., 2017).

4.1.3 Caracterização dos ensilados de laranja e maracujá

Os resultados da caracterização físico-química dos substratos com silagem estão resumidos na Tabela 30.

Tabela 30 - Caracterização dos substratos *in natura* e ensilados (14 e 21 dias)

Parâmetro	LS14	LS21	MS14	MS21
pH	3,3	3,2	3,3	3,2
Umidade (%)	87,62	88,60	89,69	89,15
ST (%)	12,38	11,4	10,31	10,85
SV (%)	93,74	93,17	90,44	89,62

Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias).

Fonte: A autora (2019)

O pH dos substratos ensilados (LS14, LS21, MS14, MS21) apresentaram valores na faixa ácida (3,2 a 3,3), mantendo-se estável ao longo do processo de silagem (14 e 21 dias). Resultados similares diminuição do pH foram obtidos por Rani e Nand (2004) ao trabalharem com casca de abacaxi ensilada (aos 6 meses). Calabro e Panzera (2017) observaram queda do pH ao estudarem bagaço de laranja ensilado (7, 14, 21 e 37 dias) com estabilização do pH aos 37 dias. Quando o pH da silagem estabiliza é sinal que as bactérias produtoras de ácido láctico presentes na biomassa úmida metabolizam o carboidrato disponível, e produzem substrato intermediário (ácido láctico) para a etapa de metanogênese. Franco et al. (2017) avaliaram a silagem de resíduos de uma mistura de biomassa (girassol, sorgo, ervilhas, *Vicia* sp. e *Trifolium alexandrinum*) verificaram que o pH inicial (4,4) após 7 dias estabilizou e o teor de ácido láctico (0%) inicial aumentou para 11,6% indicando que houve atividade positiva das bactérias produtoras de ácido láctico.

Os resultados obtidos indicaram que os substratos ensilados de laranja apresentaram elevado teor de umidade (87,62% a 88,60%) com aumento da umidade de LS14 em comparação

a LS21. O ensilado de casca de maracujá aos 14 dias (MS14) teve decréscimo da umidade em comparação a MS21 variando de 89,69% a 89,15%. Alto teor de umidade é favorável ao processo de digestão anaeróbia, entretanto para a conservação da silagem a umidade excessiva pode ser prejudicial favorecendo o crescimento de micro-organismos (*Clostridium*) levando a perdas significativas da matéria orgânica (FRANCO et al., 2016).

Pode-se observar que o teor de sólidos voláteis (SV) dos substratos de laranja e maracujá diminuíram com o tempo de silagem. SV do LS14, LS21 variou de 93,74% para 93,17%, com perda de 0,60% após 21 dias. Houve variação significativa de SV para MS14 em comparação MS21, com perda de 0,90% de SV para MS21. Calabro e Panzera (2018) obtiveram resultados similares ao utilizarem bagaço de laranja ensilado (7, 14, 21 e 37 dias) com perdas de SV variando de 96,86% para 95,29%.

Os substratos ensilados foram caracterizados por baixo teor ST. O teor de ST do substrato LS14 diminuiu com o tempo de silagem em comparação ao substrato LS21, variou de 12,38% para 11,4% com perdas significativas de 7,9% após 21 dias. Uma redução similar de ST foi observada em resíduos de casca de laranja após silagem (CALABRÒ; PANZERA, 2017; LOTITO et al., 2018). A redução do conteúdo orgânico é atribuída ao processo de degradação que ocorrem durante o armazenamento (LOTITO et al., 2018).

O teor de ST da casca de maracujá aumentou com o tempo de silagem com ganhos de 1,27% após 14 dias e 6,58% após 21 dias de silagem. Franco et al. (2016) relatam que baixo teor de ST favorece o desenvolvimento de micro-organismos secundários impedindo a estabilização da biomassa levando a perdas de SV durante a silagem.

4.1.4 Caracterização dos inóculos anaeróbios

Os resultados da caracterização dos inóculos, em termos de pH, umidade, ST, SV, análise elementar (C, N), relação C/N são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Caracterização dos inóculos		
Parâmetro	LI	LE
pH	7,72	6,67
Umidade (%)	89,4	94,7
ST (%)	10,5	5,2
SV (%)	75,9	56,8
C (%)	23,55	37,16
N (%)	2,63	6,75
Relação C/N	8,95	5,5

Legenda: LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Os lodos utilizados como inóculos na caracterização inicial apresentaram pH neutro, normalmente reportada para lodos de reatores anaeróbios em equilíbrio. Diversos autores indicam que inóculos granulares e flocculentos apresentam pH na faixa de 6,6 a 8,0 (MARTIN et al., 2010, DE VRIEZE et al., 2015, STEINMETZ et al., 2016, SILES al., 2016, CARVALHO et al., 2017, GAUR; SUTHAR, 2017).

Em termos de teor de umidade (>80%) e sólidos totais (20% menor), estes valores foram próximos aos reportados pela literatura para lodos anaeróbios (FIRMO, 2013, LUCENA, 2016, VALENÇA, 2017). Os inóculos tem um papel essencial de fornecer micro-organismos para degradar o substrato, além de aporte de umidade para garantir a água necessária para o bom funcionamento da digestão anaeróbia.

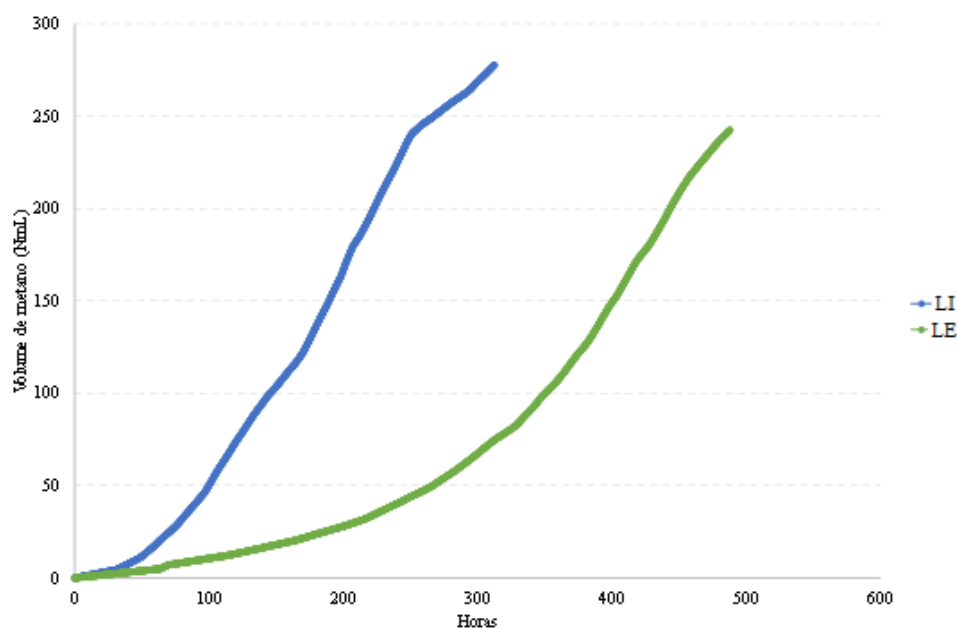
Em termos de sólidos voláteis, o inóculo LI apresentou percentagem (75,9%) superior, em relação ao LE. O LE apresentou maior quantidade de carbono (37,16%) e nitrogênio (6,75%), em relação ao LI. O carbono e o nitrogênio são os principais macronutrientes necessários para o metabolismo e crescimento dos microrganismos (CHERNICHAO, 1997). O LI e LE apresentaram baixa relação C/N, com 8,95 e 5,5, respectivamente, faixa típica encontrada para inóculos anaeróbios (5,0 a 11), facilitando o equilíbrio da relação C/N dentro do reator anaeróbio, entre substrato e inóculo (LUO et al., 2015, PAVLÍK et al., 2016, CARVALHO et al., 2017).

4.1.4.1 Atividade metanogênica específica dos inóculos anaeróbios

Na Figura 26 são apresentados os resultados da produção de metano para cada concentração de lodo e substrato estudado.

Esse experimento foi realizado com concentração de biomassa 2,00 g STV.L⁻¹ e 4,55 g DQO/L de mistura de AGV (acético, butírico e propiônico) como substrato. A produção final de metano obtida para o lodo industrial (LI) foi 278 mL em 312 horas (13 dias) e para o lodo de esgoto de 237,7 mL em 481 horas (20 dias). O tempo de encerramento foi arbitrado para quando do início da inflexão da curva do volume acumulado de metano, visto que o AME é calculado pela tangente máxima dessa curva.

Figura 26 - Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) com lodo anaeróbio industrial e esgoto



Legenda: LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Foram encontrados para o lodo industrial (LI) e esgoto (LE) para atividade metanogênica máxima valores de $0,17 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{dia}$ e $0,15 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{dia}$, respectivamente. E O LI possui aparentemente mais micro-organismos sintróficos (acetogênicos) e metanogênicos necessários à digestão anaeróbia quando comparado ao LE.

Valença et al. (2017) diz que os valores de AME para lodo floculento é menor pois possui mais materiais particulados em comparação ao lodo granular (LI) que é mais homogêneo em termos de biomassa, micro-organismos (conjunto existe), granulometria, sendo mais indicado para reatores anaeróbios.

Angelidaki et al. (2009) recomendam que para lodo granular a atividade metanogênica deve ser de $0,3 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{dia}$ e para lodo floculento $0,13 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{dia}$. Os valores encontrados no trabalho para o lodo granular foram inferiores ao recomendado pelo autor e do lodo floculento superior. A baixa atividade metanogênica do LI pode ser explicada pois o reator no qual foi coletado o lodo estava operando em baixa carga após um período de paralisação (repartida).

Segundo Aquino et al. (2007) a mistura de AGVS utilizado no teste de AME como substrato, não avalia apenas os micro-organismos metanogênicos, mas também a atividade dos micro-organismos que convertem propionato e butirato em acetato. É importante salientar que a avaliação da atividade dos micro-organismos acetogênicos (sintróficos) é importante para a boa operação dos reatores anaeróbios.

Santos (2009) realizou teste de AME com uma mistura de AGVS ($440\text{g}^{-1}.\text{DQO}$) e de $5,00\text{ g STV.L}^{-1}$ de lodo de esgoto coletado de um reator UASB em reatores de 600 mL (500 mL de volume útil). O autor obteve uma atividade metanogênica específica de $0,18\text{ }3\text{ gDQO}_{\text{CH}_4}.\text{g}^{-1}\text{SSV}.\text{dia}$ superior ao encontrado nesse trabalho para o LE. Schneiders et al. (2013) avaliaram a atividade metanogênica específica de dois lodos industriais, um obtido de uma indústria têxtil (lodo aeróbio) e outro de um reator UASB de indústria alimentícia (lodo anaeróbio). Os autores também utilizaram uma mistura de AGV ($122,14\text{ g.DQO.L}^{-1}$) e concentração de lodo de $2,5\text{ g STV.L}^{-1}$. Obtiveram uma AME máxima de 0,10 e 0,17 $\text{gDQO}_{\text{CH}_4}.\text{g}^{-1}\text{SSV}.\text{dia}$ para o lodo têxtil e lodo alimentício, respectivamente. O lodo industrial alimentício obteve o mesmo valor que LI utilizado nesse trabalho.

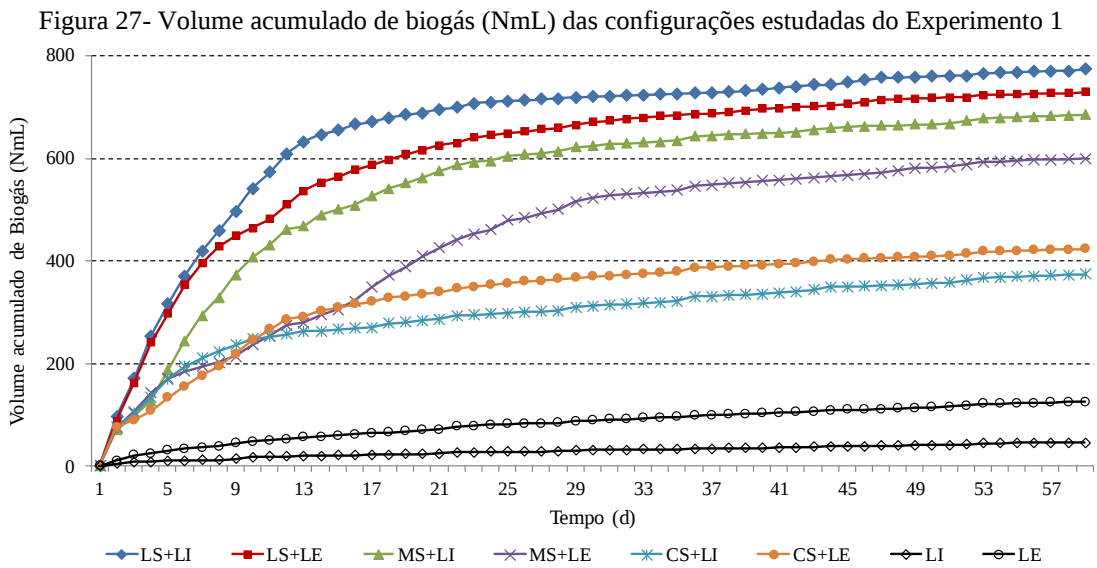
Lozada et al. (2008), realizou o teste de AME de lodo granular proveniente de um reator UASB que tratava efluente de indústria papaleira, os autores conseguiram $0,20\text{ gDQO}_{\text{CH}_4}/\text{g}.\text{SSV}.\text{dia}$, usando uma mistura de AGV ($2,5\text{ gDQO L}$) e $2,5\text{ g STV.L}^{-1}$.

4.2 ETAPA II - EXPERIMENTO 1- AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DE FRUTAS SECOS

O presente subtópico apresenta e discute os resultados do Experimento 1 em termos de volume acumulado, potencial de geração e análise cinética de biogás e metano.

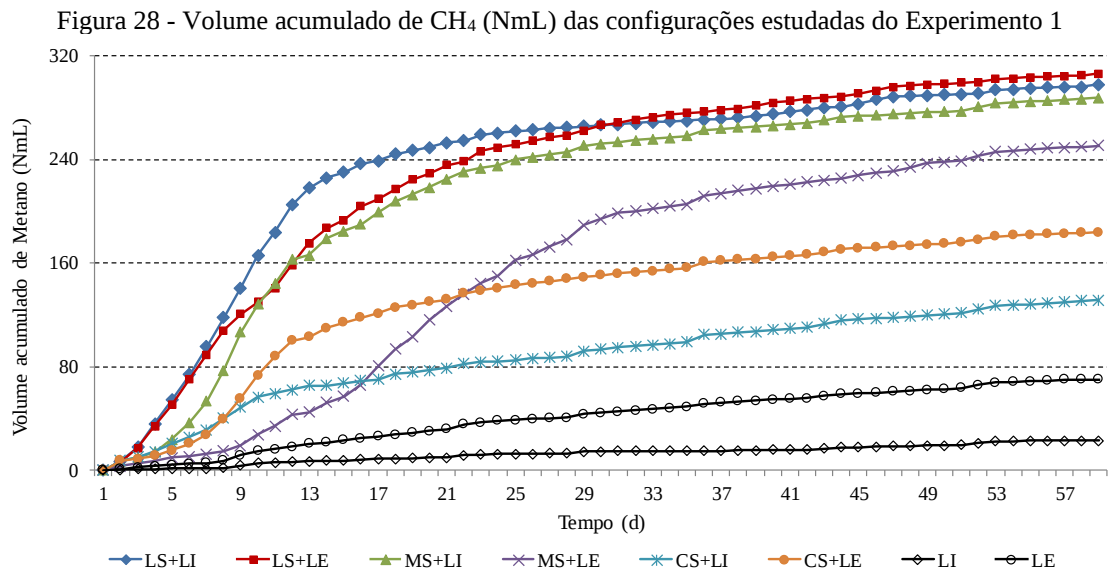
4.2.1 Volume de biogás e metano acumulado do Experimento 1

A produção de biogás e metano média das configurações experimentais utilizadas no Experimento 1 são mostrados nas Figuras 27 e 28.



Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A Autora (2019)



Em termos de produção de biogás, considerando o valor médio das configurações experimentais utilizadas no Experimento 1 (triplicatas) para avaliar o potencial bioquímico de metano (BMP) de resíduos de frutas secos, a configuração utilizando o LS com adição dos inóculos (LS+LI e LS+LE) apresentou os maiores volumes acumulados de biogás (776 e 732 NmL) e CH₄ (299 NmL e 308 NmL, respectivamente). A configuração MS+LI apresentou um volume acumulado de biogás e CH₄ (688 NmL e 289 NmL), similar ao obtido pelas configurações LS+LI e LS+LE, seguido da configuração MS+LE (603 NmL de biogás e 253 NmL de CH₄). O menor volume acumulado de biogás e CH₄ foi da configuração CS com adição de LI e LE (378 NmL e 427 NmL de biogás e 186 NmL e 135 NmL de CH₄) provavelmente devido as características do substrato em termos de fibras.

O volume acumulado de biogás (128 NmL) e CH₄ (70 NmL) do branco LE foi superior ao obtido pelo branco LI, de biogás (47 NmL) e metano (23 NmL). Em ambos os lodos (LE, LI) a produção acumulada máxima foi de 70 NmL e 23 NmL de CH₄, situando a cerca de 23% e 7,5% dos valores máximo e 52% e 17% do mínimo, obtidos nas configurações experimentais dos testes BMP realizados.

Em torno do 30º dia do experimento, mais de 80% do total do biogás acumulado havia sido produzido. Este período de 30 dias é o recomendável e usualmente utilizado como referência para o tempo de detenção hidráulico (TDH), para plantas de digestores contínuos e semi-contínuos.

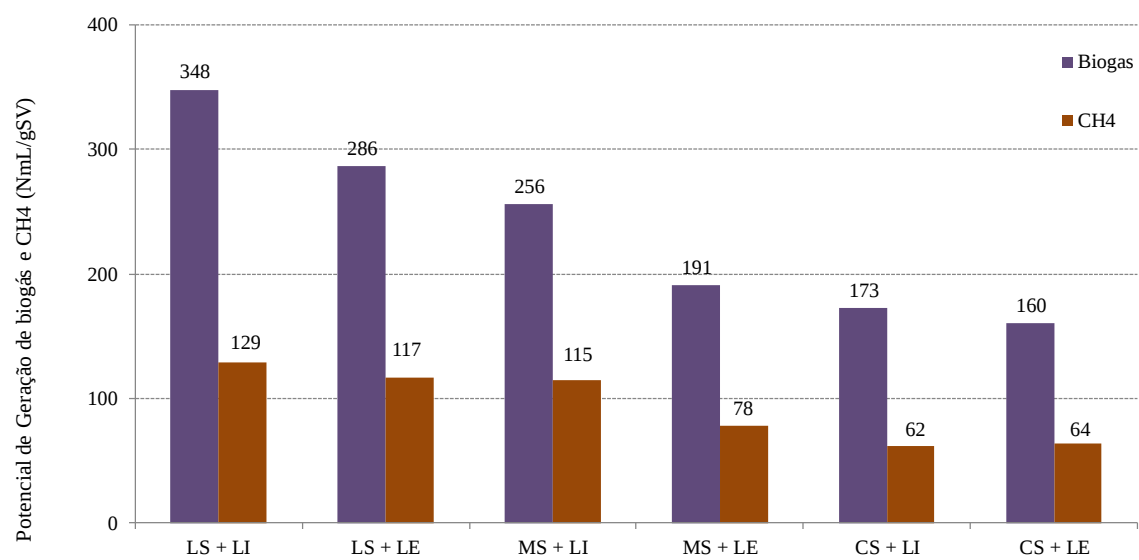
O ensaio foi conduzido por 60 dias apenas devido à escala do experimento conduzido (laboratório), não sendo, portanto, viável e nem necessário como foi observado nos resultados, ampliação da digestão acima de 30 dias (TDH).

4.2.2 Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 1

O potencial de geração de biogás e metano máximo ao longo do tempo das combinações substrato/inóculo, desconsiderando a fração de biogás e metano gerada pelo inóculo, isto é, subtraindo a quantidade de biogás e metano gerada pelo lodo do valor total gerado pelo substrato+inóculo, obtendo assim a quantidade de biogás e metano gerada apenas pelo resíduo estudado no Experimento 1.

A configuração LS com os inóculos (LS+LI, LS+LE) obteve um maior potencial de biogás (348 NmL.g⁻¹ SV e 286 NmL.g⁻¹ SV) e CH₄ (128 NmL CH₄.g⁻¹ SV e 116 NmL CH₄.g⁻¹ SV) em comparação as outras configurações estudadas (Figura 29).

Figura 29 - Potencial de geração de biogás e metano (NmL. g⁻¹SV) das configurações testadas no Experimento1



Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Este fato pode ter relação com as características de composição do substrato em termos de lignina (1,35%), hemicelulose (6,61%) que foram inferiores em comparação aos outros substratos. Além disso, o substrato LS apresentou o maior grau de biodegradabilidade (16,17) com base na relação cel+hemi/lig em relação a MS e CS. Quando essa relação é alta, a biodegradabilidade é mais elevada e consequentemente a conversão de biogás é maior (FIRMO, 2013).

Resultados superiores foram encontrados por Ruiz e Flotats (2016) ao trabalharem com casca de laranja pré-tratada com adição de esterco bovino, e obtiveram um potencial médio de 356 NmL CH₄.g⁻¹ SV, em condições mesofílicas. Martin et al. (2010) encontraram potencial superior de 230 NmL CH₄.g⁻¹ SV utilizando casca de laranja pré-tratada com adição de lodo industrial em condições mesofílicas. Carvalho et al. (2017) nos estudos realizados com casca de laranja pré-tratada com adição de lodo de esgoto obtiveram potencial de biogás e metano superior, variando de 177 a 301 NmL CH₄.g⁻¹ SV, também em condições mesofílicas. Forgacs et al. (2012) reportou um potencial inferior de 102 NmL CH₄.g⁻¹ SV para resíduos de cítricos não tratados e potencial 540 NmL CH₄.g⁻¹ SV, com pré-tratamento de explosão de vapor, correspondendo a um aumento de 426% em comparação a amostras não tratadas. Kaparaju e Rintala (2006) obtiveram 600 NmL CH₄.g⁻¹ SV de potencial de geração para resíduos de cascas sem pré-tratamento em condições termofílicas, certamente, as altas temperaturas interferiram na quebra das moléculas do D-limoneno da casca e influenciando num maior potencial de metano. Santos et al. (2018) obtiveram potencial de biogás (288 NmL CH₄.g⁻¹ SV) e metano (86 NmL CH₄.g⁻¹ SV) inferior com bagaço de laranja com lodo industrial em condições mesofílicas em reatores em batelada.

Estes autores provavelmente encontraram valores superiores de potencial de metano devido ao pré-tratamento que aumentou a digestibilidade anaeróbia desses resíduos, resultando em uma diminuição da concentração de óleos essenciais principalmente o *D*-limoneno, que a inibir as *Arqueas* metanogênicas devido a sua alta toxicidade a estes micro-organismos.

A configuração MS+LI obteve potencial de geração de biogás e metano similar a LS+LE com 264 NmL.g⁻¹ SV de biogás e 114 NmL CH₄.g⁻¹ SV, seguido das configurações CM+LE que obteve 190 NmL.g⁻¹ SV de biogás e 77 NmL CH₄.g⁻¹ SV.

O menor potencial de geração em termos de biogás e metano foi obtido na configuração de CS com inóculos (CS+LI, CS+LE) (Figura 29). O resultado pode estar relacionado à composição de fibras do CS que apresentou um elevado teor de lignina (34,5%) e hemicelulose (16,2%), além disso, apresentou baixo grau de biodegradabilidade (0,83) em comparação aos substratos LS (16,17) e MS (7,62). A digestão de CS com os inóculos apresentaram comportamentos semelhantes e bastante próximos em termos de geração de biogás (173 NmL.g⁻¹ SV e 160 NmL.g⁻¹ SV) e metano (62 NmL CH₄.g⁻¹ SV e 64 NmL CH₄.g⁻¹ SV), indicando que ambos podem ser utilizados como aceleradores do processo para esse tipo de substrato, uma vez que apresentaram potencial semelhante de geração.

Na literatura existem poucos trabalhos que utilizaram digestão anaeróbia para tratar resíduos de maracujá e caju.

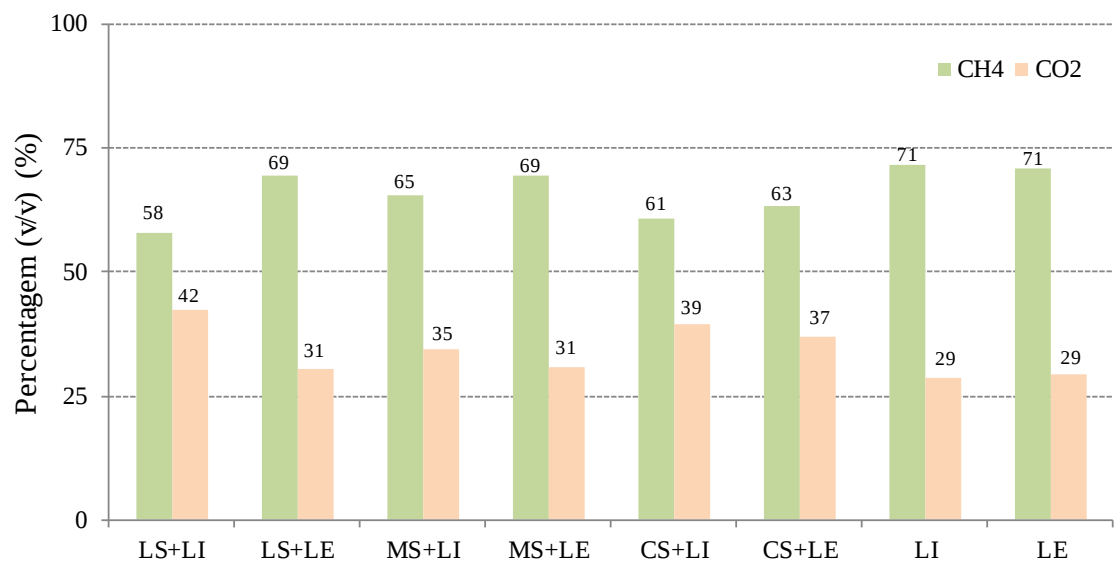
Zhao et al. (2016) trabalhando com a digestão casca de maracujá com lodo de esgoto em reatores em batelada a temperatura de 37°C obteve um potencial superior de metano de 194,8 NmL CH₄.g⁻¹ SV, provavelmente, o potencial de metano do presente trabalho foi inferior devido à relação C/N elevada (51,6), acima da faixa (20 a 30) ideal para digestão anaeróbia interferido no rendimento de metano no reator (FRN, 2013).

Leitão et al. (2011) obtiveram resultados semelhantes de potencial de metano com bagaço de caju com adição de uma mistura de inóculo (líquido ruminal de caprinos, lodo de um reator UASB e esterco bovino) e obtiveram um potencial de geração de metano de 60 NmL/gSV. Prabhudessai et al. (2013) avaliaram a digestão do bagaço de caju com adição de esterco bovino, em reatores de duas fases (hidrólise e metanogênese), e obtiveram potencial de metano similar de 60,7 NmL CH₄.g⁻¹ SV e 64,6 NmL CH₄.g⁻¹ SV, respectivamente, em 25 dias de digestão.

4.2.3 Composição do biogás do Experimento 1

Em termos de composição do biogás os resultados médios das características do metano das configurações foram acima de 58% (Figura 30). Os resultados podem ter associação às próprias características em termos de biodegradabilidade dos resíduos.

Figura 30 - Porcentagem média de metano, em volume, presente nas configurações estudadas no Experimento1



Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

As configurações dos substratos (LS, MS, CS) com o inóculo LE, apresentaram as maiores percentagens de metano (63 a 69%). A configuração LS+LI obteve a menor percentagem (58%). Entretanto, mesmo obtendo a menor percentagem foi a configuração que apresentou o maior potencial de geração de biogás e metano, pois gerou mais biogás e metano em termos de volume acumulado, provavelmente devido as suas características de biodegradabilidade.

Karapaju e Rintala (2006) trabalhando com resíduos de laranja com inóculo de resíduos sólidos putrescíveis digeridos em temperatura termofílica obtiveram percentagem de metano similar de 56%. Ruiz e Flotats (2016) em reatores em batelada com resíduos de laranja com esterco bovino em temperatura mesófila obtiveram percentagem de metano inferior variando de 40 a 42,8%.

Prabhudessai et al. (2013), tiveram valores inferiores de percentagem de metano em torno de 46% para bagaço de caju com esterco bovino em reatores de duas fases em condições mesofílicas.

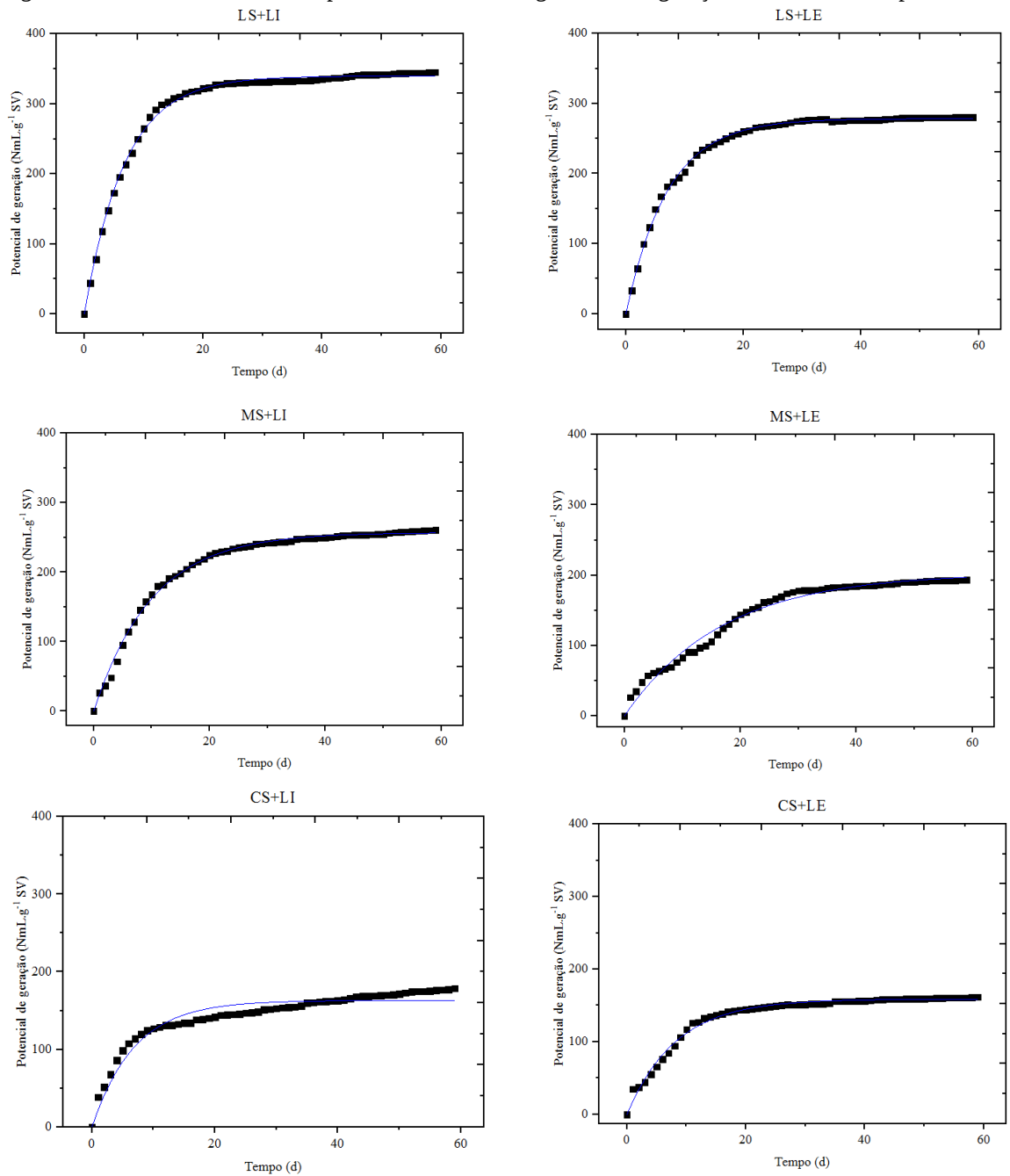
Os valores encontrados de percentagem de metano corroboram com os resultados encontrados na literatura variando de 56 a 73% para resíduos de frutas (BOUALLAGUI et al., 2004, KARAPAJU, RINTALA 2006, RUIZ; FLOTATS, 2016, EDWIGES et al., 2018).

Os inóculos sem adição de substrato (brancos LI e LE) também obtiveram percentagens similares de metano, indicando que os lodos apresentam material orgânico de origem celular (morto) e não biodigerido agregado e disperso no seu conteúdo. Essa matéria orgânica de fácil degradação, quando das condições ambientais adequadas é rapidamente convertida a metano pelas *Archeas* metanogênicas (decaimento endógeno). Essas percentagens elevadas, portanto, indicam: presença de alto conteúdo de material orgânico biodigerível agregado ao lodo.

4.2.4 Cinética de primeira ordem de biogás e metano do experimento 1

O modelo da curva de ajuste da cinética de primeira ordem, utilizando os resultados de potencial de biogás e CH₄ para as configurações estudadas (Figuras 31 e 32). A Tabela 32 sumariza os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste exponencial.

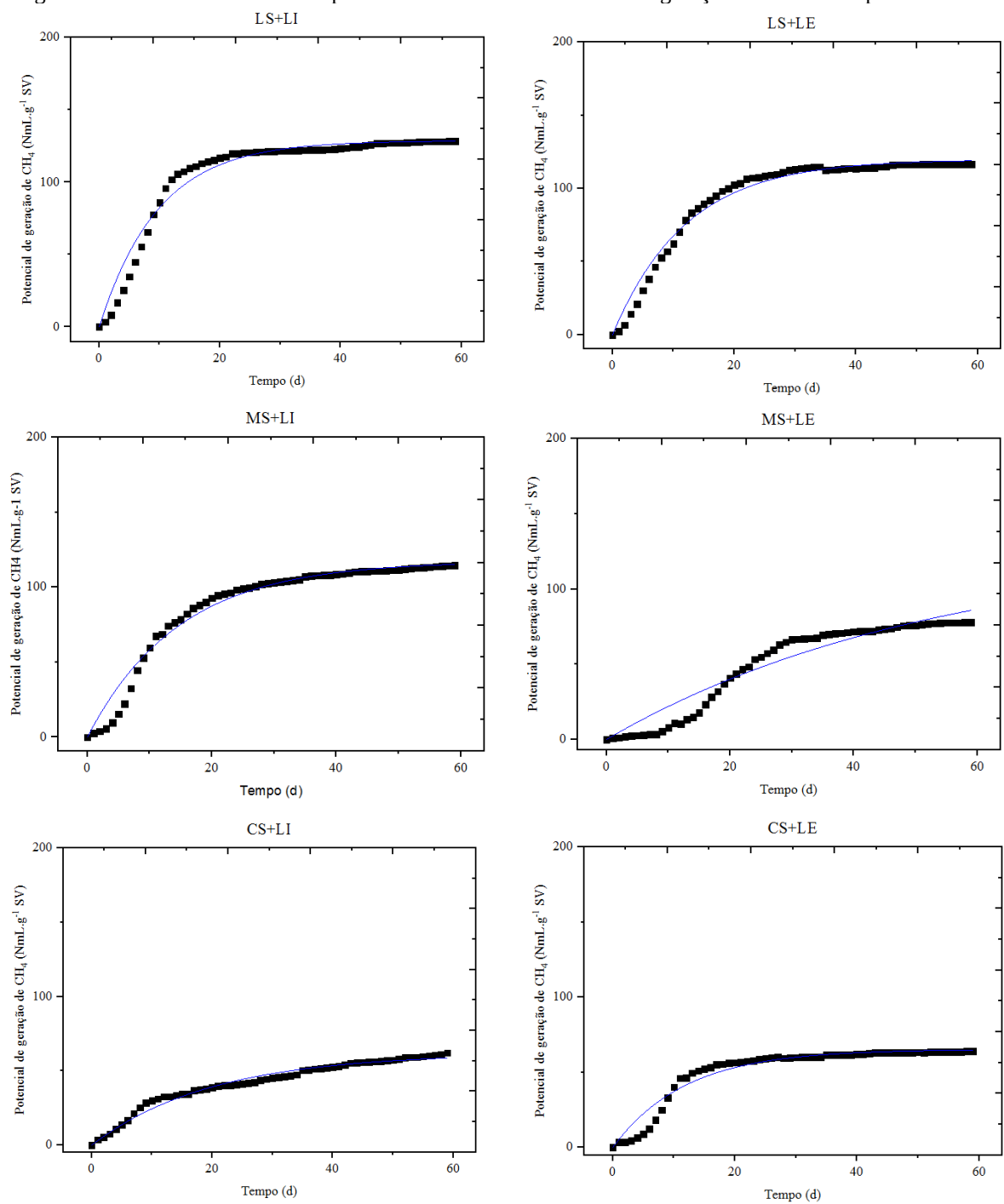
Figura 31 - Curvas de cinéticas de primeira ordem de biogás das configurações estudadas do Experimento 1



Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 32 - Curvas de cinéticas de primeira ordem de metano das configurações estudadas Experimento 1



Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 1

Configurações	Biogás				Metano			
	^a L _o	^a ^{**} L _o	^b K _h	R ²	^a L _o	^a ^{**} L _o	K _h	R ²
LS+LI	348,0	339,7	0,14	0,99	129	128,6	0,10	0,96
LS+LE	286,0	278,4	0,14	0,99	117	119,6	0,08	0,98
MS+LI	256,0	257,0	0,10	0,99	115	117,4	0,07	0,97
MS+LE	191,0	203,1	0,06	0,98	78	128,2	0,02	0,92
CS+LI	173,0	163,1	0,14	0,92	62	61,7	0,05	0,97
CS+LE	160,0	158,9	0,12	0,98	64	65,2	0,08	0,94

Legenda: LS (Bagaço de laranja); CS (Bagaço de caju); MS +LE (Casca de maracujá); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto). a (NmL.g⁻¹ SV); b (d⁻¹); c (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético.

Fonte: A autora (2019)

Em geral, todas as configurações apresentaram um bom ajuste ao modelo cinético de primeira ordem com coeficiente de correlação (R²) variando de 0,92 a 0,99 para as curvas de potencial de biogás e metano (R² variando de 0,92 a 0,98). A constante de degradação (*k_h* d⁻¹) variou de 0,06 a 0,14 d⁻¹ para as curvas de cinética de biogás e para as curvas de cinética de CH₄ a constante (*k_h* d⁻¹) variou de 0,02 a 0,10 d⁻¹ destacando que a maior produção de CH₄ aconteceu nos primeiros 30 dias de digestão anaeróbia indicando que os compostos orgânicos degradáveis foram hidrolisados.

As configurações LS+LI e LS+LE apresentaram o melhor ajuste para modelo cinético de primeira ordem para as curvas de biogás e metano corroborando com os resultados obtidos nos experimentos em termos de potencial de biogás e CH₄. A constante de degradação (*k_h* d⁻¹) para estas configurações foi de 0,14 d⁻¹ para as curvas de potencial de biogás e para as curvas de potencial de metano a constante variou de 0,08 a 0,10 d⁻¹. A configuração MS+LE apresentou a menor constante de degradação para biogás (*k_h* 0,06 d⁻¹) e metano (*k_h* 0,02 d⁻¹). O parâmetro *k_h* refere-se à tendência de inclinação do processo de produção de metano, ou seja, degradação mais rápida, menor volume de digestores anaeróbios e menor tempo de detenção hidráulica.

Li et al. (2013) obtiveram para resíduos de frutas e vegetais valores similares de constante de degradação de 0,07 d⁻¹. Zhao et al. (2016) encontraram para resíduos de frutas valores de *k_h* na mesma faixa variando de 0,02 a 0,10 d⁻¹. Edwiges et al. (2018) encontraram valores superiores de *k_h* variando de 0,39 a 0,66 d⁻¹ para resíduos de frutas e vegetais utilizando o modelo cinético de primeira ordem.

4.2.5 Curva cinética de Gompertz modificada de biogás e metano do experimento 1

A análise cinética de biogás e metano das configurações estudadas com base no modelo cinético Gompertz modificado (Figuras 33, 34). A Tabela 33 sumariza os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste de regressão não linear.

Figura 33- Curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás das configurações estudadas no Experimento 1

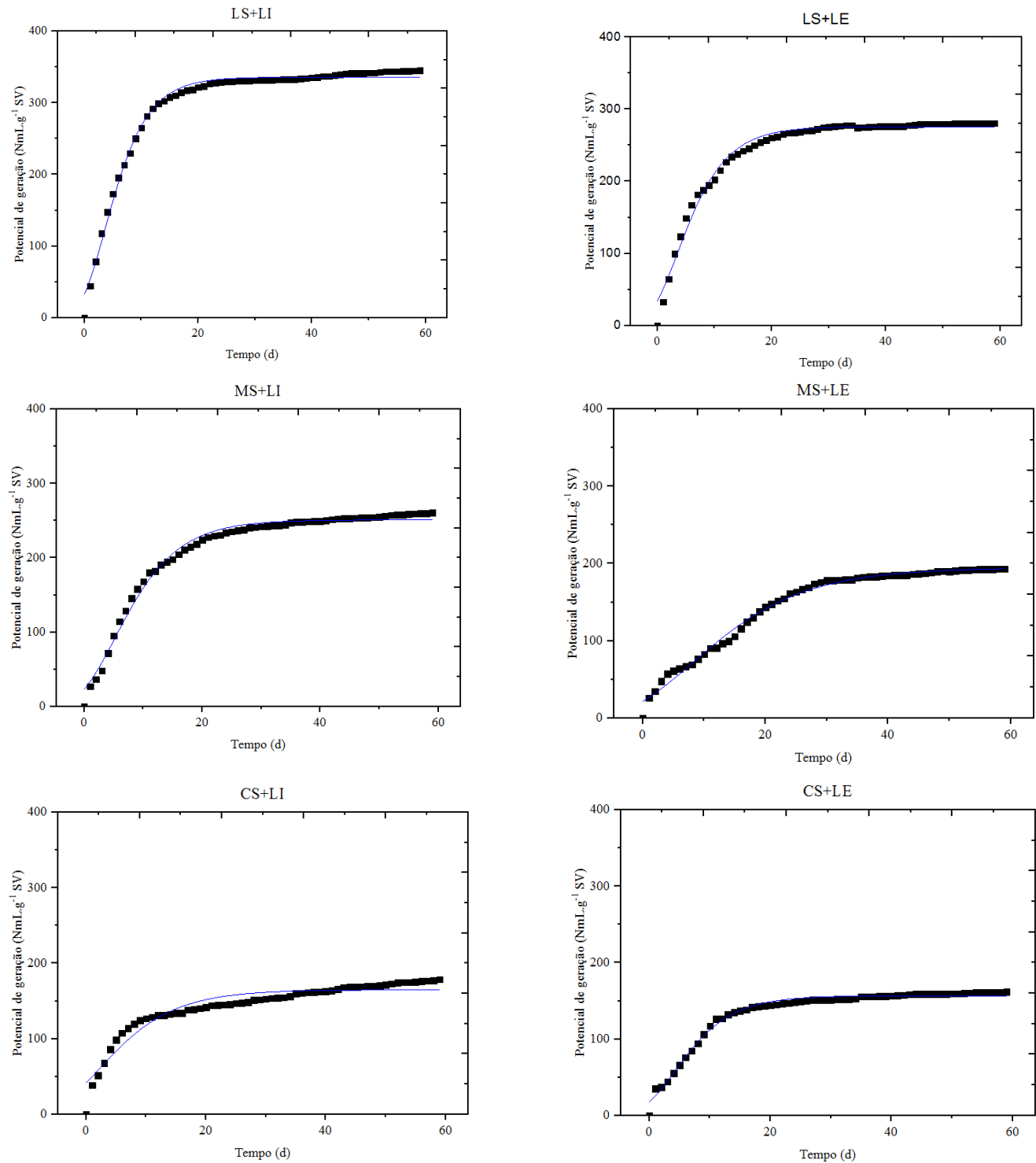


Figura 34 - Curvas cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas Experimento 1

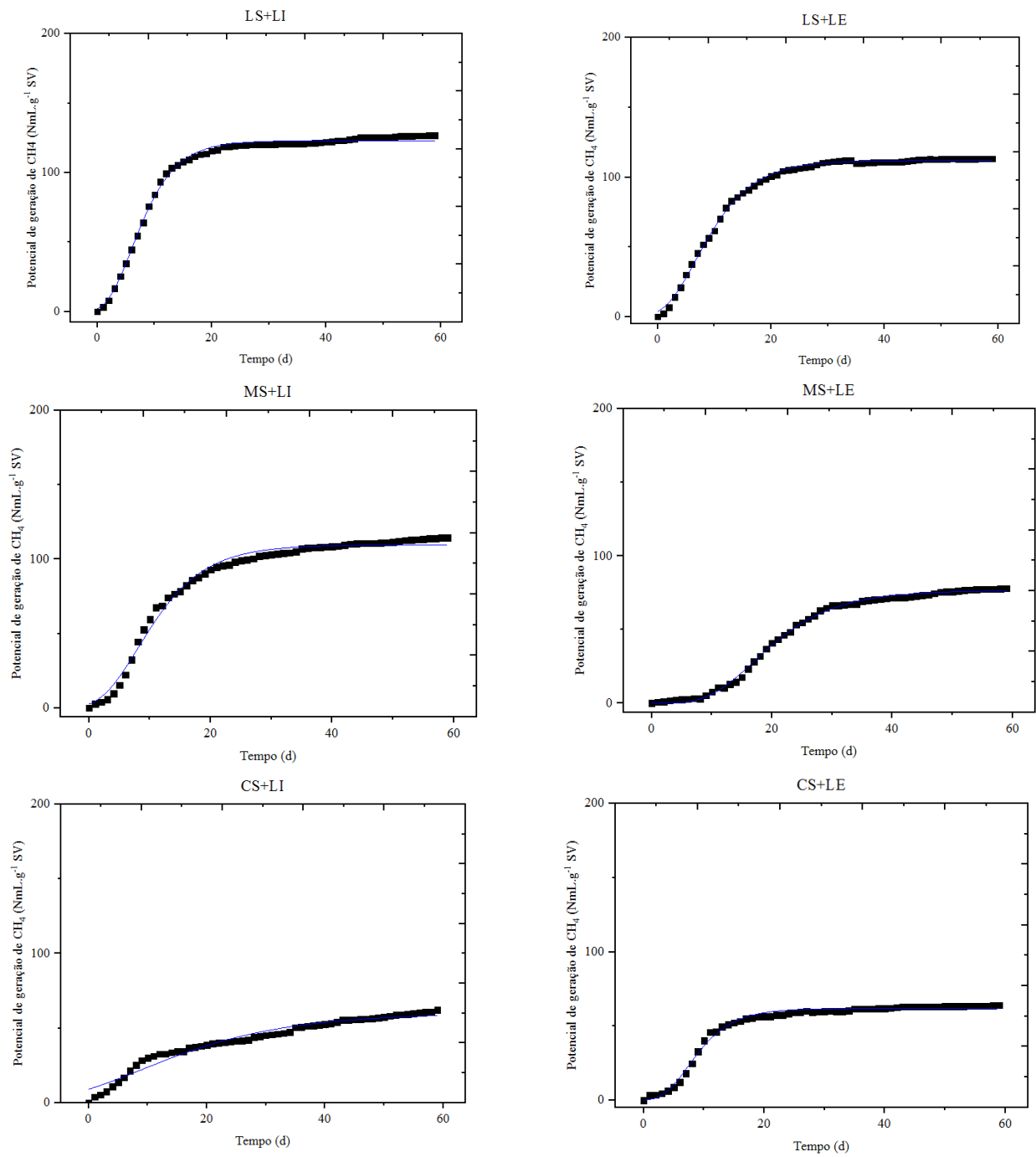


Tabela 33- Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas no Experimento 1

Configurações	Biogás					Metano				
	^a *L _o	^a **L _o	^b Rb	^c λ	R ²	^a *L _o	^a **L _o	^b Rb	^c λ	R ²
LS+LI	345,2	335,96	28,73	-0,68	0,99	129,0	123,0	10,51	1,70	0,99
LS+LE	280,39	275,70	20,83	-1,30	0,98	117,0	111,90	7,41	1,25	0,99
MS+LI	260,62	251,11	15,26	-0,82	0,99	115,0	109,61	6,61	1,96	0,99
MS+LE	193,24	194,76	6,68	-2,26	0,99	78,0	76,60	3,75	9,40	0,99
CS+LI	178,27	164,77	8,56	-4,80	0,91	62,0	60,0	1,58	-5,04	0,96
CS+LE	161,52	156,71	10,80	-1,14	0,99	64,0	61,80	5,52	3,23	0,99

Legenda: LS (Bagaço de laranja); MS (Casca de maracujá); CS (Bagaço de caju); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto). a (NmL.g⁻¹ SV); b (NmL.d⁻¹); c (d) d (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético.

Fonte: A autora (2019)

Todas as configurações estudadas para as curvas de potencial de biogás e metano apresentaram ajuste adequado para este modelo, com R² variando de 0,91 a 0,99. A taxa máxima de produção de biogás e metano variou de 8,56 a 28,73 NmL.d⁻¹ e 1,58 a 10,51 NmL.d⁻¹, respectivamente. A configuração LS+LI apresentou a maior taxa de produção de biogás (28,73 NmL.d⁻¹) e metano (10,51 NmL.d⁻¹), corroborando com os resultados de melhor potencial de biogás e metano. As configurações MS+LE e CS+LI obtiveram as menores taxas de produção para biogás (6,68 NmL.d⁻¹) e metano (1,58 NmL.d⁻¹), respectivamente.

Todas as configurações estudadas obtiveram fase lag (λ) rápida (-4,80 a -0,68 d), para produção de biogás e mais lenta para produzir metano (-5,04 a 9,4 d). Zhao et al. (2016) encontraram para resíduos de frutas valores de λ similar variando de -1,50 a 9,4 d. A configuração CS+LI apresentou λ mais rápida para produzir biogás (-4,80 d) e metano (-5,04 d), entretanto em termos de potencial de biogás e metano não foi a configuração que obteve o melhor resultado. A configuração MS+LE apresentou λ mais lenta para produzir metano, indicando que os micro-organismos demoraram mais tempo para ser adaptar ao meio e começar a produzir biogás e metano.

Os valores de L₀ do modelo cinético foram próximos aos valores L₀ experimental, indicando que o modelo de Gompertz modificado pode ser utilizado para ajustar as curvas de biogás e metano desses substratos estudados. A determinação de dados cinéticos é de importância para comparação com outros tipos de reatores, assim como no *scale up* e determinação de parâmetros de operação como o TDH.

4.2.6 Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do experimento 1

Na Tabela 34 são apresentadas as características das configurações dos ensaios BMPs, antes e após os testes.

Tabela 34 - Caracterização inicial e final das configurações do Experimento 1						
Parâmetro	LS+LI	LS+LE	MS+LI	MS+LE	CS+LI	CS+LE
pH inicial	6,7	6,5	6,9	7,6	7,7	7,7
pH final	7,1	7,2	6,7	7,1	6,8	6,9
Condutividade inicial (µs.cm ⁻¹)	817	855	2226	2294	750	5950
Condutividade Final (µs.cm ⁻¹)	5358	7652	7402	7969	1353	6962
DQO inicial (mg. L ⁻¹)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
DQO final (mg. L ⁻¹)	415	411	582	761	407	501
Remoção de DQO (%)	79,2	79,4	70,8	61,9	79,6	74,9
Alcalinidade final (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	4510	4521	7004	5284	4677	5385
AGV (mg HÁc.L ⁻¹)	57	75	3500	3054	7179	8112
AGV/AT	0.016	0.012	0,59	0,58	1,46	1,62

Legenda: LS (Bagaço de laranja); MS (Casca de maracujá); CS (Bagaço de caju); LI (lodo industrial); LE (lodo de esgoto). Obs: Não foi realizada AT inicial nos BMP, *Média das triplicatas para cada parâmetro

Fonte: A autora (2019)

Em termos do pH, os valores iniciais médios de todas as configurações com substratos (LS, MS, CS) e inóculos (LI e LE) encontram-se próximos à faixa de pH ideal para os microrganismos metanogênicos (6,5 a 7,5) (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994, CHERNICHARO, 1997, DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Ao fim dos ensaios, o pH de todas as configurações foi mantido dentro da faixa recomendada para digestão anaeróbia, indicando que a quantidade de bicarbonato de sódio (0,5g de NaHCO₃. g⁻¹DQO) utilizada, assegurou estabilidade do pH em todos os reatores, durante os 60 dias de experimento.

Observou-se que em todas as configurações experimentais a condutividade elétrica aumentou da condição inicial para a final nos BMP (Tabela 28).

Ruiz e Flotats (2016) encontraram para resíduos de laranja uma condutividade elétrica inicial variando de 530 a 893 µs.cm⁻¹corroborando com as configurações LS+LI, LS+LE, LH+LI. Carvalho et al. (2017) obtiveram uma condutividade elétrica inicial maior para resíduos de laranja variando de 1110 a 1260 µs.cm⁻¹similar as configurações LH + LE e CS + LE e a maioria das configurações apresentou condutividade elétrica final dentro da faixa recomendada por Alcântara (2007), que indica a faixa de 2900 a 7.700 µs.cm⁻¹para fase

metanogênica. Rocha (2009), afirma que o aumento da condutividade elétrica é um indicativo de que a matéria orgânica foi biodegradada de forma anaeróbica pelos micro-organismos.

Com relação à alcalinidade total, observou-se que a maioria das configurações experimentais ficaram próximas à faixa recomendada de alcalinidade total (2500 a 5000 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), ou seja, a adição de bicarbonato de sódio nos reatores apresentou efeito positivo para manter o pH dentro da faixa de neutralidade e o tamponamento dos meios reacionais, durante os 60 dias do experimento.

Karlsson (2014), afirma ainda que para manter um pH neutro e estável é necessário que a alcalinidade do meio seja relativamente elevada e constante, pois a alcalinidade é uma medida da quantidade de substâncias alcalinas (básicas) presentes no processo de geração de biogás. Deste modo, houve adição de bicarbonato de sódio em todos os ensaios do processo. Neste sentido, esta adaptação metodológica foi positiva, garantindo o efeito-tampão nos reatores e a sua não acidificação, comum em ensaios potencial bioquímico de metano (BMP). No teste de BMP clássico não é utilizado o bicarbonato, o que na maioria das vezes provoca a acidificação de substratos facilmente degradáveis devido a ação de s hidrolítico-fermentativos nas fases iniciais da digestão anaeróbia.

A configuração CS+LI apresentou alcalinidade total (7005 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) muito próxima do máximo indicado pela literatura (7004 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), podendo ter sido prejudicial e interferir no equilíbrio do reator anaeróbio (SANDBERG; AHRING, 1992), entretanto, o excesso de alcalinidade total não foi prejudicial à etapa de metanogênese, tendo em vistas os elevados resultados de metano (>60%), no biogás proveniente desta configuração, provavelmente devido à manutenção da relação AGV/AT, na faixa adequada entre, 0,3 e 0,4.

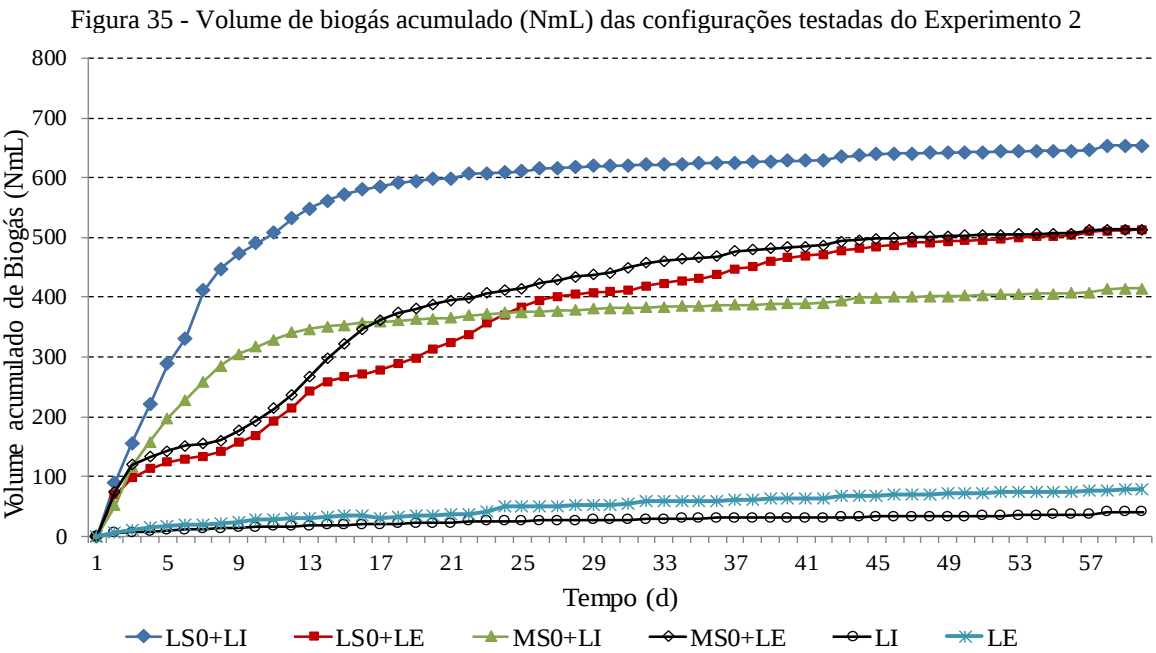
A concentração de DQO inicial de todas as configurações foi padronizada, de acordo com a metodologia de Field et al. (1988), para 2000 mg. L^{-1} . Na Tabela 28, observa-se que a redução média da DQO (298 a 582 mg. L^{-1}) foi satisfatória, com a conversão da maioria das matérias orgânicas em biogás por microrganismos anaeróbios indicando estabilidade do processo. As configurações LS+LI, LS+LE e CS+LI obtiveram as melhores eficiências de remoção de DQO, cujos valores foram acima de 79%. A configuração CM+LE apresentou a menor eficiência de remoção em DQO, atingindo 61,93%. Carvalho et al. (2017) obtiveram uma eficiência de remoção de DQO inferior, variando de 60 a 67%, estudando a digestão de resíduos de laranja (30% em massa) com de lodo de esgoto (70% em massa) em reatores semi-contínuos de 16 L. Santos (2016) estudaram a digestão anaeróbia simultânea de resíduos de cítricos com dejetos suíno (inóculo) em reatores em batelada e obtiveram uma eficiência de remoção de DQO superior de 97%.

4.3 ETAPA II- EXPERIMENTO 2 – AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS *IN NATURA*

O presente subtópico apresenta e discute os resultados do Experimento 2 em termos de volume acumulado, potencial de geração e análise cinética de biogás e metano.

4.3.1 Volume de biogás e metano acumulado

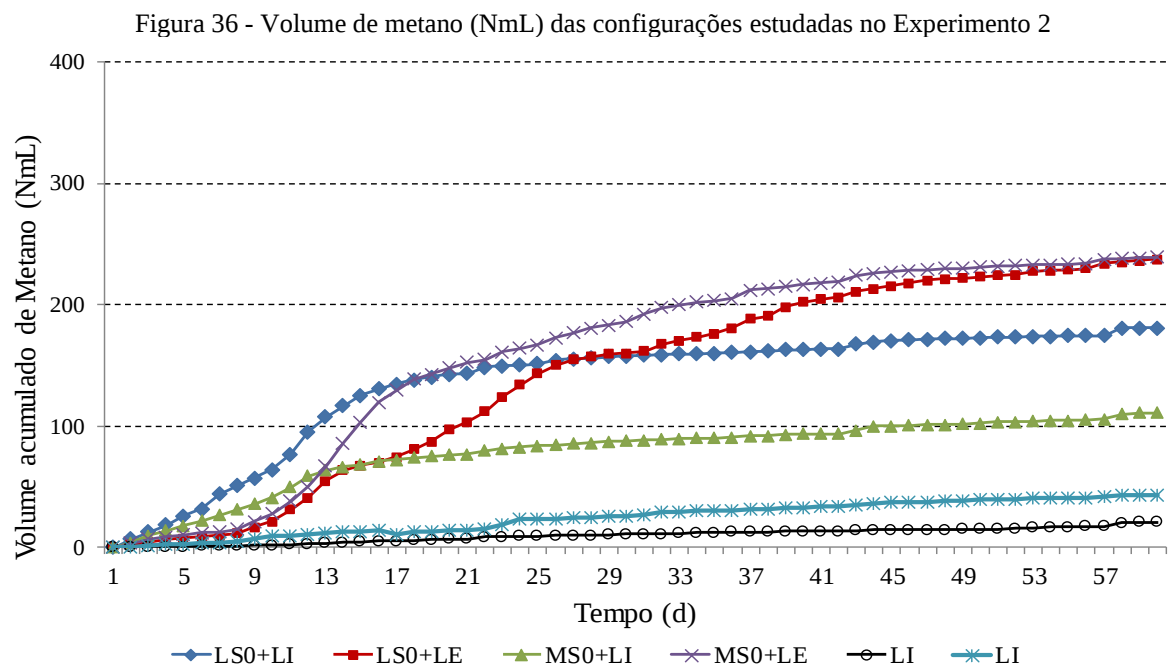
Em termos de produção de biogás acumulado, considerando o valor médio das configurações experimentais utilizadas no Experimento 2 de resíduos de frutas *in natura*, a configuração LS0+LI, apresentou volume acumulado de biogás (654,4 NmL) superior, seguido das configurações LS0+LE (513,9 NmL) e MS0+LE (513,6 NmL) que obtiveram valores similares. O menor volume acumulado de biogás (415,1 NmL) foi da combinação MS0+LI (Figura 35).



Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Em relação ao volume acumulado de CH₄ as configurações LS0+LE (513,9 NmL) e MS0+LE (513,6 NmL) apresentaram os melhores resultados, seguido da configuração LS0+LI (180,0 NmL). A combinação MS0+LI apresentou o menor volume acumulado de CH₄ (111,0 NmL) (Figura 36).



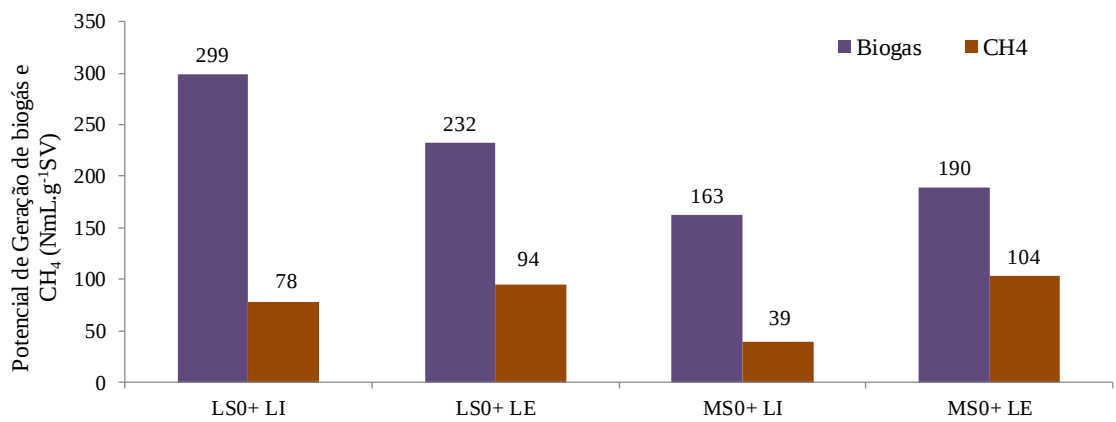
Fonte: A autora (2019)

Pode-se observar que em níveis de produção de volume de metano na digestão com bagaço de laranja e casca de maracujá *in natura*, o inóculo LE acelerou a etapa de hidrólise, consequentemente houve maior produção de metano em comparação ao LI.

4.3.2 Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 2

O maior potencial de geração de biogás (299 NmL.g⁻¹ SV) foi da combinação do bagaço de laranja *in natura* com lodo industrial (LS0+LI), seguido das configurações LS0+LE (232 NmL.g⁻¹ SV) e MS0+LE (190 NmL.g⁻¹ SV) (Figura 37). Em termos de potencial de geração de metano as configurações MS0+LE (104 NmL.CH₄g⁻¹ SV) e LS0+LE (94 NmL.CH₄g⁻¹ SV) apresentaram os melhores resultados, seguido de LS0+LI (78 NmL.CH₄g⁻¹ SV).

Figura 37 - Potencial de geração de biogás e metano (NmL.g⁻¹ SV) das configurações estudadas no Experimento 2



Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

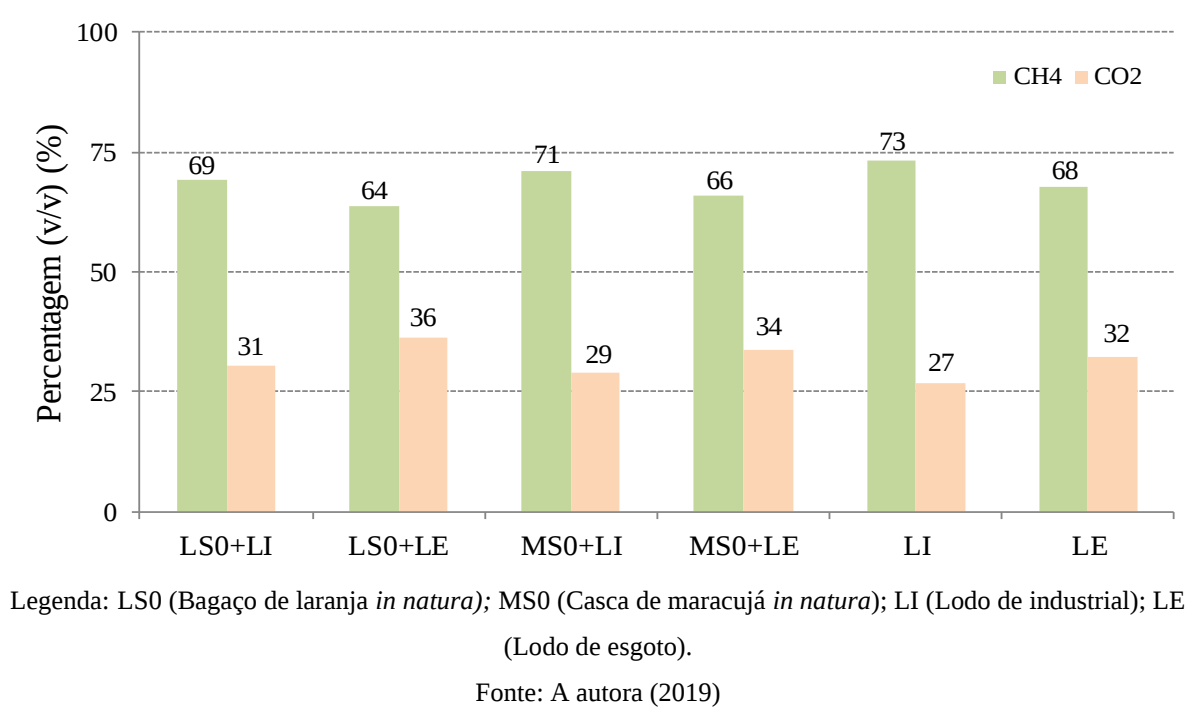
Fonte: A autora (2019)

Resutados similares de potencial de metano (102 NmL CH₄.g⁻¹ SV) foram encontrados por Forgacs et al. (2012) e para resíduos de cítricos *in natura* utilizando reatores em batelada em condições termofilicas. Outros autores obtiveram potencial de geração de metano (360 NmL. CH₄g⁻¹ SV) superior ao avaliarem a digestão anaeróbia de bagaço de laranja *in natura* com adição de inóculo anaeróbio (digestato líquido) em reatores batelada de (1,1 litros) em condições mesófilicas durante 30 dias (Calabré e Panzera (2018). A configuração MS0+LE obteve o menor potencial de biogás (163 NmL.g⁻¹ SV) e metano (39 NmL.CH₄g⁻¹ SV), sendo 266% menor, em comparação ao melhor resultado de potencial de geração metano.

4.3.3 Características do biogás do Experimento 2

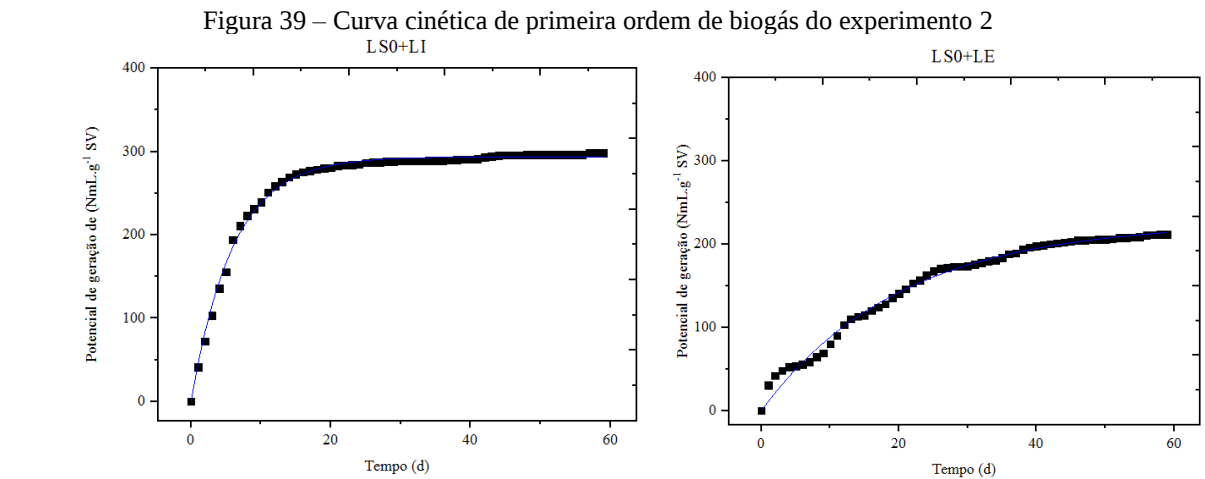
Em termos composicionais, todas as configurações apresentaram elevada produção de CH₄ (64-71%) atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia (Figura 38). A configuração MS0+LE apresentou a melhor percentagem de metano (71%), enquanto a configuração LS0+LE obteve a menor porcentagem de metano (64%) quando comparado às outras configurações. Os valores encontrados de percentagem de metano encontram-se na faixa dos resultados descritos na literatura que variam de 57 a 73% para resíduos de frutas (BOUALLAGUI et al., 2004; EDWIGES et al., 2018).

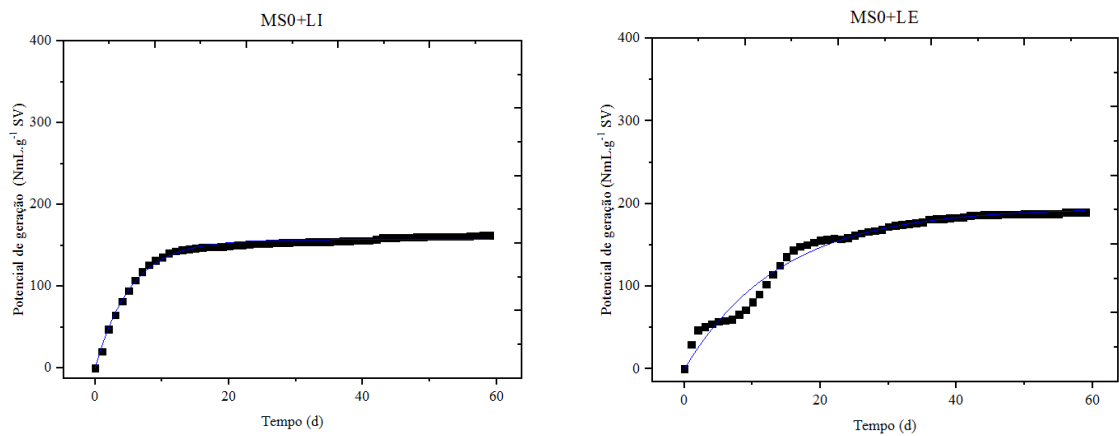
Figura 38 - Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada Experimento 2



4.3.4 Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 2

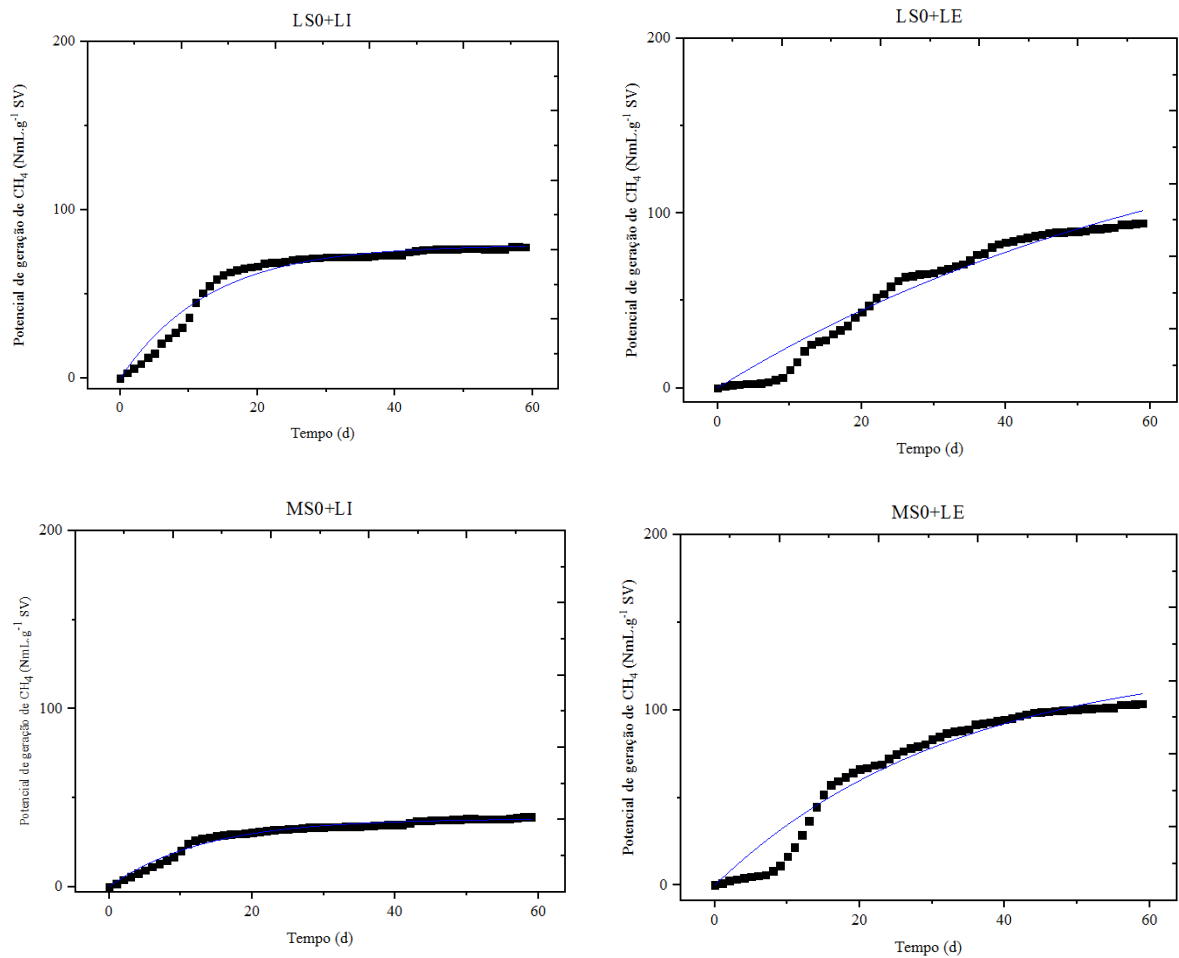
O modelo da curva de ajuste da cinética de primeira ordem, utilizando os resultados de potencial de biogás e CH₄ para as configurações estudadas (Figuras 39 e 40).





Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Figura 40 - Curva cinética de primeira ordem de metano do Experimento 2



Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

A Tabela 35 resume os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste exponencial.

Tabela 35 - Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 2								
Configurações	Biogás				Metano			
	a^*L_o	$a^{**}L_o$	bK_h	R^2	a^*L_o	$a^{**}L_o$	bK_h	R^2
LS0+LI	299,0	293,8	0,17	0,99	78,0	79,2	0,08	0,96
LS0+LE	232,0	226,1	0,04	0,99	94,0	176,1	0,02	0,96
MS0+LI	163,0	157,2	0,18	0,99	39,0	38,2	0,07	0,98
MS0+LE	190,0	195,0	0,07	0,98	104,0	130,9	0,03	0,95

Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL.g⁻¹ SV); b (d⁻¹); c (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético;

Fonte: A autora (2019)

Pode-se observar que os melhores resultados de constante de degradação (k_h d⁻¹) em termos de potencial de biogás (0,17 a 0,18 d⁻¹) e CH₄ (0,07 a 0,08 d⁻¹) foram para as configurações que continham o LI adicionado. LS0+LI apresentou a constante de degradação mais rápida em termos de potencial de biogás (0,18 d⁻¹) e metano (0,08 d⁻¹). A constante cinética para as configurações que continham o LE obteve valores de 0,04 a 0,07 d⁻¹ para potencial de biogás e 0,02 a 0,03 para CH₄, indicando que a etapa de hidrólise foi mais lenta. O parâmetro k_h refere-se à tendência de inclinação do processo de produção de metano, ou seja, um maior valor de k implica numa degradação mais rápida (PARAMESWARAN; RITTMANN, 2012; ZHAO et al., 2016).

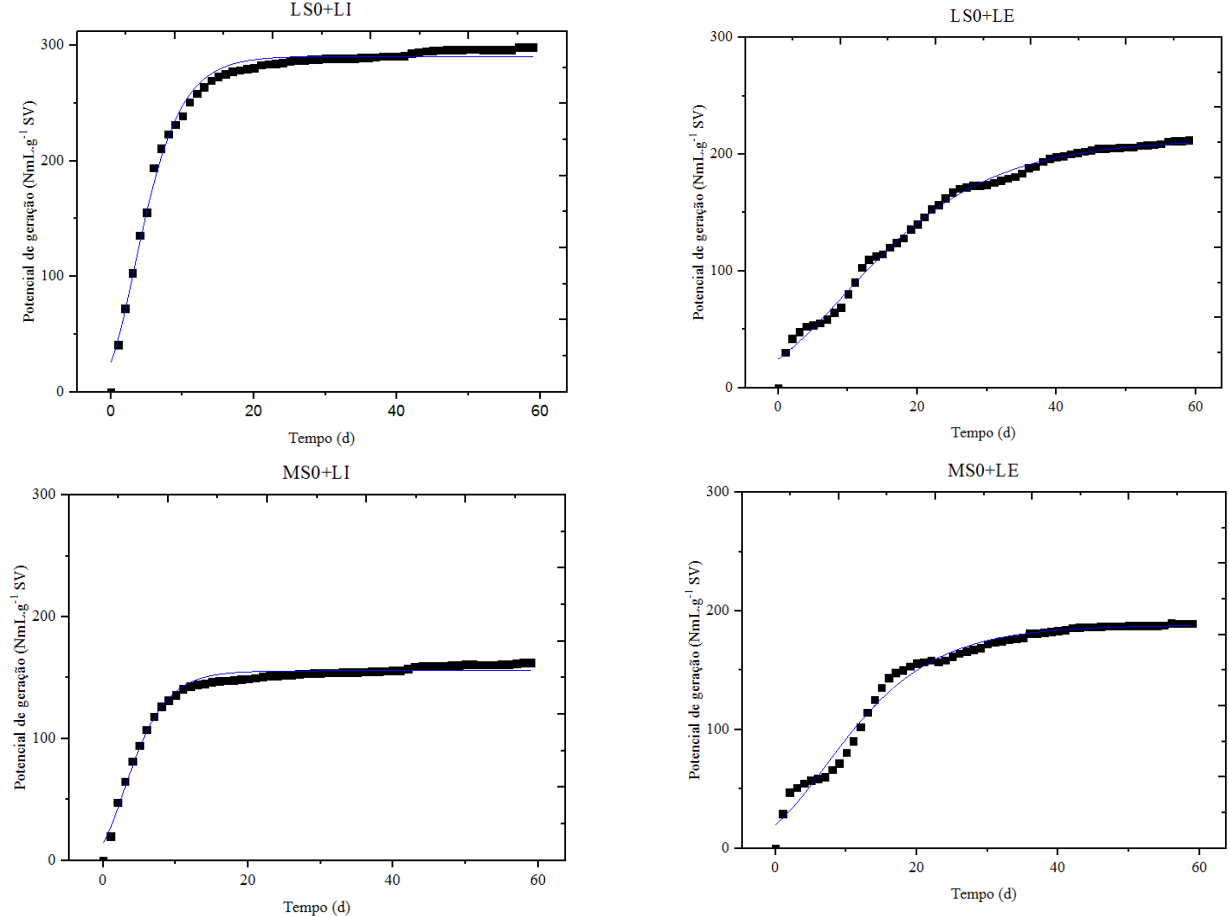
Os valores de L_o das curvas cinéticas de primeira ordem foram similares ao L_o experimental das configurações estudadas. Valores similares de k_h (0,02 a 0,12 d⁻¹) foram obtidos por Zhao et al. (2016) ao trabalharem com resíduos de frutas e vegetais.

De forma geral, os resultados experimentais apresentaram ajuste cinético satisfatório para o modelo cinético de primeira ordem com coeficiente de correlação (R^2) de biogás (0,98 a 0,99) e metano (0,95 a 0,98) elevados, indicando que o modelo utilizado foi adequado para descrever os dados experimentais do teste BMP das configurações estudadas (ANGELIDAKI et al., 2009; DONOSO-BRAVO et al., 2010; DA SILVA et al., 2018).

4.3.5 curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 2

As Figuras 41, 42 mostram a análise cinética de biogás e metano das configurações estudadas com base no modelo cinético Gompertz modificado. A Tabela 36 resume os parâmetros deste modelo obtidos através de regressão não linear.

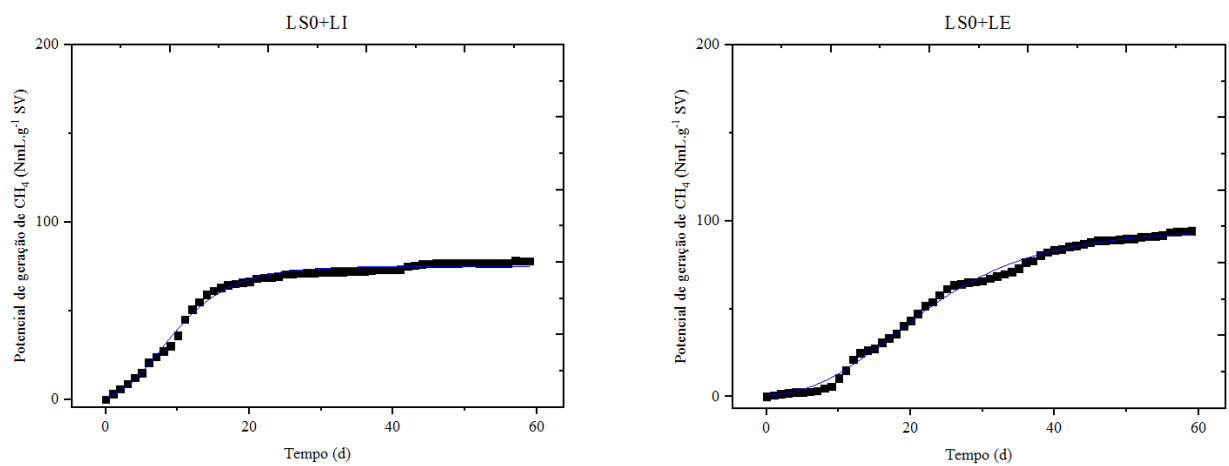
Figura 41 – Curva de cinética de Gompertz modificada de biogás das configurações estudadas do Experimento 2

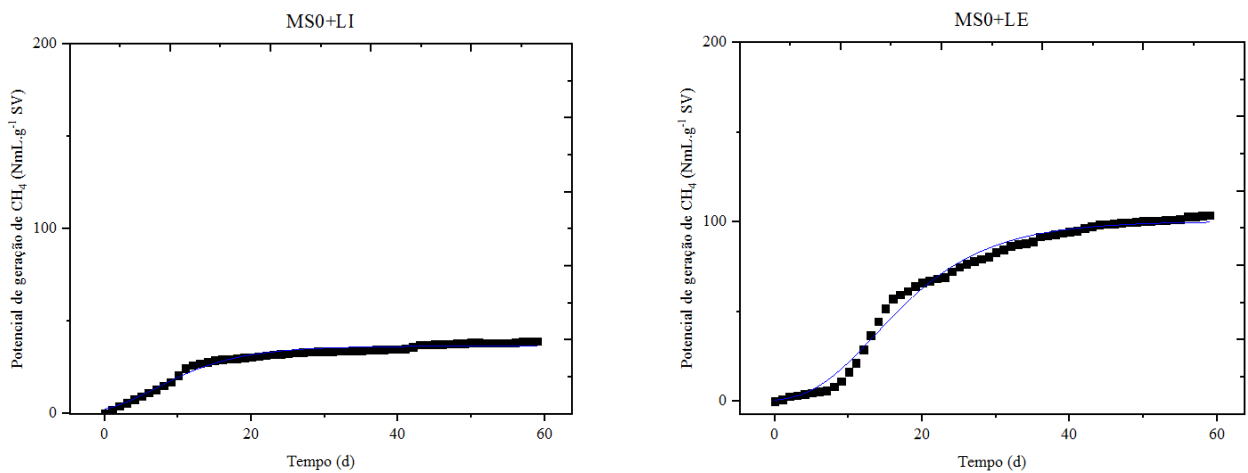


Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 42 - Curvas de cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas do Experimento 2





Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Tabela 36 - Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas Experimento 2

Configurações	Biogás					Metano				
	a*L _o	a**L _o	^b Rb	^c λ	R ²	a*L _o	a**L _o	^b Rb	^c λ	R ²
LS0+LI	298,5	290,72	29,02	0,41	0,99	78,0	75,10	5,06	2,09	0,99
LS0+LE	211	213,12	6,5	-2,76	0,99	94,5	94,51	3,17	6,49	0,99
MS0+LI	163,0	155,76	17,31	-0,44	0,98	34,1	36,34	2,0	0,22	0,97
MS0+LE	190,0	188,12	7,9	-1,64	0,98	104	100,34	4,36	5,09	0,99

Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL.g⁻¹ SV); b (NmL.d⁻¹); c (d); d (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético.

Fonte: A autora (2019)

Todas as configurações estudadas para as curvas de potencial de biogás e metano apresentaram ajuste adequado para este modelo, com R² variando de 0,97 a 0,99. O modelo cinético é considerado indicado e satisfatório quando o R² das curvas cinéticas é acima de 0,90 (DA SILVA et al., 2018).

A taxa máxima de produção de biogás e metano variou de 6,5 a 29,02 NmL.d⁻¹ e 2,0 a 5,06 NmL.d⁻¹, respectivamente. A configuração LS0+LI apresentou a maior taxa de produção de biogás (29,02 NmL.d⁻¹) e metano (5,03 NmL.d⁻¹), em contraste, as configurações LS0+LE e MS0+LI obtiveram as menores taxas de produção de biogás (6,5 NmL.d⁻¹ SV) e metano (2,0 NmL.d⁻¹), respectivamente.

Todas as configurações estudadas obtiveram fase lag (λ) rápida (-2,76 a 0,41 d), para produção de biogás e mais lenta para produzir metano (0,22 a 6,49 d). Zhao et al. (2016) encontraram para resíduos de frutas valores de λ variando de -1,50 a 9,4 d para produção de

metano. A configuração LS0+LE apresentou λ mais rápida para produzir biogás (-2,76 d), entretanto, apresentou λ mais lenta para metano (6,49 d). A configuração LS0+LI apresentou λ mais lenta para produzir biogás (0,41 d), indicando que os micro-organismos demoraram mais tempo para ser adaptar ao meio e começar a produzir biogás.

Os valores de L_0 foram próximos aos valores L_0 experimental, indicando que o modelo de Gompertz modificado pode ser utilizado para ajustar as curvas de biogás e metano desses substratos estudados.

4.3.6 Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 2

Na Tabela 37 são apresentadas as características das configurações dos ensaios BMPs, antes e após os testes.

Tabela 37 - Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 2

* Parâmetro	LS0+LI	LS0+LE	MS0+LI	MS0+LE
pH inicial	8,3	7,0	6,8	7,0
pH final	7,6	7,4	7,7	7,4
Condutividade inicial (µs/cm)	474	1418	1495	2280
Condutividade Final (µs/cm)	6953	6343	6796	6398
DQO inicial (mg. L ⁻¹)	2000	2000	2000	2000
DQO final (mg. L ⁻¹)	245,1	341,7	386,6	222,5
Remoção de DQO (%)	88	83	81	89
Alcalinidade final (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	4588	4536	4720	4417
AGV (mg HÁc /L)	372	345,4	1363	198,0
AGV/AT	0,08	0,08	0,30	0,06

Legenda: LS0 (Bagaço de laranja *in natura*); MS0 (Casca de maracujá *in natura*); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Os valores iniciais e finais médios de pH da maioria das configurações estudadas encontram-se dentro da faixa de pH (6,4 a 7,5) recomendada para produção de metano. (CHERNICHARO, 1997, DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Calabro e Panzera (2018) obtiveram valores similares de pH final (7,63) com bagaço de laranja *in natura* com adição de digestivo líquido em reatores em batelada (1,1 litros) em condições mesofílicas. A configuração LS0+LI apresentou pH (8,3) final elevado. De acordo com Chernicharo (1997) valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, pois podem inibir a atividade das *Archeas* metanogênicas.

A condutividade elétrica em todas as configurações aumento da condição inicial para final nos testes BMP, ou seja, o substrato está sendo degradado pelos micro-organismos

anaeróbios (ROCHA, 2009). A condutividade elétrica final (6343 a 6953 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) das configurações ficaram dentro da faixa (2900 a 7.700 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) recomendada por Alcântara (2009) que indica que o processo está na fase de metanogênese.

A concentração de DQO inicial de todas as configurações foi padronizada, de acordo com a metodologia de Field et al. (1988), para 2000 mg. L^{-1} . A DQO de todas as configurações reduziu da condição inicial (2000 mg. L^{-1}) para final (222,5 a 386,6 mg. L^{-1}) nos testes BMPs como era esperado. A remoção de DQO média (81 a 89%) foi elevada para todas as configurações indicando que houve conversão da matéria orgânica em biogás. A combinação MS0+LE apresentou o máximo de remoção de DQO (89%) Lotito et al. (2018) obtiveram uma eficiência de remoção de DQO inferior, estudando a digestão de casca de cítricos *in natura* (56,5%) com inóculo anaeróbio em reatores (500 mL) em batelada em condições mesofílicas.

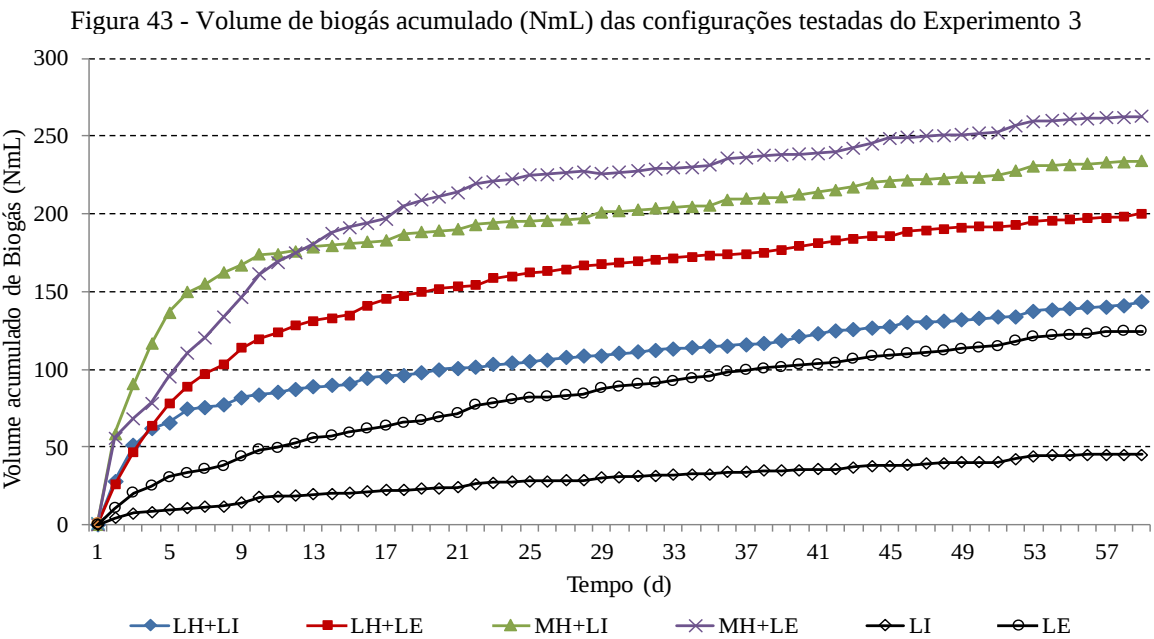
A alcalinidade total das configurações esteve dentro da faixa (de 2500 a 5000 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) recomendada por MCCARTY, (1964b). Calabro e Panzera (2018) obtiveram valores menores de alcalinidade final (2000 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) ao trabalharem com bagaço de laranja *in natura*. A relação AGV/AT das configurações estiveram conforme a faixa (menor ou igual a 0,5) recomendada por Leite (2004) e Liu et al. (2012).

4.4 ETAPA III- EXPERIMENTO 3 – AVALIAÇÃO DA DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS HIDROLISADOS

O presente subtópico apresenta e discute os resultados do Experimento 3 em termos de volume acumulado, potencial de geração e análise cinética de biogás e metano.

4.4.1 Volume de biogás e metano acumulado

Em termos de produção de biogás acumulado, considerando o valor médio das configurações experimentais utilizadas no Experimento 3 (triplicatas) de resíduos de frutas hidrolisados por pré-tratamento biológico (fúngico), as configurações o MH+LE, MH+LI apresentaram maior volume acumulado de biogás (265,7 NmL, 237,4 NmL, respectivamente) (Figura 43), indicando que, o fato deste ter sido produzido por uma cultura com uma maior atividade enzimática pode ter influenciado em uma maior produção de biogás (hidrolisado de maracujá = FPase 13,91 U/mL e CMCase 14,46 U/mL). A maior atividade vai tornar a celulose mais degradada, ou seja, maior concentração de glicose livre utilizável pelos inóculos LE, LI para produção de biogás. As configurações LH+LE e LH+LI apresentou volume acumulado de biogás (200,9 NmL), próximo a configuração MH+LI. O menor volume acumulado de biogás (144,1 NmL) foi obtido da configuração LH+LI, cerca de 45% menor em comparação ao melhor resultado (MH+LE).

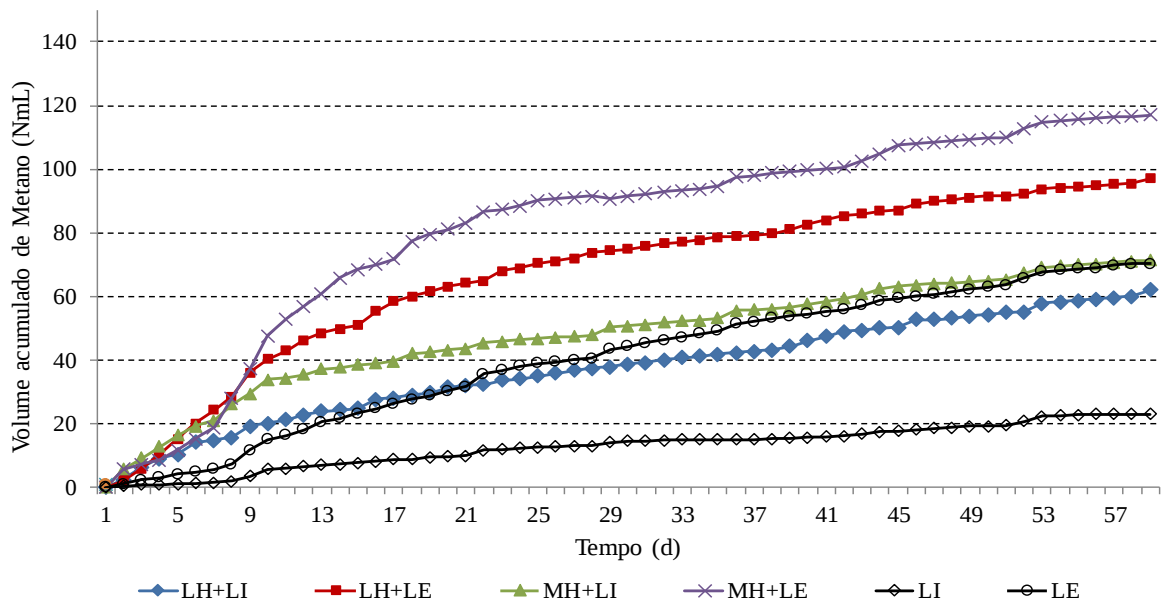


Legenda: MH (Hidrolisado maracujá); LH (Hidrolisado de laranja); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).
Fonte: A autora (2019)

Em relação ao volume acumulado de CH₄ a configuração MH+LE (118,9 NmL de CH₄) apresentou o melhor resultado, seguido das configurações LH+LE (97,5 NmL de CH₄) e MH+LI (73,5 NmL de CH₄), respectivamente (Figura 44). A configuração LH+LI apresentou o menor volume acumulado de CH₄ (62,3 NmL).

O volume acumulado de biogás (128 NmL) e CH₄ (70 NmL) do branco LE foi superior ao obtido pelo branco LI (47 NmL, 23 NmL) ou seja, entre os inóculos sozinho houve diferença significativa. Em níveis de produção de volume de metano na digestão com os hidrolisados o inóculo LE produziu mais metano, o LE foi 2,98 vezes maior que o LI, quando comparado à melhor digestão com o hidrolisado de maracujá (MH).

Figura 44 - Volume de metano (NmL) das configurações estudadas no Experimento 3



Legenda: MH (Hidrolisado maracujá); LH (Hidrolisado de laranja); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).
Fonte: A autora (2019)

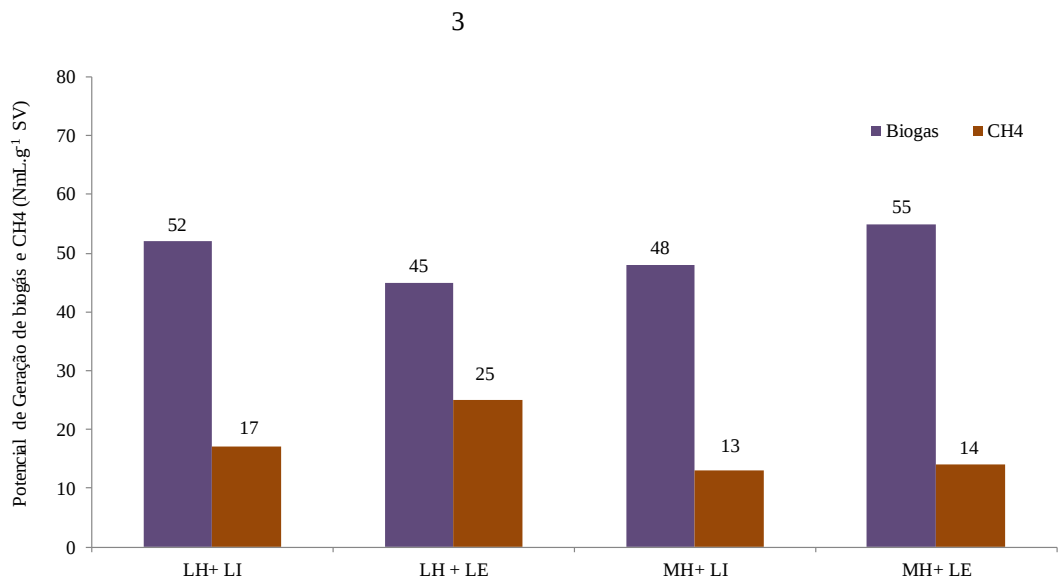
Deve-se destacar que apesar da possibilidade de melhoria via hidrólise fúngica, este processo representa uma etapa adicional devendo ser levado em conta no *scale up*, custos e avaliação econômica dos ganhos, não realizado por esse trabalho.

4.4.2 Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 3

As configurações MH+LE, LH+LI apresentaram o maior potencial de geração de biogás (55 NmL.g-1 SV, 52 NmL.g-1 SV, respectivamente), seguidos das configurações MH+LI (48 NmL.g-1 SV) e LH+LE (45 NmL.g-1 SV). Em termos de potencial de metano, a configuração

LH+LE apresentou o melhor resultado com 25 NmL.CH4 g⁻¹ SV, seguido da configuração LH+LI (17 NmL. CH4 g⁻¹ SV) (Figura 45).

Figura 45 - Potencial de geração de biogás e metano (NmL.g⁻¹ SV) das configurações estudadas no Experimento



Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

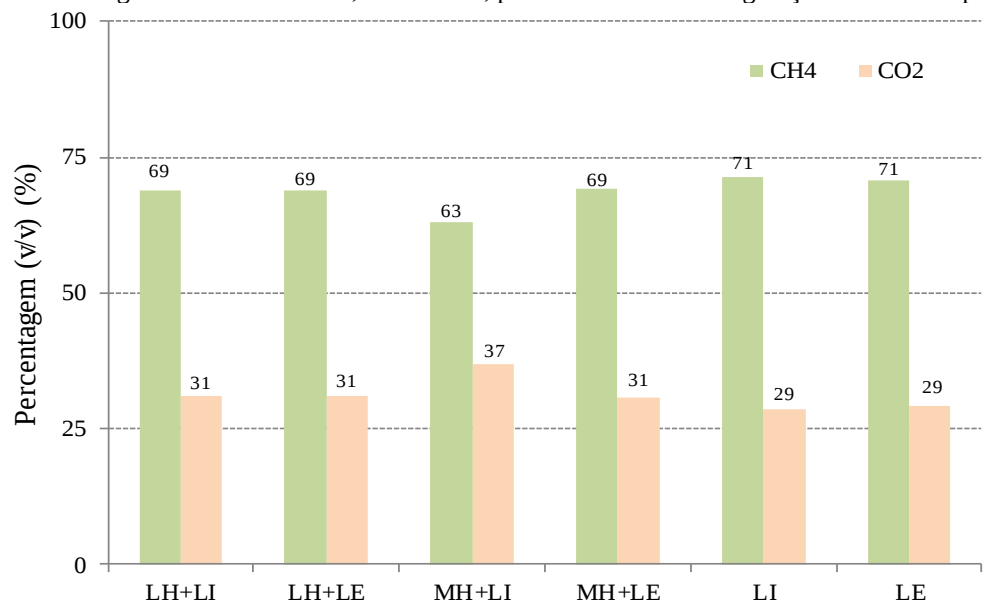
Fonte: A autora (2019)

Jos et al. (2018) obtiveram potencial de geração de biogás (58 NmL.g⁻¹ SV) similar ao avaliarem o pré-tratamento (fermentação em estado sólido) de resíduos de fruto de palma utilizando um consórcio de micro-organismos com adição de rúmem bovino (inóculo) em reatores batelada (2 litros) em condições mesofílicas. Na literatura não existem trabalhos que utilizaram como pré-tratamento a fermentação em estado sólido utilizando fungos com resíduos de maracujá e caju para otimizar a digestão anaeróbia desses substratos. Resultados superiores de potencial de biogás (500 NmL.g⁻¹ SV) foram encontrados por Srilatha et al. (1995) ao avaliarem o efeito de diferentes cepas mistas de fungos (*Sporotrichum*, *Aspergillus*, *Fusarium*), cultivadas sob fermentação em estado sólido de resíduos de laranja (8% de ST) utilizando como inóculo esterco de vaca em reatores semi-contínuos (1500 litros) em condições mesofílicas em 25 dias. Ruiz et al. (2016) encontraram potencial de geração de metano (359 NmL.CH4 g⁻¹ SV) superior ao utilizarem casca de laranja pré-tratada com fungos (*Penicillium digitatum* e *P. italicum*) com digestato (estrupe de vaca com resíduos de vegetais) em testes BMP em condições mesofílicas.

4.4.3 Características do biogás do Experimento 3

Todas as configurações (MH+LI, MH+LE, LH+LI, LH+LE) apresentaram elevada produção de CH₄, atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia. As médias da composição do biogás obtidas para as configurações estudadas foram acima de 63% de CH₄ (Figura 46).

Figura 46 - Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada Experimento 3



Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

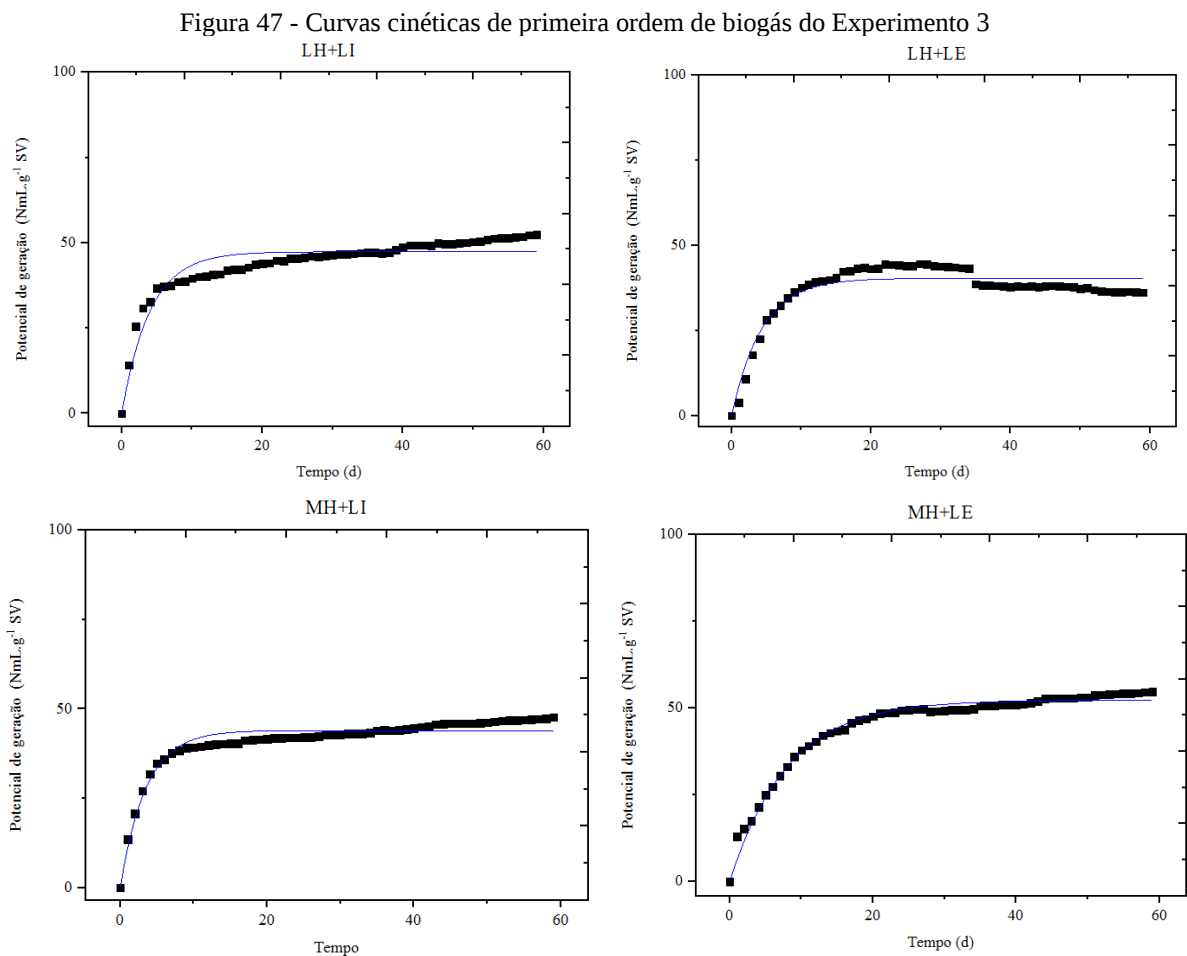
As configurações LH+LI, LH+LE e MH+LE apresentaram porcentagens de metano (69%) idênticas, todavia, em termos de biogás e metano acumulado a configuração LH+LI apresentou a menor produção. A configuração MH+LI obteve a menor porcentagem de metano (63%) quando comparado às outras configurações.

Os valores encontrados de porcentagem de CH₄ para as configurações estudadas foram superiores ao encontrados na literatura. Srilatha et al. (1995), tiveram valores inferiores de porcentagem de metano em torno de 50% para resíduos de laranja pré-tratados por fermentação em estado sólido (*Sporotrichum*, *Aspergillus*, *Fusarium*), com esterco de vaca em reatores semi-contínuos (1500 litros) em condições mesofílicas em 25 dias de digestão anaeróbia.

Os inóculos LI e LE sem a interação com substrato hidrolisado apresentaram porcentagens de metano acima de 71%, indicando que ambos podem ser utilizados como acelerados do processo para os substratos estudados.

4.4.4 Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 3

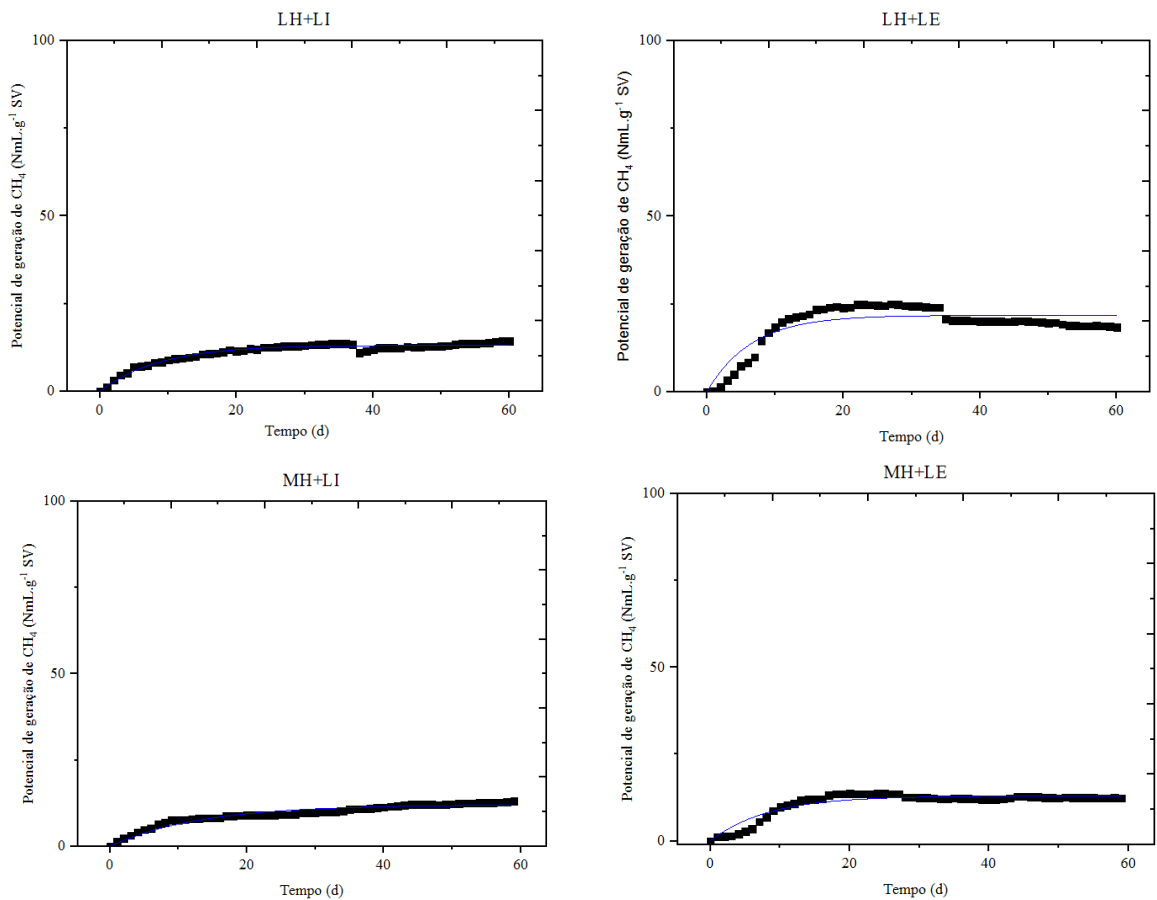
Neste estudo, foram aplicados os modelos cinéticos de primeira ordem para as configurações estudadas para verificar qual o modelo cinético é adequado para ser utilizado (Figura 47,48). Os resultados da análise cinética são mostrados na Tabela 38.



Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 48 - Curvas cinéticas de primeira ordem de metano do Experimento 3



Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Tabela 38- Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do experimento 3								
Configurações	Biogás				Metano			
	a*L _o	a**L _o	bK _h	R ²	a*L _o	a**L _o	K _h	R ²
LH+LI	52	48	0,25	0,88	17,0	13,11	0,11	0,96
LH+LE	45	40	0,23	0,89	25,0	21,81	0,15	0,79
MH+LI	48	45	0,28	0,94	13	12,05	0,07	0,93
MH+LE	55	52	0,12	0,98	14,0	12,94	0,12	0,88

Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto). a (NmL.g⁻¹ SV); b (d⁻¹); c (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético;

Fonte: A autora (2019)

Os dados de potencial de geração de biogás e metano foram ajustados para o modelo cinético de primeira ordem. A constante de degradação (*k_h*) variou de 0,12 a 0,28 d⁻¹ para as curvas potencial de biogás, com destaque para as configurações MH+LI (0,28 d⁻¹) e LH+LI (0,25 d⁻¹) que obtiveram a degradação mais rápida. Em termos de resultados para as curvas

cinéticas de potencial de metano, a constante k_h variou de 0,07 a 0,15 d⁻¹. A configuração LH+LE obteve k_h (0,15 d⁻¹) superior em comparação as outras configurações estudadas.

As configurações apresentaram um melhor ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para o potencial de biogás com coeficiente de correlação (R^2) variando de 0,88 a 0,98, indicando que o biogás produzido pode ser explicado pela cinética de primeira ordem. A configuração MH+LE obteve o melhor R^2 (0,98) e LH+LI o menor (0,88). De forma geral, o potencial de metano das configurações estudadas apresentou um bom R^2 (0,88 a 0,96), com exceção da configuração LH+LE ($R^2= 0,79$).

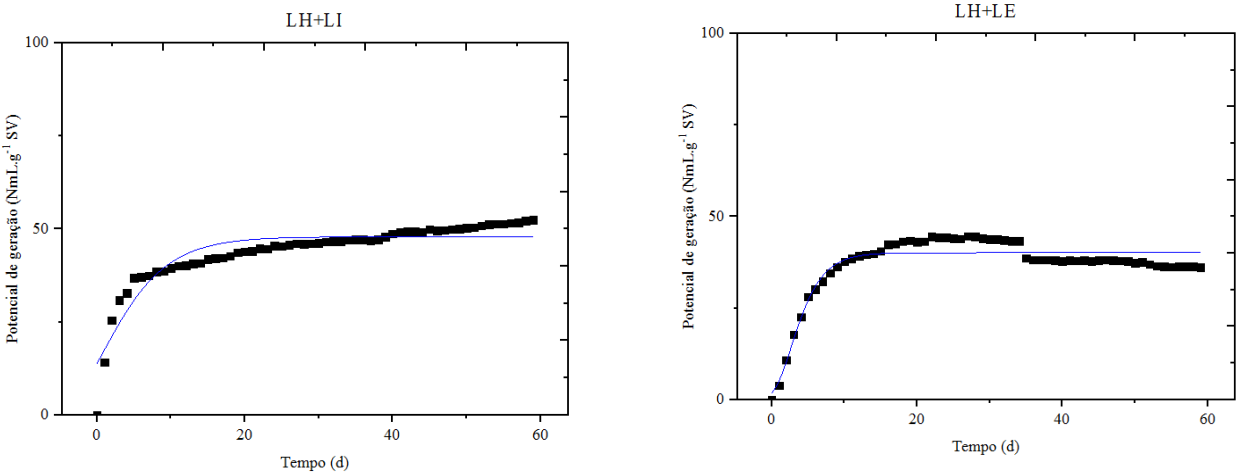
Li et al. (2013) obtiveram para resíduos de frutas e vegetais valores similares de constante de degradação de 0,07 d⁻¹ para a configuração MH+LI. Zhao et al. (2016) encontraram para resíduos de frutas valores inferiores de k_h variando de 0,02 a 0,10 d⁻¹.

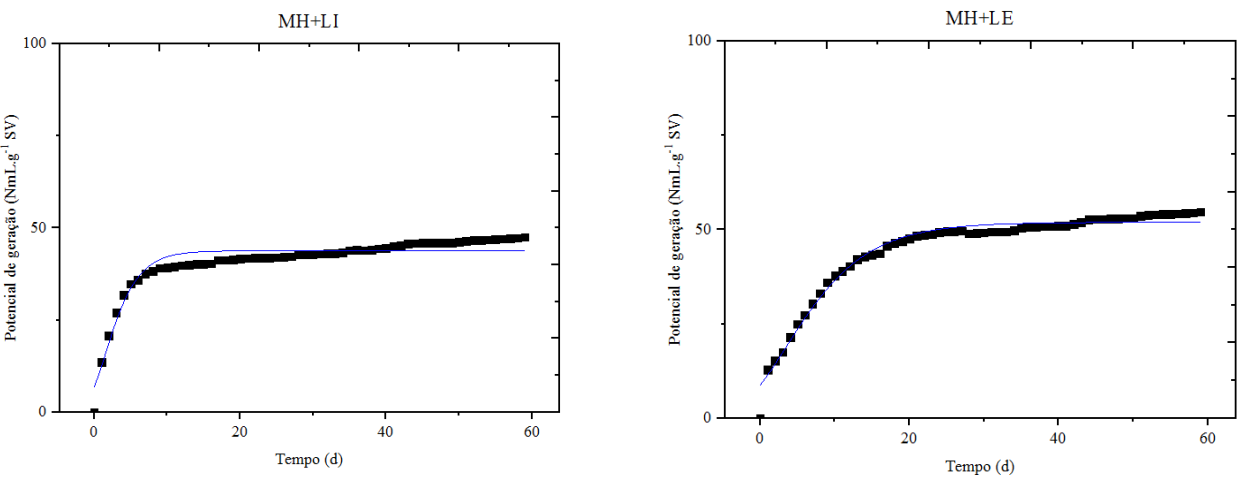
Não foram encontrados trabalhos na literatura utilizando a cinética de primeira ordem para digestão anaeróbia de substratos de laranja e maracujá pré-tratados (fermentação em estado sólido com *Aspergillus Japonicus*).

4.4.5 Curvas cinéticas de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 3

As Figuras 49, 50 mostram a análise cinética de biogás e metano das configurações estudadas com base no modelo cinético Gompertz modificado. A Tabela 39 sumariza os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste exponencial.

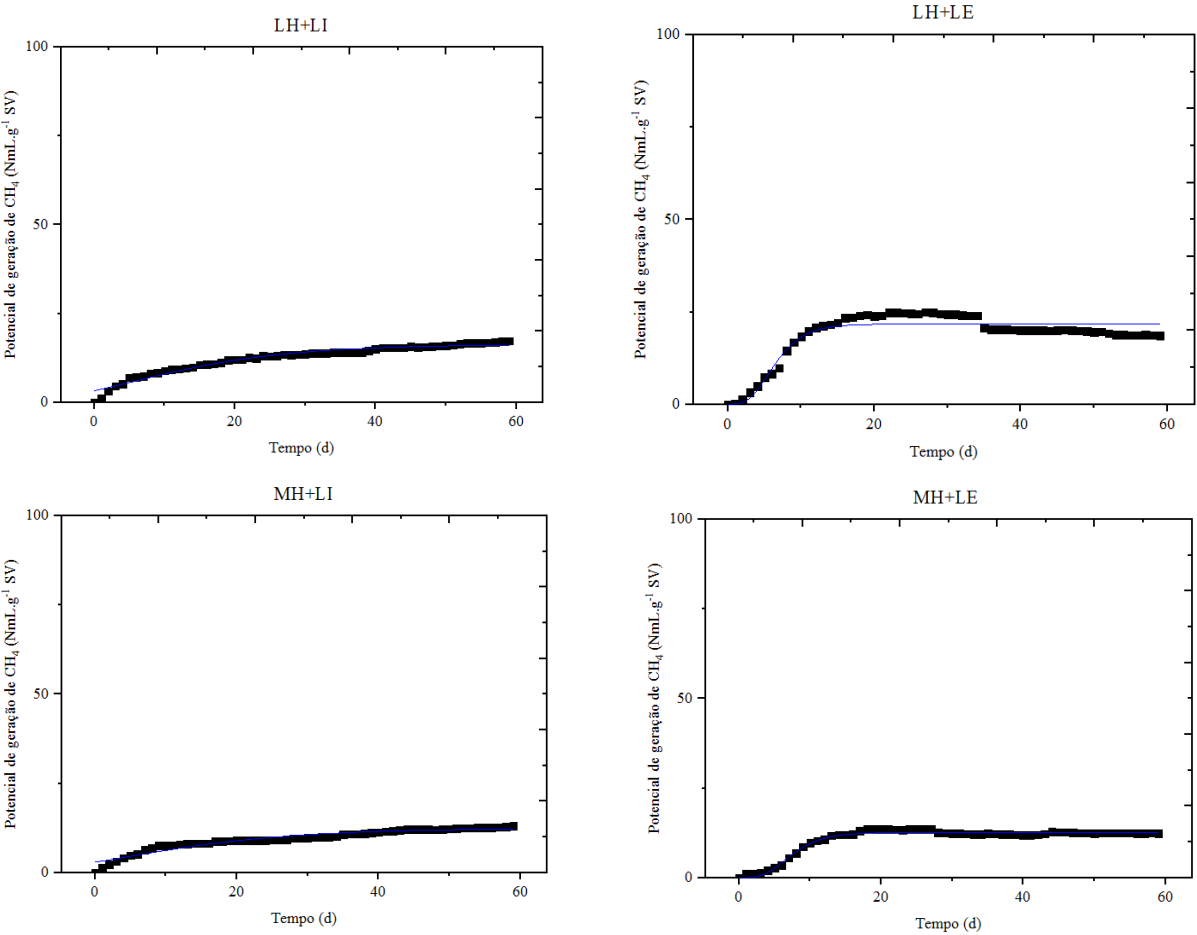
Figura 49 – Curva de cinética de Gompertz modificada de biogás das configurações estudadas do Experimento 3





Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Figura 50 - Curvas de cinéticas de Gompertz modificada de metano das configurações estudadas do Experimento 3



Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Tabela 39 - Parâmetros cinéticos de Gompertz modificado das configurações estudadas do Experimento 3

Configurações	Biogás					Metano				
	^a *L _o	^a **L _o	^b Rb	^c λ	R ²	^a *L _o	^a **L _o	^b Rb	^c λ	R ²
LH+LI	52,0	47,95	3,64	-3,80	0,85	17,0	16,35	0,48	-6,50	0,96
LH+LE	44,6	40,14	6,09	0,32	0,90	25,0	21,76	3,02	2,81	0,88
MH+LI	48,0	43,81	6,28	-0,97	0,91	13,0	12,50	0,33	-8,66	0,92
MH+LE	55,0	51,98	3,10	2,60	0,97	14,0	12,70	1,59	3,34	0,97

Legenda: LH (Hidrolisado laranja); MH (Hidrolisado de casca de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL.g⁻¹ SV); b (NmL.d⁻¹); c (d); d (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento;

**Potencial de geração do modelo cinético.

Fonte: A autora (2019)

A maioria das configurações estudadas apresentaram ajuste adequado para as curvas de potencial de biogás e metano, com *R*² variando de 0,92 a 0,97, com exceção das configurações LH+LI e LH+LE que apresentaram *R*² abaixo de 0,90 para as curvas de biogás e metano.

A taxa máxima de produção de biogás e metano variou de 3,10 a 6,28 NmL.d⁻¹ e 0,33 a 3,02 NmL.d⁻¹, respectivamente. A configuração MH+LI apresentou a maior taxa de produção de biogás (6,28 NmL.d⁻¹) e a configuração LH+LE obteve melhor produção de metano (3,02 NmL.d⁻¹). As configurações MH+LE e MH+LI obtiveram as menores taxas de produção para biogás (3,10 NmL.d⁻¹) e metano (0,33 NmL.d⁻¹), respectivamente.

Todas as configurações estudadas obtiveram fase lag (λ), mais lenta para produção de biogás (-3,80 a 2,60 d) e mais rápida para produzir metano (-8,66 a 2,81 d), um valor mais baixo de λ indica um início rápido de adaptação dos micro-organismos. Zhao et al. (2016) encontraram para resíduos de frutas valores de λ inferior variando de -1,50 a 9,4 d. A configuração LH+LI apresentou λ mais rápida para produzir biogás (-3,80 d) e a configuração MH+LI obteve λ mais rápida para produzir metano (-8,66 d). A configuração MH+LE apresentou λ mais lenta para produzir biogás (2,60 d) e metano (3,34 d), indicando que os micro-organismos demoraram mais tempo para ser adaptar ao meio e começar a produzir biogás e metano.

Os valores de L₀ do modelo cinético, foram próximos aos valores L₀ experimental, indicando que o modelo de Gompertz modificado pode ser utilizado para ajustar as curvas de biogás e metano desses substratos estudados, com exceção das configurações que obtiveram o *R*² menor que 0,90.

4.4.6 Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do experimento 3

Na Tabela 40 são apresentadas as características das configurações dos ensaios BMPs, antes e após os testes.

Tabela 40 - Caracterização inicial e final das configurações do Experimento 3				
Parâmetro	LH+LI	LH+LE	MH+LI	MH+LE
pH inicial	6,8	6,7	7,2	7,0
pH final	7,3	7,5	7,5	7,4
Condutividade inicial (µs.cm ⁻¹)	811	1485	1920	2297
Condutividade Final (µs.cm ⁻¹)	5468	7871	7484	8569
DQO inicial (mg. L ⁻¹)	2000	2000	2000	2000
DQO final (mg. L ⁻¹)	298,2	342,4	466,7	586,0
Remoção de DQO (%)	85,0	83,0	76,7	70,7
Alcalinidade final (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	4974	4883	5358	7653
AGV (mg HÁc /L)	120,4	65,7	4062	4067
AGV/AT	0,013	0,024	0,63	0,59

Legenda: LH (Hidrolisado de laranja); MH (Hidrolisado de maracujá); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Em termos do pH, os valores iniciais e finais médios de todas as configurações substratos hidrolisados (LH, MH) e inóculos (LI e LE) foram de acordo com a faixa de pH (6,7 a 7,5) ideal para o crescimento dos microrganismos metanogênicos (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994, CHERNICHARO, 1997; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). A quantidade de bicarbonato de sódio (0,5g de NaHCO₃.g⁻¹DQO) utilizada teve efeito positivo, assegurando a estabilidade do pH necessária para o desenvolvimento dos micro-organismos em todos os reatores, durante os 60 dias de experimento.

Observou-se que a condutividade elétrica em todas as configurações aumentou da condição inicial para final nos testes BMP, sendo um indicativo que o substrato está sendo degradado de forma anaeróbia pelos microrganismos (ROCHA, 2009).

A condutividade elétrica final (5468 a 7871) da maioria das configurações ficou próxima da faixa (2900 a 7.700 µs/cm) recomendada por Alcântara (2009) que indica que a digestão anaeróbia está na fase de metanogênese.

A concentração de DQO inicial de todas as configurações foi padronizada, de acordo com a metodologia de Field et al. (1988), para 2000 mg. L⁻¹. Observou-se uma redução média

da DQO (298 a 586 mg. L⁻¹) sendo satisfatória, com a conversão do substrato orgânico em biogás por micro-organismos anaeróbios. As configurações LH+LI, LH+LE obtiveram as melhores eficiências de remoção de DQO, cujos valores foram acima de 83%. MH+LE apresentou a menor remoção de DQO com 70,7%.

Com relação à alcalinidade total, observou-se que a maioria das configurações (LH+LI, LH+LE, MH+LI) experimentais ficaram próximas à faixa recomendada de alcalinidade total de 2500 a 5000 mg CaCO₃. L⁻¹ necessária para manter estabilidade do processo (McCARTY, 1964b). Srilatha et al. (1995) ao avaliarem o efeito de diferentes cepas de fungos (*Sporotrichum*, *Aspergillus*, *Fusarium*), cultivadas sob fermentação em estado sólido de resíduos de laranja obteve alcalinidade final inferior variando de 2200 a 3000 mg CaCO₃. L⁻¹.

Outros autores afirmam que a faixa ideal de alcalinidade total varia de 1000 a 5000 mg CaCO₃. L⁻¹ (TCHOBANOGLOUS; THEISEN; VIGIL 1993). A adição de bicarbonato de sódio nos reatores teve efeito positivo para manter o pH dentro da faixa de neutralidade durante 60 dias.

A relação AGV/AT das configurações LH+LI (0,013), LH+LE (0,024) estiveram dentro da faixa (menor ou igual a 0,5) recomendada por Leite (2004) e Liu et al. (2012) para que não haja predisposição ao acúmulo de ácidos. Poggi-Varaldo e Oleszkiewicz (1992) afirmam que a relação 1,0 é o limite para estabilização da digestão a anaeróbia, ou seja, o ideal são valores abaixo de 1,0. As configurações MH+LI (0,63) e MH+LE (0,59) estavam dentro dessa relação recomendada por estes autores.

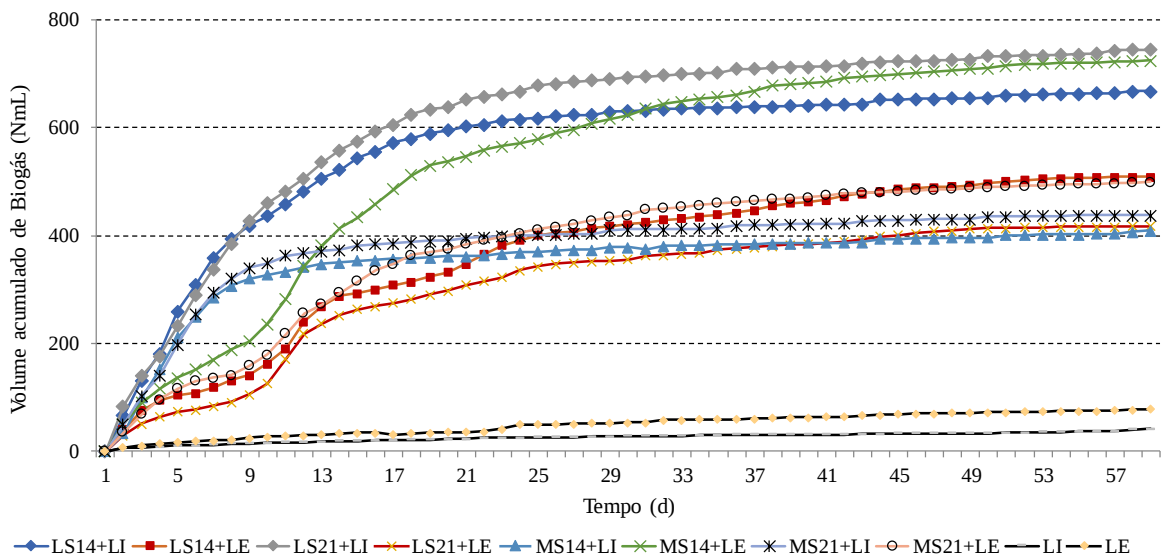
4.5 ETAPA III- EXPERIMENTO 4 - DIGESTÃO DE RESÍDUOS DE FRUTAS ENSILADOS

O presente subtópico apresenta e discute os resultados do experimento 4 em termos de volume acumulado, potencial de geração e análise cinética de biogás e metano.

4.5.1 Volume de biogás e metano acumulado no Experimento 4

As Figuras 51 e 52 apresentam a produção de biogás média das configurações experimentais de resíduos de frutas *in natura* (sem silagem) e ensilados (14 e 21 dias) com adição de inóculos anaeróbios.

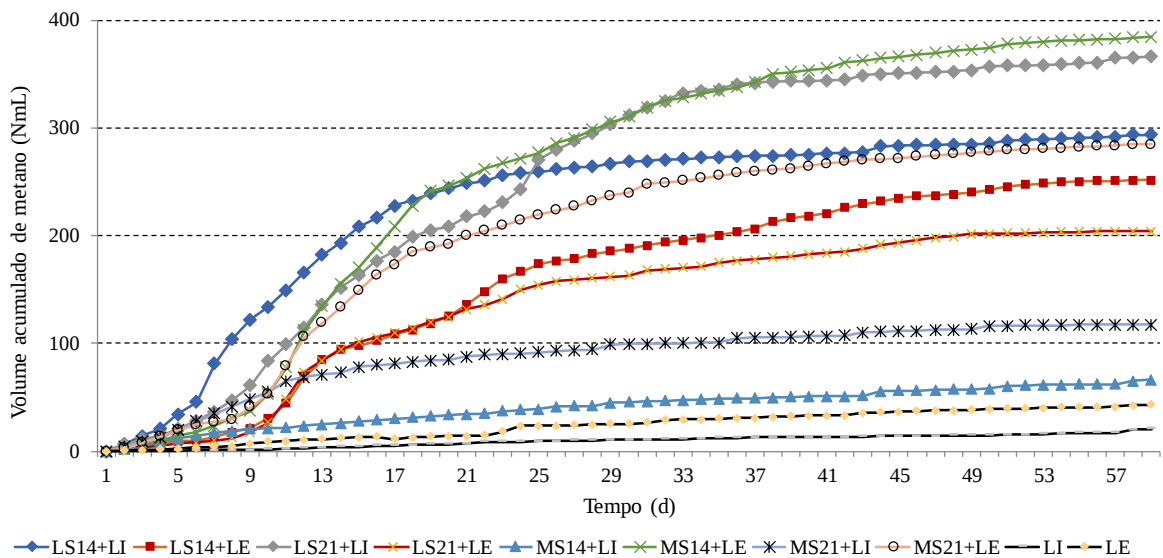
Figura 51- Volume de biogás (NmL) das configurações testadas no Experimento 4



Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 52 - Volume de metano (NmL) das configurações testadas Experimento 4



Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Em termos de produção de biogás, considerando o valor médio das configurações experimentais utilizadas no Experimento 4 (triplicatas) de resíduos de bagaço de laranja ensilados, observou-se que as configurações que continham o inóculo LI (LS21+LI, LS14+LI) apresentaram produção de biogás e metano acumulados superiores em comparação as configurações que utilizaram o inóculo LE (LS14+LE, LS21+LE).

A configuração LS21+LI obteve a melhor produção de biogás (746,0 NmL) e metano (366,5 NmL) acumulado seguido da configuração LS14+LI (668,3 NmL, 294,2 NmL) LS14+LE (508,7 NmL, 251,0 NmL). Pode-se observar que o aumento do tempo de silagem em combinação com LI favoreceu o aumento da produção de biogás e metano.

O menor volume acumulado de biogás (417,0 NmL) e metano (204,3 NmL) foi da configuração LS21+LE, com redução de 55,9% e 55,7% em termos de produção de biogás e metano em relação ao melhor resultado (LS21+LI).

Analizando os resultados de produção de biogás e metano acumulado para as configurações que utilizaram a casca de maracujá ensilada pode-se constatar que as configurações que continham o inóculo LE, apresentaram produção de biogás e metano superiores em relação ao inóculo LI. Em termos de produção de biogás e metano a influência da silagem da casca de maracujá aos 14 dias com adição de LE (MS14+LE) teve efeito positivo, apresentando valores superiores de volume acumulado de biogás (724,9 NmL) e metano (384,8 NmL) em comparação as outras configurações.

O menor volume acumulado de biogás (409,1 NmL) e metano (66,8 NmL) foi da configuração MS14+LI, indicando que a silagem aos 14 dias para este substrato com adição de LI, não foi eficiente para acelerar a etapa inicial do processo, com redução de 56,4% e 576% na produção de biogás e metano.

O inóculo LE (branco) apresentou maior produção de biogás e metano em comparação LI. Em torno do 30º dia de transcorrido o experimento, mais de 80% do total do biogás acumulado havia sido produzido em todas as configurações.

Os resultados indicam que houve interferência do inóculo no volume de biogás produzido pela mistura de inóculo e substrato, pois as curvas de biogás e metano contendo o inóculo LI apresentou melhores resultados para as configurações que continham bagaço de laranja ensilado com 14 e 21 dias. Entretanto, a configuração com a casca de maracujá ensilada com 14 e 21 dias (MS14, MS21) utilizando o inóculo LI, não teve efeito significativo no aumento de biogás e metano.

O inóculo LE apresentou interferência positiva na co-digestão com substrato ensilado de maracujá aos 14 e 21 dias, no aumento do volume de biogás e metano acumulado em relação ao inóculo LI, indicando que o inóculo LE é mais eficiente para este tipo de substrato. Contudo, o inóculo LE combinado com o substrato de laranja não foi eficiente para aumentar a produção de biogás e metano.

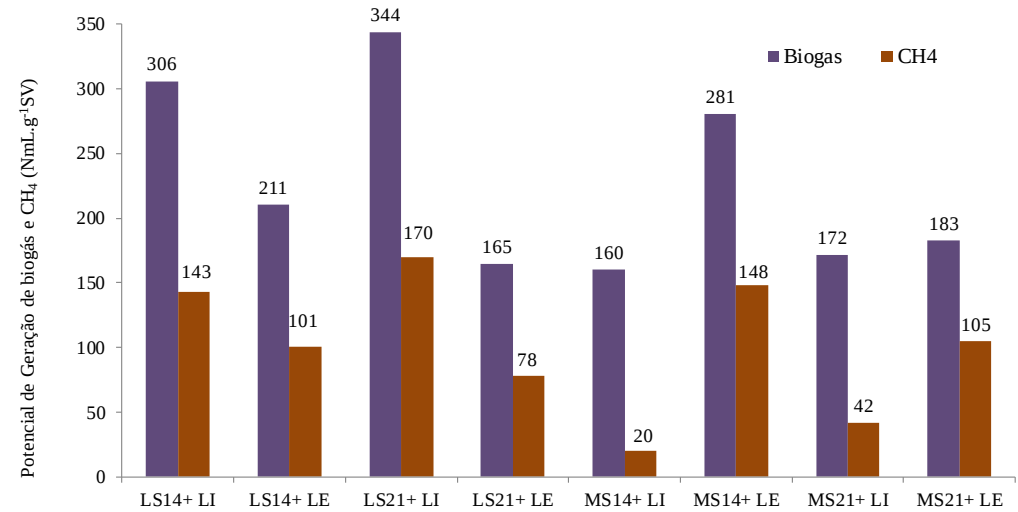
É importante enfatizar que as características dos substratos dos interferirão mais significativamente na biodigestão e no processo de adaptação dos inóculos devido a fatores

relativos à menor ou maior biodegradabilidade e presença de toxinas interferentes, ou condições ambientais adversas.

4.5.2 Potencial de geração de biogás e metano do Experimento 3

A Figura 53 apresenta os resultados de potencial de geração de biogás e metano dos substratos ensilados aos 14 e 21 dias (LS14, LS21, MS14, MS21) com adição do inóculo LI e LE.

Figura 53 - Potencial de geração de biogás e metano das configurações estudadas Experimento 4



Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial).

Fonte: A autora (2019)

Resultados superiores de potencial de metano (365 NmL. CH₄g⁻¹ SV) foram encontrados por Calabró e Panzera (2018) ao trabalharam com bagaço de laranja ensilado (7, 14, 21, 37 dias) com adição de inóculo anaeróbio (digestato líquido) em reatores batelada (1,1 litros) em condições mesófilicas durante 30 dias. Lotito et al. (2018) ao estudarem casca de cítricos ensiladas com adição de inóculo anaeróbio obtiveram potencial de metano (134 NmL.CH₄ g⁻¹ SV) inferior em reatores em batelada por 42 dias em condições mesofílicas (35 °C) em comparação aos melhores resultados obtidos no estudo.

O menor potencial de geração de biogás (165 NmL.g⁻¹ SV) e metano (78 NmL. CH₄ g⁻¹ SV) foi da configuração LS21+LE, sendo 48% e 218% inferior em comparação ao melhor potencial de biogás e metano (LS21+LI).

Analisando os resultados potencial de biogás e metano para as configurações que utilizaram a casca de maracujá ensilada, observou-se que o maior potencial de geração foi da configuração MS14+LE, com potencial de 281 NmL.g⁻¹ SV de biogás e 148 NmL. CH₄ g⁻¹ SV

de metano, seguido da configuração MS21+LE com 183 NmL.g⁻¹ SV de biogás e 105 NmL. CH₄ g⁻¹ SV de metano.

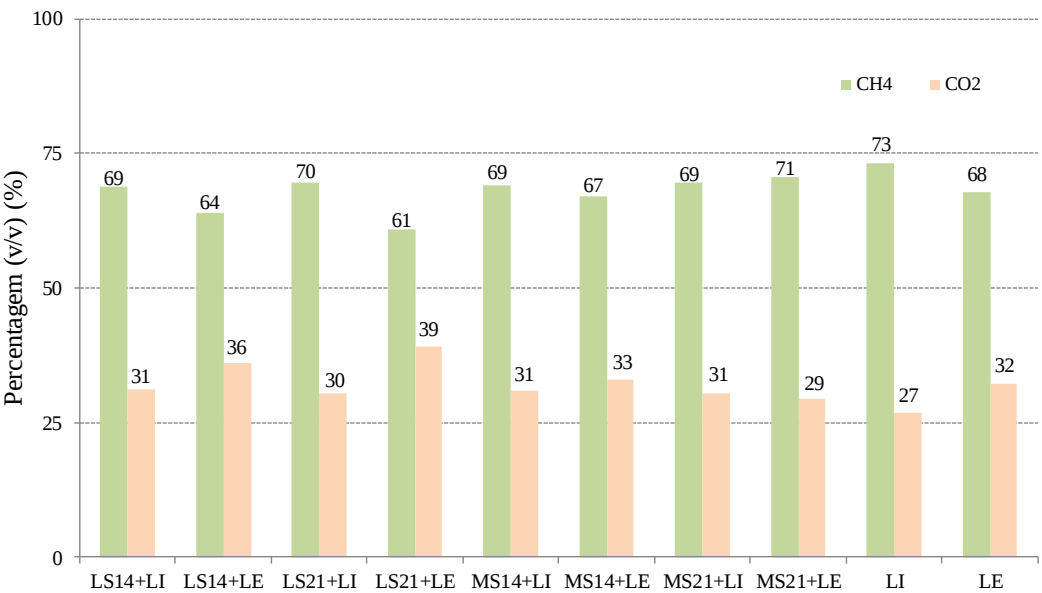
A configuração MS14+LI apresentou o menor potencial de biogás (160 NmL.g⁻¹ SV) e metano (20 NmL. CH₄ g⁻¹ SV) em comparação as outras configurações analisadas.

Na literatura não existem estudos sobre a casca de maracujá ensilada utilizada na digestão anaeróbia. Rani e Nand (2004) ao estudarem casca de abacaxi ensilada (características semelhantes a casca de maracujá ensilada) com esterco de vaca em reatores em batelada (6,5 litros) em condições mesofílicas por 42 dias, obtiveram potencial superior de metano (435,5 NmL. CH₄ g⁻¹ SV).

4.5.3 Características do Biogás no Experimento 4

Todas as configurações com substratos ensilados com adição de LI e LE apresentaram elevada produção de CH₄, atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia. As médias da composição do biogás obtidas para as configurações estudadas variaram de 61 a 71% de CH₄.

Figura 54 - Porcentagem média de metano, em volume, presente em cada configuração estudada do Experimento 4



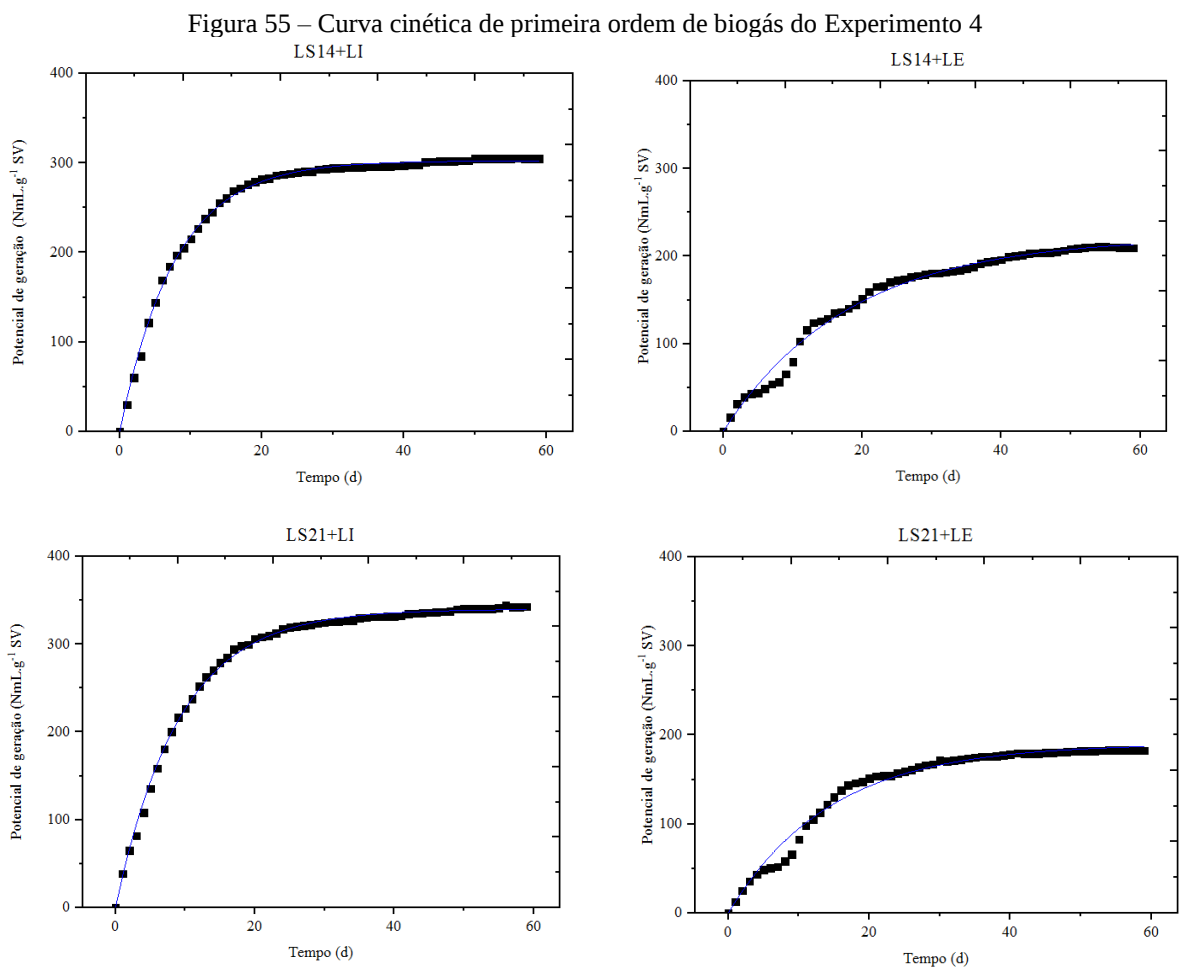
Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

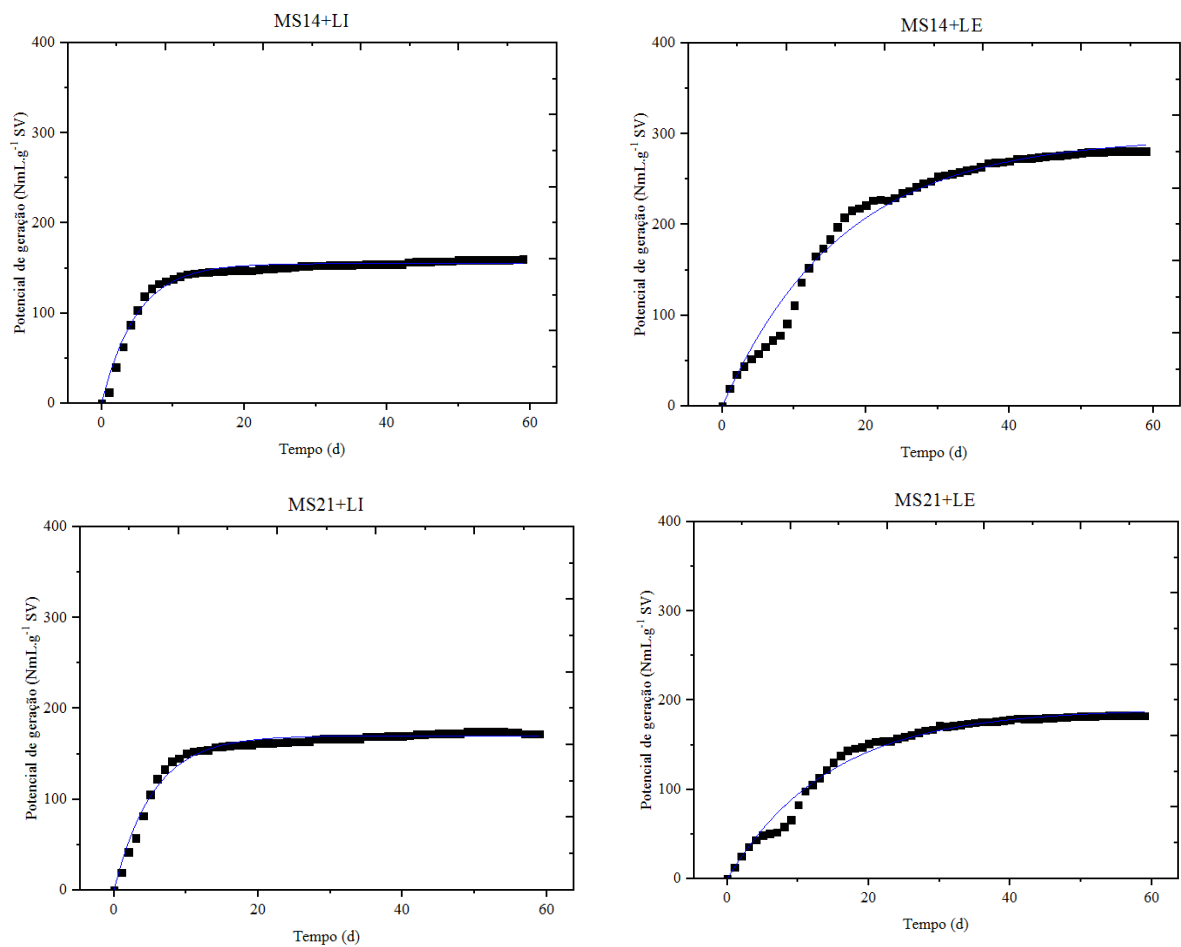
Fonte: A autora (2019)

As configurações LS21+LI, MS21+LE apresentaram as melhores porcentagens de metano (70%, 71%, respectivamente). LS21+LE obteve a menor porcentagem de metano (61%), tendo um decréscimo de 12,9% e 14,0% em relação aos melhores resultados obtidos. Resultados similares de porcentagem de metano (60 a 70%) foram obtidos por Calabró e Panzera (2018) ao trabalharem com bagaço de laranja ensilado (7, 14, 21, 37 dias) com adição de inóculo anaeróbio (digestato líquido). Lotito et al. (2018) obtiveram porcentagem de metano (80%) superior ao trabalharem com cascas de cítricos (laranja, bergamota, limão, tangerinas e limas) ensiladas (por meses) com adição de inóculo anaeróbio.

4.5.4 Curva cinética de primeira ordem de biogás e metano do Experimento 4

As Figuras 55 e 56 apresentam o modelo da curva de ajuste da cinética de primeira ordem, utilizando os resultados de potencial de biogás e CH₄ para as configurações estudadas. A Tabela 41 sumariza os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste exponencial.

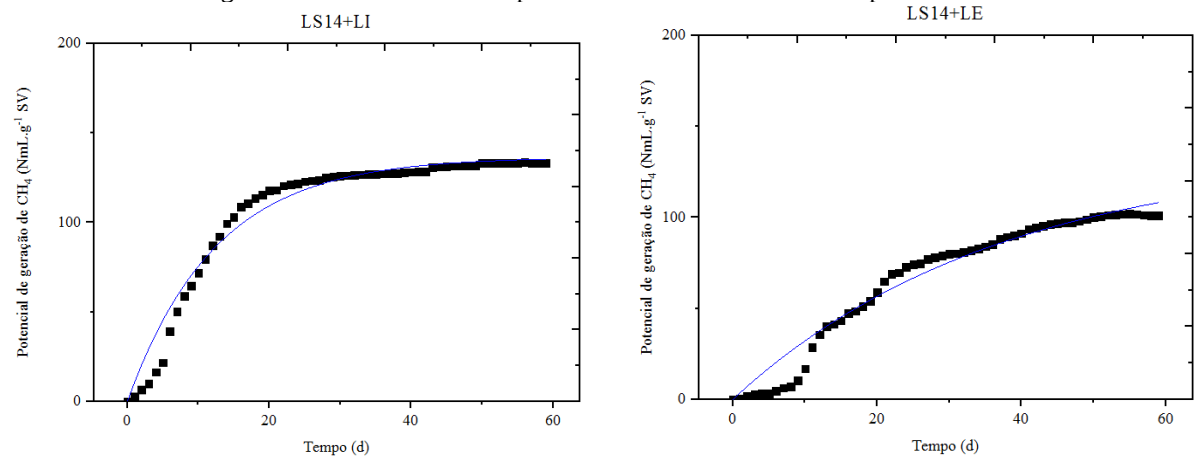


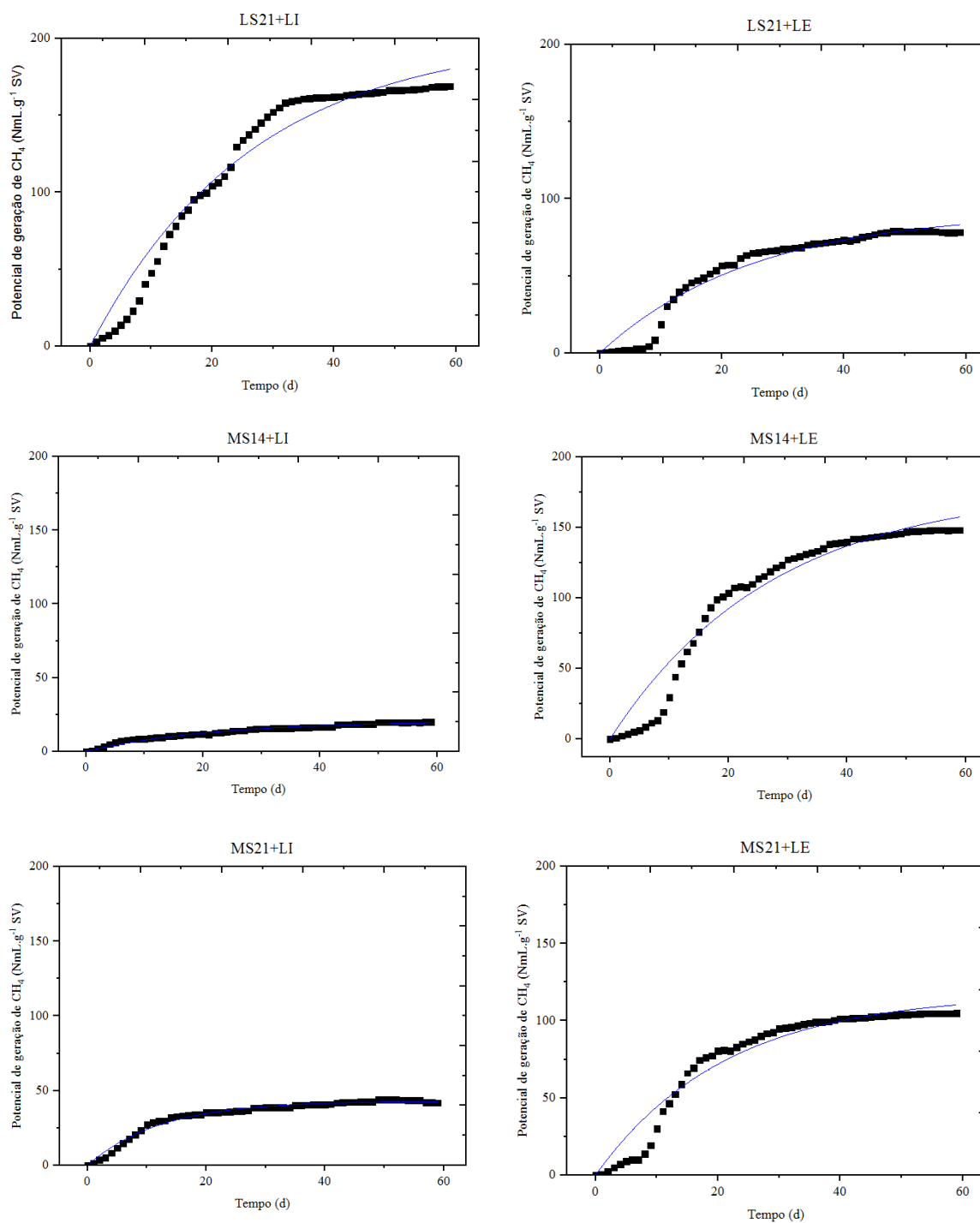


Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); (Casca MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 56 - Curva cinética de primeira ordem de metano do Experimento 4





Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Tabela 41 - Parâmetros cinéticos de primeira ordem das configurações estudadas do Experimento 4

Configurações	Biogás				Metano			
	^a L ₀	^{a**} L ₀	^b K _h	R ²	^a L ₀	^{a**} L ₀	K _h	R ²
LS14+LI	306,0	302,5	0,13	0,99	143,0	136,7	0,08	0,97
LS14+LE	211,0	221,9	0,05	0,99	101,0	135,7	0,03	0,96
LS21+LI	344,0	340,0	0,10	0,99	170,0	201,8	0,04	0,96
LS21+LE	165,0	190,2	0,07	0,98	78,0	91,9	0,04	0,94
MS14+LI	160,0	155,1	0,20	0,98	20,0	20,8	0,05	0,97
MS14+LE	281,0	296,4	0,06	0,98	148,0	178,0	0,04	0,94
MS21+LI	172,0	170,0	0,18	0,98	42,0	43,1	0,08	0,98
MS21+LE	183,0	190,1	0,07	0,98	105,0	117,5	0,05	0,95

Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto). a (NmL.g⁻¹ SV); b (d⁻¹); c (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético;

Fonte: A autora (2019)

Pode-se observar que os melhores resultados de constante de degradação (*k_h*) em termos de potencial de biogás (0,10 a 0,20 d⁻¹) e CH₄ (0,05 a 0,08 d⁻¹) foram para as configurações que continham o LI adicionado. MS14+LI apresentou a constante *k_h* (0,20 d⁻¹) mais rápida em termos de potencial de biogás, seguido de MS21+LI (0,18 d⁻¹), apesar dessas configurações terem obtido a *k_h* mais rápida, não apresentaram o potencial de biogás mais elevado, certamente devido a características do substrato (relação C/N, teor de fibras) que podem ter interferido na produção de biogás.

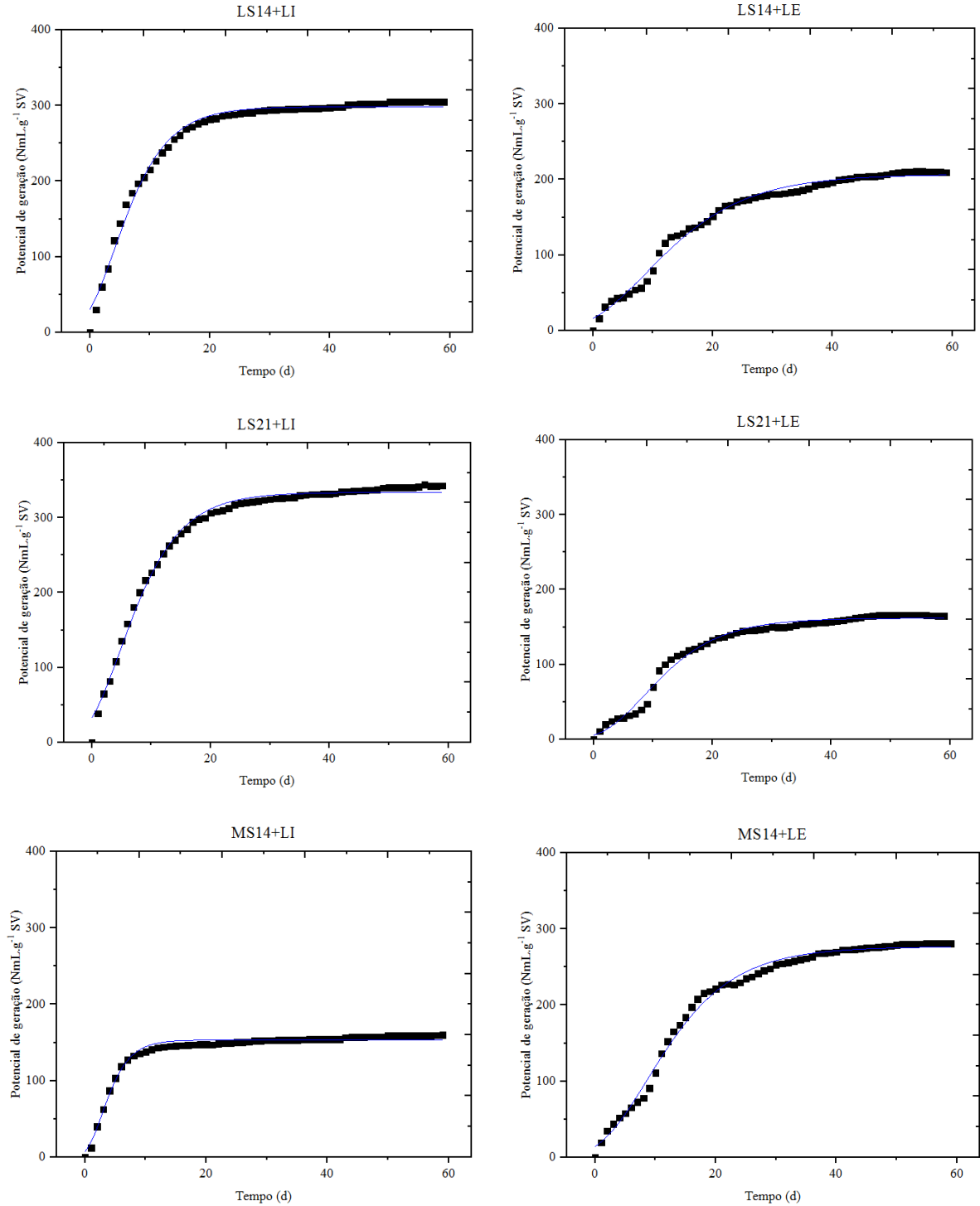
A constante cinética para as configurações que continham o LE obteve valores de 0,04 a 0,07 d⁻¹ para potencial de biogás e 0,02 a 0,05 para CH₄. A configuração MS21+LE apresentou a *k_h* (0,07 d⁻¹, 0,05 d⁻¹) superior para biogás e CH₄. LS14+LE apresentou *k_h* (0,05 d⁻¹, 0,03 d⁻¹) mais lenta para potencial de biogás e CH₄, provavelmente, o sinegismo do inóculo com o substrato não foi benéfico devido aos óleos essenciais que inibem a atividade dos micro-organismos da digestão anaeróbia, consequentemente menor produção de CH₄. Os valores de L0 foram similares a L₀ experimental das configurações estudadas indicando que o modelo cinético de primeira ordem pode ser utilizado nos testes BMP para os substratos utilizados.

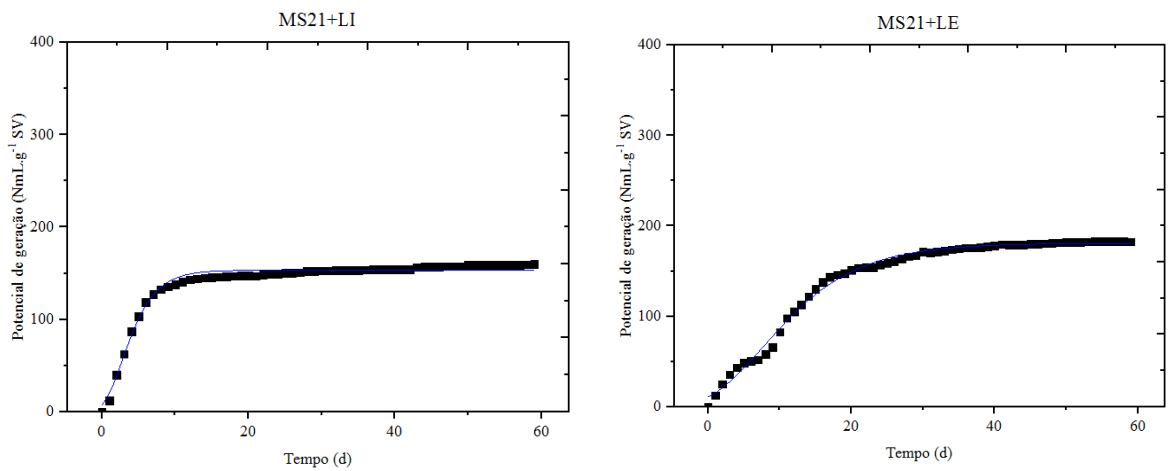
De forma geral, os resultados experimentais apresentaram ajuste cinético satisfatório para o modelo cinético de primeira ordem com coeficiente de correlação (R²) de biogás (0,98 a 0,99) e metano (0,94 a 0,98) elevados.

4.5.5 Curva cinética de Gompertz modificado de biogás e metano do Experimento 4

As Figuras 57, 58 mostram a análise cinética de biogás e metano das configurações estudadas com base no modelo cinético Gompertz modificado. A Tabela 42 sumariza os parâmetros deste modelo obtidos através do ajuste não linear.

Figura 57 - Curva cinética de Gompertz modificada de biogás do Experimento 4

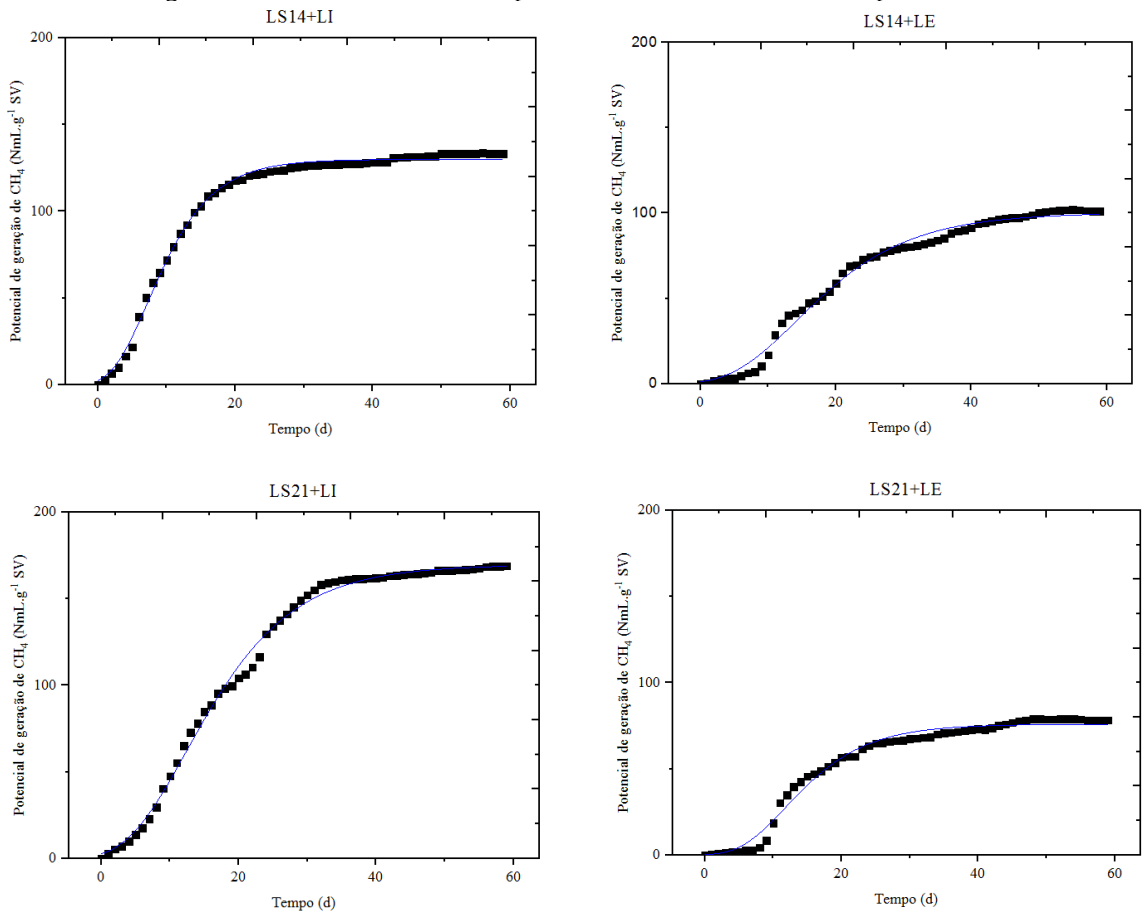


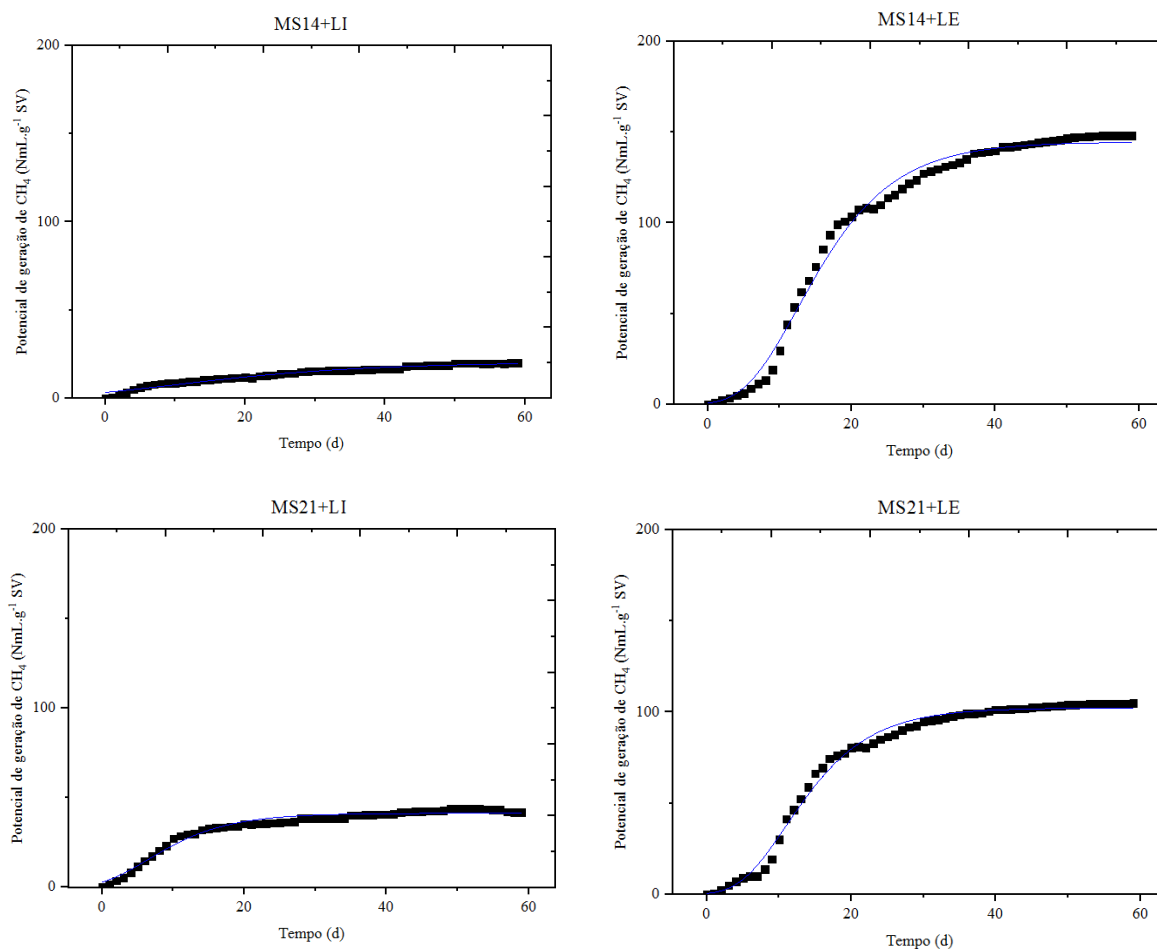


Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Figura 58 - Curva cinética de Gompertz modificada de metano do experimento 4





Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto).

Fonte: A autora (2019)

Tabela 42 - Parâmetros cinéticos de Gompertz modificada das configurações estudadas do Experimento 4

Configurações	Biogás					Metano				
	^{a*} L ₀	^{a**} L ₀	^b Rb	^c λ	R ²	^{a*} L ₀	^{a**} L ₀	^b Rb	^c λ	R ²
LS14+LI	305	298,38	22,23	0,86	0,99	133,0	130,0	9,09	2,03	0,99
LS14+LE	209	206,81	8,07	0,57	0,99	101,0	100,1	3,87	4,66	0,99
LS21+LI	344	333,87	21,67	0,89	0,99	170,0	169,65	7,17	3,75	0,99
LS21+LE	166,0	161,87	8,47	1,59	0,99	79,0	75,94	4,19	5,23	0,98
MS14+LI	160,0	153,31	22,14	0,27	0,98	20,0	20,46	0,46	-6,40	0,96
MS14+LE	281	276,66	12,83	0,70	0,99	148	144,66	7,16	5,11	0,99
MS21+LI	175,0	153,31	22,13	0,26	0,98	44,0	41,29	2,36	0,06	0,97
MS21+LE	183	180,91	8,95	0,28	0,99	105,0	102,30	5,80	4,52	0,99

Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo de industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL.g⁻¹ SV); b (NmL.d⁻¹); c (d); d (NmL. CH₄ g⁻¹ SV); * Potencial de geração do experimento; **Potencial de geração do modelo cinético.

Fonte: A autora (2019)

As configurações estudadas apresentaram ajuste cinético satisfatório para as curvas de potencial de biogás e metano, com R² variando de 0,96 a 0,99, indicando que este modelo pode ser utilizado para ajustar as curvas experimentais da digestão anaeróbia desses substratos ensilados com adição de lodo de esgoto e industrial.

Em termos de taxa máxima de produção (Rb) variou de 8,07 a 22,23 NmL.d⁻¹ para biogás e 0,46 a 9,09 NmL.d⁻¹ SV para metano, respectivamente. A configuração LS14+LI apresentou a melhor Rb de produção de biogás (22,23 NmL.d⁻¹) e metano (9,09 NmL.d⁻¹). As configurações LS14+LE e MS14+LI obtiveram as menores taxas de produção para biogás (8,07 NmL.d⁻¹) e metano (0,46 NmL.d⁻¹), respectivamente.

Todas as configurações estudadas obtiveram fase lag (λ), rápida para produção de biogás (0,26 a 1,59 d) e mais lenta para produzir metano (2,03 a 5,23 d), com exceção das configurações MS14+LI e MS21+LI que apresentaram λ mais rápido para biogás (0,26 d e 0,27 d) e metano (-6,40 d e 0,06 d), respectivamente.

Os valores de L₀ do modelo, foram próximos aos valores L₀ experimental, indicando que o modelo de Gompertz modificado pode ser utilizado para ajustar as curvas de biogás e metano desses substratos ensilados aos 14 e 21 dias com adição do lodo industrial e esgoto.

4.5.6 Caracterização inicial e final dos conteúdos dos ensaios BMPs do Experimento 4

Na Tabela 43 são apresentadas as características das configurações dos ensaios BMPs, antes e após os testes.

Tabela 43 – Caracterização inicial e final das configurações do Experimento 4								
Parâmetro	LS14+	LS21+	MS14+	MS21+	LS14+	LS21	MS14+	MS21
	LI	LI	LI	LI	LE	+LE	LE	+LE
pH inicial	6,8	6,4	6,6	6,8	7,2	6,6	6,7	6,6
pH final	7,5	7,8	7,9	7,8	7,5	7,6	7,5	7,5
Condutividade inicial (µs/cm)	1730	1763	2025	2466	628,6	2223	1964	1774
Condutividade Final (µs/cm)	7044	6876	7215	7367	6079	6812	5511	5911
DQO inicial (mg. L ⁻¹)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
DQO final (mg. L ⁻¹)	241,2	276,9	213,2	214,4	312,8	375,5	163,7	169,9
Remoção de DQO (%)	88	86	89	89	84	81	92	92
Alcalinidade final (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	3999	4872	5267	6674	6083	4290	3570	4372
AGV (mg HÁc /L)	1027	6845	2341	2809	712,3	215,1	66,8	52,4
AGV/AT	0,20	1,0	0,59	0,58	0,12	1,0	0,02	0,01

Legenda: LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); MS14 (Casca de maracujá ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto). Obs: Não foi realizada AT inicial nos BMP, *Média das triplicatas para cada parâmetro.

Fonte: A autora (2019)

Os valores iniciais e finais médios de pH da maioria das configurações estudadas encontram-se dentro da faixa de pH (6,4 a 7,5) recomendada para produção de metano. (CHERNICHARO, 1997, DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Calabro e Panzera (2018) obtiveram valores semelhantes de pH final (7,63 a 7,7) com bagaço de laranja *in natura* e ensilados (7, 14, 21, 37 dias) com adição de digestivo líquido em reatores em badelada (1,1 litros) em condições mesofílicas. A configuração LS0+LI apresentou pH (8,3) final elevado. Chernicharo, (1997) indicou que valores abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, pois podem inibir a atividade das *Archeas* metanogênicas.

A condutividade elétrica em todas as configurações aumentou da condição inicial para final nos testes BMP, sendo um indicativo que o substrato está sendo degradado de forma positiva pelos micro-organismos anaeróbios (ROCHA, 2009). A condutividade elétrica final (6079 a 7367) das configurações ficaram dentro da faixa (2900 a 7.700 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) recomendada por Alcântara (2009) que indica que o processo está na fase de metanogênese.

A concentração de DQO inicial de todas as configurações foi padronizada, de acordo com a metodologia de Field et al. (1988), para 2000 mg. L^{-1} . A DQO de todas as configurações diminuiu da condição inicial (2000 mg. L^{-1}) para final (163,7 a 386,6 mg. L^{-1}) nos testes BMPs como era esperado. A remoção de DQO média (81 a 92%) foi elevada para todas as configurações indicando que houve conversão da matéria orgânica em biogás. MS14+LE e MS21+LE apresentaram o máximo de remoção de DQO (92%), ou seja, quase toda matéria orgânica foi transformada em biogás. Lotito et al. (2018) obtiveram uma eficiência de remoção de DQO inferior, estudando a digestão de casca de cítricos *in natura* (56,5%) e ensilados (52,2%) com inóculo anaeróbio em reatores (500 mL) em batelada.

A alcalinidade total da maioria das configurações esteve próxima da faixa (de 2500 a 5000 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) recomendada por MCCARTY, (1964b). Calabro e Panzera (2018) obtiveram valores menores de alcalinidade final (2000 a 2400 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) ao trabalharem com bagaço de laranja *in natura* e ensilado (7, 14, 21, 37 dias). As configurações LS14+LE (6083 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) e MS21+LI (6674 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) apresentaram alcalinidade final acima da faixa recomendada (2500 a 5000 mg $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$).

O excesso de alcalinidade pode ser prejudicial aos micro-organismos causando desintegração dos grânulos microbianos e a subsequente falha do processo (SANDBERG; AHRING, 1992; FRANKE-WHITTLE et al., 2014). Entretanto, a alta alcalinidade não foi prejudicial a atividade metanogênica apresentando percentagem de metano acima de 60% para as configurações estudadas.

A relação AGV/AT das configurações MS14+LI (0,58), MS21+LI, (0,59) LS21+LI (1,0) estiveram acima da faixa (menor ou igual a 0,5) recomendada por Leite (2004) e Liu et al. (2012). Outros autores afirmam que a relação AGV/AT deve ser no máximo até 1,0 para estabilização da digestão anaeróbia (POGGI-VARALDO; OLESZKIEW, 1992).

4.6 ETAPA IV- COMPARATIVO DAS MELHORES CONDIÇÕES OBTIDAS DAS ETAPAS II e III PARA *SCALE UP*

O subtópico apresenta um comparativo dos resultados das etapas 2 e 3 em termos de volume acumulado, potencial de geração e análise cinética de biogás e metano.

4.6.1 Comparação dos resultados obtidos em termos de potencial de geração de biogás e metano das Etapa II eIII

Na Tabela 44 e 45 é apresentado um estudo comparativo dos experimentos 1,2,3,4 em termos de volume acumulado de biogás e metano, potencial de geração de biogás e metano e percentagem de metano.

Tabela 44 – Tabela comparativa dos Experimentos 1,2,3,4 para bagaço de laranja					
Configurações	^a Volume total de biogás	^a Volume total de CH ₄	^b L ₀ biogás	^b L ₀ CH ₄	^c Porcentagem de CH ₄
LS+LI	776	299	348	129	58
LS+LE	732	308	286	117	69
LS0+LI	654,4	180,9	299	78	69
LS0+LE	513,9	237,5	232	94	64
LH+LI	144,1	62,3	52	17	69
LH+LE	200,9	97,5	45	25	69
LS14+LI	668,3	294,2	306	143	69
LS14+LE	508,8	251,4	211	101	64
LS21+LI	746,0	366,5	344	170	70
LS21+LE	417,0	204,3	165	78	61

Legenda: LS (Bagaço de laranja); LH (Hidrolisado de laranja); LS14 (Bagaço de laranja ensilado com 14 dias); LS21 (Bagaço de laranja ensilado com 21 dias); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL); b (NmL.g⁻¹SV); c (%).

Fonte: A autora (2019)

Em termos de volume acumulado de biogás a configuração LS+LI (776 NmL) obteve a maior produção, seguido de LS21+LI (746 NmL), LS14+LI (668,3 NmL). Apesar da configuração LS+LI ter apresentado maior produção de biogás, em termos de produção de CH₄ (299 NmL), a configuração que utilizou a silagem aos 21 dias (LS21+LI) como método de pré-tratamento obteve maior produção de CH₄ (366,5 NmL) correspondendo a um aumento de 22,5%. A configuração com resíduo *in natura* com adição de LI (LS0+LI) obteve produção de biogás e CH₄ inferior às configurações LS+LI e LS21+LI, provavelmente devido a influência dos óleos essenciais presentes no bagaço de laranja que possuem atividade inibitória ao metabolismo dos micro-organismos metanogênicos (RUIZ; FLOTAT, 2016).

A configuração LH+LI que utilizou o pré-tratamento fúngico (FES) apresentou menor volume acumulado de biogás (144,1 NmL) e metano (62,3 NmL) em comparação as configurações que utilizaram substrato *in natura*, seco e ensilado com adição de LI. O hidrolisado de bagaço de laranja em combinação com o lodo industrial (LH+LI) foi 5,38 e 4,8 vezes menor em termos de volume de biogás e metano para a configuração LS + LI e 5,17 e 4,72 vezes menor que LS21 + LI. O pré-tratamento fúngico não foi eficiente para acelerar a etapa de hidrólise desse tipo de substrato apresentando inibição na produção de biogás e metano.

O bagaço de laranja em combinação com o lodo esgoto apresentou melhor produção de biogás (732 NmL) e metano (308 NmL) para a configuração LS+LE, seguido das configurações LS0+LE (513,9 NmL, 237,5 NmL) e LS14+LE (508,8 NmL, 251,4 NmL). Apesar da configuração LS+LE ter apresentado o melhor volume de biogás e metano em escala real não é inviável utilizar resíduo seco em reatores anaeróbios devidos aos elevados custos e alta demanda de energia. O hidrolisado de bagaço de laranja em combinação com o lodo de esgoto (LH+LE) obteve o menor volume de biogás (200,9 NmL) e metano (97,5 NmL) em comparação as outras configurações. LH+LE foi 3,64 e 3,15 vezes menor em termos de volume de biogás e metano para a configuração LS + LE e 2,5 e 2,47-2,55 vezes menor que LS0 + LE, LS14+LE. O pré-tratamento enzimático quando apresenta taxa de produção menor que 20% é indicado utilizar outro método de pré-tratamento ((hidrólise alcalina, hidrólise ácida, tratamento térmico, explosão a vapor) antes do biológico, para remover a lignina e diminuir a cristalinidade da celulose, com isso a taxa de hidrólise da celulose aumenta a valores superiores a 90% (OGEDA; PETRI, 2010; COSTA et al., 2014).

Analisando o potencial de geração de biogás e metano em relação aos substratos secos, hidrolisados, *in natura* e ensilados, observa-se que a configurações LS+LI e LS21+LI apresentaram potencial de biogás similar (348 NmL.g⁻¹ SV, 344 NmL.g⁻¹ SV). Entretanto,

LS21+LI obteve o melhor potencial de metano ($170 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$), sendo 25% maior que LS+LI ($129 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$) e 117% maior que a configuração LS0+LI ($78 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$). LS14+LI também obteve potencial de metano ($143 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$) superior em relação as configurações LS+LI e LS0+LI.

Rani e Nand (2004) ao estudarem casca de abacaxi *in natura* e ensilada com esterco de vaca em reatores em batelada (6,5 litros) em condições mesofílicas por 42 dias, obtiveram potencial superior de metano ($435,5 \text{ NmL. CH}_4\text{g}^{-1} \text{ SV}$) para os ensaios que continha o ensilado, apresentando um aumento de potencial de metano de 35,5% em relação ao *in natura* ($280,5 \text{ NmL. CH}_4\text{g}^{-1} \text{ SV}$). Lolito et al. (2018) ao estudarem casca de cítricos com adição de inóculo anaeróbio obtiveram potencial de metano inferior para casca ensilada ($134 \text{ a } 222 \text{ NmL. CH}_4\text{g}^{-1} \text{ SV}$) em comparação casca *in natura* ($176 \text{ a } 263 \text{ NmL. CH}_4\text{g}^{-1} \text{ SV}$) em reatores em batelada por 42 dias em condições mesofílicas (35°C).

Foi possível observar que o bagaço de laranja *in natura* (LS0+LE) e ensilados (LS14+LE, LS21+LE) com a interação com lodo de esgoto, em termos de potencial de biogás ($165 \text{ a } 232 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$) e metano ($78 \text{ a } 101 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$) obtiveram valores inferiores em relação a LS+LE ($286 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$, $117 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente).

O menor potencial de biogás e metano foram das configurações LH+LE e LH+LI, que utilizaram o pré-tratamento por fermentação em estado sólido utilizando o fungo *Aspergillus japonicus* (Tabela 44). Resultados contrários foram encontrados por Forgacs et al. (2012), que obteve potencial superior de $540 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$ ao utilizaram explosão a vapor como pré-tratamento em comparação a amostras de resíduos cítricos não tratadas com potencial de $102 \text{ NmL CH}_4\text{.g}^{-1} \text{ SV}$.

Todas as configurações apresentaram elevada percentagem de CH_4 , atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia. As médias da composição do biogás obtidas para as configurações estudadas ficaram na faixa de 58% a 70 % de CH_4 . LS21+LI alcançou a melhor porcentagem de metano (70%) corroborando com os melhores resultados de potencial de biogás e metano. A configuração LS+LI obteve a menor porcentagem de metano (58%) quando comparado às outras configurações.

Os valores encontrados de percentagem de metano das configurações estudadas, encontram-se dentro da faixa (57 a 73%) encontrada na literatura para resíduos de laranja, maracujá e caju (BOUALLAGUI et al., 2004; EDWIGES et al., 2018).

A digestão da casca de maracujá com lodo industrial apresentou melhor produção de biogás (688 NmL) e metano (289 NmL) para a configuração MS+LE, seguido da configuração MS21+LE (436,9 NmL, 117,3 NmL). Pode-se observar que os métodos de pré-tratamento biológico (fúngico, ensilado) com lodo industrial não forem eficientes para aumentar a produção de biogás e metano da casca de maracujá utilizando lodo industrial. MH+LI e MS14+LE foram as combinações que apresentaram menor produção de biogás (237,4 NmL, 409,1 NmL) e metano (73,5 NmL, 66,8 NmL) (Tabela 45).

Tabela 45 – Tabela comparativa dos Experimentos 1,2,3,4 para casca de maracujá					
Configurações	^a Volume total de biogás	^a Volume total de CH ₄	^b L ₀ biogás	^b L ₀ CH ₄	^c Porcentagem de CH ₄
MS+LI	688	289	256	115	65
MS+LE	603	253	191	78	69
MS0+LI	415,1	111,0	163	39	71
MS0+LE	514,4	239,1	190	104	66
MH+LI	237,4	73,5	48	13	63
MH+LE	265,7	118,9	55	14	69
MS14+LI	409,1	66,8	160	20	69
MS14+LE	724,9	384,8	281	148	67
MS21+LI	436,9	117,3	172	42	69
MS21+LE	498,7	284,9	183	105	71

Legenda: MS (Casca de maracujá); MH (Hidrolisado de maracujá); MS14 (Casca de laranja ensilada com 14 dias); MS21 (Casca de maracujá ensilada com 21 dias); LI (Lodo industrial); LE (Lodo de esgoto); a (NmL); b (NmL.g⁻¹SV); c (%).

Fonte: A autora (2019)

Os resultados obtidos da interação da casca de maracujá com lodo de esgoto em termos de volume acumulado de biogás (724,9 NmL) e metano (384,8 NmL) o melhor desempenho foi da configuração MS14+LE em comparação as configurações estudadas. O método de silagem aos 14 dias com casca de maracujá com lodo de esgoto foi mais eficiente em comparação as configurações MS+LE e MS0+LE acelerando a etapa de hidrólise e consequentemente maior produção de biogás e metano. A configuração MH+LE apresentou a menor produção de biogás (265,7 NmL) e metano (118,9 NmL) sendo 2,72 e 3,23 vezes menor em produção de biogás e metano para a configuração MS14+LE e 2,58 e 2,43 vezes menor para MS+LE.

Analisando o potencial de geração de biogás e metano em relação aos substratos secos, hidrolisados, *in natura* e ensilados com adição de LI, a configuração MS+LI, apresentou o melhor potencial de biogás ($256 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$) e metano ($115 \text{ NmL CH}_4.\text{g}^{-1} \text{ SV}$). A silagem da casca de maracujá (MS14, MS21) com adição de LI não teve efeito positivo no potencial de biogás ($160 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$, $172 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$) e metano ($20 \text{ NmL CH}_4.\text{g}^{-1} \text{ SV}$), em comparação a MS0+LI ($163 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$, $39 \text{ NmL CH}_4.\text{g}^{-1} \text{ SV}$). A configuração MH+LI teve efeito negativo obtendo o menor potencial de biogás ($48 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$) e metano ($13 \text{ NmL CH}_4.\text{g}^{-1} \text{ SV}$), sendo 5,3 e 8,84 vezes menor em termos de potencial de biogás e metano para a configuração MS+LI e 3,39 e 3,00 vezes menor para MS0+LI.

A digestão da casca de maracujá com lodo esgoto apresentou melhor potencial de biogás ($281 \text{ NmL.g}^{-1} \text{ SV}$) e metano ($148 \text{ NmL CH}_4.\text{g}^{-1} \text{ SV}$) para a configuração MS14+LE, apresentando um aumento de 47% no potencial de biogás, 41% e 89,7% no potencial de metano para as configurações MS+LE, MS0+LE.

A digestão da casca de maracujá com lodo industrial apresentou melhor produção de biogás (688 NmL) e metano (289 NmL) para a configuração MS+LE, seguido da configuração MS21+LE (436,9 NmL, 117,3 NmL). Pode-se observar que os métodos de pré-tratamento biológico (fúngico, ensilado) com lodo industrial não forem eficientes para aumentar a produção de biogás e metano da casca de maracujá utilizando lodo industrial. MH+LI e MS14+LE foram as combinações que apresentaram menor produção de biogás (237,4 NmL, 409,1 NmL) e metano (73,5 NmL, 66,8 NmL).

Em termos composicionais, do biogás, todas as configurações apresentaram elevada percentagem de CH_4 , atestando a efetividade do processo de digestão anaeróbia.

Em relação aos inóculos utilizados de lodo industrial e esgoto na digestão dos três substratos, observou-se que ambos foram excelentes e forneceram condições de umidade e micro-organismos necessários para digestão anaeróbia dos substratos.

Isto se deve ao fato de que estes inóculos concentram micro-organismos responsáveis pela digestão anaeróbia e consequente produção de biogás e metano. Neste sentido, a função do inóculo é auxiliar um substrato específico a produzir gás, acelerando processos através da ação dos micro-organismos. Devido a esses fatores a geração de biogás oriundo da degradação natural do inóculo (decaimento endógeno) quando do processo em operação normal, normalmente, é baixa.

4.6.2 Comparação dos resultados obtidos dos modelos cinéticos das Etapas II, III

As configurações que utilizaram o substrato hidrolisado não se adequaram de forma adequada para nenhum modelo cinético com R^2 abaixo de 0,90 para as curvas de biogás e metano, com exceção da configuração MH+LI que apresentou R^2 acima de 0,90 para os dois modelos cinéticos (Tabela 46). Outros modelos cinéticos devem ser estudados para um melhor ajuste das curvas de biogás e metano para estes tipos de configurações tais como: os modelo cinético de Cone e Fitzhugh.

O valor da constante de degradação (k_h) variou de 0,05 a 0,28 d^{-1} e de 0,01 a 0,15 d^{-1} para biogás e metano, com destaque para as configurações MH+LI (0,28 d^{-1}) e LH+LI (0,25 d^{-1}) que apresentaram k_h mais elevado para as curvas de produção de biogás e LH+LE (0,15 d^{-1}), MH+LE (0,12 d^{-1}) para produção de metano, indicando que o pré-tratamento fúngico foi mais eficiente para acelerar a etapa de hidrólise dos substratos estudados, entretanto, não aumentou a produção de biogás e metano em comparação as outras configurações estudadas. Em contraste, a configuração LS0+LE apresentou a k_h mais lenta para as curvas de biogás (0,04 d^{-1}) e metano (0,02 d^{-1}).

Tabela 46 – Comparativo dos modelos cinéticos utilizados nos experimentos 1,2,3,4

Configurações	Potencial de geração experimental		Modelo cinético de primeira ordem						Modelo cinético Gompertz modificado							
	^a L _o	^b L _o	^a B _o	^a K _h	^a R ²	^b B _o	^b K _h	^b R ²	^a B _o	Rb	^a λ	^a R ²	^b B _o	Rb	^b λ	^b R ²
LS+LI	348,0	128,6	339,7	0,14	0,99	128,6	0,10	0,96	335,96	28,73	-0,68	0,99	123,0	10,51	1,70	0,99
LS+LE	286,0	119,6	278,4	0,14	0,99	119,6	0,08	0,98	275,70	20,83	-1,30	0,98	111,90	7,41	1,25	0,99
MS+LI	256,0	117,4	257,0	0,10	0,99	117,4	0,07	0,97	251,11	15,26	-0,82	0,99	109,61	6,61	1,96	0,99
MS+LE	191,0	128,2	203,1	0,06	0,98	128,2	0,02	0,92	194,76	6,68	-2,26	0,99	76,60	3,75	9,40	0,99
LS0+LI	299,0	78,0	293,8	0,17	0,99	79,2	0,08	0,96	290,72	29,02	0,41	0,99	75,10	5,06	2,09	0,99
LS0+LE	232,0	94,0	226,1	0,04	0,99	176,1	0,02	0,96	213,12	6,5	-2,76	0,99	94,51	3,17	6,49	0,99
MS0+LI	163,0	39,0	157,2	0,18	0,99	38,2	0,07	0,98	155,76	17,31	-0,44	0,98	36,34	2,0	0,22	0,97
MS0+LE	190,0	104,0	195,0	0,07	0,98	130,9	0,03	0,95	188,12	7,9	-1,64	0,98	100,34	4,36	5,09	0,99
LH+LI	52,0	17,0	48,0	0,25	0,88	13,11	0,11	0,96	47,95	3,64	-3,80	0,85	16,35	0,48	-6,50	0,96
LH+LE	45,0	25,0	40,0	0,23	0,89	21,81	0,15	0,79	40,14	6,09	0,32	0,90	21,76	3,02	2,81	0,88
MH+LI	48,0	13,0	45,0	0,28	0,94	12,05	0,07	0,93	43,81	6,28	-0,97	0,91	12,50	0,33	-8,66	0,92
MH+LE	55,0	14,0	52,0	0,12	0,98	12,94	0,12	0,88	51,98	3,10	2,60	0,97	12,70	1,59	3,34	0,97
LS14+LI	306,0	143,0	302,5	0,13	0,99	136,7	0,08	0,97	298,38	22,23	0,86	0,99	130,0	9,09	2,03	0,99
LS14+LE	211,0	101,0	221,9	0,05	0,99	135,7	0,03	0,96	206,81	8,07	0,57	0,99	100,1	3,87	4,66	0,99
LS21+LI	344,0	170,0	340,0	0,10	0,99	201,8	0,04	0,96	333,87	21,67	0,89	0,99	169,65	7,17	3,75	0,99
LS21+LE	165,0	78,0	190,2	0,07	0,98	91,9	0,04	0,94	161,87	8,47	1,59	0,99	75,94	4,19	5,23	0,98
MS14+LI	160,0	20,0	155,1	0,20	0,98	20,8	0,05	0,97	153,31	22,14	0,27	0,98	20,46	0,46	-6,40	0,96
MS14+LE	281,0	148,0	296,4	0,06	0,98	178,0	0,04	0,94	276,66	12,83	0,70	0,99	144,66	7,16	5,11	0,99
MS21+LI	172,0	42,0	170,0	0,18	0,98	43,1	0,08	0,98	153,31	22,13	0,26	0,98	41,29	2,36	0,06	0,97
MS21+LE	183,0	105,0	190,1	0,07	0,98	117,5	0,05	0,95	180,91	8,95	0,28	0,99	102,30	5,80	4,52	0,99

Fonte: A autora (2019)

Pode-se observar que o coeficiente de correlação (R^2) da maioria das configurações foi acima 0,90 indicando que o processo de produção de biogás e metano podem ser utilizados de forma satisfatória pelos dois modelos cinéticos estudados. Além disso, os dois modelos cinéticos (primeira ordem e Gompertz modificado) apresentaram valores L_0 próximos ao L_0 experimental das curvas de biogás e metano.

Em termos de taxa máxima de produção (R_b) variou de 3,10 a 29,02 NmL.d^{-1} SV para biogás e 0,33 a 10,51 NmL.d^{-1} SV para metano, respectivamente. A configuração LS0+LI que utilizou resíduo *in natura* de bagaço de laranja (sem pré-tratamento) apresentou melhor R_b de produção de biogás (29,02 NmL.d^{-1} SV), entretanto, não apresentou o melhor potencial de biogás. Pode-se observar que a configuração LS+LI apresentou resultado superior de R_b para biogás (28,73 NmL.d^{-1} SV) e metano (10,51 NmL.d^{-1} SV) em comparação as outras configurações estudadas, com exceção da configuração LS0+LI. As configurações que utilizaram o hidrolisado de maracujá (MH+LE, MH+LI) obtiveram a menor R_b para biogás (3,10 NmL.d^{-1} SV) e metano (0,33 NmL.d^{-1} SV), respectivamente.

Pode-se observar que a fase lag (λ) variou de -4,30 a 2,60 d para produzir biogás e -6,50 a 9,40 d para produzir metano. A maioria das configurações estudadas obtiveram λ rápida, com exceção da configuração MS+LE que apresentou a fase λ mais longa para metano (9,40 d).

Com base nos resultados comparativos dos Experimentos 1,2,3,4 a Tabela 47 apresenta propostas de *scale up* para reatores em maior escala.

Tabela 47 – Proposta de melhores condições experimentais para <i>scale up</i>		
Melhores condições experimentais	Ensaio BMP	Scale up
Substrato que obteve melhores resultados	Bagaço de laranja	Bagaço de laranja sobretudo pela grande produção desse resíduo pela agroindústria nacional
Utilização de pré-tratamento	Utilizado	Necessário devido as características do substrato (teores de fibras, óleos essenciais)
Tipo de pré-tratamento	Silagem aos 21 dias	Silagem aos 21 dias é recomendável devido menores custos e melhoria na produção de biogás
Inóculo anaeróbico	Lodo industrial	Devido aos elevados custos é mais viável utilizar lodo de esgoto que obteve resultados similares ao lodo industrial
Uso de alcalinizante	Bicarbonato de sódio	Necessário utilizar alcalinizante para tamponar o pH ácido do substrato. Recomendado utilizar um alcalinizante mais barato (como hidróxido de sódio, cal).
Tipo de reator	Batelada	Utilizar alimentação contínua
Temperatura	Controlada (37° C)	Ideal seria temperatura controlada (37° C), entretanto devido ao gasto de energia é indicado utilizar temperatura ambiente (25-30°C)
Sistema de agitação	60 rpm	Utilizar sistema de agitação (60 rpm) para facilitar o contato dos micro-organismos com o substrato
TDH	60 dias	30 dias no máximo, visto que neste tempo a maioria das configurações já alcançou produção de biogás acima de 80% do volume total

Fonte: A autora (2019)

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O tópico apresenta as conclusões das Etapas I, II, III e IV e as perspectivas futuras da tese.

5.1 CONCLUSÕES DA ETAPA I

- Os substratos secos, *in natura*, hidrolisados e ensilados apresentam pH ácido, sendo desfavorável a digestão anaeróbia, sendo necessário o uso do inóculo e alcalinizante para corrigir o pH nos testes BMP.
- Os substratos secos, *in natura*, hidrolisados e ensilados apresentaram elevados teores de umidade e sólidos voláteis, favoráveis para digestão anaeróbia desses resíduos;
- Os substratos secos obtiveram boa disponibilidade de nutrientes (C, N, H e S) e relação C/N variando de 28 a 51.
- Em termos bioquímicos o substrato de bagaço de caju seco obteve teor elevado de fibras (lignina, hemicelulose e celulose), sendo considerado um resíduo de difícil degradação e baixo grau de biodegradabilidade em comparação aos outros substratos;
- Os lodos industrial e de esgoto apresentaram teores de umidade e sólidos voláteis elevados, pH na faixa de neutralidade, baixa disponibilidade de nutrientes e relação C/N baixa, atividade metanogênica específica variando de 0,15 a 0,17 gDQO_{CH4}/g.SSV.dia, ou seja, condições favoráveis para o uso dos lodos como inóculo iniciadores do processo de digestão anaeróbia;

5.2 CONCLUSÕES DA ETAPA II

- Os substratos secos de bagaço de laranja e casca de maracujá secos apresentaram maior potencial de produção de biogás e metano nos testes BMP em comparação aos substratos *in natura*, entretanto, em escala real não é recomendado utilizar resíduos secos (forçadamente) devido aos altos custos econômicos e energéticos;
- Nos testes padrão do BMP o resíduo de bagaço de laranja bruto com adição de lodo industrial apresentou maior potencial de biogás (348 NmL.g⁻¹ SV) e metano (129 NmL. CH₄ g⁻¹ SV) para ser utilizado em escala real para scale up;
- O resíduo bagaço de caju bruto com a digestão com os lodos industrial e esgoto apresentou os menores potenciais de biogás (173 NmL.g⁻¹ SV, 160 NmL.g⁻¹ SV) e metano (62 NmL. CH₄ g⁻¹ SV, 64 NmL. CH₄ g⁻¹ SV), devido provavelmente a sua composição bioquímica em termos de fibras (lignina, hemicelulose e celulose);

- Os substratos *in natura* de bagaço de laranja e casca de maracujá apresentaram potencial de biogás e metano similares, sendo promissor o uso desses substratos em escala real, sendo recomendado utilizar o lodo de esgoto, pois este apresentou melhor desempenho em termos de aumento de potencial quando utilizado com inóculo frente a esses substratos; valores
- Os modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado foram satisfatórios para ser utilizado nas curvas de potencial de biogás e metano para os substratos brutos e *in natura*;
- Em termos de composição do biogás, os ensaios BMP com resíduos brutos e *in natura* apresentaram alta percentagem de metano (58 a 69%), sendo indicados para digestão anaeróbia;

5.3 CONCLUSÕES DA ETAPA III

- O uso da silagem como pré-tratamento foi mais eficiente favorecendo o aumento da produção de biogás e metano em comparação ao pré-tratamento fúngico, sendo uma alternativa de pré-tratamento mais viável para ser aplicada em escala maior, visto sua simplicidade técnico-operacional e menor custo;
- A digestão do bagaço de laranja ensilado aos 21 dias, com adição do lodo industrial apresentou maior potencial de geração de biogás (344 NmL.g-1 SV) e metano (170 NmL. CH₄ g-1 SV) em comparação aos outros cenários estudados;
- Os hidrolisados de bagaço de laranja e casca de maracujá não foram eficientes para aumentar a produção de biogás e metano, ou seja, o uso de pré-tratamento enzimático não é recomendado para estes tipos de substratos, podendo elevar os custos da operação, aumentando número de etapas de processo e complexidade das operações unitárias envolvidas;
- Os modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado foram adequados para serem utilizados nas curvas de biogás e metano para os substratos estudados;
- Os resíduos hidrolisados e ensilados com adição dos inóculos anaeróbios (lodo de esgoto e industrial) apresentaram alta percentagem de metano (61 a 71%), sendo indicados para digestão anaeróbia;

5.4 CONCLUSÕES DA ETAPA IV

- Os substratos de frutas *in natura* apresentaram menor potencial de biogás e metano, sendo indicado utilizar um pré-tratamento para aumentar a produção de biogás e metano para *scale up*;
- A ensilagem foi a técnica de pré-tratamento mais promissora para o tratamento e produção de biogás e metano dos substratos estudados, devido seu baixo custo e praticidade técnico-operacional;
- O bagaço de laranja ensilado aos 21 dias com adição de lodo industrial apresentou o maior potencial de biogás e metano, podendo ser utilizado para fins energéticos;
- Os resíduos brutos, *in natura* hidrolisados e ensilados com adição dos inóculos anaeróbios (lodo de esgoto e industrial) apresentaram alta percentagem de metano (58 a 71%), sendo indicados para digestão anaeróbia;
- Os modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado foram satisfatórios para ajustar as curvas de biogás e metano dos ensaios BMP utilizando resíduos secos, *in natura* e ensilados;
- Os lodos industrial e de esgoto, utilizados na digestão dos substratos de bagaço de laranja, casca de maracujá e bagaço de caju foram considerados excelentes como iniciadores do processo, apresentando ambos arsenais enzimáticos suficientes e necessários para iniciar a digestão desde que favorecidas por condições ambientais tais como: alcalinidade total disponível, temperatura e agitação;

5.5 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar os substratos hidrolisados, *in natura* e ensilados em termos de fibras (lignina, hemicelulose, celulose), quantidade de nutrientes (C, N, H, S), relação C/N.
- Estudar o pré-tratamento do resíduo de caju para aumentar a produção de biogás e metano;
- Realizar estudos sobre a influência dos óleos essenciais na digestão anaeróbia de bagaço de laranja e interferências em termos de fatores inibitórios do processo;
- Realizar estudos dos resíduos de frutas (bagaço de laranja, casca de maracujá e bagaço em caju) em reatores em escala piloto visando verificar o potencial de geração de metano desses substratos;
- Realizar e avaliar a digestão anaeróbia de resíduos de frutas utilizando inóculos anaeróbios aclimatados;

- Estudar outros modelos cinéticos para ajustar as curvas de biogás e metano dos substratos estudados;
- Realizar experimento em escala piloto sob condições otimizadas, verificando tipo de reator, agitação, temperatura, TDH, em comparação aos dados obtidos nos ensaios BMP;
- Estudar a viabilidade econômica do uso desses substratos para digestão anaeróbia em escala real;

REFERÊNCIAS

ABDELGADIR, A.; CHEN, X.; LIU, J.; XIE, X.; ZHANG, J.; ZHANG, K.; WANG, H.; LIU, N. Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors. **BioMed Research International**, [s.l.], v. 10, p.1-11, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

ABREU, E. F. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ABU-REESH, I. M. Kinetics of anaerobic digestion of labaneh whey in a batch reactor. **African Journal of Biotechnology**, [s.l.], v. 13, n.16, p.1745-1755, 2014.

ABUD, A. K. S.; ARAÚJO, M. L.; ALMEIDA, R. M. R. G. Uso do resíduo de laranja lima e da casca de coco verde na produção de enzimas. **Scientia Plena**, [s.l.], v. 11, n. 10, p. 1–8, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. ed. 3. Brasília. 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Matriz de Energia Elétrica**. Disponível <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>> Acesso em: 09. 06.2019.

ALCÂNTARA, P. B. **Avaliação da influência da composição dos resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados**. 2007. 366 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

ALEXANDRINO, A. M.; FARIA, H. G.; SOUZA, C. G. M.; PERALTA, R. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007.

ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. APWA; AWWA; WPCF, 19º edition, Washington, 1995.

AMORIM, V. P. P. **Comissionamento e produção de biogás a partir de vários resíduos**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L; GUWY, A. J; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B. Defining the biomethane

potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**. Oxford, v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009.

ANJUM, M.; AZEEM KHALID, SAMIA QADEER, S.; MIANDAD, R. Synergistic effect of co-digestion to enhance anaerobic degradation of catering waste and orange peel for biogas production. **Waste Management & Research**, [s.l], p. 1-11, 2017.

ANTWI, E.; LEKCHIRI, S.; ENGLER, N.; LATRACHE, H.; NELLES, M.; SCHÜCH, A. **Agro waste management strategies in low income countries – future Perspectives to use waste as a Resource**. Proceedings Sardinia 2017 / Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2017.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.12, n. 2, p. 192-201, 2007.

AQUINO CARLOS, S. F.; CHERNICHARO, A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

AOUN, W.B.; GABRIELLE, B.; GAGNEPAIN, B. The importance of land use change in the environmental balance of biofuels. **Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 20, n. 5, p. 1-12, 2013.

BAJPAI, P. **Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry**, Springer Briefs in Applied Sciences and Technology, 2017.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

BARRIOS-GONZÁLEZ, J. Solid-state fermentation: Physiology of solid medium, its molecular basis and applications. **Process Biochemistry**, [s.l], v. 47, n. 2, p. 175–185, 2012.

BENEVIDES, L. C. **Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatilização**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2015.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. EESC/USP. Projeto Reenge. São Carlos. São Paulo. 1999.

BOLZONELLA, D.; INNOCENTI, L.; PAVAN, P.; TRAVERSO, P.; CECCHI, F. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. **Bioresource Technology**, Essex, v. 86, p. 123–129, 2003.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; BEN CHEIKH, R.; HAMDI, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 989-995, 2005.

BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2010.

BRASIL. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Probiogás. Catálogo de tecnologias e empresas de biogás / Probiogás; organizadores, Ministério das Cidades, DeutscheGesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ); autores, ELISA THIEME, E. [et al.]. – Brasília, DF: Ministério das Cidades, 190 p. 2015.

BRITO, F. L. S. **Biodigestão anaeróbia em duplo estágio do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de biogás**. 2011. 184 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BRITO, E. P. L. **Avaliação da biodegradação e geração de biogás de resíduos envelhecidos sob condições de reatores experimentais**. 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BROWN, D.; LI, Y. Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and foodwaste for biogas production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 127, p. 275–280, 2013.

BUFFIERE, P.; LOISEL, D.; BERNET, N.; DELGENES, J. P.; Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. **Water Science & Technology**, v. 53, p. 233–241, 2006.

CABRAL, C. B. G. et al. **Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil**: substratos, digestores e uso do biogás. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2015, 83 p.

CALABRÒ, P. S.; PONTONI, L.; PORQUEDDU, I.; GRECO, R.; PIROZZI, F.; MALPEI, F. Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results, **Waste Management**, Oxford, v. 48, p. 440- 447, 2015.

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.

CARNEIRO, P. T.; FERNANDES, P. D.; GHEYI, H. R.; SOARES F. A. L.; SANTOS, M. A. L.; FEITOSA, L. A. T. F. Evapotranspiração do cajueiro anão precoce sob estresse salino em diferentes fases fenológicas. **Irriga**, Botucatu, Ed Especial, p. 351-367, 2012.

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.

CASTRO, A. M.; CARVALHO, M. L.A.; LEITE, S. G. F.; PEREIRA JÚNIOR, N. Cellulases from *Penicillium funiculosum*: production, properties and application to cellulose hydrolysis. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, [s.l], v.37, p.151-158, 2010.

CHANG, V. S.; NAGWANI, M.; KIM, C.H.; HOLTZAPPLE, M. T. Oxidative Lime pretreatment of high-lignin biomass. **Applied. Biochemistry & Biotechnology**, [s.l], v. 94, n.1, p.1-28, 2001.

CHEN, X.; YAN, W.; SHENG, K.; SANATI, M. Comparison of high-solids to liquid anaerobic co-digestion of food waste and green waste. **Bioresource Technology**, Essex, n. 154, p. 215-218, 2014.

CHYNOWETH, D.P.; TURICK, C. E.; OWENS, J. M.; JERGER, D. E.; PECK, M.W. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. **Biomass & Bioenergy**, [s.l.], v. 5, p.95–111, 1993.

CHRISTY, P. M.; GOPINATH, L. R.; DIVYA, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. **Renewable and Sustainable Energy**, [s.l.], v. 34, p. 167–173, 2014.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Reatores Anaeróbios**, v. 5. 2 ed. Belo Horizonte: Segrac, DESA, UFMG, 1997, 246 p.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Panorama de Cajucultura no Céara 2017**. Brasília, 2017b.

COSTA, A. G.; PINHEIRO, F. G. C.; SANTOS, G. C. P. A. B.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção do biocombustível: revisão. **Revista DAE**, Cunha, n. 194, p. 36-51, 2014.

CUI, Y.; DONG, X.; TONG, J.; LIU, S. Degradation of Lignocellulosic Components in Un-pretreated Vinegar Residue Using an Artificially Constructed Fungal Consortium. **BioResources**, [s.l.], v.10, n. 2, p. 3434-3450, 2015.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A.; TASIC, L. A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual Química**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 176-191, 2017.

DA ROCHA, M. A. G; FLORENCIO, L; KATO, M. T; SILVA, A. M. R. B. Avaliação e comparação entre a atividade Metanogênica específica de lodos de esgotos doméstico e industriais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21. **Anais [...]** ABES. 2001.

DA SILVA, C.; ASTALS, S.; PECES, M.; CAMPOS, J. L.; GUERRERO, L. Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. **Waste Management**, [s.l.], v.71, p. 19-24, 2018.

DELABONA, P. S.; PIROTA, R. D. P. B.; CODIMA, C. A.; TREMACOLDI, C. R.; RODRIGUES, A.; Farinas, C. S. Effect of initial moisture content on two Amazon rainforest *Aspergillus* strains cultivated on agro-industrial residues: Biomass-degrading enzymes production and characterization. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 42, p. 236–242, 2013.

DE VRIEZE, J.; GILDEMYN, S.; VILCHEZ-VARGAS, R.; JÁUREGUI, R.; PIEPER, D. H.; VERSTRAETE, W.; Inoculum selection is crucial to ensure operational stability in anaerobic digestion. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l.], v. 99, p. 189–199, 2015.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. An Introduction. Wiley - VCH, 2008.

DEUS, G. I.; SILVA, M. S.; SOUZA, M. S.; SANTIAGO R. A. C.; LU, D. L. Efeitos da temperatura de secagem nos teores de compostos cianogênicos totais da casca de maracujá. **Alimentação humana**, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 67-74, 2014.

DHAMODHARAN, K.; KUMAR, V.; KALAMDHAD, A. S. Effect of different livestock dungs as inoculum on food waste anaerobic digestion and its kinetics. **Bioresource Technology**, Essex, v. 180, p. 237-241, 2015.

DO NASCIMENTO FILHO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do Potencial dos Resíduos Produzidos através do Processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 6, p. 1968–1987, 2015.

DOLLHOFER, V.; PODMIRSEG, S. M.; CALLAGHAN, T. M.; GRIFFITH, G. W.; FLIEGEROVÁ, K. Anaerobic Fungi and Their Potential for Biogas Production. **Biogas Science and Technology**, [s.l.], v. 151, p. 41-61, 2015.

DONG, L.; ZHENHONG, Y.; YONGMING, S. Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW). **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 2722–2728, 2010.

DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical. Engineering. Journal**, [s.l.], v. 160, n. 2. p. 607–614, 2010.

DUSSADEE, N.; UNPAPROM, Y.; RAMARAJ, R.; **Grass Silage for Biogas Production**. InTech, 2016.

EDWIGES, T.; FRARE, L.; MAYER, B.; LINS, TRIOLO, L.; J. M.; FLOTATS, X.; COSTA, M. S. S. M. Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**, Oxford, v. 71, p. 618–625, 2018.

EGG, F. P.; COBLE, C. G.; ENGLER, C. R.; LEWIS, D. H. Feedstock storage, handling and processing. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 5. n. 1, p. 71-94, 1993.

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE (FRN). **Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização**. 5ª edição, Gülzow, Alemanha, 2013.

FERNANDES, T. V.; KLAASSE BOS, G. J.; ZEEMAN, G.; SANDERS, J. P. M.; VAN LIER, J. B. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 2575-2579, 2009.

FERREIRA, B. O. **Avaliação de um sistema de metanização de resíduos orgânicos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás**. 2015. 125 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FERREIRA, M. F. P.; Pena, R. S. Estudo da secagem da casca do maracujá amarelo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.1, p.15-28, 2010.

FEZZANI, B.; CHEIKH, R.B. Two-phase anaerobic co-digestion of olive Mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 1628–1634, 2010.

FIELD, J.; ALVAREZ, R. S.; LETTINGA, G. **Ensayos anaerobios**. In: 4º Seminario De Depuracion Anaerobia de Aguas Residuals. 1988, Spain. Anais. Universidad de Valladolid. Spain. p. 52-81. 1988.

FIRMO, A. L. B. **Estudo numérico e experimental da geração de biogás a partir da biodegradação de resíduos sólidos urbanos**. 2013. 286 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

FLORENCIO, L. **The fate of methanol in anaerobic bioreactors**. Tese de Ph.D. em Wageningen Agricultural University. Wageningen. The Netherlands. 1994.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: Taller y Seminario Latino americano “Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales” 3., 1994, Montevideo. **Anais [...]** Uruguai, p. 97-110. 1994.

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.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 8180-8184, 2008.

FRANCO, R. T.; BUFFIÈRE, P.; BAYARD, R. Effects of Storage Conditions, Total Solids Content and Silage Additives on Fermentation Profiles and Methane Preservation of Cattle Manure Before Anaerobic Digestion. **Waste and Biomass Valorization**, [s.l], v. 9, n.12, p. 2307-2317, 2018.

FRANCO, R. T.; BUFFIÈRE, P.; BAYARD, R. Optimizing storage of a catch crop before biogas production: Impact of ensiling and wilting under unsuitable weather conditions. **Biomass and Bioenergy**, [s.l], v. 100, p. 84-91, 2017.

FRANCO, R. T.; BUFFIÈRE, P.; BAYARD, R. Ensiling for biogas production: Critical parameters: A review. **Biomass and Bioenergy**, [s.l], v. 94, p. 94-104, 2016.

FRANCOU, C. **Stabilisation de matière organique au cours du compostage de déchets urbains: influence de la nature des déchets et du procédé de compostagem - Recherche d'indicateurs pertinents**. 2003. 290 f. Tese (Docteur de l'institut national agronomique paris-grignon) - Institut Nation Agronomique. Paris – Grignon, 2003.

FRANKE-WHITTLE, I. H.; WALTER, A.; EBNER, C.; INSAM, H. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Management**, Oxford, v. 34, p. 2080–2089, 2014.

GARCIA-PEÑA, E. I.; PARAMESWARAN, P.; KANG, D. W.; CANUL-CHAN, M.; KRAJMALNIK-BROWN, R. Anaerobic digestion and co-digestion processes of vegetable and fruit residues: Process and microbial ecology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 9447–9455, 2011.

GAUR, R. Z.; SUTHAR, S. Anaerobic digestion of activated sludge, anaerobic granular sludge and cow dung with food waste for enhanced methane production. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 164, n. 15, p. 557-566, 2017.

GHOSE, T. K.; 1987. Measurement of cellulase activities. **Pure and Applied Chemistry**, [s.l], v. 59, n.2, p. 257–268, 1987.

GOMES, J. N. C. **Potencial de produção de energia a partir da biometanização de resíduos orgânicos do Câmpus Pampulha da UFMG**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GRECO, S. M. L. **Caracterização físico-química e molecular de genótipos de maracujá azedo cultivados no Distrito Federal**. 2014. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 2014.

GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, [s.l], v. 26, p. 389-399, 2004.

GUTIERREZ-MACIAS, P.; DE JESUS, M. L. H.; BARRAGAN-HUERTA, B. E. The production of biomaterials from agro-industrial waste. **Fresenius Environmental Bulletin**, [s.l], v. 26, n. 6, p. 4128-4152, 2017.

HANSEN T. L.; SCHMIDT J. E.; ANGELIDAKI I.; MARCA E., LA COUR JANSEN J.; MOSBAEK H.; CHRISTENSEN T. H. (2004). Method for determination of methane potential of solid organic waste. **Waste Management**, Oxford, v. 24, p. 393-400, 2004.

HEIERMANN, M.; PLÖCHL, M.; LINKE, B.; SCHELLE, H.; **Preliminary evaluation of some cereals as energy crops for biogas production**. In: SAYIGH, A. A. M. (Ed.), World Renewable Energy Congress VII, Köln, Germany, CD-version, 2002.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 10-18, 2009.

HERRMANN, C.; HEIERMANN, M.; IDLER, C. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 5153-5161, 2011.

HILLS, D. J. Effects of carbon: Nitrogen ratio on anaerobic digestion of dairy manure. **Agricultural Wastes**, [s.l], v. 1 n. 4, p. 267-278, 1979.

IANDOLO, D.; PISCITELLI, A.; SANNIA, G.; FARACO, V. Enzyme production by solid substrate fermentation of *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* on tomato pomace. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s.l], v. 163, n. 1, p. 40-51, 2011.

IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistêmico de produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 12 out. 2017.

IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistêmico de produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 06 mai. 2019.

INFANTE, J.; SELANI, M. M.; TOLEDO, N. M. V.; SILVEIRA-DINIZ, M. F.; ALENCAR, S. M.; SPOTO, M. H. F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Brazilian Journal of Food Nutrition**. Araraquara, v. 24, n. 1, 2013.

INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. Microbes in Aerobic and Anaerobic Waste Treatment. in: H. Insam, I. Franke-Whittle, M. Goberna (Eds.), **Microbes at Work. From Waste to Resources**. Springer, p. 1-34, 2010.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. CORE WRITING TEAM; PACHAURI, R.K and REISINGER, A. (Eds.). IPCC, Geneva, Switzerland, 104 p. 2007.

IVANOVA, L.K., RICHARDS, D.J., SMALLMAN, D.J. The long-term settlement of landfill waste. *Waste and Resource Management. Proceedings of the Institution of Civil Engineers* [s.l.], p. 121-133, 2008.

IZARRA, M. L.; SANTAYANA, M. L.; VILLENA, G. K.; GUTIERREZ-CORREA, M. The influence of inoculum concentration on cellulase and xylanase production by *Aspergillus niger*. **Revista Colombiana de Biotecnología**, [s.l.], v. 12, p. 139-150, 2010.

JABEEN, M.; YOUSAF, S.; HAIDER M. R.; MALIK, R. N. High-solids anaerobic codigestion of food waste and rice husk at different organic loading rates. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 102, p. 149–153, 2015.

JANZANTTI N. S.; MONTEIRO M. Changes in the aroma of organic passion fruit (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.) during ripeness. **Lwt-Food Science Technology**, [s.l.], v. 59, p. 612-624, 2014.

JESUS, O. N.; SOARES, T. L.; GIRARDI, E. A.; ROSA, R. C. R.; OLIVEIRA, E. J.; NETO, A. J. C.; SANTOS, V. T.; OLIVEIRA, J. R. P. Evaluation of intraspecific hybrids of yellow passion fruit in organic farming. **African Journal of Agricultural Research**, [s.l.], v. 11. n. 24, p. 2129-2138, 2016.

JUNQUEIRA, L. L., BRITO, A. R.; FRANCO, M.; ASSIS, S. A. Partial characterization and immobilization of carboxymethylcellulase from *Aspergillus niger* produced by solid-state fermentation. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, [s.l.], v. 18, n. 1, p. 241-250, 2019.

KALYANI, D.; LEE, K. M.; KIM, T. S.; LI, J.; DHIMAN, S. S.; KANG, Y. C.; LEE, J. K. Microbial consortia for saccharification of woody biomass and ethanol Fermentation. **Fuel**, [s.l.], v. 107, p. 815-822, 2013.

KARAGIANNIDIS, A.; PERKOULIDIS, G. A multi-criterion ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 2355–2360, 2009.

KAPARAJU, P. L. N.; RINTALA, J. A. Thermophilic Anaerobic Digestion of Industrial Orange Waste. **Environmental Technology**, [s.l.], v. 27, p. 623-633, 2006.

KARLSSON, T. **Manual básico de biogás**. Lajeado: Ed. da Univates, 2014.

KAUSAR, H.; SARIAH, M.; MOHD SAUD, H.; ZAHANGIR ALAM, M.; RAZI ISMAIL, M. Development of compatible lignocellulolytic fungal consortium for rapid composting of rice straw. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 64, n.7, p. 594-600, 2010.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, Oxford, v. 31, p. 1737-1744, 2011.

KIM, D. H.; OH, S. E. Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions. **Waste Management**, Oxford, v. 31, p. 1943-1948, 2011.

KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; CARVALHO, C.; TREICHEL, M.; FILTER, C. F. **Anuário brasileiro da fruticultura 2017**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2017. 88 p.

KONDUSAMY, D; KALAMDHAD, A. S. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 2, p.1821-1830, 2014.

KONG, X.; XU, S.; LIU, J.; LI, H.; ZHAO, K.; HE, L. Enhancing anaerobic digestion of high-pressure extruded food waste by inoculum optimization. **Journal Environment. Management**, Oxford, n. 166, p. 31-37, 2016.

KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.). **LWT - Food Science and Technology**, [s.l], v. 43, p. 1026-1031, 2010.

LAY, J. J.; LI, Y.; NOIKE, T. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1518-1524, 1997.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: **Structure and Chemical Process**. The Scientific World Journal, p. 1-20, 2014.

LEITÃO, R. C.; CLAUDINO, R. L.; ALEXANDRE, L.C.; CASSALES, A. R.; PINTO, G. A. S.; SANTAELLA, S. T. **Produção do biogás a partir do bagaço de caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011.

LEHTOMÄKI, A. **Biogas production from energy crops and crop residues**. Jyväskylä: University of Jyväskylä, 2006, 91 p.

LI, Y.; ZHANG, R.; LIU, G.; CHEN, C.; HE, Y.; LIU, X. Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates. **Bioresource Technology**, Essex, v. 149, p. 565-569, 2013.

LIMA, F. C. S.; SILVA, F. L. H.; GOMES, J. P.; NETO, J. M. S. Chemical Composition of the Cashew Apple Bagasse and Potential Use for Ethanol Production. **Advances in Chemical Engineering and Science**, [s.l], v. 2, p. 519-523, 2012.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449-467, 2012.

LINKE, B.; HEIERMANN, M.; MUMME, J. **Results of monitoring the pilot plants Pirow and Clausnitz**. In: Rohstoffe, F.N. (Ed.), Solid-State Digestion–State of the Art and Further R&D Requirements, Gülzower Fachgespräche, v. 24, p. 112- 130, 2006.

LIU, T. P. S. L.; PORTO, T. S.; MOREIRA, K. A.; TAKAKI, G. M. C.; BRANDÃO-COSTA, R.; HERCULANO, P.N.; PORTO, A. L. F. Tannase production by *Aspergillus* spp. UCP1284

using cashew bagasse under solid state fermentation. **African Journal of Microbiology Research**, [s.l], v.10, n.16, p. 565-571, 2016.

LIU, X.; GAO, X.; WANG, W.; ZHENG, L.; ZHOU, Y.; SUN, Y. Pilot-scale anaerobic codigestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction. **Renewable Energy**, [s.l], v. 44, p. 463-468, 2012.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; JÚNIOR, G. B. A.; SILVA, S. A.; SOUSA, M. A. Influência da umidade na digestão anaeróbia de resíduos sólidos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL 28., 2002, Cancún. **Anais [...]** São Paulo: AIDIS, 2002.

LOTITO, A. M.; DE SANCTIS, M.; PASTORE, C.; DI IACONI, C.; Biomethanization of citrus waste: Effect of waste characteristics and of storage on treatability and evaluation of limonene degradation. **Journal of Environmental Management**, [s.l], v. 215, p. 366-376, 2018.

LOZADA, P. T.; PÉREZ, V. A.; CAJIGAS, Á. A.; OTERO, A. M.; GONZÁLEZ, M. Selección de acondicionadores químicos para el tratamiento anaerobio de aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca. **Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente**, [s.l], n. 7, p. 66-74, 2008.

LUCENA, T. V. **Avaliação da geração de biogás sob Diferentes condições de biodegradação de Resíduos alimentares**. 2016. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

LUO, H.; LIU, X.; ANDERSON, B.; ZHANG, K.; LI, X.; HUANG, B.; LI, M.; MO, Y.; FAN, L.; SHEN, Q.; CHEN, F.; JIANG, M.: Carbon sequestration potential of green roofs using mixed-sewage-sludge substrate in Chengdu World Modern Garden City. **Ecological Indicators**, v. 49, p. 247–259, 2015.

MADHUKARA, K.; NAND, K.; RAJU, N. R.; SRILAHTA, H. R. Ensilage of mango peel for methane generation. **Process Biochemistry**, [s.l], v. 28, p. 119–123, 1993.

MAGALHÃES, A. P. T. **Biogás: um projeto de saneamento urbano**. São Paulo: Nobel, 1986. 120 p.

MALINOWSKY, C. **Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbio**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

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.

MAYER, M. C. **Estudo da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2013.

MATA-ALVAREZ, J. **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**. IWA Publishing. 2003.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **Biotech**, [s.l], v. 5, p. 597–609, 2015.

MEDEIROS, H. H. B. R. **Fracionamento do Óleo de Laranja utilizando um Sistema Híbrido de Evaporação**. 2014. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, [s.l], v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Part one I. Chemistry and Microbiology. p. 107-112. 1964a.

MCCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Part one II. Environmental Requirements and Control. p. 123-126. 1964b.

MCENIRY, J.; ALLEN, E.; MURPHY, J. D.; O'KIELY, P. Grass for biogas production: The impact of silage fermentation characteristics on methane yield in two contrasting biomethane potential test systems. **Renewable Energy**, [s.l], v. 63, p. 524-530, 2014.

MORALES, M. M. **Avaliação dos resíduos sólidos e líquidos num sistema de abate de bovinos**. 2006, 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Botucatu, 2006.

MORITA, M.; SASAKI, K. Factors influencing the degradation of garbage in methanogenic bioreactors and impacts on biogas formation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l], v. 94 n. 3 p. 575-82, 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MRUDULA, S.; MURUGAMMAL, R. Production of cellulose by *Aspergillus niger* under submerged and solid-state fermentation using coir waste as a substrate. **Brazilian Journal of Microbiology**, [s.l], v. 42, n. 3, p. 19-27, 2011.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; GUIMARAES, P. M. R.; SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J. A. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology Advances**, [s.l], v. 28, p. 817-830, 2010.

MUSTAFA, A. M.; POULSEN, T. G.; SHENG, K. Fungal pretreatment of rice straw with *Pleurotus ostreatus* and *Trichoderma reesei* to enhance methane production under solid-state anaerobic digestion. **Applied Energy**, [s.l], v. 180, p. 661–671, 2016.

NAGAO, N.; TAJIMA, N.; KAWAI, M.; NIWA, C.; KUROSAWA, N.; MATSUYAMA, T.; YUSOFF, F. M.; TODA, T. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. **Bioresource Technology**, Essex, v. 118, p. 210-218, 2012.

NASCIMENTO, T. P. **Produção de proteases com atividade fibrinolítica por fungos filamentosos de solos da caatinga utilizando fermentação em estado sólido**. 2014. 129 f. Dissertação (mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

NEUREITER M.; DOS SANTOS J. T. P.; LOPEZ C. P.; PICHLER H.; KIRCHMAYR R.; BRAUN R. Effect of silage preparation on methane yields from whole crop maize silages. In: **Fourth international symposium on anaerobic digestion of solid waste** (Copenhagen, DK), v.1, p. 109-115, 2005.

OCDE-Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO). Agricultura brasileira: **Perspectivas e Desafios**. 54 p, 2015.

OLIVEIRA, E.N. A.; SANTOS, D. C. **Tecnologia e processamento de frutos e hortaliças**. Natal: IFRN, 2015. 234 p.

OLIVEIRA, J. R.; LOPEZ A. L. **Produção de Biogás a partir de Tratamento Anaeróbico de Águas Residuais Agro-Industriais**, Biogás, Dr. Sunil Kumar (Ed.), 2012.

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 na alternative feedstock for bioethanol production. **BioResource**, [s.l], v. 9, p. 1873-1885, 2014.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY JR., J. B.; YOUNG, L. Y.; MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, [s.l], v. 13, n. 6, p. 485-492, 1979.

PANAGIOTOU, G.; OLSSON, L. Effect of compounds released during pretreatment of wheat straw on microbial growth and enzymatic hydrolysis rates. **Biotechnology Bioengineering**, [s.l], v. 96, n.2, p. 250-258, 2007.

PARITOSH, K.; KUSHWAHA, S.K.; YADAV, M.; PAREEK, N.; CHAWADE, A., VIVEKANAND. Food Waste to Energy: An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling. **BioMed Research International**, [s.l], v. 2017, p. 1-19, 2017.

PANT, G.; PRAKASH, A.; PAVANI J. V. P.; BERA, S.; DEVIRAM, G. V. N. S.; KUMAR, A.; PANCHPURI, M.; PRASUMA, R. G. production, optimization and partial purification of protease from *Bacillus subtilis*. **Of Talibah University for Science Journal**, [s.l], v. 9, n. 1, p.50-55, 2015.

PARKIN, G.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, [s.l], v. 112, n. 5, p. 867-920, 1986.

PAUDEL, S.R.; BANJARA, S.P.; CHOI, O.K.; PARK, K.Y.; KIM, Y.M.; LEE, J.W.; Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: current state and challenges, **Bioresource Technology**, Essex, v. 245, p. 1194-1205, 2017.

PAVLÍK, Z.; FÖRT, J.; ZÁLESKÁ, M.; PAVLÍKOVÁ, M.; TMÍK, A.; MEDVED, I.; KEPPERT, M.; KOUTSOUKOS, P.; Černý, R.: Energy-efficient thermal treatment of sewage sludge for its application in blended cements. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 112, p. 409–419, 2016.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; ANDRADE, A. M. R.; FRAGA, S. L. P.; TEIXEIRA, R. B. **Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais tropicais**. Comunicado técnico da EMBRAPA, Fortaleza-CE, 2005.

POGGI-VARALDO, H. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Anaerobic co-composting of municipal solid waste and waste sludge at high total solids levels. **Environmental Technology**, [s.l], v. 13, p. 409–421, 1992.

POHL, M.; HEEG, K.; MUMME, J. Anaerobic digestion of wheat straw –performance of continuous solid-state digestion. **Bioresource Technology**, Essex, v.146, p. 408–415, 2013.

PRABHUDESSAI, V.; GANGULY, A.; MUTNURI, S. Biochemical Methane Potential of Agro Wastes. **Journal of Energy**, [s.l], v. 7, p. 1-8, 2013.

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.

RANI, D. S.; NAND, K. Ensilage of pineapple processing waste for methane generation. **Waste Management**, Oxford, v. 24, p. 523–528, 2004.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l], v. 16, 861–877, 2012.

RAVIKUMAR, G.; GOMATHI, D.; KALAISELVI, M.; UMA, C. A protease from the medicinal mushroom *Pleurotus sajor-caju*; production, purification and partial characterization. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, [s.l], v. 2, n. 1. p.411-417, 2012.

REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

ROCHA, C. F. **Avaliação da viabilidade da bioconversão do bagaço de cana-de-açúcar em metano por meio da digestão anaeróbia**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ROCHA, L. SOATES, T do C, ARAUJO. **Avaliação de Biodigestor para uso domiciliar na reciclagem de resíduos semi-sólidos orgânicos**. Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, Presidente Prudente, 5 a 8 de outubro, 2009.

RODRIGUEZ- ZÚÑIGA, U. F.; FARINAS, C. S.; COURI, V. B. N. S.; CRESTANA, S. Produção de celulases por *Aspergillus niger* por fermentação em estado sólido. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 46, n. 8, p. 912-919, 2011.

RUIZ, B.; FLOTATS, X.; Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. **Waste Management**, Oxford, v. 34, n. 11, p. 2063-2079, 2014.

RUIZ, B.; FLOTATS, X. Effect of limonene on batch anaerobic digestion of citrus peel waste. **Journal Biochemical Engineering**, [s.l], v. 109, p. 9-18, 2016.

RUIZ, B.; BENITO, A.; RIVERA, J.D.; FLOTATS, X. Assessment of different pre-treatment methods for the removal of limonene in citrus waste and their effect on methane potential and methane production rate. **Waste Management & Research**, [s.l], v. 34, n. 12, p. 1249-1257, 2016.

SANDBERG, M.; AHRING, B. K.; Anaerobic treatment of fish-meal process wastewater in a UASB reactor at high pH. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s.l], v. 36, p. 800–804, 1992.

SANTOS, S. F.M. **Estudo da produção de pectinase por fermentação em estado sólido utilizando pedúnculo de caju como substrato**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SANTOS, A. F. M. S. **Tratamento anaeróbio de chorume em conjunto com esgoto sanitário**. 2009. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SANTOS, T. C.; CAVALCANTI, I. S.; BONOMO, R. C. F.; SANTANA, N. B.; FRANCO, M. Optimization of productions of cellulolytic enzymes by *Aspergillus niger* using residue of mango a substrate. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.12, p. 2210-2216, 2011.

SANTOS, I. V. V. S. **Biodigestão anaeróbia dos resíduos da agroindústria de citrus**. 2016. 47 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Energia da Biomassa) - Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2016.

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.

SRILATHA, H. R.; NAND, K.; SUDHAKAR, B. K.; MADHUKARA, K. Fungal Pretreatment of Orange Processing Waste by Solid-State Fermentation for Improved Production of Methane. **Process Biochemistry**, [s.l], v. 30, n. 4, p. 327-331, 1995.

SCHNEIDERS, D.; SILVA, J. D.; TILL, A.; LAPA, K. R.; PINHEIRO, A. Atividade SILES, J. A.; VARGAS, F.; GUTIÉRREZ, M. C.; CHICA, A. F.; MARTÍN, M. A. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting Technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 211, p. 173-182, 2016.

SILES, J. A.; VARGAS, F.; GUTIÉRREZ, M.C.; CHICA, A. F.; MARTÍN, M. A. Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting Technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 211, p. 173-182, 2016.

SILVA, A. A. S. **Efeito dos Diferentes Métodos de Tratamento do Bagaço de Cana-de-açúcar na Obtenção de Açúcares Fermentáveis por Conversão Enzimática**. 2008. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) – Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA/Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA, 2008.

SILVA, A. M.; OLIVEIRA, R. L.; RIBEIRO, O. L.; BAGALDO, A. R.; BEZERRA, L. R.; STHIEL, M. S.; MUNIZ, E. P.; PROVETI, J. R. C.; PORTO, P. S. S. Secagem e Extração de Pectina do Albedo Da Casca de Laranja. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, [s.l.], v. 1, p. 8–11, 2014.

SILVA, C. E. F. **Avaliação do potencial de uso de resíduos do processamento de frutas na produção de etanol 2G**. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

SILVA, G. A.; MORAES JR, J. A.; ROCHA, E. R. Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 21, n.1, p. 11-16, 2016.

SILVA, N. P.; FRANCISCO, A. C. Geração de energia elétrica a partir de dejetos suínos: um estudo de caso em uma propriedade rural na região oeste do estado do Paraná. **Nucleus**, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 65-82, 2010.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. 159 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

SINGH, R.; VARMA, A. J.; LAXMAN, R. S.; RAO, M. Hydrolysis of cellulose derived from steam exploded bagasse by *Penicillium* cellulases: comparison with commercial cellulose. **Bioresource Technology**, Essex, v.100, p.6679-6681, 2009.

SINGHANIA, R. R.; SUKUMARAN, R. K.; PATEL, A. K.; LARROCHE, C.; PANDEY, A. Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases. **Enzyme and Microbial Technology**, [s.l.], v. 46, p. 541-549, 2010.

SIQUEIRA, F.G.; SIQUEIRA, L.G.; JARAMILLO, P. M. D.; SILVEIRA, M. H. L.; ANDREAUS, J.; COUTO, F. A.; BATISTA, L.R.; FERREIRA FILHO, E. X. The potential of agro-industrial residues for production of holocellulase from filamentous fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s.l.], v. 64, p. 20-26, 2010.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, [s.l.], v. 44, n. 137, p. 1-7, 1984.

SOUZA, O.; FISCHER, G. A. A.; SOUZA, E. L.; SELIN, N.; MARANGONI, C. Produção de biogás a partir de resíduo agrícola da bananicultura. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 3., 2013, São Pedro. **Anais [...]** São Pedro-SP, 2013. p. 5.

STEINMETZ, R. L. R.; MEZZARI, M. P.; SILVA, M. L. B.; KUNZ, A.; AMARAL, A. C.; TÁPPARO, D. C.; SOARES, H. M. Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of BMP assays. **Bioresource Technology**, Essex, v. 219, p. 21–28, 2016.

TAGHIZADEH-ALISARAEIA, A.; HOSSEINIA, S. H.; GHOBADIANB, B.; MOTEVALIC, A. Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran. **Renewable and Sustainable Energy**, [s.l], v. 69, p. 1100-1112, 2017.

TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Pre-treatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, [s.l], v. 9, p. 1621-1651, 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of Solid Waste Management**. Second Edition. 834p. 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G; THEISEN, H; VIGIL, S. A. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. McGraw-Hill. 1993.

USDA- United States Department of Agriculture. **Agricultural Statistics Annual 2013**. Washington, 2017.

USDA- United States Department of Agriculture. **Citrus: World Markets and Trade**. Washington, 2019.

VALENÇA, R. B. **Avaliação da geração de biometano em diferentes cenários de biodegradação de resíduos alimentares**. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

VAN HAANDEL, A. C; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Paraíba. 1994.

VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2.ed. Ithaca: Cornell University Press/Constock Publish, 1994. 476p.

VANDEVIVERE, P.; DE BAERE, L.; VERSTRAETE, W. Types of anaerobic digesters for solid waste. In MATA-ALVAREZ, J. (Editor). **Biomethanization of organic fraction of municipal solid waste**. IWA Publishing, 2003.

VERMA, S. **Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes**. 2002. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Terrestres) - Fundação Escola de Engenharia e Ciências Aplicadas da Universidade de Columbia, Columbia.

VERVAEREN, H.; HOSTYN, K.; GHEKIERE, G.; WILLEMS, B. Biological ensilage additives as pretreatment for maize to increase the biogas production. **Renewable Energy**, [s.l], v. 35, p. 2089-2093, 2010.

WADHWA, M., BAKSHI, M.P.S. **Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products**. In: Wageningen Agricultural University. Wageningen. The Netherlands. 1994.

WADHWA, M., BAKSHI, M.P.S. **Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products**. In: Makkar, H.P.S. (Ed.), Food and Agriculture Organization, Rome, 2013

WAGNER, A. O.; LACKNER, N.; MUTSCHLECHNER, M.; PREM, E. M.; MARKT, R.; ILLMER, P. Biological Pretreatment Strategies for Second-Generation Lignocellulosic Resources to Enhance Biogas Production. **Energies**, [s.l], v. 11, n. 1797, p. 1-14, 2018.

WAN, C.; ZHOU, Q.; FU, G.; LI, Y. Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease **Waste Management**, Oxford, v. 31, p. 1752–1758, 2011.

WANG, Y. S.; BYRD, C. S.; BARLAZ, A. Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicelluloses in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. **Journal of Industrial Microbiology**, [s.l], v. 13, p. 147 – 153, 1994.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 7928–7940, 2008.

WHO - International Reference Center for Waste Disposal. **Methods of analysis of sewage sludge solid wastes and compost**. Suíça. 1978.

WIKANDARI, R.; NGUYEN, H.; MILLATI, R.; NIKLASSON, C .; TAHERZADEH, M. J. Improvement of biogas production from orange peel waste by leaching of limonene. **Biomed Res Int.**, [s.l], v. 182, p. 41-49, 2015.

XU, L.; LI, Y. Solid-state co-digestion of expired dog food and corn stover for methane production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 118, p. 219–226, 2012.

XU, S.Y.; KARTHIKEYAN, O. P.; SELVAM, A.; WONG, J.W.C. Effect of inoculum to substrate ratio on the hydrolysis and acidification of food waste in leach bed reactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 126, p. 425–430, 2012.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, **Biofuels Bioprod. Biorefin.**, [s.l], v. 2, n.1, p. 26-40, 2008.

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogás production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Management**, Oxford, v. 33, p. 2653–2658, 2013.

YEGIN, S.; FERNANDEZ-LAHORE, M.; JOSE GAMA SALGADO, A. Aspartic proteinases from *Mucor* spp. in cheese manufacturing. **Applied microbiology and biotechnology**, [s.l], v. 89, n. 4, p. 49–60, 2011.

YU, Y.; LEE, C.; HWANG, S. Analysis of community structures in anaerobic processes using a quantitative real-time PCR method. **Water Science and Technology**, [s.l], v. 52, n.1-2, p. 85-91, 2005.

ZHANG, Q.; HE, J.; TIAN, M.; MAO, Z.; TANG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, H. "Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 19, p. 8899-8906, 2011.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy**, [s.l], v. 38, p. 383–392, 2014.

ZHAO, X.; LIU, J.; LIU, J.; YANG, F.; ZHU, W.; YUAN, X.; HUA, Y.; CUI, Z.; WANG, X. Effect of ensiling and silage additives on biogas production and microbial community dynamics during anaerobic digestion of switchgrass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 241, p. 349–359, 2017.

ZHAO, C.; YAN, H.; LIU, Y.; HUANG, Y.; ZHANG, R.; CHEN, C.; LIU, G. Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. **Waste Management**, Oxford, v. 52, p. 295–301, 2016.

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.

ZUBR, J. Methanogenic fermentation of fresh and ensiled plant materials. **Biomass**, [s.l], v. 11 p. 156–171, 1986.

ZHU, B.; GIKAS, P.; ZHANG, R.; LORD, J.; JENKINS, B.; LI, X. Characteristics and biogás production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 1122–1129, 2009.