



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES COM APARAS DE
GRAMA SUBMETIDA À HIDRÓLISE ALCALINA COM NaOH**

MATHEUS VITOR DINIZ GUERI

Foz do Iguaçu
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES COM APARAS DE
GRAMA SUBMETIDA À HIDRÓLISE ALCALINA COM NaOH**

MATHEUS VITOR DINIZ GUERI

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.

Orientadora: Dra. Andreia Cristina Furtado


Co-orientador: Dr. Jiam Frigo

Foz do Iguaçu
2023


CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES COM APARAS DE GRAMA SUBMETIDA À HIDRÓLISE ALCALINA COM NaOH

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ANDREIA CRISTINA FURTADO
Data: 24/07/2023 08:08:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientadora: Dra. Andreia Cristina Furtado
UNILA

Documento assinado digitalmente
 JIAM PIRES FRIGO
Data: 20/07/2023 18:39:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Coorientador: Dr. Jiam Frigo
UNILA

Documento assinado digitalmente
 LAERCIO MANTOVANI FRARE
Data: 20/07/2023 15:59:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Laércio Mantovani Frare
UTFPR

Documento assinado digitalmente
 WALDIR NAGEL SCHIRMER
Data: 18/07/2023 17:34:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Waldir Nagel Schirmer
UNICENTRO

Documento assinado digitalmente
 GEOVANNY BROETTO BISINELLA
Data: 18/07/2023 17:50:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Geovanny Broetto Besinella
UNIOESTE

Foz do Iguaçu, 07 de julho de 2023.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

G932

Gueri, Matheus Vitor Diniz.

Codigestão Anaeróbica de resíduos alimentares com aparas de grama submetida à hidrólise alcalina com NaOH / Matheus Vitor Diniz Gueri. - Foz do Iguaçu, 2023.

182 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2023.

Orientadora: Prof^a Dra. Andréia Cristina Furtado.

Coorientador: Prof. Dr. Jiam Frigo.

1. Biogás. 2. Valoração de resíduos. 3. Metano. 4. Digestão anaeróbica. I. Furtado, Prof^a Dra. Andréia Cristina. II. Frigo, Prof. Dr. Jiam. III. Título.

CDU 66.0:620.952

Dedico este trabalho à minha querida mãe, Glaucia Severo de Castro Diniz, por ser fonte inesgotável de amor e apoio que me permitiram chegar até aqui. Muito obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades crescimento pessoal e profissional, por todas as bênçãos e graças concedidas, por conduzir as minhas escolhas em todos os momentos da minha vida, proporcionando inúmeras experiências enriquecedoras, das quais sou eternamente grato.

A Família, em especial minha amada mãe, Glaucia Severo de Castro Diniz, por todo aprendizado, por todo amor, por todo carinho e amparo.

As melhores parceiras, Lydia e Zoey, que tive o prazer de conviver e amar profundamente, fundamentais para manutenção da autoestima e da sanidade, além de proporcionar momentos inesquecíveis, minha sincera gratidão.

Aos laboratórios de biocombustíveis e de solos da Unila e ao laboratório de análises cromatográficas da UTFPR – campus medianeira.

Aos técnicos de laboratório Wagner e a Paula, cruciais para o pleno desenvolvimento das fases experimentais.

A Profa. Orientadora Dra. Andreia Cristina Furtado, por toda atenção e dedicação no desenvolvimento da presente pesquisa.

Ao prof. Laércio Mantovani Frare, por ceder as análises cromatográficas e pela orientação na aplicação dos modelos cinéticos e critérios estatísticos.

Ao prof. Waldir Nagel Schirmer, pelo companheirismo duradouro, sendo um exemplo de profissional que eu espelho e admiro.

“Uma jornada de mil milhas começa com um
único passo”.
Lao Zi

GUERI, M. V. D. CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ALIMENTARES COM APARAS DE GRAMA SUBMETIDA À HIDROLISE ALCALINA COM NaOH. Orientadora: Andreia Cristina Furtado. 2023. 182 f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu – PR, 2023. E-mail: guerieng@gmail.com

RESUMO

O crescente aumento na geração de RSU no Brasil tem gerado uma necessidade urgente por soluções sustentáveis que minimizem os impactos ambientais e de saúde pública. A composição do RSU é bastante heterogênea, a fração orgânica (resíduos alimentares, resíduos verdes, entre outros) corresponde, em média, a 50% do peso total e pode ser reaproveitada em diferentes rotas tecnológicas, com destaque às alternativas de conversão de resíduos orgânicos em energia limpa, como a digestão anaeróbia. Nesse sentido, o presente estudo buscou identificar o potencial de geração de metano a partir da codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com aparas de grama como alternativa de destinação final. A lignocelulose presente nas aparas de grama é resistente às ações microbiológicas e enzimáticas, portanto, foram submetidas à hidrólise alcalina com NaOH (wet state). O experimento ocorreu em duas etapas sequenciais: EXP 1 e EXP 2. Na primeira, foram aplicados 1, 3 e 5% de NaOH com tempo de contato fixo em 12 horas e na segunda fixou-se 3% de NaOH e variou-se o tempo de contato de 12, 24 e 48h. Os ensaios de produção bioquímica de metano (PBM) seguiram as recomendações da norma alemã VDI 4630 (2006) com adaptação na mensura do gás produzido, que foi obtida pelo método manométrico, durante 30 dias sob temperatura mesofílica constante ($37^{\circ}\text{C} \pm 1$). Os parâmetros pH, FOS/TAC, ST, SV, STV, DQO, NTK, COT, carboidratos, celulose, hemicelulose e lignina foram avaliados. As amostras foram formuladas com proporção entre inóculo:substrato $\leq 0,5$ e entre o substrato:cosubstrato = 1:1. Os resultados mostram que a codigestão de resíduo alimentar com aparas de grama é vantajosa, dado ao balanceamento de nutrientes, expresso pela relação C:N que foi de 25 nas amostras de codigestão (COD). A maior geração de biogás no EXP 1 foi da amostra COD-3%, igual a $418,70 \text{ L}_N.\text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$, correspondente a uma produção 23% maior se comparado ao COD-0% (sem pré-tratamento). No EXP 2, a amostra COD-12h apresentou os melhores resultados, em termos de produção de metano e redução do tempo necessário para produção de 90% do volume total de biogás. O pré-tratamento alcalino das aparas de grama se mostrou eficiente, principalmente com 3% de NaOH durante 12 horas, dado o incremento no PBM de 59,50% e redução de 40,95% no teor de lignina, ficou evidente o aprimoramento na digestibilidade das amostras de codigestão de resíduo alimentar com aparas de grama pré-tratadas com NaOH, em todas as configurações. Foi possível concluir que as aparas de grama submetidas ao pré-tratamento com 3% de NaOH durante 12 horas são recomendadas como cosubstrato com resíduos alimentares, em função do aprimoramento verificado na geração de metano.

Palavras-chave: biogás, valoração de resíduos, metano, digestão anaeróbia.

GUERI. M. V. D. **CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS ALIMENTARES CON HIERBAS CORTADAS SOMETIDOS A HIDRÓLISIS ALCALINA CON NaOH**. Orientadora: Andreia Cristina Furtado. 2023. 182 p. Tesis. Programa de Posgrado en Energía y Sustentabilidad. Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu – PR, 2023. Correo electrónico: guerieng@gmail.com

RESUMEN

El creciente aumento en la generación de RSU en Brasil ha generado una necesidad urgente de soluciones sostenibles que minimicen los impactos ambientales y de salud pública. La composición de RSU es bastante heterogénea, la fracción orgánica (residuos alimentarios, residuos verdes, entre otros) representa en promedio el 50% del peso total y puede ser reutilizada en diferentes rutas tecnológicas, con énfasis en alternativas de conversión de residuos orgánicos en energía limpia, como la digestión anaerobia. En este sentido, el presente estudio buscó identificar el potencial de generación de metano a partir de la codigestión anaerobia de residuos alimentarios con cortes de césped como alternativa de destino final. La lignocelulosa presente en los cortes de césped es resistente a las acciones microbiológicas y enzimáticas, por lo que se sometieron a hidrólisis alcalina con NaOH (estado húmedo). El experimento se llevó a cabo en dos etapas secuenciales: EXP 1 y EXP 2. En la primera, se aplicaron 1, 3 y 5% de NaOH con un tiempo de contacto fijo de 12 horas, y en la segunda se fijó el 3% de NaOH y se varió el tiempo de contacto de 12, 24 y 48 horas. Los ensayos de producción bioquímica de metano (PBM) siguieron las recomendaciones de la norma alemana VDI 4630 (2006) con una adaptación en la medición del gas producido, que se obtuvo mediante el método manométrico, durante 30 días a una temperatura mesofílica constante ($37^{\circ}\text{C} \pm 1$). Se evaluaron los parámetros de pH, FOS/TAC, ST, SV, STV, DQO, NTK, COT, carbohidratos, celulosa, hemicelulosa y lignina. Las muestras se formularon con una proporción entre inóculo:sustrato $\leq 0,5$ y entre el sustrato:cosustrato = 1:1. Los resultados muestran que la codigestión de residuos alimentarios con cortes de césped es ventajosa, debido al equilibrio de nutrientes, expresado por la relación C:N que fue de 25 en las muestras de codigestión (COD). La mayor generación de biogás en EXP 1 fue de la muestra COD-3%, igual a $418,70 \text{ L}_N \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$, correspondiente a una producción 23% mayor en comparación con COD-0% (sin pretratamiento). En EXP 2, la muestra COD-12h presentó los mejores resultados en términos de producción de metano y reducción del tiempo necesario para producir el 90% del volumen total de biogás. El pretratamiento alcalino de los cortes de césped demostró ser eficiente, especialmente con el 3% de NaOH durante 12 horas, debido al aumento del PBM en un 59,50% y la reducción del 40,95% en el contenido de lignina, lo que evidenció una mejora en la digestibilidad de las muestras de codigestión de residuos alimentarios con recortes de césped tratados previamente con NaOH, en todas las configuraciones. Fue posible concluir que los recortes de césped tratados con 3% de NaOH durante 12 horas son recomendados como cosustrato con residuos alimentarios, debido a la mejora verificada en la generación de metano.

Palabras clave: biogás, valoración de residuos, metano, digestión anaerobia.

GUERI, M. V. D. **ANAEROBIC CODIGESTION OF FOOD WASTE WITH GRASS CLIPPINGS SUBJECTED TO ALKALINE HYDROLYSIS WITH NaOH**. Advisor: Andreia Cristina Furtado. 2023. 182 p. Thesis. Energy and Sustainability Postgraduate Program. Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu – PR, 2023. Email: guerieng@gmail.com

ABSTRACT

The increasing generation of municipal solid waste (MSW) in Brazil has created an urgent need for sustainable solutions that minimize environmental and public health impacts. The composition of MSW is highly heterogeneous, with the organic fraction (food waste, green waste, among others) accounting for an average of 50% of the total weight and can be reused in different technological routes, with a focus on alternative organic waste-to-energy conversion methods, such as anaerobic digestion. In this sense, this study aimed to identify the potential for methane generation through anaerobic co-digestion of food waste with grass clippings as a final disposal alternative. The lignocellulose present in grass clippings is resistant to microbiological and enzymatic actions; therefore, they were subjected to alkaline hydrolysis with NaOH (wet state). The experiment occurred in two sequential stages: EXP 1 and EXP 2. In the first, 1%, 3%, and 5% of NaOH were applied with fixed contact time of 12 hours, and in the second, 3% of NaOH was fixed, and the contact time was varied from 12, 24, and 48 hours. The biochemical methane production (BMP) assays followed the recommendations of the German standard VDI 4630 (2006) with adaptation in the measurement of the produced gas, which was obtained by the manometric method, for 30 days under constant mesophilic temperature ($37^{\circ}\text{C} \pm 1$). Parameters such as pH, FOS/TAC, ST, SV, STV, DQO, NTK, COT, carbohydrates, cellulose, hemicellulose, and lignin were evaluated. The samples were formulated with an inoculum: substrate ratio ≤ 0.5 and a substrate: co-substrate ratio = 1:1. The results show that co-digestion of food waste with grass clippings is advantageous due to the nutrient balance, expressed by the C:N ratio of 25 in the co-digestion samples (COD). The highest biogas generation in EXP 1 was in the COD-3% sample, equal to $418.70 \text{ L}_N.\text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$, corresponding to a 23% higher production compared to COD-0% (without pre-treatment). In EXP 2, the COD-12h sample showed the best results in terms of methane production and reduction of time required to produce 90% of the total volume of biogas. The alkaline pre-treatment of grass clippings was efficient, mainly with 3% of NaOH for 12 hours, given the 59.50% increase in BMP and 40.95% reduction in lignin content. The improvement in the digestibility of food waste co-digestion samples with NaOH pre-treated grass clippings was evident in all configurations. It was possible to conclude that grass clippings subjected to pre-treatment with 3% of NaOH for 12 hours are recommended as a co-substrate with food waste, due to the improvement observed in methane generation.

Keywords: biogas, waste valuation, methane, anaerobic digestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	31
Figura 2	Estrutura da celulose.....	33
Figura 3	Estrutura básica da hemicelulose com destaque a xilose como sua principal constituente.....	34
Figura 4	Carboidratos que compõe as unidades da hemicelulose.....	35
Figura 5	Estruturas das unidades básicas da lignina.....	36
Figura 6	Representação esquemática de uma macromolécula de lignina.....	37
Figura 7	Efeito do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica.....	39
Figura 8	Efeitos do pré-tratamento na produção de metano.....	40
Figura 9	Estágios e etapas do processo de digestão anaeróbia.....	60
Figura 10	Expansão massiva dos biocombustíveis no cenário de emissões líquidas zero (net zero).....	84
Figura 11	Curvas típicas da produção de metano.....	88
Figura 12	Economia circular dos resíduos alimentares por meio do biogás.....	93
Figura 13	Localização geográfica das unidades de interesse ao estudo instaladas à margem esquerda (BR) de Itaipu Binacional.....	96
Figura 14	Fluxograma do pré-tratamento alcalino nas aparas de grama.....	104
Figura 15	Representação esquemática da incubação nos reatores PBM.....	105
Figura 16	Substrato e cosubstrato: a) resíduo alimentar e b) aparas de grama.....	111
Figura 17	Taxa de produção diária de biogás do EXP 1.....	127
Figura 18	Comparativo entre as taxas de produção de biogás do EXP 1.....	127
Figura 19	Taxa de produção diária de biogás do EXP 2.....	128
Figura 20	Comparativo entre as taxas de produção de biogás do EXP 2.....	128
Figura 21	Produção acumulada de biogás do EXP 1.....	133
Figura 22	Comparativo entre as curvas de produção acumulada do EXP 1.....	133
Figura 23	Produção acumulada de biogás do EXP 2.....	134
Figura 24	Comparativo entre as curvas de produção acumulada do EXP 2.....	134
Figura 25	Teores de celulose, hemicelulose, lignina e carboidratos das aparas de grama.	139
Figura 26	Comparativo entre as taxas de produção de biogás das aparas de grama.....	141
Figura 27	Comparativo entre as curvas de produção acumulada das aparas de grama....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos resíduos sólidos no Brasil.....	22
Tabela 2	Composição gravimétrica dos RSU no Brasil.....	25
Tabela 3	Composição dos resíduos alimentares.....	28
Tabela 4	Vantagens e desvantagens dos tipos de pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica.....	41
Tabela 5	Exemplos de pré-tratamento utilizados na produção de biogás.....	42
Tabela 6	Pré-tratamentos aplicados a diferentes tipos de gramíneas.....	57
Tabela 7	Parâmetros envolvidos no processo da digestão anaeróbia.....	66
Tabela 8	Teor de sólidos nos resíduos alimentares.....	70
Tabela 9	Problemas e soluções mais frequentemente encontrados na operação de biodigestores.....	76
Tabela 10	Composição e características do biogás.....	80
Tabela 11	Especificações do biometano pela Resolução nº 685/2017 da ANP.....	81
Tabela 12	Potencial bioquímico de metano de diferentes resíduos.....	89
Tabela 13	Definição das amostras para o 1º ensaio PBM (EXP 1).....	99
Tabela 14	Definição das amostras para o 2º ensaio PBM (EXP 2).....	100
Tabela 15	Métodos aplicados às análises físico-químicas e microbiológicas.....	102
Tabela 16	Caracterizações físico-químicas do substrato, cosubstrato, codigestão e inóculos.....	112
Tabela 17	Valores PBM, pH e percentuais de redução de SV do EXP 1.....	121
Tabela 18	Valores PBM, pH, percentuais de metano, redução de SV, T90 e efeito de sinergismo do EXP 2.....	122
Tabela 19	Incremento do valor PBM e de metano, reduções de SV das aparas de grama.....	138
Tabela 20	Lista dos parâmetros resposta do modelo cinético de primeira ordem.....	143
Tabela 21	Lista dos parâmetros resposta do modelo de Gompertz modificado.....	146

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Agência Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AFEX	Ammonia Fiber Explosion
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ART	Açúcares Redutores Totais
AV/AT	Relação ácidos com alcalinidade
AME	Atividade metanogênica específica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
BL	Biomassa Lignocelulósica
BMP	Biochemical Methane Potential
BRS	Bactérias Redutores de Sulfato
CB	Celobiase
CBH	Celobiohidrolase
CG	Cromatografia a gás
CH ₄	Metano
CHP	Cogeração de energia
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CN	Relação carbono com nitrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₃ ²⁻	Carbonato
COT	Carbono Orgânico Total
DA	Digestão Anaeróbia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EG	Endoglicanase
EJ	Exajoules
EXP 1	Primeiro Experimento
EXP 2	Segundo Experimento
FDA	Fibra em Detergente Ácido

FDN	Fibra em Detergente Neutro
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos
FOS	Ácidos Orgânicos Voláteis
GEE	Gases de Efeito Estufa
GNV	Gás Natural Veicular
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ S ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HA	Hidrólise alcalina
HCl	Ácido clorídrico
IB	Itaipu Binacional
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
kPa	Quilo Pascal
LCFA	Ácidos Graxos de Cadeia Longa (<i>Long chain fatty acids</i>)
LDA	Lignina em Detergente Ácido
MCT	Minicentral Termelétrica
MS	Matéria seca
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Normas Técnicas Brasileiras
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
NH ₃ -N	Amônia
NH ₄ -N	Amônio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLANARES	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PBM	Potencial Metanogênico de Metano
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
RA	Resíduo Alimentar
RFV	Resíduos de Frutas e Verduras
RV	Resíduos Verdes

RS	Resíduos Sólidos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
R _{máx}	Taxa máxima de geração de metano
RMSE	Raiz quadrada do erro-médio
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SV	Sólidos Voláteis
T ₅₀	Tempo (d) para produção de 50% de biogás
T ₉₀	Tempo (d) para produção de 90% de biogás (geração técnica)
TAC	Carbono Inorgânico Total
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
RESUMEN.....	9
ABSTRACT.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	22
3.1.1 Resíduos sólidos urbanos.....	23
3.1.2 Resíduos alimentares.....	26
3.1.3 Resíduos verdes.....	27
3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	30
3.2.1 Celulose.....	32
3.2.2 Hemicelulose.....	34
3.2.3 Lignina.....	35
3.2.4 Pectinas e outras substâncias.....	37
3.3 PRÉ-TRATAMENTOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	38
3.3.1 Pré-tratamento Físico.....	43
3.3.2 Pré-tratamento Químico.....	46
3.3.2.1 Hidrólise alcalina.....	48
3.3.2.2 Hidrólise ácida.....	49
3.3.3 Pré-tratamento Biológico.....	51
3.3.1.1 Coensilagem.....	53
3.3.4 Pré-tratamento Combinado.....	55
3.3.5 Pré-tratamento de Gramíneas para a Produção de Metano.....	56
3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	59
3.4.1 Aspectos termodinâmicos.....	63
3.4.2 Parâmetros operacionais.....	66
3.4.2.1 Temperatura.....	67
3.4.2.2 pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis.....	68
3.4.2.3 Composição e concentração do resíduo orgânico.....	70
3.4.2.4 Nutrientes e relação C:N.....	71
3.4.2.5 Tempo de retenção hidráulica.....	73
3.4.2.6 Agitação da biomassa.....	73
3.4.2.7 Substâncias tóxicas e inibição.....	74
3.4.3 Operação de reatores anaeróbios.....	75
3.4.4 Codigestão anaeróbia.....	77
3.4.5 Biogás e metano.....	79
3.4.5.1 Aplicações do biogás.....	83
3.4.5.2 Ensaios de produção específica de metano - PBM.....	86

3.4.5.3 Estudos cinéticos e de sinergismo.....	90
3.5 A SUSTENTABILIDADE NA GESTÃO DOS RESÍDUOS.....	91
3.5.1 Economia circular dos resíduos alimentares.....	92
3.5.2 Agenda 2030 – ODS 7 – ODS 12 – ODS 13.....	94
4. METODOLOGIA.....	95
4.1 SUBSTRATO, COSUBSTRATO E INÓCULO.....	95
4.1.1 Substrato – resíduo alimentar.....	96
4.1.2 Cosubstrato – aparas de grama.....	97
4.1.3 Inóculo.....	98
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	98
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	101
4.4 PRÉ-TRATAMENTOS DAS APARAS DE GRAMA (COSUBSTRATO).....	103
4.4.1 Pré-tratamento básico com NaOH – hidrólise alcalina.....	103
4.5 ENSAIOS DE PRODUÇÃO BIOQUÍMICA DE METANO - PBM.....	104
4.5.1 Cromatografia a gás.....	108
4.6 ESTUDOS DE SINERGISMO.....	108
4.7 ESTUDOS ESTATÍSTICOS.....	109
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	111
5.1 CARACTERIZAÇÕES DO SUBSTRATO, COSUBSTRATO E INÓCULOS.....	111
5.1.1 Umidade, sólidos e carga orgânica.....	113
5.1.2 pH e alcalinidade.....	117
5.1.3 Relação C:N.....	118
5.1.4 Carboidratos e determinações bromatológicas.....	119
5.2 ENSAIOS DE PRODUÇÃO BIOQUÍMICA DE METANO.....	120
5.2.1 Valores de PBM, pH, redução de sólidos e efeitos de sinergia.....	121
5.2.2 Taxas diárias de produção de biogás dos ensaios PBM.....	126
5.2.3 Curvas acumuladas de produção de biogás dos ensaios PBM.....	132
5.3.4 Efeitos do pré-tratamento alcalino com NaOH nas aparas de grama.....	137
6. CONCLUSÃO.....	149
REFERÊNCIAS.....	150

1. INTRODUÇÃO

A gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil tem mostrado um desafio crescente, diante do aumento constante na geração desses resíduos, em média de 29,5% nos últimos anos (2010 e 2020). Segundo dados da Agência Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), são geradas 224 mil toneladas de RSU diariamente. Porém, o que tem sido observado a respeito do manejo do RSU é bastante preocupante, principalmente em relação à disposição final. Em 2022, das 81 milhões de toneladas de RSU geradas, 93,04% foram coletados (76,1 milhões de toneladas) e apenas 61,0%, equivalente a 46,4 milhões de toneladas, tiveram uma destinação final ambientalmente correta (ABRELPE, 2022), enquanto 39,0% das toneladas de RSU não tiveram a destinação final adequada e foram dispostos, geralmente, em sistemas que não contam com as medidas necessárias para assegurar a qualidade ambiental e da saúde pública local.

Este fato preocupa, visto que a composição dos RSU no Brasil é majoritariamente orgânica (aproximadamente 50% em peso), percentual denominado de Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU) (ZAGO e BARROS, 2018) que pode ocasionar emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE), geração de chorume, odores e contaminação de recursos naturais. A FORSU, por sua vez, apresenta os Resíduos Alimentares (RA) e os Resíduos Verdes (RV), que é composto de resíduos de jardinagem, resíduos de feiras e outros resíduos vegetais como seus principais constituintes. Esses componentes se devidamente segregados podem ser reaproveitados em diferentes rotas tecnológicas que promovem a recuperação energética e de nutrientes (PROBIOGÁS, 2016; KUCZMAN et al., 2018). Portanto, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PLANARES) apresenta algumas diretrizes específicas para o possível reaproveitamento desses componentes da FORSU (BRASIL, 2012).

Dentre as principais tecnologias de reaproveitamento dos constituintes da FORSU, a rota biológica se apresenta com maior relevância, principalmente pela compostagem e digestão anaeróbia (DA) (BEDOÍĆ et al., 2020), uma vez que estabiliza a matéria orgânica em um organomirenal rico em nutrientes que pode ser utilizado para melhorar a fertilidade e textura dos solos (WOON e LO, 2016), desde que atenda as normativas estabelecidas na Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020 (BRASIL, 2020a). No caso da DA, é possível obter o biogás que contém metano e pode ser aproveitado energeticamente (FENG et al., 2019).

Segundo Bedoić et al. (2020), existe um interesse mundial na produção de energia a partir do biogás com a utilização de matérias-primas sustentáveis, como os resíduos orgânicos. A DA como alternativa para o tratamento e destinação dos constituintes dos RA e resíduos verdes se tornou uma área de investigação intensiva, visto que na grande maioria dos países desenvolvidos a disposição destes materiais em aterros sanitários também não é mais permitida (FANG, 2016; ZHANG et al., 2014).

A DA consiste em um processo microbiológico, que na ausência de oxigênio, proporciona interações enzimáticas e metabólicas sobre compostos orgânicos convertendo-os, principalmente, em água, dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) (XU et al., 2015; YONG et al., 2015). As principais vantagens frente aos demais procedimentos biológicos de estabilização são: balanço energético favorável com menor consumo de energia, baixa produção de sólidos, demanda de menor área, suporta maior carga volumétrica e possibilita o tratamento da maioria dos substratos orgânicos (CHERNICHARO, 2007).

O RA é considerado um substrato promissor para o processo de DA (NEVES et al., 2009), entretanto, algumas dificuldades podem ocorrer ao se digerir unicamente os resíduos alimentares por longos períodos de operação, como inibições devido ao acúmulo de ácidos nos reatores. As razões para a inibição são o desbalanceamento de nutrientes na fermentação, onde os elementos traço (Zn, Fe, Mo, etc.) são insuficientes, os macronutrientes (Na, K, etc.) são excessivos (ZHANG et al., 2011). Portanto, é fundamental o uso de um ou mais cosubstratos juntamente o RA, para assegurar a estabilidade do processo e melhorar a produção de metano (EL-MASHAD e ZHANG, 2010).

Para que se alcance o balanceamento desses nutrientes, diversos autores sugerem a codigestão com resíduos verdes (PERIN et al., 2020; KUCZMAN et al., 2018), de modo a aprimorar a relação C:N em níveis adequados para o desenvolvimento dos microrganismos, na faixa de 20 a 30 (VERMA, 2002). Por outro lado, pode ocorrer uma limitação de reação global do processo de DA em virtude das características recalcitrantes dos resíduos verdes, como a lignocelulose, que pode dificultar a taxa de hidrólise no início do processo (CHEN et al., 2014).

Para tanto, diferentes técnicas de pré-tratamento físicos, químicos, biológicos ou suas combinações, podem ser aplicados aos substratos com lignocelulose para elevar a solubilidade dos açúcares e aumentar a área superficial destes materiais, facilitando assim a etapa de hidrólise no processo de DA (LI et al., 2012). Alguns exemplos

de pré-tratamentos que objetivam desestruturação da lignocelulose são: ultrassom, micro-ondas, hidrólise ácida ou alcalina, solubilização biológica, térmicos, autoclave, entre outros (CESARO et al., 2014; ARIUNBAATAR et al., 2014). De forma geral, os pré-tratamentos buscam aprimorar a digestibilidade da lignocelulose, melhorando a performance do processo de DA, por meio de procedimentos que favoreçam às enzimas e metabólitos envolvidos na etapa da hidrólise, proporcionando redução da cristalinidade da celulose, a redução do grau polimérico e a dissociação da lignina e hemicelulose da celulose e, disponibilizando os açúcares para o metabolismo anaeróbio subsequente (ARIUNBAATAR et al., 2014).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal da pesquisa foi avaliar o processo de codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com grama submetida ao pré-tratamento hidrólise alcalina com NaOH visando a melhor eficiência para o processo em termos de produção de metano.

Especificamente, objetivou-se:

- Verificar o Potencial Bioquímico de Metano (PBM) da codigestão de resíduo alimentar com aparas de grama submetida à hidrólise alcalina;
- Analisar os efeitos do pré-tratamento hidrólise alcalina com NaOH (*wet state*) sobre as aparas de grama;
- Investigar as características de ajustes dos modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado e as influências nos parâmetros de predição.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos (RS) são compostos por uma ampla variedade de materiais e podem ser classificados de acordo com as normas estabelecidas (NBR) pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em específico a NBR 10004:2004, que define os resíduos sólidos, exceto os resíduos radioativos, como resíduos em estados sólidos e semissólido, resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviço e de varrição, bem como o lodo de estações de tratamento de água e esgoto (ABNT, 2004).

Conforme a definição da NBR 10004:2004, os RS devem ser classificados de acordo com as suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, enquadrando-os em diferentes classes apresentadas na Tabela 1, visando um melhor gerenciamento dos resíduos e facilitando os processos de segregação e disposição adequada.

Tabela 1. Classificação dos resíduos sólidos no Brasil.

Tipologia do Resíduo Sólido		Características
Classe I	Perigosos	Apresentam risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente; ou apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade.
Classe II	Não Perigosos	Estão divididos em duas subclasses: Classe II-A e Classe II-B.
Classe II-A	Inertes	Não se enquadram nas Classe I e Classe II-B, podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
Classe II-B	Não Inertes	Quaisquer resíduos que não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspectos, cor, turbidez, dureza e sabor.

Fonte: ABNT (2004).

Para cada classe de resíduo, existe uma determinação referente ao seu manejo. Portanto, além da identificação da tipologia do resíduo, o processo ou atividade que deu origem ao RS também é de fundamental importância para que ocorra a gestão adequada do material, bem como a descrição das matérias-primas e insumos envolvidos na produção desses materiais (ABNT, 2004).

Os resíduos que são gerados nas cidades, provenientes de atividades

residenciais, comerciais e de limpeza urbana, são denominados Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), devem ser classificados de acordo com a NBR 10004:2004 e estão discutidos com mais detalhes no item a seguir deste estudo.

3.1.1 Resíduos sólidos urbanos

Com base no texto da política nacional de resíduos sólidos (PNRS) do Brasil, instituída na Lei nº. 12.305/2010, regulamentada pelo Decreto Federal nº 10.936/2022 (BRASIL, 2022a), dentre outros conceitos correlatos, os RS podem ser definidos, vide Art. 3º (BRASIL, 2010):

[...] XVI - resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. [...]

Em seu Art. 13º, classifica os RSU como todos os resíduos domiciliares e resíduos de limpeza urbana (varrição, podas de árvores e gramas e outros serviços de limpeza) (BRASIL, 2010):

[...] a) resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas; b) resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana. [...]

Portanto, existe uma grande variedade de materiais envolvidos no contexto de RSU e o manejo eficiente destes resíduos é essencial para assegurar o desenvolvimento sustentável do país. Para tanto, a PNRS estabelece diretrizes, objetivos, princípios e dispõe instrumentos para a gestão integrada dos resíduos, indicando as responsabilidades dos geradores, do poder público e dos consumidores (BRASIL, 2010).

Além disso, a ordem de prioridade estabelecida pela Lei nº. 12.305/2010 para o gerenciamento dos RSU precisa ser atendida, que consiste primeiramente em não geração de resíduo, seguido pela redução da geração, reutilização, reciclagem, tratamento

e disposição final adequada somente para os rejeitos¹. Em todo caso, é comum que sejam encontradas dificuldades ao longo desse caminho, uma vez que existem diversos atores envolvidos (SIQUEIRA e ASSAD, 2015).

Segundo a Agência Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), 81.811.506 toneladas de RSU foram geradas em 2022 (ABRELPE, 2022), montante superior aos 79 milhões de toneladas geradas em 2018 (ABRELPE, 2019), o que indica um crescimento anual na geração de RSU (ABRELPE, 2020). Entretanto, o que tem sido observado no Brasil a respeito do manejo do RSU é bastante preocupante, principalmente em relação a disposição final. No entanto, apenas 93,04% do que foi gerado em 2022 foram coletados, valor aproximado em 76 milhões de toneladas, das quais apenas 46,4 milhões de toneladas tiveram uma destinação final ambientalmente correta segundo a ABRELPE (2022), enquanto 30 milhões das toneladas de RSU não foram corretamente destinadas ou dispostas, geralmente, em sistemas que contam com as medidas necessárias para assegurar a qualidade ambiental e da saúde pública local, tornando-se um potencial poluidor.

Apesar das determinações da Lei nº. 12.305/2010 sobre a erradicação da disposição final inadequada dos resíduos sólidos, dos diversos incentivos à coleta seletiva e à educação ambiental, a falta de modelos consolidados de gestão eficiente de RSU encoraja uma variedade de práticas extremamente precárias de disposição final nos municípios, como vazadouros a céu aberto e queimadas de lixo. No entanto, tais práticas são consideradas crimes ambientais de acordo com a Lei nº. 9.605/1998, passíveis de multa e reclusão (BRASIL, 1998), uma vez que a disposição inadequada de resíduos provoca inúmeras consequências à saúde ambiental, principalmente no tocante a qualidade da água, do solo e da atmosfera (FRANÇA et al, 2009).

Os impactos causados pela baixa qualidade do manejo dos RSU vão além dos danos ambientais causados pela sua disposição final inadequada em vazadouros a céu aberto. Nesses locais há também a proliferação de macro e micro vetores de doenças, aglomeração de catadores, geração de odores, incêndios, poluição visual e contaminação de recursos naturais, por exemplo. Além disso, os produtos da degradação dos componentes do RSU são precursores da emissão de gases de efeito estufa (GEE), principalmente o metano (CH₄), o dióxido de carbono (CO₂) e os óxidos nitrosos (NO_x) que

¹ Entende-se como rejeitos todo resíduo que, depois de esgotadas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade a não ser a disposição final adequada; já no caso dos demais resíduos, é necessário que seja dada a devida destinação (BRASIL, 2010).

são capazes de reter maior quantidade de calor na estratosfera, acelerando o aquecimento global (VAN ELK, 2007).

De acordo com a última pesquisa realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2008, foi levantada a seguinte composição gravimétrica de RSU no Brasil, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição gravimétrica dos RSU no Brasil.

Resíduos	Participação (%)
Material Reciclável	45,9
Metals Gerais	5,8
Papel, Papelão e Tetrapak	13,1
Plásticos Gerais	27,0
Vidro	2,4
Matéria Orgânica	51,4
Rejeitos	2,7
TOTAL	100,0

Fonte: IBGE (2010).

Nota-se na Tabela 2 que a matéria orgânica é a constituinte majoritária na composição dos RSU no Brasil, assim como na grande maioria dos países em desenvolvimento (XU et al, 2015). Verifica-se também uma participação significativa de materiais recicláveis, em termos de massa, associados aos RSU, tais como: metais ferrosos e não ferrosos, papel, papelão, plásticos filme, plásticos rígidos e outros, quais deveriam seguir para a coleta seletiva e a devida segregação conforme sua estrutura e composição.

A respeito da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), classificados como Classe II-A, os principais materiais que a compõe, são: a) resíduos de varrição: resíduos de limpezas de praia, de áreas de feiras livres, de terrenos e de podas de árvores (resíduos verdes), entre outros; e b) resíduos alimentares: resto de ingesta² e sobras do preparo de alimentos em domicílios e outros estabelecimentos, tais como escolas, restaurantes, lanchonetes, entre outros.

A ampliação dos centros urbanos leva ao aumento da geração de resíduos, uma vez que são inerentes ao crescimento populacional e vem aumentando em uma escala

² Resto de ingesta é a quantidade de alimentos rejeitada pelo comensal, que são desperdiçadas nos pratos e bandejas de domicílios ou demais estabelecimentos (RABELO e ALVES, 2016).

considerável nos últimos anos. Portanto, são diversos os desafios aos poderes públicos, em específico dos municípios, para que avancem na questão do manejo adequado dos RSU, tanto na logística de coleta e transporte, quanto na destinação final, considerando toda a diversidade de materiais que estão presentes no RSU e são passíveis de serem reciclados e/ou recuperados. As características biodegradáveis e a riqueza em nutrientes presentes no RSU, especificamente na fração orgânica, permitem a recuperação dos nutrientes e conversão do material orgânico em produtos de maior valor agregado, seja na forma de biofertilizante ou energia renovável (YONG et al., 2015; WOON e LO, 2016).

Os itens a seguir discutem com mais detalhes os resíduos alimentares (RA) e os resíduos verdes (RV), constituintes majoritários da FORSU e que podem ter sua gestão aprimorada no Brasil, respeitando às determinações da Lei nº. 12.305/2010 e do Decreto nº 11.043/2022, que instituiu o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PLANARES), instrumento previsto na lei, que estabelece estratégias, diretrizes e metas para o setor num horizonte de 20 anos, dentre elas a recuperação da fração orgânica por meio de sistemas de tratamento biológico (BRASIL, 2022b).

3.1.2 Resíduos alimentares

Em geral, existem duas categorias de Resíduos Alimentares (RA): a primeira categoria é comestível e gerada durante o consumo humano que pode ter sua geração reduzida ou até mesmo evitada, e a segunda categoria é a que não pode ser evitada, como cascas, ossos, talos e pele (BEDOÍĆ et al, 2020).

Os RA são gerados em grandes quantidades nos estabelecimentos do segmento de alimentação, tais como: restaurantes comerciais e coletivos, churrascarias, pizzarias, lanchonetes e bares. Em menores quantidade, os RA são gerados em residências e demais localidades não exclusivas para a alimentação humana. Estima-se que em cada residência se produz 1 quilo de resíduo sólido por dia por morador ($1 \text{ kg RSU} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{hab}^{-1}$) e desse total, aproximadamente 50% a 70% são RA. Bedoić et al. (2020) relatam que cerca de um terço de todos os alimentos destinados ao consumo humano tornam-se RA.

Os RA são constituídos por quaisquer resíduos de substâncias ou produtos que sejam processados, parcialmente processados ou não processados, destinado integralmente ou razoavelmente para a ingestão humana (SCHNEIDER, 2013). Ou seja, constitui-se das frações de alimentos descartadas, antes, durante e após o preparo e

também por alimentos não consumidos e que sobram nos pratos após o consumo (VIANA et al., 2006). A composição do RA varia de acordo com os hábitos alimentares locais. No Brasil, os RA são compostos geralmente por cereais, carnes, massas, embutidos, ovos, frutos e verduras (KUCZMAN et al., 2018; BEDOÍĆ et al., 2020).

O desperdício de alimentos é influenciado pela falta de planejamento do número de refeições, tipicidade do alimento, modo de preparo, ausência de indicadores de qualidade, compras feitas sem critérios, entre outros (ZANDONADI e MAURICIO, 2012). Zhang et al. (2014) relatam que a geração de RA é inerente ao crescimento populacional e está ligada a todas as etapas da cadeia alimentar, portanto, quanto maior a demanda por alimentos maior será a geração de RA.

Nesse sentido, espera-se que a geração de RA aumente conforme o crescimento populacional, demandando por técnicas mais eficientes para o correto manejo do RA, uma vez que estes resíduos não podem ser dispostos em aterros sanitários, frente às determinações da Lei nº. 12.305/2010 (BRASIL, 2010). Surge então a necessidade de alternativas para a destinação dos RA que efetivamente promovam a mineralização da matéria orgânica constituinte, reduzindo seu potencial poluidor.

Desta forma, impulsionam-se o desenvolvimento de diferentes rotas tecnológicas capazes de promover a recuperação energética e a reciclagem de nutrientes dos RA. Dentre as principais rotas, a rota biológica tem se apresentado com maior relevância, principalmente pelos processos de compostagem e digestão anaeróbia (DA), uma vez que mineraliza a matéria orgânica e, no caso da DA, simultaneamente produz o biogás contendo metano (CH_4) que pode ser aproveitado energeticamente e um efluente rico em nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e outros organominerais que podem ser utilizados para melhoria da fertilidade e textura dos solos (WOON e LO, 2016).

Para submeter os RA no processo de DA, é importante verificar alguns parâmetros, tais como potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais (ST) e voláteis (SV) e a relação carbono e nitrogênio (C:N), por exemplo. De acordo com dados obtidos na literatura, a composição dos RA apresenta elevada concentração de matéria orgânica, representadas na faixa de 85% a 100% em termos de SV e baixa relação C:N, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição dos resíduos alimentares.

Componente	Zhang et al.,	Zhang et al.,	Zhang et al.,	Kuczman et al.,	Perin et al.,
	2007	2011	2013a	2018	2020
pH	-	6,5	4,2	5,98	4,3
ST	30,9%	18,1%	23,1%	15,28%	9,11%
SV	26,35%	17,1%	21,0%	13,02%	8,53%
SV/ST	85,30%	94%	100%	85,21%	93,6%
C:N	14,8	13,2	24,5	18,81	-
C total	46,78%	46,67%	-	44,4%	-
N total	3,16%	3,54%	-	2,36%	-

Os parâmetros apresentados na Tabela 3 demonstram condições favoráveis para que os RA sejam submetidos a processos biológicos de reciclagem de nutrientes e recuperação energética, como o processo de DA. No entanto, constata-se um pH ligeiramente ácido, contido na faixa de 4,2 a 6,5, que pode gerar complicações durante o processo de DA, uma vez que determinados microrganismos associados ao processo de DA dependem de valores de pH neutro, estritamente na faixa de 6,3 a 7,8 (LEMA e MÉNDEZ, 1997).

Além disso, a relação C:N do RA é baixa e a concentração de macro e micronutrientes nos RA são insuficientes para atender às necessidades das bactérias e microrganismos atuantes no processo de DA, tais como o carbono (C), nitrogênio (N) e o fósforo (P), além de uma série de elementos minerais como enxofre (S), ferro (Fe), potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) (PARK, 2012). Tais nutrientes, em níveis balanceados, influenciam positivamente o desenvolvimento dos microrganismos e, conseqüentemente, o processo de digestão e de produção de biogás. Para que se alcance o balanceamento desses nutrientes, diversos autores sugerem a codigestão com biomassa lignocelulósica, ou seja, resíduos verdes (PERIN et al., 2020; KUCZMAN et al., 2018), de modo que a relação C:N alcance a relação adequada para o desenvolvimento dos microrganismos que está na faixa de 20 a 30 (VERMA, 2002).

Souza et al. (2020) verificou um teor de ST nos resíduos alimentares de 10,79% e de SV de 90,42% e utilizou como cosubstrato a grama, de modo a balancear os nutrientes e os sólidos para que o processo pudesse alcançar uma maior estabilidade na produção de metano.

3.1.3 Resíduos verdes

Os resíduos verdes (RV) estão classificados como resíduos sólidos da classe II-A Inertes da NBR 10004:2004 (ABNT, 2004). Conforme apontado anteriormente, de acordo com o Art. 13 da Lei nº. 12.305/2010 que instituiu a nova PNRS, os resíduos verdes se enquadram na alínea b) resíduos de limpeza urbana, que são todos aqueles originados da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, além de outros serviços de limpeza urbana (BRASIL, 2010).

Portanto, a geração do RV é constante e volumosa, tendo em vista que são provenientes da manutenção das áreas verdes públicas e privadas. É constituído principalmente por podas e desbastes de plantas e árvores dos espaços vegetados, ou seja, todo resíduo orgânico oriundo da flora, tais como gramas, flores, podas de árvores, galhos e folhas, bem como alguns materiais inorgânicos em menor quantidade, como solo e pedras (HOEVE et al., 2020).

Em pequenas quantidades os RV não apresentem malefícios a qualidade ambiental e a saúde pública, dado que os produtos da sua degradação espontânea são naturalmente reciclados por processos naturais em curto espaço de tempo. Por outro lado, em grandes quantidades, como são gerados nos jardins públicos, nas praças, nos parques, nas universidades, nos condomínios, nas indústrias, nos complexos recreativos e esportivos, entre outras áreas com ampla predominância de vegetação, essa elevada massa de RV se descartada de maneira incorreta pode levar a contaminação de rios, entupimento de bueiros, geração de odores, proliferação de vetores, entre outros problemas associados. Portanto, o resíduo de jardinagem necessita de um correto gerenciamento para que se assegure a qualidade de vida da população e do meio ambiente.

A forma mais comum de manejo e destinação final dos RV é a compostagem (SILVA, 2009), processo pelo qual os resíduos são suficientemente estabilizados e transformados em fertilizantes agrícolas. Ainda assim, existem outras opções tecnológicas capazes de reaproveitar essa biomassa lignocelulósica de maneira mais eficiente.

De acordo com Meira (2010), a composição química dos RV é orgânica, formada principalmente por celulose e polioses que formam a holocelulose juntamente com a celulose, bem como a lignina. Além de extrativos diversos, também há presença de pequenas quantidades de componentes químicos inorgânicos, como potássio, cálcio, magnésio, sódio, manganês, ferro, alumínio e alguns radicais de carbonatos, silicatos,

cloretos, sulfatos e concentrações traço de zinco, cobre e cromo.

Portanto, considerando que a composição dos RV é majoritariamente orgânica, fica evidente que processos biológicos, como a compostagem e a digestão anaeróbia, sejam considerados para o tratamento destes passivos ambientais (ALINO, 2020). No caso da digestão anaeróbia, devido ao fato destes resíduos serem biomassa lignocelulósica, algumas barreiras precisam ser enfrentadas para que se viabilize o processo de conversão biológica dos açúcares da celulose e hemiceluloses em metano. Nesse sentido, de modo a agregar valor aos RV, a fração lenhosa pode ser removida e destinada para a incineração, o que torna a área específica maior, pois a fração verde é mais suscetível ao ataque microbiano, o que beneficia os processos de conversão biológica (HOEVE et al., 2020).

A principal constituinte da fração verde são as aparas de gramíneas. Esses materiais possuem um elevado teor de sólidos totais, o que acarreta diferentes modos de operação no processo de digestão anaeróbia, dado que reatores operando com teor de sólidos acima de 15% é considerado digestão anaeróbia em estado sólido; já para ser considerada digestão anaeróbia em estado úmido, o reator deve operar com teor abaixo de 15% (SOUZA et al., 2020). Souza et al. (2020) encontraram valores de sólidos totais na grama de 27,08% e de sólidos totais voláteis de 88,54%.

Além disso, devido as propriedades físico-químicas das gramíneas, é necessário submeter este material a um pré-tratamento para que se aumente a eficiência na geração de metano (ALINO, 2020).

Contudo, devido a disponibilidade constante das aparas de grama, evidentemente gera-se um interesse para aplicações que agreguem valor comercial a este resíduo, como por exemplo na digestão anaeróbia. Além disso, a grama é considerada um ótimo cosubstrato para ser codigerida com resíduos alimentares devido às características ácidas que os resíduos alimentares possuem e, portanto, a grama tem potencial para equilibrar quimicamente a mistura (ITAIPU BINACIONAL, 2017).

3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

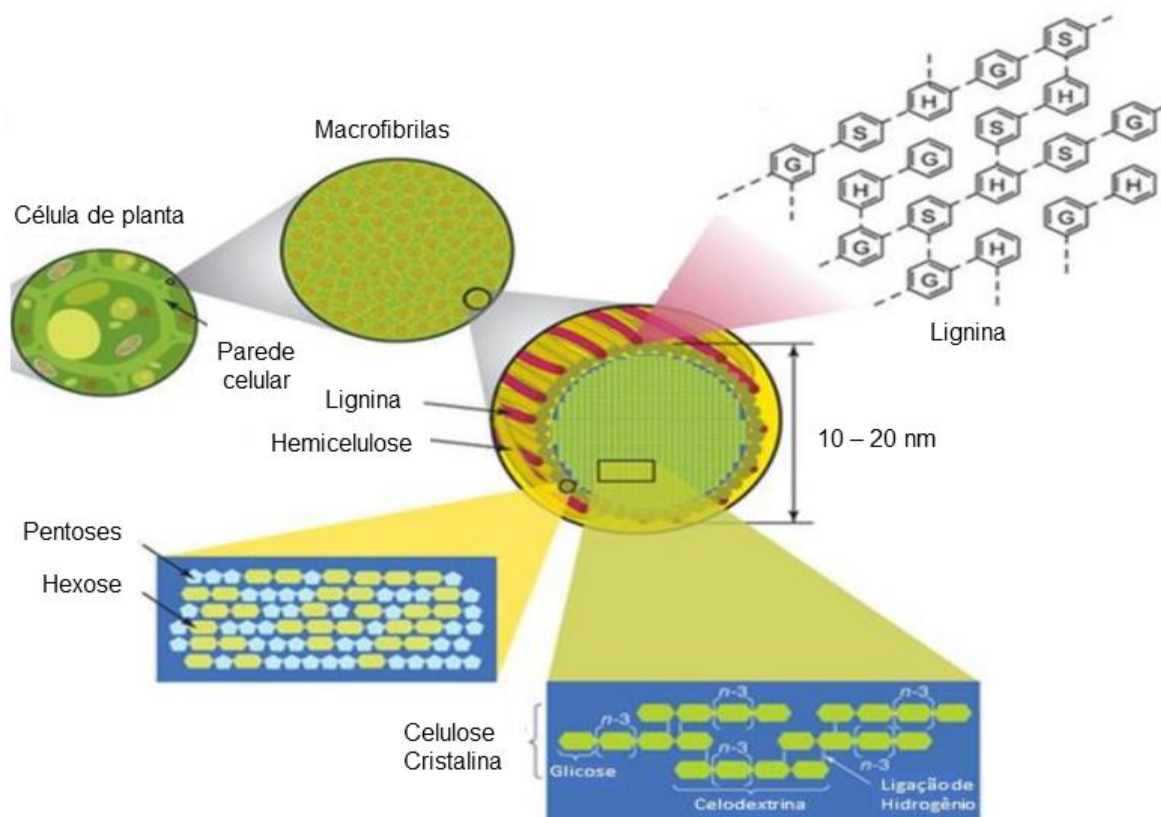
A biomassa lignocelulósica (BL) é considerada uma matéria-prima bastante promissora, em virtude da sua abundância no planeta, de ser facilmente acessível, da sua ampla variedade tipológica, por ser renovável, pelo baixo custo e por não competir com a produção de alimentos (BROWN et al., 2017).

A BL compreende toda a matéria vegetal não comestível, proveniente de florestas, culturas energéticas e fazendas agrícolas, por exemplo. Destacam-se os resíduos de lavoura (palha de milho, palha de trigo, casca de arroz, etc.), resíduos silviculturais (galhos e folhas de árvores, etc.), resíduos industriais (resíduos de papel e celulose, resíduos de madeira, etc.) (SILVA, 2017) e uma parcela da fração orgânica considerada “não alimentar” dos resíduos sólidos urbanos (folhas e galhos de árvores, restos de podas de jardim, etc.) (VIANA et al., 2006).

Os principais componentes da BL são a celulose (35-50%), a hemicelulose (20-35%) e a lignina (10-25%), além de pequenas quantidades de minerais (cinzas), extrativos e outras substâncias (VASCONCELOS, 2012).

A Figura 1 ilustra o diagrama sobre a composição e estrutura da biomassa lignocelulósica.

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de RUBIN (2008).

Observa-se na Figura 1 que a biomassa lignocelulósica apresenta em sua parede celular uma estrutura complexa, onde as cadeias de celulose são unidas por ligações covalentes e pontes de hidrogênio (microfibrilas) entre si por hemicelulose e ambas

são envolvidas pela lignina (VASCONCELOS, 2012).

As características químicas e estruturais das cadeias lignocelulósicas são específicas de cada planta. Estas características atribuem recalcitrância a BL, o que dificulta o acesso aos açúcares presentes na composição desses vegetais.

Portanto, a identificação de parâmetros como o índice de cristalinidade, área superficial, grau de polimerização, composição química, distribuição da lignina e da hemicelulose é de grande importância para o aproveitamento da BL em processos biológicos, uma vez que as comunidades microbianas conseguem decompor apenas cadeias químicas de tamanhos menores e estruturas mais simples.

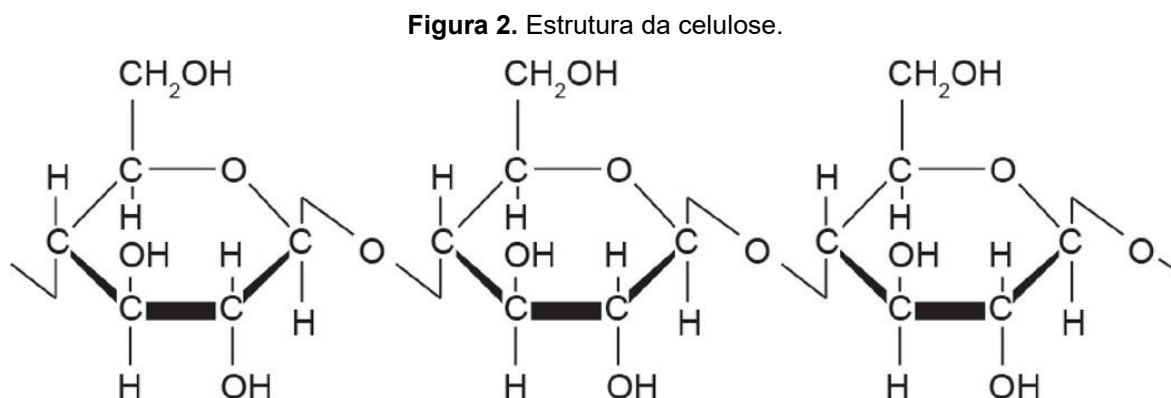
Geralmente, quando se tem interesse no aproveitamento energético da BL, como em processos de conversão à etanol, metano ou hidrogênio, por exemplo, é necessário submetê-la em determinados pré-tratamentos. Tais pré-tratamentos consistem principalmente na desorganização do complexo lignocelulósico, a fim de reduzir o teor de lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade, rompendo a parede celular de modo a facilitar a digestibilidade da fração de celulose na etapa da hidrólise enzimática (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

3.2.1 Celulose

Considerada o material orgânico mais abundante do planeta, a celulose é encontrada em grandes quantidades nas biomassas lignocelulósicas, ou seja, vegetais superiores, como árvores e em organismos primitivos, como algas marinhas e bactérias (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). A celulose é a principal estrutura da parede celular das plantas, é um polímero semicristalino constituído por subunidades de glucose que são unidas umas às outras por ligações β -1,4-glicosídicas, apresentando como unidade fundamental, a celobiose (RUBIN, 2008; VASCONCELOS, 2012).

A fórmula molecular da celulose é: $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização, ou seja, o número de vezes que a molécula se repete. O grau de polimerização da celulose varia de 8.000 a 10.000. A celulose possui regiões cristalinas, fases amorfas e seu grau de cristalinidade varia com tipo de fonte. A forma em que está disposta na parede celular da planta é variável, consiste em partes cristalinas, altamente organizadas e estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Também apresenta regiões pouco organizadas, denominada estrutura amorfa, onde as cadeias apresentam uma orientação altamente ramificada (TIBOLLA et al., 2018;

HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). Um fragmento da estrutura da celulose é mostrado na Figura 2.



Fonte: ACHINAS et al. (2017).

As cadeias de celulose estão unidas por ligações de hidrogênio e são denominadas como microfibrilas. As microfibrilas são conectadas umas às outras por meio da hemicelulose e são revestidas pela lignina, constituindo as microfibrilas (TAHERZADEH e KARIMI, 2008). A região cristalina da celulose, responsável pela rigidez da cadeia da celulose, pode ser abrandada pela ação do calor, com temperaturas próximas à 320 °C e pressão de 25 MPa (OGATA, 2013; TIBOLLA et al., 2018).

A organização da estrutura fibrosa da celulose, constituída pela matriz de lignina e hemicelulose, é responsável por atribuir a planta: rigidez, impermeabilidade, resistência à ataques microbianos e estresses oxidativos (YAHYA et al., 2018; PELISSARI et al., 2014).

A estrutura fibrosa da celulose também é de enorme interesse comercial, nos mais diversos ramos da indústria, como fabricação de papel, na produção de tecidos, bioplásticos entre outros (ALVES et al., 2015). No entanto, em decorrência da estrutura complexa, a celulose não é considerada um material de fácil conversão bioquímica, uma vez que para convertê-la em monômeros de glicose, é necessária uma etapa de hidrólise (ex. ácida ou enzimática). Entretanto, a presença de hemiceluloses e lignina dificultam a ação da hidrólise, demandando uma nova etapa de pré-tratamento, que visam desestruturar a complexa cadeia do material lignocelulósico (SANTOS, 2017).

3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é a segunda constituinte mais abundante nas biomassas lignocelulósicas, não é um composto químico bem definido, mas sim uma família dos polissacarídeos de baixo peso molecular, como pentoses e hexoses, que ligam as fibras de celulose em microfibrilas e faz ligações cruzadas com a lignina, criando uma complexa rede de ligações que atribui resistência estrutural (RUBIN, 2008). Portanto, as hemiceluloses estão intimamente associadas com a parede celular dos vegetais.

As hemiceluloses apresentam em sua composição várias unidades de açúcar, ligadas por meio de ligações glicosídicas, formando a cadeia principal de estrutura linear com várias ramificações de manose, arabinose, galactose, glicose e ácidos urônicos (α -D-glucurônico, α -D-4-O-metilgalacturônico e α -D-galacturônico, entre outros), que podem ser observados na Figura 4 (VASCONCELOS, 2012).

Diferentemente da celulose que é formada pela repetição da mesma unidade monomérica (D-glicose), a hemicelulose apresenta a xilose como seu principal componente, que pode representar cerca de 25% da sua composição (PELLISSARI et al., 2014). Ainda assim, são estruturalmente mais semelhantes com a celulose do que com a lignina e depositam-se na parede celular em uma etapa anterior à lignificação (OGATA, 2013).

O grau de ramificação e identidade dos açúcares secundários tendem a variar na hemicelulose para cada tipo de vegetal (TAHERZADEH e KARIMI, 2008). A Figura 3 apresenta a estrutura básica de hemicelulose, com destaque as xilanas, constituintes majoritárias da hemicelulose.

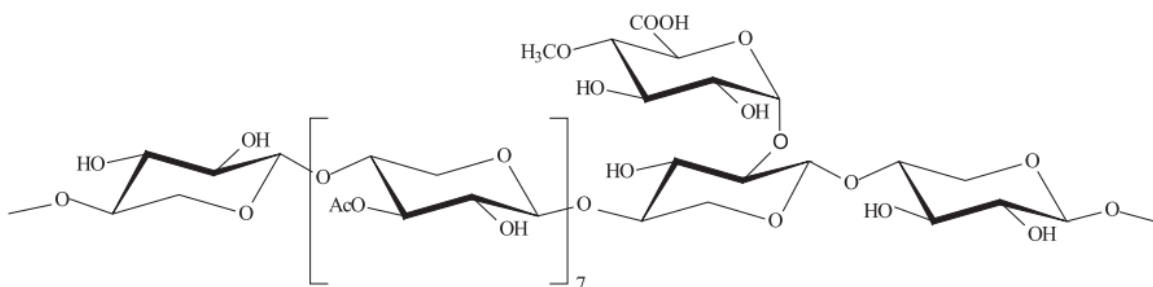


Figura 3. Estrutura básica da hemicelulose com destaque a xilose como sua principal constituinte.

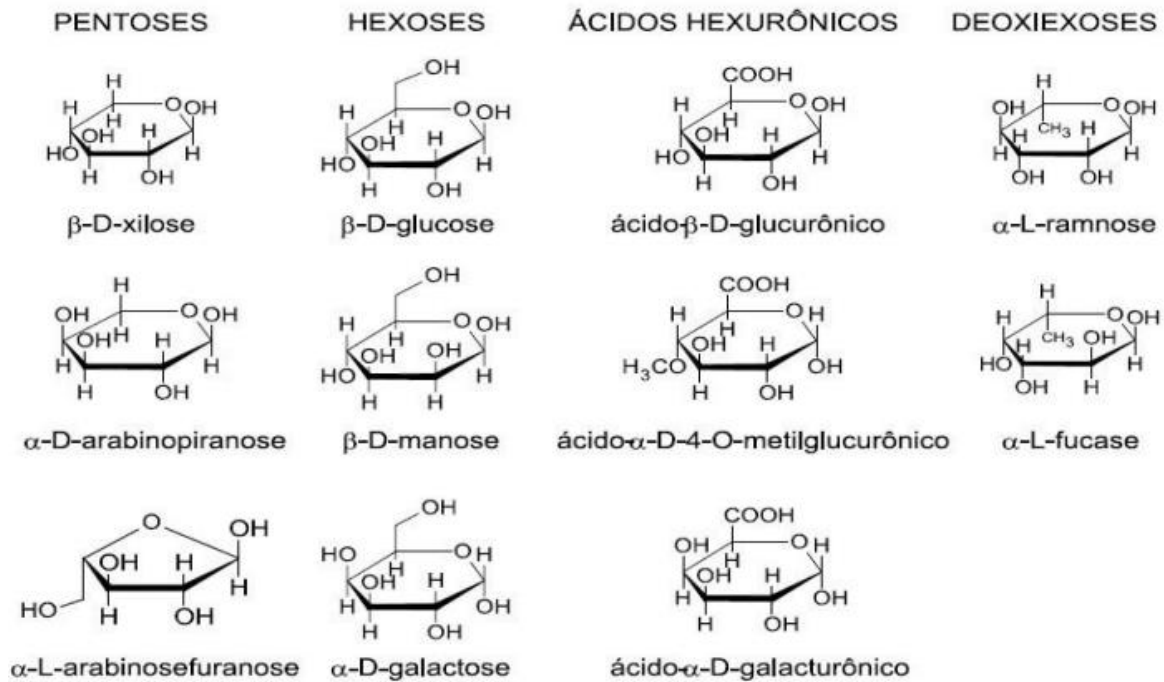
Fonte: PALMEIRAS et al. (2010).

Como foi dito anteriormente, a hemicelulose é formada por uma classe

heterogênea de polissacarídeos de baixo peso molecular, como pentoses, hexoses e ácidos urônicos e uma ampla variedade de açúcares, tais como: glicose, manose e xilose, atuando como um componente de ligação entre a lignina e a celulose.

A Figura 4 apresenta os carboidratos que compõe as unidades de hemicelulose.

Figura 4. Carboidratos que compõe as unidades da hemicelulose.



Fonte: OGATA (2013).

A estrutura ramificada da hemicelulose oferece pouca dificuldade para a hidrólise, facilitando que seus monômeros sejam hidrolisados com a utilização de ácidos. Ogata (2013) comenta que a hemicelulose tem maior susceptibilidade à hidrólise ácida, uma vez que possui mais acesso para os ácidos que comumente são usados como catalisadores. Isso ocorre devido a estrutura amorfa desse polissacarídeo, que também apresenta menor grau de polimerização do que a celulose.

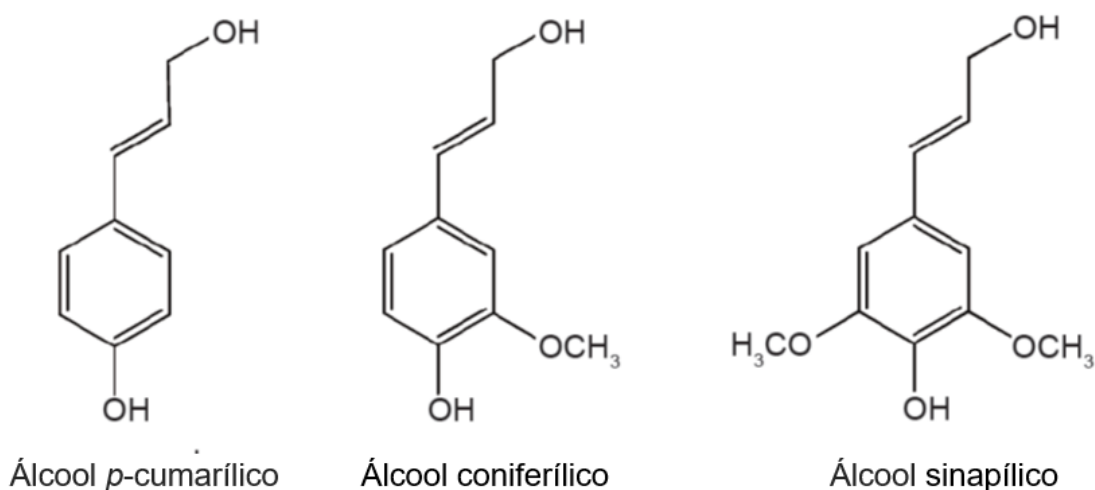
3.2.3 Lignina

A lignina é a segunda macromolécula mais abundante na superfície terrestre, superada apenas pela celulose, e a constituinte não-carboidrato mais representativa da biomassa vegetal (GOMES, 2019).

É um polímero tridimensional de unidades fenilpropanóides que envolve através de ligações covalentes os outros componentes da biomassa vegetal, principalmente a celulose e a hemicelulose. A lignina apresenta estrutura amorfa de alta complexidade e diversidade e é altamente recalcitrante à degradação química e biológica, ou seja, naturalmente de difícil acessibilidade à celulose por enzimas hidrolíticas, por exemplo (BOND et al., 2013). Além disso, a lignina fornece rigidez e resistência à compressão, insetos e patógenos (RUBIN, 2008) e aprimora o transporte de água no interior da planta (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

A lignina é formada a partir da oxidação e polimerização desidrogenativa de três álcoois fenilpropanóides (*p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico) que estão apresentados na Figura 5.

Figura 5. Estruturas das unidades básicas da lignina.



Fonte: Adaptado de ACHINAS et al. (2017).

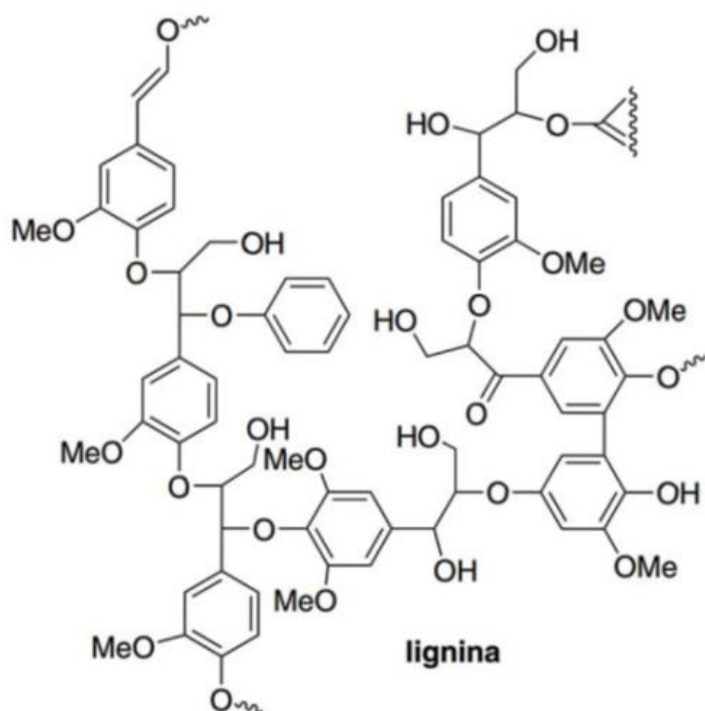
A grande quantidade de ligações cruzadas entre os anéis aromáticos do tipo éster (C-C, C-O) que formam um heteropolímero amorfo, conferem resistência a vários agentes hidrolíticos e sistemas enzimáticos e tornam o material recalcitrante. O mecanismo de polimerização da lignina envolve os carboidratos da parede celular, atuando como cimento e dificultando a digestão dos mesmos (GOMES, 2019).

Taherzadeh e Karimi (2008) relataram que o grau de polimerização da lignina pode ser afetado por solventes, pH, força iônica e temperatura. Ainda assim, devido a estrutura variável da lignina, os métodos de deslignificação devem ser aplicados de acordo com o objetivo e com a tipicidade do material. A estrutura da lignina é matéria de

estudo e diversos modelos vêm sendo propostos, com base nos grupos funcionais e análise espectroscópicas.

A Figura 6 ilustra uma representação esquemática de uma macromolécula de lignina.

Figura 6. Representação esquemática de uma macromolécula de lignina.



Fonte: Adaptado de ROSSI (2019).

Carrillo et al. (2004) relatam que a conversão biológica de materiais lignocelulósicos é dificultosa principalmente pela presença da lignina, bem como pela cristalinidade da celulose e devido às associações entre a lignina, hemicelulose e celulose.

3.2.4 Pectinas e outras substâncias

As pectinas são uma complexa família de polissacarídeos, apresentam o ácido poligalacturônico como principal constituinte, além de pequenas porções de ramnose, arabinose e galactose. É a fração mais facilmente extrativa da parede celular e possui característica de gel (RABELO, 2010).

Além disso, a biomassa lignocelulósica também apresenta outras substâncias que não fazem parte da parede celular, tais como substâncias solúveis em

solventes neutros, dentre elas as resinas que incluem vários compostos não voláteis como óleos, ácidos graxos, álcoois, resinas ácidas, fitosterol, terpenos e outros. Os fenóis também participam da constituição da biomassa lignocelulósica, apresentando os taninos como seu principal constituinte (RABELO, 2010), bem como há a presença de carboidratos de baixo peso molecular, alcaloides e lignina solúvel (KLINKE et al., 2004).

Com relação a fração não extrativa, encontram-se parte das cinzas e resíduos inorgânicos variados, que tem proporção de acordo com o tipo de espécie, condições de crescimento, entre outros fatores (RABELO, 2010).

3.3 PRÉ-TRATAMENTOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

É considerado que a estrutura das fibras da biomassa lignocelulósica é a principal barreira técnica e econômica para o uso deste material em larga escala, como na produção de biocombustíveis.

A lignocelulose apresenta uma estrutura forte e compacta (ACHINAS et al., 2017), devido a lignina e suas ligações covalentes com os polissacarídeos, o grau de acetilação das hemiceluloses e o grau de polimerização e cristalinidade da celulose, que conferem recalcitrância ao material, ou seja, resistência a ataques enzimáticos e hidrolíticos às fibras de celulose (MENDES et al., 2012).

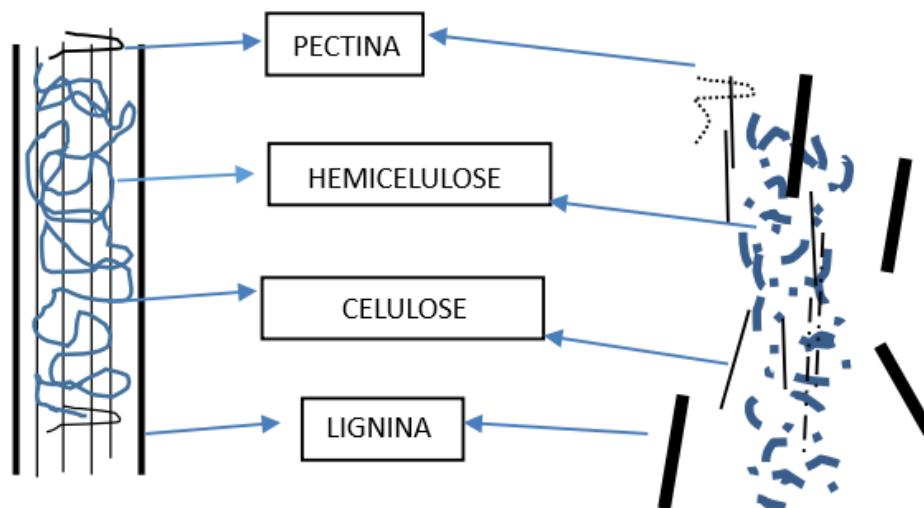
Um pré-tratamento deve promover melhor acessibilidade às fibras da celulose para as enzimas hidrolíticas. Costa et al. (2014) relatam que a celulose é insolúvel e, portanto, sua hidrólise ocorre de forma extracelular por um complexo enzimático de elevada massa molecular chamada celulase, que catalisam de forma eficiente a hidrólise da celulose. Para que a degradação da celulose ocorra eficientemente, são necessárias pelo menos três celulases: endoglicanase (EG), celobiohidrolase (CBH) e celobiase (CB). As EG são responsáveis pela hidrólise das ligações internas da celulose e produz oligossacarídeos de menor peso molecular; as CBH iniciam a hidrólise nas extremidades da cadeia de celulose, rompendo as ligações β -(1-4)-glicosídicas; as CB completam a hidrólise catalisando a hidrólise da celobiose a glicose. Já a cadeia de hemicelulose sofre ataques de enzimas hemicelulases ou por ácidos diluídos, que liberam oligômeros que podem ser reduzidos a moléculas simples de açúcares.

Portanto, a aplicação de um pré-tratamento na biomassa lignocelulósica com o objetivo de disponibilizar os açúcares fermentescíveis a partir da celulose (glucose) e da hemicelulose (xilose, arabinose, glucose, manose e galactose) entre outras moléculas

menores, conforme apresentado na Figura 7, torna o material muito mais atraente para aplicações em processos fermentativos, como para a digestão anaeróbia.

A Figura 7 ilustra os efeitos dos pré-tratamentos na estrutura da biomassa lignocelulósica.

Figura 7. Efeito do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de BROWN et al. (2017).

Nota-se na Figura 7 que o efeito do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica tem por objetivo aumentar a área superficial acessível e o volume de poros, reduzir o teor de lignina e remover seletivamente as hemiceluloses (SUN e CHENG, 2002), bem como um pré-tratamento também busca desestruturar grande parte da celulose que é constituída por fibrilas altamente ordenadas, que correspondem a aproximadamente 85% da estrutura celulósica, em uma região cristalina e extremamente compacta que torna a celulose insolúvel em água e de difícil biodegradação (KIIPPER, 2009).

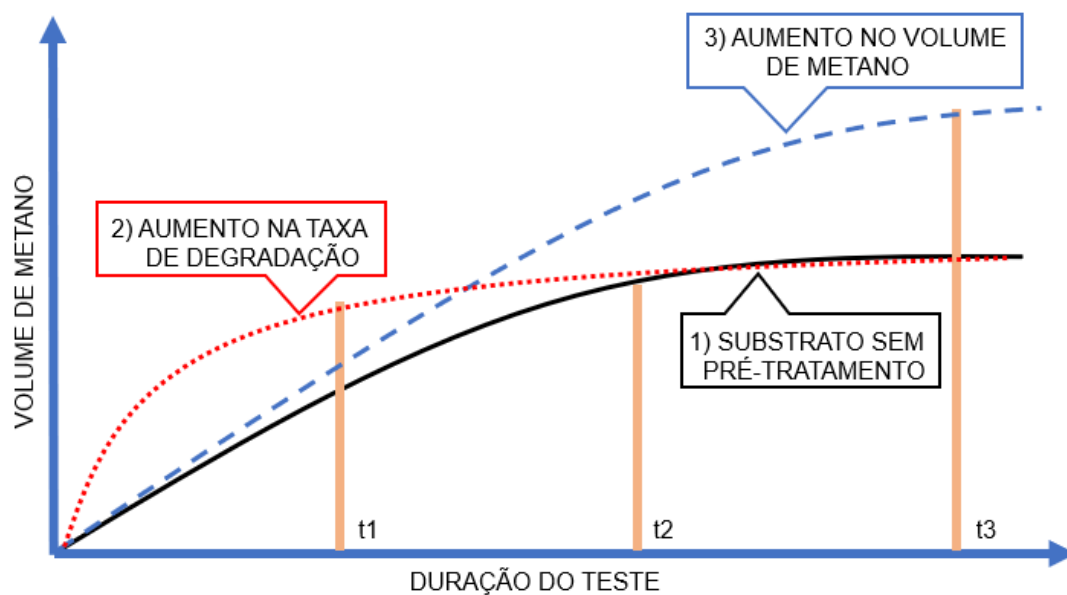
Dessa forma, a aplicação de técnicas de pré-tratamento em biomassas lignocelulósicas pode ampliar consideravelmente o horizonte de aplicação destes materiais (GUERI et al., 2020). No caso da DA, a aplicação do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica torna o processo mais rápido, incrementa a produção de biogás, proporciona o uso de novos substratos (disponíveis localmente), reduz problemas como flotação de material no interior do biodigestor, o que implica em menores custos com eletricidade para eventuais mecanismos de misturas, entre outros benefícios (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014). Achinas et al. (2017) relatam que existe uma tendência de que a fase de pré-tratamento da biomassa para o processo de digestão anaeróbia seja integrada ao

digestor e não de forma separada como é comumente realizado nas biorrefinarias.

Um pré-tratamento deve atender aos seguintes critérios para ser utilizado em processos de digestão anaeróbia: (a) aumentar a produção de reativos que favoreçam o ataque enzimático das fibras celulósicas; (b) evitar a destruição de hemicelulose e celulose; (c) evitar a formação de possíveis inibidores da fermentação (compostos tóxicos, como furfural e 5-HMF); (d) minimizar a demanda de energia; (e) reduzir o custo energético relacionado com pré-tratamento físico, (f) reduzir custo com os reatores químicos, (g) produzir menos resíduos (h) reduzir o consumo de produtos químicos (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

A Figura 8 demonstra os efeitos dos pré-tratamentos na produção de biogás no tocante a taxa de produção e a produção acumulada de metano, por meio de ensaios de bancada, como o teste Potencial Bioquímico de Metano (PBM), ou *BMP test*.

Figura 8. Efeitos do pré-tratamento na produção de metano.



Fonte: Adaptado de MONTGOMERY e BOCHMANN (2014).

Pode ser observado na Figura 8 que um pré-tratamento pode aumentar a taxa de produção (2) de metano ou pode aumentar o rendimento total (3) de metano; já um material lignocelulósico sem o devido pré-tratamento (1), apresenta um perfil modesto de geração de metano.

Sun e Cheng (2002) ressaltam alguns parâmetros que os pré-tratamentos devem atender ao serem aplicados à biomassa lignocelulósica, tais como: aumentar a

formação de açúcares; evitar a degradação de carboidratos; evitar a formação de subprodutos inibidores; e ser economicamente viável. Portanto, a escolha do método de pré-tratamento deve levar em conta as características do material, dado que cada tipo de estrutura lignocelulósica requer um tipo específico de pré-tratamento (ACHINAS et al., 2017). Deste modo, um pré-tratamento adequado às características do material pode promover melhores resultados aos parâmetros envolvidos.

De forma geral, os mecanismos atuantes nos pré-tratamentos consistem basicamente em processos físicos, químicos, biológicos ou a combinação desses. As principais formas de pré-tratamento apresentadas na literatura, classificados como físicos: desintegração mecânica, hidrotérmico, irradiação por micro-ondas, irradiação por ultrassom, pirólise e extrusão; classificados como químicos: hidróxido de sódio, ácidos perclórico, peracético, sulfúrico, fosfórico e clorídrico, além de solventes orgânicos; classificados como biológicos: o uso de enzimas e/ou fungos de decomposição branca, parda e branca para a degradação do complexo lignocelulósico; e classificados como combinados: explosão a vapor, hidrotérmico com ácido ou álcalis, expansão da fibra com amônia (AFEX) entre outros (ZHANG et al., 2014; MORI, 2015).

No entanto, Mori (2015) relata que nenhum dos pré-tratamentos alcançaram um desenvolvimento tecnicamente e economicamente viável de modo a serem implantados em escalas comerciais. Portanto, apesar de existirem diversos pré-tratamentos, essa área de estudo sobre a investigação dos pré-tratamentos na biomassa lignocelulósica para a produção de biogás ainda é bastante incipiente e demanda de intensa investigação de modo a aprimorar as técnicas, aperfeiçoar a eficiência, reduzir os custos e identificar novas possibilidades de aplicações.

A Tabela 4 apresenta algumas das principais vantagens e desvantagens de cada tipo de pré-tratamento submetido à biomassa lignocelulósica.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos tipos de pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Físico	Redução do grau de cristalinidade e do grau de polimerização da celulose; Aumento da área superficial.	Elevado gasto energético; Não remove a lignina.

Químico	Alto rendimento de glicose; Solubilização parcial ou total da lignina (deslignificação); Diminuição da cristalinidade da celulose; Aumento da área superficial da biomassa; Diminuição do grau de polimerização da celulose.	O tratamento com ácidos promove a corrosão dos equipamentos; Alto custo de reagentes; Dificuldade de recuperação dos reagentes; Formação de produtos inibidores de hidrólise e de fermentação.
Biológico	Remoção de quantidade significativa de lignina; Não formação de produtos inibidores de fermentação.	Demanda um maior tempo de retenção; Necessita de monitoramento durante o crescimento dos microrganismos; Consumo dos carboidratos da biomassa e consequente redução do rendimento dos açúcares.
Combinado	Solubilização parcial ou total das hemiceluloses; Elevados rendimentos de glicose e açúcares da hemicelulose.	Formação de produtos de degradação; Pode ou não precisar de deslignificação posterior ao pré-tratamento.

Fonte: Adaptado de SILVA (2017)

Na Tabela 5 estão apresentadas algumas características das principais formas de pré-tratamentos de resíduos alimentares e resíduos lignocelulósicos apresentadas na literatura.

Tabela 5. Exemplos de pré-tratamento utilizados na produção de biogás.

Método	Descrição	Referência	
Físico	Esmerilhamento mecânico	Pré-tratamento a 30 bar	NAH et al. (2000)
	Ultrassom	Com frequência de 40 kHz com potência de 500 W	ZHANG et al. (2013b)
	Micro-ondas	145°C	SHAHRIARI et al. (2013)
	Termal	120°C + 30 min	MA et al. (2011)
	Congelamento	- 80 a -55°C	MA et al. (2011)
	Compressão	Variação da pressão de 1 bar para 10 bar com dióxido de carbono pressurizado	MA et al. (2011)
Químico	Ácido	10 mol/L de HCl em temperatura ambiente até pH 2 por 24 horas	MA et al. (2011)

	Alcalino	Solução de NaOH 2% por 3 dias em temperatura ambiente	LI et al. (2009)
	Oxidativo	Concentração de ozônio: 3% m/m; Fluxo: 100 L/h; Tempo de contato: 1 a 120 min	YOKOTA et al. (2006)
Biológico	Solubilização biológica	Diluição em água com oxigênio dissolvido de 5.4 mg/L em tanque de aeração	GONZALES et al. (2005)
	Co armazenamento	Tempo de permanência de 1 a 7 dias com resíduo orgânico sob temperaturas de 20, 37 e 100°C	EDWIGES et al. (2019)
	Enzimático	Enzimas cultivadas na Fermentação em Estado Sólido - FES	BOCHMANN et al. (2007)
Combinado	Termal com ácido	HCl 10 mol/L em temperatura ambiente até o pH 2 e 120 °C por 30 minutos	MA et al. (2011)
	Termal com ácido	1,12% HCl por 94 minutos ou 1,17% por 86 minutos (ambos a 100 °C)	VAVOURAKI et al. (2013)
	Explosão a vapor	210 °C por 10 min em ambiente pressurizado	RISBERG et al. (2013)
	Biológico físico-químico	Bacillusat 9 % (base úmida), ultrassom por 10 minutos e 500 mg/L de ácido cítrico	PENG et al. (2014)

3.3.1 Pré-tratamento Físico

Os pré-tratamentos físicos utilizam agentes mecânicos, térmicos ou aplicação de radiação. Embora haja um elevado custo energético nesse método, seja na forma de calor ou eletricidade, sua vantagem se dá por não utilizar reagentes químicos ou microrganismos e também pela não geração de compostos inibidores à fermentação (TAHERZADEH e KARIMI, 2008). Os principais métodos de pré-tratamentos físicos empregados atualmente são: moagem, cisalhamento, esmagamento, micro-ondas, ultrassom e pirólise.

De acordo com Cesaro e Belgiorno (2013), a demanda energética para efetuar um pré-tratamento físico é elevada, o que impute uma despesa considerável no projeto, principalmente quando se trata de resíduos de varrição (ex. podas de árvores) que demandam ainda mais esforço mecânico para a redução do tamanho da partícula.

Santos (2017) apresenta que o pré-tratamento físico promove o aumento da área superficial específica acessível e a redução da cristalinidade da celulose. Além disso, é possível reduzir o grau de polimerização da celulose, aumentando a capacidade de adsorção e acelerando o processo de hidrólise. Conforme Hendriks e Zeeman (2009),

com o aumento da superfície específica, a redução do grau de polimerização e o cisalhamento, pode-se aumentar em 5 a 25% a taxa de hidrólise e reduzir o tempo de digestão entre 23 e 59%.

Assim como Zhang et al. (2014) relatam que a moagem e o trituração são de grande importância para o processo de digestão anaeróbia, pois reduzem o tamanho das partículas do substrato e isso influencia diretamente no desempenho da taxa da hidrólise. Ou seja, o pré-tratamento mecânico de redução do tamanho da partícula resulta em uma maior quantidade de substrato disponível para os microrganismos que pode aprimorar a performance do processo de digestão anaeróbia e de geração de metano. Como foi encontrado por Sharma et al. (1988), que verificaram um aumento de 56% na produtividade máxima de metano de amostras de grama quando o tamanho das partículas foi diminuído de 30 mm para 1 mm. Por outro lado, partículas muito pequenas podem acelerar demasiadamente a taxa de hidrólise e a etapa de acidogênese, levando a um acúmulo de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) no reator e reduzindo assim a produção de metano (CESARO e BELGIORNO, 2013).

Os pré-tratamentos térmicos melhoram as propriedades de desidratação dos resíduos bem como alteram a estrutura da fração insolúvel e a torna mais propícia à biodegradabilidade. Qiao et al. (2011) verificaram o efeito do pré-tratamento térmico a 170°C por 1 h em diferentes substratos. Os resultados mostraram um aumento na produção de metano de 14,6% para o substrato esterco de porco, um aumento de 65,5% para o substrato lodo de esgoto e uma redução de 6,9% para o substrato resíduos alimentares. Similarmente a Kuo e Cheng (2007) que estudaram os efeitos do pré-tratamento térmico em resíduos de cozinha (resíduos de alimentos em geral) sob temperaturas de 37, 50 e 60 °C, também não encontraram ótimos resultados na produção de metano. Ainda assim, os autores apontaram que o pré-tratamento com temperatura de 60 °C foi o mais eficiente, apresentando os resultados de 27,3% mais velocidade na taxa da hidrólise e 37,7% mais remoção de óleos e graxas.

Cesaro e Belgiorno (2013) apontam que a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU), constituída principalmente de resíduos alimentares e resíduos de varrição, quando submetida ao pré-tratamento térmico também pode não apresentar um aproveitamento positivo na geração de metano, mas a velocidade de reação na etapa de hidrólise é mais rápida, o que implica em um menor tempo de retenção e menor volume de reator. Entretanto, os autores relatam que sob as condições ideais, um pré-tratamento térmico pode aprimorar significativamente os rendimentos de solubilização do substrato,

mas não necessariamente poderá implicar em aumento na produção de metano. Isso ocorre devido à problemas, como: a possibilidade de surgimento de compostos inibidores às etapas subsequentes no processo de digestão anaeróbia e também a solubilização do substrato em moléculas com estrutura de difícil degradação.

Um método de pré-tratamento físico recente que vem sendo amplamente estudado é o micro-ondas, que se dá via radiação e quando é aplicado em materiais lignocelulósicos, o efeito é a injeção de calor seletivamente na parte mais polar da estrutura, e o resultado é a ruptura da estrutura recalcitrante. O pré-tratamento com micro-ondas atua com ondas no intervalo de 0,3 a 300 GHz do espectro eletromagnético. Inclui os tipos de radiação infravermelho, ultravioleta, ondas de rádio, raio X e raios gama (ARA, 2012).

Toreci et al. (2010) verificaram uma melhoria de 10 a 12% na produção de biogás após submeter o lodo de esgoto ao pré-tratamento com micro-ondas em temperaturas superiores a 100°C. Por outro lado, Shahriari et al. (2013) que investigaram o pré-tratamento de micro-ondas em resíduos de cozinha em um reator de duas fases nas condições de 175 °C com acréscimo de 2,7 °C.min⁻¹, obtiveram um acréscimo de 15 - 26% na demanda química de oxigênio (DQO) solúvel e isso não correspondeu em uma maior produção de metano.

Zhang et al. (2013a) encontraram um aumento significativo da solubilização de lodo de esgoto com resíduo alimentar utilizando o pré-tratamento com ultrassom, que permitiu elevar em 47% a redução de sólidos e aumento da produção de biogás.

Ara (2012) explica que o pré-tratamento com micro-ondas aos substratos consiste em um método prático para estudos laboratoriais, podendo ser realizado por meio de equipamentos que operam em 2450 MHz com 1200 MW de potência máxima. De maneira geral, é importante que a configuração do sistema seja feita através de um planejamento fatorial para identificar quais variáveis afetam mais a eficiência do pré-tratamento. Esse método, permite que a eficiência seja obtida baseando-se nas medições da solubilização do material pré-tratado, a partir da diferença dos parâmetros DQO_{sólúvel} e DQO_{total} antes e depois do pré-tratamento.

Por outro lado, Cesaro e Belgiorno (2013) comentam que a falta de correlação entre a solubilização e a produção de metano nos pré-tratamentos térmicos representa um obstáculo na disseminação desta tecnologia em larga escala, visto que o consumo de energia usada no pré-tratamento deve ser, no mínimo, equivalente ao excedente de energia proveniente do biogás gerado para que todo o processo ocorra de forma rentável.

3.3.2 Pré-tratamento Químico

Os pré-tratamentos químicos utilizam de uma ampla variedade de ácidos, bases ou solventes orgânicos, que promovem alterações na estrutura física e química da biomassa lignocelulósica. Diferentemente dos pré-tratamento térmicos, os pré-tratamentos químicos são bastante promissores quando aplicados em resíduos alimentares, uma vez que podem degradar as estruturas complexas dos carboidratos, proteínas e lipídeos, melhorar ainda mais a disponibilidade de açúcares fermentescíveis, remover a lignina e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al., 2019).

Hernández-Beltrán et al. (2019) comentam que os pré-tratamentos químicos têm recebido maior atenção porque geralmente são mais baratos e resultam em taxas mais rápidas na hidrólise, que implica em menores tamanho de reatores e tempo de retenção hidráulica. No entanto, embora o pré-tratamento químico promova essa eficiência positiva com relação a solubilização dos açúcares, Panagiotopoulos et al. (2011) relatam que alguns pré-tratamentos químicos que utilizam de ácidos diluídos, principalmente com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e temperaturas entre 150-200 °C, podem gerar substâncias inibidoras que afetam a digestibilidade do substrato. Assim como Rabelo (2010) informou em sua pesquisa que os pré-tratamentos com ácidos são eficientes e relativamente baratos, porém, são gerados subprodutos inibidores da fermentação, devido à degradação parcial da glicose, da fração hemicelulósica e da lignina.

Os pré-tratamentos químicos que utilizam agentes básicos recebem ainda mais destaque para o processo de DA por facilitarem a ações enzimáticas hidrolíticas, removendo os grupos acetis da hemicelulose (Chang, 1999). Além disso, o pré-tratamento alcalino causa inchaço na biomassa lignocelulósica e promove a solubilização parcial da lignina. Esse tipo de pré-tratamento pode ser realizado com diferentes agentes básicos, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) o mais comumente utilizado (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

O pré-tratamento ácido, principalmente com o uso de H_2SO_4 (MOSIER et al., 2005), tem por objetivo solubilizar a hemicelulose, principalmente em xilose, tornando a celulose mais acessível (STAMATELATOU et al., 2012). A remoção da lignina nesse tipo de pré-tratamento é baixa, independentemente da biomassa e solvente utilizados (KUMAR et al., 2009); já o pré-tratamento alcalino proporciona um efeito de inchaço na planta, por meio

dos processos de solvatação e saponificação (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009), devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio (JACKSON, 1977), bem como assegura a quebra de parte da lignina intrinsicamente ligada às hemiceluloses facilitando o acesso de enzimas à celulose. O hidróxido de sódio (NaOH) tem sido a base mais utilizada (MOSIER et al., 2005).

He et al. (2008) ao realizarem o pré-tratamento alcalino da palha de arroz, sob as condições de 6% de NaOH por 3 semanas em temperatura ambiente, obtiveram um aumento significativo na produção de biogás. Liew et al. (2011) verificaram que ao aplicar 3,5% de NaOH em resíduos de jardinagem, elevaram em 20% a taxa de geração de metano em seu experimento batelada.

Montgomery e Bochmann (2014) afirmam que o pré-tratamento alcalino pode elevar consideravelmente a produção de biogás de substratos ricos em lignocelulose. Ainda assim, os autores relatam que para experimentos em regime de alimentação contínuo, o uso do pré-tratamento alcalino leva ao acúmulo de sal e o aumento do pH. Isso gera um efeito adverso na relação amônio-amônia que pode inibir a etapa da metanogênese. Ainda assim, o aumento do pH pode ser benéfico para substratos com baixo pH e elevados teores de óleos e graxas, como resíduos alimentares.

Outro mecanismo de pré-tratamento químico é a ozonização. Cesaro e Belgiorno (2013) ressaltam que a ozonização tem ganhado destaque na comunidade científica nos últimos anos, devido a degradação dos compostos tóxicos e recalcitrantes e aumento da digestibilidade dos resíduos. Esse pré-tratamento pode ser realizado com agentes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3), atuando de forma semelhante ao pré-tratamento alcalino, pois também decompõe a lignina (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Elliott e Mahmood (2007) informam que a ozonização reage com os polissacarídeos, lipídeos e proteínas, transformando-os em compostos de menor peso molecular, de modo que ocorre a ruptura da parede celular liberando o citoplasma. No entanto, se a dose de ozônio for elevada, pode ocorrer a mineralização do material celular. Portanto, a eficiência da ozonização depende da natureza dos compostos, da dose de ozônio e do pH.

Goel et al. (2003) verificaram que a aplicação de doses de 0,015 e 0,05 gO_3/gST em águas residuárias sintéticas promoveram um aumento na solubilização de 19 e 37%, respectivamente. Ao desenvolver o experimento de digestão anaeróbia do substrato pré-tratado com ozônio, em temperatura mesofílica, verificaram a degradação de sólidos

voláteis saltar de 18% para 59%, evidenciando que se trata de uma técnica eficiente. Da mesma forma, Cesaro e Belgiorno (2013) obtiveram resultados positivos com o uso da ozonização, representado pelo aumento de 55% na solubilidade e 37% na produção de biogás, quando aplicaram uma dose de 0,16 gO₃/gST na FORSU.

3.3.2.1 Hidrólise alcalina

A hidrólise alcalina tem despertado interesse para aplicações em larga escala pois pode ser desenvolvida em temperatura e pressão ambiente. Muller (2019) relata que a hidrólise alcalina (HA) pode ser realizada em baixas temperaturas, o que resulta em uma menor degradação de açúcares de interesse na produção de metano. Vale ressaltar que sob temperatura ambiente, a hidrólise alcalina demanda mais tempo em contato das fibras com o reagente, que pode durar horas ou dias, dependendo do teor de lignina do substrato (PEI et al., 2014).

No pré-tratamento alcalino, é verificado o inchamento da biomassa, que proporciona um aumento da superfície e maior abertura da estrutura, facilitando a migração de água para dentro do material. A partir daí, a água dentro do material rompe as ligações de hidrogênio entre as hemiceluloses e a lignina (BALAT et al., 2008).

Os agentes alcalinos mais utilizados no pré-tratamento hidrólise alcalina são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). O NaOH recebe mais destaque devido à alta eficiência de deslignificação, a menor geração de agentes inibidores e ao baixo valor comercial (XIE et al., 2011). Além disso, o agente alcalino remanescente que permanece na mistura com o substrato, colabora paralelamente para o controle do pH no interior do digestor, prevenindo acidificações e possíveis problemas de azedamento.

Muller (2019) relata que a hidrólise alcalina com NaOH aprimora a biodegradabilidade dos substratos, devido a desestruturação dos grupos funcionais da lignina, hemicelulose e celulose, que são quebrados ou destruídos após o pré-tratamento. Isso facilita a ação dos microrganismos no processo de digestão anaeróbia, em virtude do aumento da porosidade do substrato (PEI et al., 2014) e da liberação de compostos solúveis facilmente digeríveis na fase metanogênica (CHENG e LIU, 2010), podendo resultar em um acréscimo de até 27% na produção de metano (DAI et al., 2016).

A eficiência do pré-tratamento alcalino pode sofrer interferência de alguns fatores, tais como: concentração de reagente, comprimento das fibras do substrato, tempo de exposição e carga orgânica. Doses elevadas de NaOH, acima de 5-9% em relação aos

sólidos totais do substrato, pode ser tóxico ao processo de digestão anaeróbia devido a função dos íons Na^+ . O comprimento das fibras pode se tornar um fator limitante da eficiência do pré-tratamento, entretanto, pode ser corrigido com o auxílio do pré-tratamento físico para reduzir o comprimento. O tempo de exposição do substrato ao agente alcalino também é fundamental para assegurar a eficiência do pré-tratamento, que depende das condições experimentais e tipo de biomassa. A carga orgânica é o fator que irá determinar a concentração de agente alcalino, portanto, interfere na eficiência do pré-tratamento (MULLER, 2019).

Xie et al. (2011) realizaram a hidrólise alcalina de silagem de gramíneas com NaOH para a produção de metano via ensaio de potencial bioquímico de metano (PBM), nas dosagens de 1, 2,5, 5 e 7,5 % e temperaturas de 20, 60, 100 e 150 °C durante 48 horas. Os resultados apresentam os acréscimos na produção de metano de 10, 23, 38 e 39%, respectivamente. Os autores concluíram que o pré-tratamento sob as condições de 100 °C e 5 % de NaOH apresentou a melhor performance, devido a fase *lag* prolongada observada na concentração 7,5%.

Muller (2019) desenvolveu o pré-tratamento por hidrólise alcalina na cama da bovinocultura com teores de NaOH de 2, 4, 5, 6 e 7% durante 24 horas de exposição em temperatura ambiente. Os autores submeteram o substrato pré-tratado ao ensaio de potencial bioquímico de metano (PBM) de acordo com a norma VDI 4630 (2006), que resultou no acréscimo da produção de biogás de 19,3% se comparado ao substrato sem pré-tratamento. A maior produção do gás foi obtida com o substrato pré-tratado na concentração de 3% de NaOH, correspondente a 771 mL biogás.kgSV⁻¹.

Edwiges et al. (2019) submeteram resíduos de jardinagem (contendo diversas gramíneas) ao pré-tratamento por hidrólise alcalina, nas dosagens de 1, 3 e 5% de NaOH durante 12 horas de exposição sob temperatura de 20°C. O ensaio PBM foi realizado de acordo com a norma VDI 4630 (2006), do qual obtiveram os melhores resultados na dosagem de 3% de NaOH, correspondente a 458 L CH₄.kgSV⁻¹, que foi 42% maior do que o volume gerado com o resíduo sem o pré-tratamento.

3.3.2.2 Hidrólise ácida

Costa et al. (2014) comentam que a hidrólise ácida consiste no aquecimento do substrato com uma solução ácida por curto período de tempo (ex. 5 min) em altas temperaturas (ex. 180 °C) ou com tempo de residência longo (ex. min) em

temperaturas mais baixas (ex. 120 °C). Taherzadeh e Karimi (2008) apontam que a hidrólise ácida é um processo rápido, tem baixo consumo de energia e um alto rendimento em termos de açúcares redutores, quais são fundamentais para o processo de fermentação.

Nesse tipo de pré-tratamento, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é preferível em razão do baixo custo frente aos demais ácidos, como o clorídrico (HCl), o nítrico (HNO_3) e o fosfórico (H_3PO_4). Os fatores de maior importância na hidrólise ácida são a concentração dos ácidos e a temperatura de reação, visto que condições severas levam a degradação da celulose e da hemicelulose, com a formação do furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que são inibidores da fermentação. Outros fatores como o tempo de reação e a pressão geram menos influência ao processo (ASSUMPÇÃO, 2015).

O uso de ácidos concentrados (>10%) aprimoram a digestibilidade do substrato e paralelamente degradam a lignina por meio de reações de condensação, no entanto, podem ser tóxicos, corrosivos e perigosos e requerem equipamentos resistentes à corrosão; já com a utilização de ácidos diluídos (0,1 a 10%), é verificada uma maior degradação da hemicelulose associada aos baixos custos operacionais. A hidrólise ácida que utiliza concentrações de 30 a 70% de H_2SO_4 e temperaturas de 40 °C estão sendo amplamente utilizadas para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos (COSTA et al., 2014).

Vale ressaltar que após a hidrólise ácida, o substrato deve ser submetido a um processo que permita a recuperação do ácido utilizado de modo a viabilizar economicamente o processo.

Sarrouh et al. (2005) desenvolveram a hidrólise ácida com H_2SO_4 no bagaço de cana-de-açúcar. Obtiveram a taxa máxima de conversão de açúcares fermentescíveis de 97,5%, utilizando a seguinte configuração no pré-tratamento: concentração de H_2SO_4 de 30%, 2% de sólidos e temperatura de 50 °C por 1 hora.

Lorencini (2013) utilizando os agentes HCl e H_3PO_4 na hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar, obteve a maior concentração de açúcares redutores totais (ART) de 13,88 g/L utilizando a concentração de 6,0% de HCl , durante 360 minutos sob temperatura de 90°C. No entanto, nessas condições os autores identificaram concentrações elevadas de inibidores. De modo a otimizar as condições do pré-tratamento, a condição ótima obtida por meio da estatística, que minimizou a geração de inibidores e maximizou a geração de ART foi de 96,80 °C, 441,6 min e 7,36% (v/v) de HCl . Para o pré-tratamento com H_3PO_4 , as condições ótimas foram iguais ao pré-tratamento com HCl , e obteve 4,89 g/L de ART.

Segundo Costa et al. (2014), a partir dos estudos analisados em sua pesquisa, foi identificado que o agente HCl se mostrou como o catalisador mais eficiente no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos destinados à digestão anaeróbia.

3.3.3 Pré-tratamento Biológico

O pré-tratamento biológico é o método que envolve organismos vivos, direta ou indiretamente, no mecanismo de solubilização dos açúcares da biomassa. A principal função deste pré-tratamento, por meio da ação de enzimas e exoenzimas, é a degradação parcial dos materiais insolúveis e a quebra das ligações cruzadas entre as estruturas da biomassa. Para a remoção da lignina, a aplicação de micróbios, enzimas ou pré-tratamento com fungos podem apresentar melhores resultados (ATELGE et al., 2020).

Montgomery e Bochmann (2014) comentam que a grande vantagem desta técnica frente aos pré-tratamentos químicos e térmicos, é que no pré-tratamento biológico é possível operar em baixas temperaturas e sem a adição de agentes químicos. Por outro lado, esta técnica pode levar mais tempo para alcançar valores equivalentes quanto à solubilização dos açúcares da biomassa.

Uma técnica amplamente utilizada no pré-tratamento biológico, também conhecida como fermentação de duas fases, fermentação escura ou pré-acidificação (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014), é o pré-tratamento microbiológico anaeróbico, que implica na separação das fases da digestão anaeróbia, onde primeiramente são realizadas as etapas de hidrólise e acidogênese do substrato e, posteriormente, desenvolve-se a metanogênese sob condições melhoradas. Essa prática busca otimizar a cinética dos processos de um grande grupo de reações bioquímicas que ocorrem em ambas as fases da digestão anaeróbia.

Isso ocorre porque cada fase da digestão anaeróbia é constituída por diferentes grupos fisiológicos de bactérias e microrganismos que demandam de condições específicas para o seu melhor desenvolvimento, tais como: pH, Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e temperatura, por exemplo. Geralmente, as duas primeiras fases da DA, envolvendo as bactérias fermentativas ácidas, o pH ótimo fica no intervalo de pH entre 5,5 e 6,5, enquanto na metanogênese, as arqueas metanogênicas, se desenvolvem melhor no pH entre 6,8 e 7,2 (ATELGE et al., 2020). Além disso, a separação das fases da digestão anaeróbia, promove uma redução no acúmulo de ácidos graxos voláteis na fase

metanogênica, proporcionando um valor de pH ideal para essa fase que, conseqüentemente, se desenvolve em melhor performance e maiores rendimentos de metano.

Montgomery e Bochmann (2014) comentam que as enzimas que degradam celulose, hemicelulose e amido tem uma performance melhorada sob um pH de 4 a 6 e temperatura de 30 a 50 °C. Portanto, a aplicação do pré-tratamento microbiológico anaeróbico cria um ambiente ótimo para essas enzimas que aumentam a taxa de degradação destes materiais.

Além disso, é possível aumentar o teor de metano no biogás, dado que o dióxido de carbono (CO_2) produzido na primeira etapa da digestão anaeróbia, devido ao baixo pH, é expelido do reator na forma de gás. Isso ocorre porque o CO_2 se apresenta em três formas nesse pré-tratamento: ion carbonato (CO_3^{2-}) em valores de pH elevado, bicarbonato (HCO_3^-) em pH neutro e CO_2 em pH ácido. Portanto, devido ao baixo pH da primeira etapa da DA, grande parte do carbonato está na forma gasosa e pode ser purgado do reator. Isso representa maiores teores de CH_4 no biogás produzido na etapa da metanogênese.

Por exemplo, Nizami et al. (2012) obteve um biogás com 71% de teor de metano, operando a digestão de duas fases com silagem de grama. Assim como Grimberg et al. (2015), que realizaram a digestão anaeróbia de duas fases de resíduos alimentares e obtiveram um aumento de 17,4% na produção de metano (CH_4) se comparado com o reator de estágio único.

Existem outros meios biológicos para realizar o pré-tratamento dos substratos, como a utilização de microrganismos aeróbicos. Algumas culturas aeróbias de ocorrência natural produzem grandes quantidades de enzimas que degradam a celulose, hemicelulose e lignina (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014). Da mesma forma que o pré-tratamento anaeróbio, essa técnica demanda de alguns parâmetros essenciais, como pH, temperatura, aeração, entre outros. A grande vantagem é que o processo é muito mais rápido e o substrato pré-tratado, em especial a lignocelulose, fica mais acessível para os microrganismos da digestão anaeróbia. Por outro lado, como desvantagem, pode ocorrer demasiada degradação da matéria orgânica se a etapa do pré-tratamento for longa (ATELGE et al., 2020).

Huiliñir et al. (2017) desenvolveram o pré-tratamento biológico aeróbio, aplicando 0,35 (v/v) de ar em lodo de esgoto por 48 horas a 35°C. Os resultados obtidos revelaram um aumento de 29% na produção de metano.

Também é comum a aplicação de agentes biológicos para a degradação mais lenta da matéria orgânica. Como a aplicação de fungos de podridão branca com seletividade para a degradação da lignina sobre a celulose que apresenta alta eficiência de deslignificação na biomassa lignocelulósica (CESARO e BELGIORNO, 2013). Diversos parâmetros influenciam o desenvolvimento desse pré-tratamento, os principais são: tamanho do substrato, tempo de pré-tratamento e teor de umidade.

Atelge et al. (2020) comentam que o pré-tratamento fúngico apresenta uma série de vantagens, como crescimento rápido, ausência de insumos químicos, baixo consumo de energia, produção mínima de inibidores (CESARO e BELGIORNO, 2013) e desenvolve a decomposição da lignocelulose com numerosos fungos de podridão parda, branca e mole. Além disso, Montgomery e Bochmann (2014) relatam que os fungos têm capacidade de degradar compostos fenólicos que usualmente são bastante tóxicos no processo de digestão anaeróbia. Como desvantagens, ressaltam-se as condições ambientais, necessidade de grandes áreas para aplicação, tempo relativamente longo, requer espécies específicas para crescer e pode consumir a matéria orgânica presente no substrato.

Kasprzycka et al. (2018) desenvolveram o pré-tratamento fúngico sobre a palhada de trigo não esterilizada, por meio de fungos de podridão branca: *Flammulina velutipes*, para verificar os efeitos sobre a biodegradabilidade do resíduo lignocelulósico e a produção de metano. O resíduo permaneceu 28 dias sob ação dos fungos sob diferentes condições operacionais. Os resultados mostraram um aumento de 280% na produção de metano comparado ao resíduo não pré-tratado.

Montgomery e Bochmann (2014) ainda apresentam a aplicação de enzimas como uma forma de pré-tratamento biológico. Tais enzimas existem naturalmente no processo de digestão anaeróbia, porém, a adição de um grupo de enzima, como a lipase, celulase, amilase, xilanase, dextranase e protease (ATELGE et al., 2020) ao substrato pode promover melhores resultados, principalmente quando aplicadas na biomassa lignocelulósica.

3.3.3.1 Coensilagem

A coensilagem (ou coarmazenamento) é uma técnica que visa, por meio da ação natural, aprimorar a biodegradabilidade, preservar a umidade e mitigar as perdas de nutrientes da biomassa (EDWIGES et al., 2019). É um processo semelhante a ensilagem

usualmente aplicada na biomassa para a alimentação animal.

No pré-tratamento de coensilagem ocorre a formação do ácido láctico e outros ácidos orgânicos que reduzem o pH do sistema a níveis ácidos, por volta de 4. Essa acidificação cessa o processo de decomposição da matéria orgânica, em virtude da inibição do crescimento de fungos e outros microrganismos que consomem carboidratos (RODRIGUEZ et al., 2017), preservando os nutrientes da biomassa (HERRMANN et al., 2011).

Tendo em vista que a produção de metano depende fundamentalmente da composição química do substrato, pode-se esperar que os produtos da coensilagem influenciem positivamente o processo. No entanto, ainda existem poucos estudos sobre os efeitos da ensilagem e coensilagem para a produção de metano. No caso dos resíduos lignocelulósicos, a coensilagem pode favorecer a redução dos componentes recalcitrantes contidos na parede celular da biomassa, como a lignina (EDWIGES et al., 2019).

Dewar et al. (1963) comentam em seu trabalho que uma quantidade considerável de açúcares foi obtida a partir das hemiceluloses por meio da ensilagem da biomassa. Portanto, com essas mudanças na estrutura química da biomassa, pode-se caracterizar a ensilagem como um método biológico eficiente de pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para a liberação dos açúcares. A comunidade microbiana, a composição e o teor de matéria seca da biomassa são os principais fatores de influência na ensilagem (RODRIGUEZ et al., 2017).

A combinação do armazenamento de substratos e cosubstratos, como é o caso da coensilagem, associada a temperatura e pressão ambiente, pode gerar economia financeira e energética para o processo de digestão anaeróbia.

Edwiges et al. (2019) realizaram a coensilagem (ou coarmazenamento) dos resíduos de jardinagem (gramíneas) com resíduos de feiras (frutas, verduras e legumes, principalmente) para a produção de metano. A mistura dos resíduos antes da coensilagem foi na proporção da qual os resíduos de feiras umidificassem completamente os resíduos de jardinagem, correspondente a 22,5:1 (m/m). As misturas de resíduos foram armazenadas e submetidas a diferentes tempos de residência (1 hora, 3 e 7 dias) e diferentes temperaturas (20, 37 e 100°C).

Os autores primeiramente estudaram o PBM dos substratos de acordo com a norma VDI 4630 (2006). Os resultados apontaram uma produção de 264 L_NCH₄.kgSV⁻¹ para os resíduos de jardinagem e de 514 L_NCH₄.kgSV⁻¹ para os resíduos de feiras. Como esperado, o baixo PBM obtido para os resíduos de jardinagem ocorreu devido ao elevado

conteúdo de lignocelulose, bastante comum em gramíneas. Os melhores resultados foram obtidos a partir de 7 dias de coarmazenamento dos resíduos em temperatura ambiente (20°C), quando o PBM se apresentou 13% maior do que o controle. Esse efeito positivo demonstra que os ácidos orgânicos gerados na degradação prévia dos resíduos de feiras em mistura com os resíduos de jardinagem, promoveram melhores condições para a solubilização dos açúcares dos resíduos de jardinagem e, conseqüentemente, melhores resultados na produção de metano (EDWIGES et al., 2019).

3.3.4 Pré-tratamento Combinado

Estudos indicam que a combinação de pré-tratamentos apresenta melhores resultados se comparados a aplicação de um único tipo de pré-tratamento (ATELGE et al., 2020). A combinação de pré-tratamentos é bastante interessante para a remoção efetiva tanto da hemicelulose quanto da lignina (VITOR, 2013). Portanto, devido a essa forma de pré-tratamento utilizar de vários mecanismos, não pode ser categorizada como físico, químico ou biológico, pois usa de ambos os mecanismos para alcançar a solubilização dos substratos.

Dentre as técnicas presentes nesse pré-tratamento, Taherzadeh e Karimi (2008) ressaltam como principais a hidrólise hidrotérmica, hidrólise alcalina, hidrólise com ácido, hidrólise enzimática e explosão a vapor, bem como existem inúmeras outras combinações de pré-tratamentos, como foi estudado por Mustafa et al. (2017), que desenvolveram a moagem da palhada de arroz após ser submetida ao pré-tratamento biológico com *Pleurotus ostreatus* (DSM 11191) e obtiveram 30,4% de remoção da lignina e uma produção de metano 165% maior se comparada ao resíduo não pré-tratado.

Considerado destaque dentre as técnicas de pré-tratamento combinado, a explosão a vapor consiste no aquecimento de 160 a 220 °C do substrato em um sistema fechado que causa o aumento da pressão seguido de uma despressurização repentina. Geralmente, depois de 5 a 60 minutos, a pressão é exaurida do reator abruptamente e isso causa a evaporação intracelular promovendo o fenômeno conhecido como explosão a vapor que rompe as fibras das células vegetais (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014). Bauer et al. (2009) encontraram uma taxa de produção de metano 20% maior quando aplicaram a explosão a vapor em palha no seu estudo com reatores batelada.

Na hidrólise hidrotérmica, a hemicelulose é solubilizada em água sob

temperaturas elevadas, onde os radicais acetila da hemicelulose são hidrolisados em ácido acético, que atua como catalisador da hidrólise da celulose (COSTA et al, 2014). No entanto, se não houver um controle das condições do pré-tratamento, como temperatura ideal e pH entre 4 e 7, pode ocorrer a formação de agentes inibidores, como o furfural e o 5-HMF. Nizami et al. (2009) sugerem o uso de grandes quantidades de água para promover a diluição da lignina solúvel durante o pré-tratamento, impedindo que ela precipite ou condense sobre a superfície celulósica. Da mesma forma, os processos de hidrólise ácida e alcalina são muito semelhantes aos pré-tratamentos químicos combinados com a adição de temperatura no processo.

Outro processo de grande relevância, considerado pré-tratamento combinado é a Explosão da Fibra por Amônia (em inglês: Ammonia Fiber Explosion – AFEX). Seu mecanismo de funcionamento depende de carga de água, temperatura, carga de amônia e tempo de reação. Nesse pré-tratamento, amônia líquida e o processo de explosão a vapor são aplicados. Hernández -Beltrán et al. (2019) relatam que as vantagens desse pré-tratamento é que não são requeridas partículas pequenas do substrato, agentes inibidores não são formados e a amônia pode ser recuperada nesse pré-tratamento. Entretanto, substratos com elevado teor de lignina não apresentam boa eficiência de deslignificação nesse procedimento. Wang et al. (2019a) alcançaram 99,3% de recuperação da amônia após o pré-tratamento. Além disso, os autores observaram um aumento de 31,9% na produção de metano após realizarem o pré-tratamento em palha de trigo.

3.3.5 Pré-tratamento de Gramíneas para a Produção de Metano

As gramíneas (Poaceae ou Gramineae) compreendem uma ampla diversidade de espécies, desde a cana-de-açúcar, trigo, arroz até a cevada, por exemplo. É uma das principais famílias da divisão Angiospermae e da classe Monocotyledoneae. Nessa família estão as gramas, também conhecidas como capim, que geralmente possuem folhas lineares, flores nuas e as inflorescências são espigas, panículas e racemos (FONTANELI et al., 2012).

As gramas desenvolvem funções de grande importância, tais como a estabilidade de solos, a prevenção de erosões, a manutenção da temperatura do solo, o favorecimento de infiltrações, além dos aspectos ornamentais envolvidos (AMBYE-

JENSEN et al., 2013; BASTOS e ALINO, 2017).

Em geral, constituem-se de plantas herbáceas, apresentando a parede celular na sua estrutura, o que torna evidente a presença de celulose, hemicelulose e lignina na sua composição. Portanto, para o aproveitamento energético eficiente das gramas é necessário a aplicação de um pré-tratamento de modo a facilitar a biodegradabilidade desses materiais e solubilizar os açúcares, facilitando os processos de conversão biológica e enzimática (HERRERO, 2019).

Ambye-Jensen et al. (2013) cometam que a grama pode se tornar uma importante matéria-prima lignocelulósica para a produção de biocombustíveis e outros bioquímicos, devido a sua presença predominante nas lavouras e áreas de pastagem, tendo em vista que seu cultivo é simples e permite várias colheitas durante seu ciclo. Além do baixo custo desse material lignocelulósico, vale ressaltar que a grama é de fácil armazenamento, devido ao teor de massa seca (MS), que pode ser submetida ao processo de ensilagem, em torno de 20 a 50% de MS, proporcionando melhorias significativas à biomassa em termos de nutrientes disponíveis.

Nesse sentido, buscando se obter resultados eficientes e rentáveis com o uso dessa biomassa no processo de digestão anaeróbia, alguns pré-tratamentos devem ser aplicados. A Tabela 6 apresenta alguns pré-tratamentos térmicos, químicos e biológicos aplicados a diferentes tipos de gramíneas.

Tabela 6. Pré-tratamentos aplicados a diferentes tipos de gramíneas.

Tipo de pré-tratamento		Gramínea	Benefícios	Referência
Térmico	Autoclave	Pennisetum	+4% na taxa de CH ₄	LI et al., 2009
	Explosão a vapor	Feno	+16% na taxa de CH ₄	BAUER et al., 2014
	Banho de óleo 80 °C	Eleusine indica	+46% na taxa de CH ₄	WANG et al., 2014
Químico	Ca(OH) ₂	Gramma	+37% na produção de CH ₄	KHOR et al., 2015
Biológico	Consórcio Microbiano	Capim	+49% na taxa de CH ₄	WEN et al., 2015
	WSD-5	Napier		
	Consórcio Microbiano	Capim	+39% na taxa de CH ₄	WEN et al., 2015
	MC1	Napier		
	Ensilagem	Festulolium Hykor	+40% na conversão da celulose	AMBYE-JENSEN et al., 2013

A partir dos dados apresentados na Tabela 6, é possível verificar que os

pré-tratamentos aplicados às gramíneas contribuíram para o processo de produção de metano, visto que em todos os casos apresentados houve um incremento na produção de metano bem como na conversão de celulose, que diz respeito a solubilização dos açúcares da biomassa.

De acordo com Bastos e Alino (2017), o pré-tratamento termoquímico da grama para a produção de biogás agregou benefícios. Os autores utilizaram concentrações de 1, 3 e 5% de NaOH, na proporção de 180mL de solução para cada 23,4g de substrato (grama), sob temperatura ambiente (28°C) e temperatura de 100°C por um período de 12 horas.

O elevado teor de ST encontrado na caracterização físico-química da grama, correspondente a 91,24%, pode gerar complicações para o processo de digestão anaeróbia, uma vez que o processo irá demandar de adição de água ou de um cosubstrato, como os resíduos alimentares, com elevado teor de umidade para balancear os níveis da mistura e garantir que o processo ocorra de forma eficiente. Por outro lado, com relação ao teor de 92,24% de sólidos totais voláteis (STV) obtido na grama, os autores comentam que se trata de um substrato com potencial para a geração de biogás, corroborado pelo baixo o teor de sólidos totais fixos (STF) que foi de 8,76% (BASTOS e ALINO, 2017).

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina da grama foram de 33,8%, 24,0% e 10,7%, respectivamente, com base no teor de ST; já a relação C:N ficou em torno de 15:1. Após o pré-tratamento com 3% de NaOH sob temperatura ambiente, obtiveram a maior produção específica de metano ao valor de 187 mL_N.gSV⁻¹ (BASTOS e ALINO, 2017).

Herrero (2019) desenvolveu a coensilagem da grama para produção de metano, utilizando como cosubstrato resíduos de frutas e vegetais (RFV). A técnica de coarmazenamento dos resíduos se deu na proporção de 1, 5 e 10% em relação à massa de RFV, durante 2 e 7 dias. O autor também encontrou um elevado teor de ST na grama, na faixa de 86,4%, já o teor de SV foi de 91,8% e o teor de STF foi de 8,1%.

Neste estudo foi possível perceber que os maiores teores de grama em mistura com RFV geraram alterações não significativas. Por outro lado, os menores teores de grama em mistura com RFV beneficiaram a produção de metano consideravelmente (HERRERO, 2019). Ambye-jensen et al. (2013) comentam que a ensilagem abrange a fermentação anaeróbica em estado sólido úmido, no qual as bactérias de ácido láctico têm atuação constante na abrasão das estruturas recalcitrantes da biomassa lignocelulósica.

Portanto, Herrero (2019) confirma que as misturas com menores teores de grama proporcionaram mais contato com os ácidos da fermentação do processo de

ensilagem, o que beneficiou o processo de produção de metano. O melhor resultado de produção específica de metano, equivalente a $463,53 \text{ mL}_N\text{CH}_4.\text{gSV}^{-1}$ foi obtido com o pré-tratamento de 1% de grama e 7 dias de residência.

3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A tecnologia de Digestão Anaeróbia (DA) é bastante antiga, inicia-se com um relato de Jan Baptista Van Helmont, por volta de 1630, que verificou a produção de gás inflamável a partir da decomposição da matéria orgânica. Em 1659, então nomeado de “gás dos pântanos” por Shirley, marca o início da exploração científica sobre o biogás, impulsionado também por Boyle em 1682 que anunciou a possibilidade de se obter gás energético a partir de resíduos animais e vegetais em decomposição. Mas apenas em 1808 que Humphry Davy gerou metano em uma tecnologia de engenharia bem estabelecida.

A partir daí esta tecnologia vem sendo intensamente utilizada para o tratamento de efluentes e resíduos orgânicos (PERIN et al., 2020), uma vez que promove a redução nas emissões de GEE à atmosfera (*net zero*), mitiga a eutrofização de rios e lagos (KAINTHOLA et al., 2019) e gera energia limpa e renovável por meio do biogás (ALMOMANI e BHOSALE, 2020).

Portanto, de acordo com estes fatores, fica evidente que a DA se apresenta como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes e resíduos com alta concentração de matéria orgânica. Pascual (2010) destaca que açúcares, amido e proteínas apresentam um excelente perfil de biodegradabilidade anaeróbica, enquanto a lignocelulose apresenta um perfil moderado.

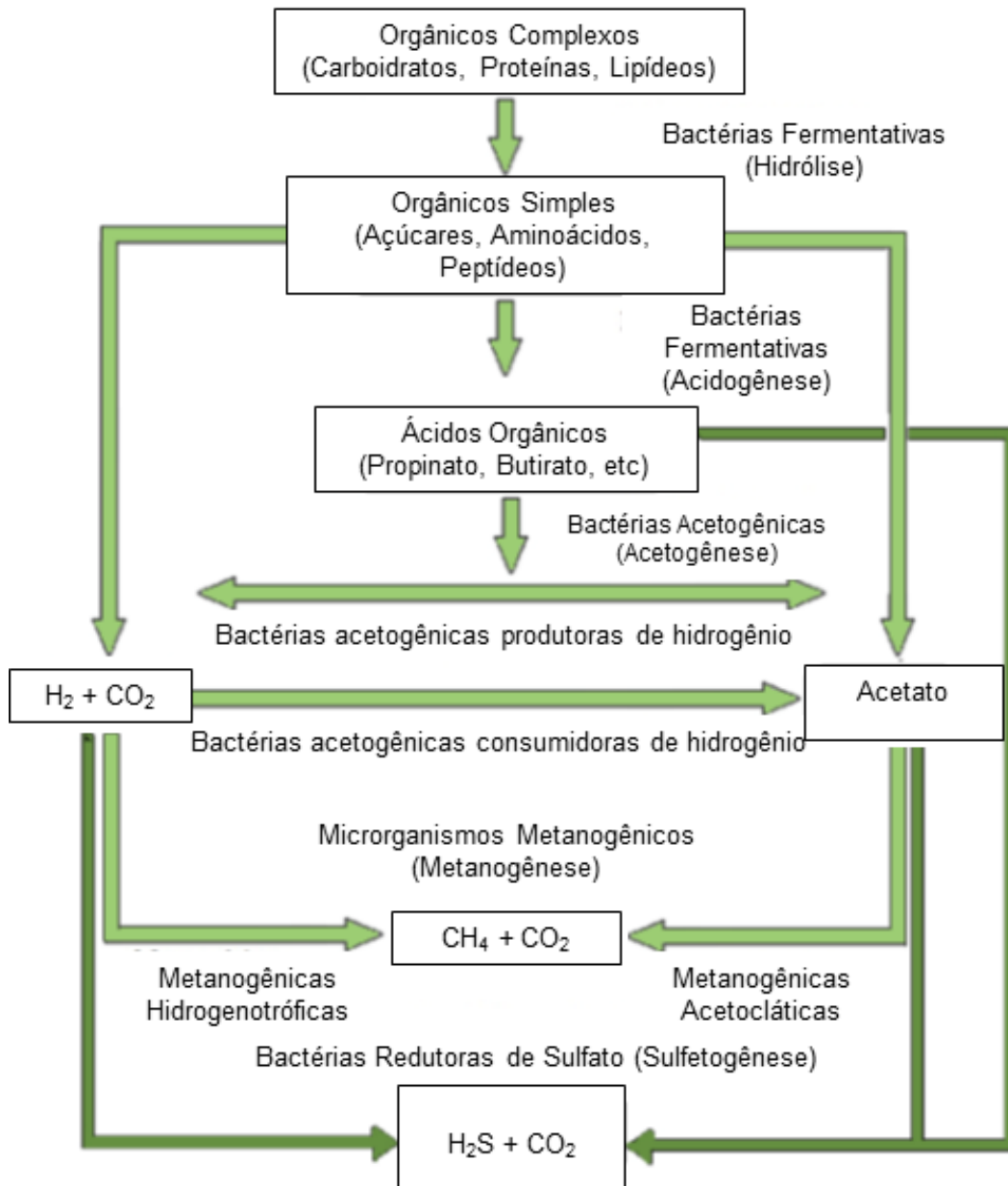
A tecnologia de DA caracteriza-se como um processo microbiológico natural que proporciona ações enzimáticas e metabólicas sobre materiais orgânicos (resíduos orgânicos), em ambientes onde o oxigênio (O_2), nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^{2-}) não estejam disponíveis como aceptores de elétrons (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993). Como produto das interações, a matéria orgânica é reduzida a metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), material mineralizado (digestato) (CHERNICHARO, 2007; PITK et al., 2013) e outros gases em concentrações traço (KAINTHOLA et al, 2019).

A partir de um sistema ecologicamente balanceado, diversos microrganismos operam simbioticamente em duas etapas: a) digestão ácida e b) digestão metanogênica, nas quais agem pelo menos três grupos fisiológicos de microrganismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas), e

microrganismos metanogênicos. Cada grupo tem suas funções específicas, operando em quatro estágios sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (TCHOBANOGLOUS et al., 1993).

A Figura 9 apresenta as 4 etapas do processo de digestão dividida entre os 2 estágios, destacando os microrganismos envolvidos no processo.

Figura 9. Estágios e etapas do processo de digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (2007).

A hidrólise é a primeira etapa da DA, onde as bactérias fermentativas excretam enzimas extracelulares que reduzem os polímeros orgânicos complexos em

compostos mais simples, ou seja, as proteínas, os carboidratos e os lipídios são quebrados em aminoácidos, monossacarídeos e ácidos graxos, respectivamente (KAINTHOLA et al, 2019), em virtude dos microrganismos que somente podem utilizar matéria orgânica solúvel capaz de atravessar sua parede celular.

É considerada a etapa mais ativa do processo anaeróbio e pode afetar a velocidade global de reação quando se trata de substratos complexos, sobretudo substratos com alto conteúdo de sólidos, como alguns resíduos agrícolas, biomassas residuais e a lignocelulose, cujo a degradação é tão lenta em virtude da presença de lignina que é muito resistente à ação dos microrganismos (AMANI et al., 2010). Ainda assim, a partir de pré-tratamentos é possível favorecer a etapa de hidrólise, com a redução do tamanho das partículas orgânicas entre outros efeitos, que facilitam a ação das enzimas hidrolíticas extracelulares (celulases, hemicelulases, dentre outras), representando um benefício geral ao processo, tais como menores tempos de retenção e reatores menores.

A partir da hidrólise, as moléculas orgânicas reduzidas são capazes de penetrar o citoplasma dos microrganismos para serem metabolizadas. Isso ocorre por duas vias: difusão passiva segundo o gradiente de concentração ou por transporte ativo das proteínas membranáceas, dando início a uma segunda etapa do processo, ainda que constituída pelos mesmos tipos de microrganismos (RABELO, 2010; GUERI et al., 2020).

Na acidogênese, considerada a segunda etapa da DA, os microrganismos envolvidos, como as bactérias anaeróbias e facultativas, são responsáveis por metabolizar a diversidade de produtos solubilizados na hidrólise, formando dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) e ácidos orgânicos de cadeia curta, moléculas com 1 a 5 carbonos, por exemplo: ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido lático, ácido valérico e ácido sulfúrico. A pressão parcial de hidrogênio afeta a formação dos ácidos, que dependem da concentração de H_2 no meio, se for muito baixa (5 a 50 ppm), ocorre a formação preferencial de ácido acético, e quando houver uma concentração maior, observa-se maior produção da fração de ácidos de cadeia longa, como propiônico, butírico etc. (CHERNICHARO, 2007).

Os microrganismos facultativos envolvidos na acidogênese são fundamentais para oxidar o substrato orgânico pela via aeróbia e consumir o oxigênio dissolvido da mistura, impedindo que este oxigênio se torne uma substância tóxica na etapa metanogênica (OLIVEIRA, 2012). Amani et al. (2010) relatam que os microrganismos envolvidos na acidogênese se proliferam muito rapidamente, cerca de 30 a 40 vezes mais rápido que os metanogênicos, e podem sobreviver em condições extremas, como pH baixo, altas temperaturas e elevadas cargas orgânicas.

A terceira etapa da digestão anaeróbia é conduzida por um grupo de bactérias acetogênicas que promovem uma relação de simbiose com as arqueas metanogênicas e as bactérias homoacetogênicas. É considerada uma etapa crítica para o processo, em que ocorre a conversão dos compostos intermediários (ácidos de cadeia longa e álcoois) em ácidos de um ou dois carbonos (fórmico e acético), além de hidrogênio e dióxido de carbono, que serão consumidos pelos microrganismos metanogênicos. A relação simbiótica é fundamental para que a reação seja termodinamicamente favorável, uma vez que as arqueas metanogênicas consomem o hidrogênio que pode ser inibidor do crescimento das bactérias acetogênicas (AMANI et al., 2010).

Na metanogênese os microrganismos envolvidos, procariotas estritamente anaeróbios, convertem o acetato e o hidrogênio produzidos nas etapas anteriores em metano e dióxido de carbono, por um grupo composto por várias espécies de diferente forma e estrutura celular. Os dois tipos de arqueas metanogênicas são: a) acetoclásticas, compreende os gêneros *Methanosarcina* (formato de coco) e *Methanosaeta* (formato de filamentos), são responsáveis por degradar o acetato ou metanol, sendo a principal via para a produção de metano; e b) hidrogenotróficas, compreende os gêneros *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*, que reduzem o dióxido de carbono como doador e o hidrogênio como receptor de elétrons na formação de metano (KAINTHOLA et al., 2019; CHERNICHARO, 2007; DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Kainthola et al. (2019) destacam que os microrganismos metanogênicos tem um crescimento lento, portanto, a metanogênese também pode ser considerada como etapa limitante da velocidade global de reação na DA. Entretanto, o grupo dos microrganismos metanogênicos desenvolvem funções de grande importância para o processo, uma vez que convertem o carbono orgânico dissolvido em metano (gás insolúvel) e promovem a manutenção da pressão parcial de hidrogênio, etapa crucial para que as bactérias fermentativas e formadoras de ácido envolvidas na acidogênese, tenham capacidade para consumir esse hidrogênio e produzir mais produtos solúveis oxidados que serão substrato das metanogênicas, mantendo assim o equilíbrio da reação de fermentação (CHERNICHARO, 2007; APPELS et al., 2011).

Durante o processo de DA também pode ocorrer a etapa de redução de sulfatos (sulfetogênese), cujo as Bactérias Redutores de Sulfato (BRS) envolvidas nessa etapa são capazes de utilizar toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e acetato para o seu metabolismo, tornando-as concorrentes em comum por substrato com as acetogênicas e metanogênicas, perturbando

a relação simbiótica que há entre os microrganismos envolvidos, levando a uma menor eficiência geral no processo e, conseqüentemente, menores teores de metano no biogás (CHERNICHARO, 2007).

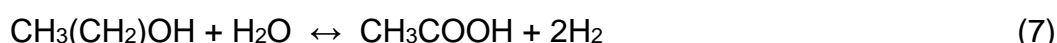
Outro aspecto relevante que pode afetar a simbiose entre os microrganismos envolvidos é referente as taxas de degradação que devem ser iguais em ambos os estágios, apresentados na Figura 9, para que o processo seja eficiente. Caso contrário, se no primeiro estágio o processo for rápido demais, a concentração de ácidos e de gás carbônico eleva-se e o pH cai abaixo de 7,0, assim a fermentação ácida ocorre também no segundo estágio. Da mesma forma, se o segundo estágio ocorrer demasiadamente rápido, evidenciando que muitos microrganismos do primeiro estágio estão presentes no segundo estágio, a produção de metano diminui e se faz necessário introduzir novos microrganismos do segundo estágio para restabelecer o equilíbrio ecológico (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

O parâmetro que é frequentemente utilizado para verificar o equilíbrio ecológico em sistemas anaeróbios é a concentração de ácidos graxos voláteis (AGV). Os AGV são produtos intermediários do processo de digestão anaeróbia, provenientes da degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos e se caracterizam por serem de baixo peso molecular, como o propionato, o butirato e outros compostos mais reduzidos que o acetato, como os ácidos de cadeias curtas (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). Quando o sistema se apresenta equilibrado, com uma população de bactérias metanogênicas suficiente e em condições favoráveis, os AGV são consumidos logo após serem formados e, portanto, não se acumulam no sistema e o pH permanece neutro. Por outro lado, com o sistema sob condições de estresse e limitações cinéticas dos microrganismos metanogênicos, os AGV são gerados a uma taxa maior do que são consumidos, acumulando-se no meio e causando uma queda no pH, a qual provoca o azedamento do reator e a atividade dos microrganismos metanogênicos cessa (CHERNICHARO, 2007).

3.4.1 Aspectos termodinâmicos

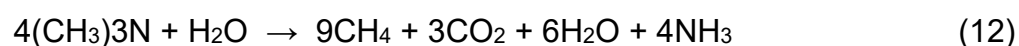
Kunz et al. (2019) relatam que o processo de digestão anaeróbia envolve reações endotérmicas na acetogênese e exotérmicas na metanogênese. Por exemplo, a degradação do ácido propiônico a acetato e dióxido de carbono apresenta um $\Delta G = + 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$; já a formação de metano pela redução do dióxido de carbono e hidrogênio apresenta $\Delta G = -131 \text{ kJ.mol}^{-1}$

As equações das reações envolvidas na etapa da acetogênese estão apresentadas abaixo e se referem a decomposição a elementos de baixo peso molecular.



A Eq. 1 refere-se ao dióxido de carbono e hidrogênio para a formação de ácido acético e água e apresenta um $\Delta G = -104,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a Eq. 2 representa o ácido fórmico e a Eq. 3 o ácido acético, já a Eq. 4 demonstra as reações do ácido propiônico e apresenta $\Delta G = +76,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, assim como a Eq. 5 apresenta a estequiometria do ácido butírico e apresenta $\Delta G = +48,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a Eq. 6 apresenta o ácido láctico e apresenta $\Delta G = -4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a Eq. 7 apresenta a reação do etanol e apresenta $\Delta G = +9,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (CHERNICHARO, 2007).

No que diz respeito aos microrganismos metanogênicos, sabe-se que utilizam de um limitado grupo de substratos para seu crescimento e formação do metano, principalmente o acetato (Eq. 8), hidrogênio e dióxido de carbono (Eq. 9) e em menores proporções o metanol (Eq. 10), formiato (Eq. 11), metilaminas (Eq. 12) e monóxido de carbono (CO). Os principais mecanismos envolvidos na formação do metano estão apresentados nas equações abaixo:



As principais vias responsáveis pela formação de metano são a Eq. 8 com energia livre de Gibbs de $\Delta G = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a Eq. 9 com $\Delta G = -131 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (SALMAN et al., 2017).

A Eq. 8 se refere à cisão do acetato a qual é responsável por 70% do metano produzido por meio da ação das metanogênicas acetoclásticas (ex. *Methanosarcina*), na ausência de hidrogênio, o grupo metil é reduzido para metano e o grupo carboxílico é oxidado a dióxido de carbono. A Eq. 9 representa a redução do dióxido de carbono quando o hidrogênio está disponível pela ação das arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (ex. *Methanobacterium* e *Methanospirillum*). Nessa reação, o CO₂ age como acceptor dos átomos de hidrogênio que foram removidos dos compostos orgânicos, formando, em média 30% do metano e água (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; CHERNICHARO, 2007). No entanto, essa participação na produção de metano pode ser afetada por alguns fatores, tendo em vista que variações do pH afetam as arqueas metanogênicas acetoclásticas, bem como a presença de altas concentrações de amônia, levando ao predomínio da participação das hidrogenotróficas e consequente maior produção pela Eq. 9 (KUNZ et al., 2019).

A pressão parcial de hidrogênio também desempenha um papel chave no processo de digestão anaeróbia, principalmente na metanogênese, onde a relação de simbiose entre os microrganismos produtores de H₂ e consumidores de H₂ é fundamental para assegurar a eficiência na produção de metano. As arqueas metanogênicas hidrogenotróficas necessitam de hidrogênio para a produção de metano, por outro lado, as bactérias acetogênicas podem sofrer inibição na sua atividade metabólica caso a pressão parcial de hidrogênio seja elevada. Vale ressaltar que a pressão parcial de hidrogênio máxima depende das espécies de microrganismos envolvidos e das características dos substratos (KUNZ et al., 2019).

De forma geral, a estequiometria das reações biológicas é mais vantajosa no tratamento anaeróbio sobre o tratamento aeróbio. No tratamento anaeróbio dispensa-se a necessidade de introdução de um oxidante. O processo leva à produção de menos lodo e produz metano, que pode ser utilizado como combustível. Entretanto, a estequiometria intrinsecamente favorável da digestão anaeróbia por si só não a torna uma alternativa adequada para a remoção de material orgânico. Basicamente, há dois outros fatores importantes: (1) a eficiência de remoção de material orgânico deve ser alta, de modo que haja uma concentração baixa de material orgânico residual no efluente do sistema de tratamento, e (2) a taxa de remoção deve ser alta, de maneira que possa ser efetivada num reator com um curto tempo de permanência, isto é, um reator com o volume pequeno. Ambos os fatores estão ligados à cinética da remoção de material orgânico e às condições operacionais e ambientais no sistema de tratamento de esgotos (VAN HAANDEL e

LETTINGA, 1994).

3.4.2 Parâmetros operacionais

As condições ambientais e operacionais nos reatores anaeróbios influenciam diretamente na produção de metano. Portanto, a qualidade do biogás, na prática, está associada a diversos fatores, tais como: composição do substrato, tamanho da partícula, carga orgânica, pH, alcalinidade, umidade, balanceamento de macro e micronutrientes, temperatura, tempo de retenção hidráulica e frequência de agitação. Da mesma forma, substratos de difícil degradação biológica, principalmente materiais lignocelulósicos, encontram na hidrólise a etapa limitante do processo, visto que as enzimas hidrolíticas não são eficientes na abrasão destes materiais (VAN HAANDEL e LETINGA, 1994; DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

A Tabela 7 apresenta os principais parâmetros envolvidos no processo de digestão anaeróbia.

Tabela 7. Parâmetros envolvidos no processo da digestão anaeróbia.

Parâmetro	Unidade	Valor ideal
Temperatura		
- Psicofílico	°C	15 - 30
- Mesofílico		30 - 40
- Termofílico		40 - 70
pH	-	6,3 - 7,8
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1000 a 5000
Acidez Volátil	mg CH ₃ COOH/L	500 a 2000
Acidez/Alcalinidade (AV/AT)	-	0,1 a 0,5
C:N	-	20 a 30
Carga orgânica volumétrica		
- Mesofílico	kgSV/m ³ r ⁻¹ .d	0,4 a 6,4
- Termofílico		1,0 a 7,5
TRH	dias	9 a 95

Fonte: Adaptado de PECORA (2006); AMANI et al. (2010); PEROVANO e FORMIGONI (2011); CABBAL et al. (2013).

3.4.2.1 Temperatura

Appels et al. (2011) comentam que a temperatura é um dos parâmetros

mais significativos de influência no processo de digestão anaeróbia, em virtude da atividade enzimática e coenzimática dependerem estritamente da temperatura, além de influenciar na produção de metano e na qualidade do digestato.

Além disso, a temperatura influencia a velocidade de crescimento e metabolismo dos microrganismos. Os microrganismos operam em determinadas faixas de temperaturas: psicofílicas, mesofílicas e termofílicas, podendo crescer em temperaturas mínimas, ótimas e máximas, sendo que na temperatura ótima, as enzimas encontram-se na forma mais ativa, cujo os valores são de 15°C, 37°C e 60°C para as psicofílicas, mesofílicas e termofílicas, respectivamente (KUNZ et al., 2019); já em temperaturas mínimas, a eficiência enzimática na taxa de conversão da matéria orgânica se reduz significativamente, limitando o processo de forma geral, gerando menores volumes de biogás; e para a faixa de temperatura máxima, pode ocorrer a desnaturalização das proteínas (destruição do arranjo molecular) levando a morte da célula (ALVES, 2008).

A velocidade global da reação do processo de degradação anaeróbia poderá ser limitada em virtude da temperatura, dado que esse parâmetro influencia diretamente a etapa de hidrólise e a pressão parcial de hidrogênio (CHERNICHARO, 2007). Por exemplo, a redução na DQO caiu de 88,5 para 68,1% quando a temperatura foi reduzida de 24 para 16 °C em um reator com leito granular estático na estabilização de dejetos suínos, denotando que houve uma menor eficiência no processo e, conseqüentemente, demandaria de mais tempo para alcançar os níveis de redução na DQO semelhantes (LIM e FOX, 2011).

Da mesma forma, as arqueas metanogênicas são bastante sensíveis às variações de temperatura, e se desenvolvem principalmente em temperaturas mesofílicas (30 – 40 °C) e termofílicas (40 – 70 °C). O arranjo termofílico apresenta maiores taxas de conversão dos sólidos em biogás e a celulose e outros polímeros alcançam as melhores taxas de hidrólise, no entanto, o efluente é de baixa qualidade e o sistema é mais suscetível às instabilidades, que podem vir a inibir a produção do biogás. Já o processo mesofílico, apesar de possuir melhor estabilidade e maior diversidade microbiana, pode apresentar baixos teores de metano devido à maior demanda por nutrientes por parte da grande variedade de microrganismos operantes (MAO et al., 2015).

Para reatores operados abaixo de 30 °C (temperaturas psicofílicas), cada grau centígrado reduzido na temperatura implica em uma queda de 11% na taxa máxima do metabolismo anaeróbio, afetando a fração dos sólidos orgânicos que podem ser metabolizados, a taxa de transferência de gás e as características de sedimentação do lodo

biológico (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Silva (2012), Bouallagui et al. (2004) e Kunz et al. (2019) relataram que, em média, o crescimento microbiano ótimo se encontra por volta de 35 a 37°C, promovendo a taxa máxima de produção de biogás.

Kunz et al. (2019) comentam que o aumento da temperatura apresenta diversos benefícios, como um aumento na solubilidade dos compostos orgânicos e aumento na taxa de eliminação de patógenos. Por outro lado, a elevação da temperatura também influencia a dissociação da amônia, que pode gerar um efeito inibitório no processo, devido ao deslocamento de NH_4^+ para NH_3 (aquoso), visto que essa molécula de amônia pode ter passagem livre através da membrana celular dos microrganismos, causando desequilíbrio iônico e/ou deficiência de potássio (K^+).

3.4.2.2 pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis

Outro fator de grande influência sobre os microrganismos no processo de DA é a concentração de íons H_3O^+ no meio, visto que o pH pode afetar diretamente o nível da atividade metabólica dos microrganismos. O controle do pH é função do acúmulo de bicarbonatos, da fração de gás carbônico, da concentração de ácidos voláteis ionizáveis e da concentração de amônia (RABELO, 2010).

Os microrganismos metanogênicos podem ter sua atividade cessada em valores de pH fora da faixa de 6,3 a 7,8; já na fase fermentativa, onde ocorre a digestão ácida, a população microbiana é menos sensível e toleram um pH em níveis mais ácidos ou alcalinos, entre 4,0 a 8,5. Contudo, um pH abaixo de 4,5 detém a atividade de todos os microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia. O pH influencia não somente na produção do biogás como também na sua qualidade, em que valores abaixo de 6 resulta em um biogás pobre em metano (LEMA e MÉNDEZ, 1997).

A redução do pH ocorre naturalmente no processo de digestão anaeróbia, devido a produção de ácidos voláteis, que é combatida pela atividade das arqueas metanogênicas que produzem alcalinidade por meio do dióxido de carbono, amônia e bicarbonato. No entanto, os ácidos voláteis se aumentados além da capacidade digestora da população microbiana específica para a sua degradação, colocam em risco a estabilidade da fermentação, visto que a diminuição do pH abaixo de 6,6 implica na inibição do crescimento das arqueas metanogênicas mas não cessa a atividade das bactérias acidogênicas, que continuam a produzir mais ácidos sem que este sejam consumidos, o

resultado é o acúmulo de ácidos no reator e consequente falência do processo, quando o pH atingir níveis abaixo de 4,5 (KUNZ et al., 2019).

Paes (2003) confirma que o desbalanceamento entre a produção de ácidos e de bicarbonatos na primeira etapa da digestão, onde a alcalinidade proporcionada pelos bicarbonatos não é suficiente para neutralizar os ácidos, pode ocasionar essa queda no pH favorecendo a fermentação ácida. Isto ocorre devido à escala logarítmica do pH, onde pequenos decréscimos no pH envolvem um elevado consumo de alcalinidade, reduzindo a solução tampão do meio.

Por outro lado, se o meio estiver alcalino ($\text{pH} > 8$), diminui-se a eficiência do sistema, uma vez que pode influenciar a produção de amônia, componente tóxico para o processo anaeróbio em concentrações acima de 150 mg.L^{-1} (CHERNICHARO, 2007).

Nesse sentido, de modo a assegurar a estabilidade do processo de digestão anaeróbia, alguns métodos foram desenvolvidos. A acidez volátil e a alcalinidade são os principais indicadores da estabilidade em reatores anaeróbios. A acidez volátil, quantificada em mg de ácido acético por L, indica a concentração de ácidos e mede a capacidade do processo fermentativo anaeróbio em resistir à elevação do pH quando uma base é adicionada. A alcalinidade total, quantificada em mg de carbonato de cálcio por L, indica a concentração de álcalis participantes na fermentação e mede a capacidade do sistema em resistir ao abaixamento do pH quando da adição de ácidos. Os dois indicadores são os mais importantes para o monitoramento de processos anaeróbios (AMANI et al., 2010).

Portanto, é necessário dosar a quantidade de substrato a ser adicionada ao reator, de modo a não sobrecarregar o processo. A referência estimativa é a relação de ácidos voláteis x alcalinidade (AV/AT) existente na fermentação, cujo valor conforme Sánchez et al. (2005), deve ficar entre 0,1 a 0,5 para que o sistema mantenha o equilíbrio nas reações de produção e de consumo dos compostos. Kunz et al. (2019) apresenta que um reator em sobrecarga apresenta relação AV/AT acima de 0,4, um reator em faixa ótima de carga orgânica, apresenta AV/AT de 0,3 - 0,4, já um reator em subcarga, apresenta valores de AV/AT abaixo de 0,3.

Rabelo (2010) relata que se um digestor em operação se acidifica demasiadamente, é necessário interromper sua alimentação para que o pH se restaure a níveis ideais, visto que isso permite que as metanogênicas consigam reduzir a concentração de ácidos voláteis. No entanto, em digestores maiores, onde a interrupção da alimentação não é uma alternativa, o método mais usual é a adição de hidróxido de sódio

(NaOH) que eleva o pH do meio.

3.4.2.3 Composição e concentração do resíduo orgânico

A produção qualitativa e quantitativa de biogás equivale diretamente ao teor de matéria biodegradável do resíduo, dado que a matéria orgânica se relaciona com o desenvolvimento dos microrganismos, ou seja, quanto maior for o conteúdo de matéria orgânica e a disponibilidade de nutrientes, maior é a produção de metano (MACIEL e JUCA, 2011). A fonte de alimento dos microrganismos provém do substrato, em especial os oligoelementos, como o cálcio, magnésio, potássio, sódio, zinco, ferro, cobalto, cobre, molibdênio e manganês, bem como o carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, que são essenciais para o crescimento dos microrganismos e rendimento de metano (RABELO, 2010).

Referente a biodegradabilidade de resíduos orgânicos, a concentração de sólidos voláteis (SV) é considerada o principal parâmetro para mensurar o teor de matéria orgânica biodegradável de um determinado substrato, devido principalmente ao baixo custo e a menor onerosidade do ensaio (HAMILTON, 2012). Ainda assim, alguns autores indicam o parâmetro Carbono Orgânico Total (COT) para avaliar o teor de matéria orgânica dos substratos (FONSECA et al., 2006; GRIGATTI et al., 2004). Zhang et al. (2014) mencionam que os resíduos alimentares possuem um excelente perfil de biodegradabilidade.

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos por diferentes autores sobre a caracterização do teor de sólidos dos resíduos alimentares.

Tabela 8. Teor de sólidos nos resíduos alimentares.

Parâmetro	Li et al., 2010	Haider et al., 2015	Kuczman et al., 2018	Shamurad et al., 2020	Perin et al., 2020
ST (% b.s.)	24,00	24,00	15,28	12,80	9,11
SV (% b.s.)	23,20	22,13	13,02	11,30	8,53
STV (%)	94,10	92,20	85,21	88,28	93,60

b.s: base seca.

Embora a composição dos RA se apresente com ampla variedade nos diferentes lugares do mundo, é possível verificar através dos autores listados na Tabela 8 que o teor de ST fica contido na faixa de 24% a 9,11%, e destes mais de 85% é caracterizado como material orgânico biodegradável, apontados pelo parâmetro STV.

Fernández et al. (2008) relataram que reatores operando com teor ST entre 20 a 30%, atingem uma produção de biogás mais efetiva e mais rica em metano, devido à presença da umidade que permite maior absorção de nutrientes por parte dos microrganismos envolvidos. A água é fundamental na digestão anaeróbia (SILVA, 2012), promove o contato do substrato e nutrientes com a microbiota além de assegurar a eficiência dos processos enzimáticos e metabólicos (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008). Alves (2008) identificou em seu experimento que reatores operando a digestão anaeróbia de resíduos alimentares com 80% de umidade apresentaram um potencial de geração de biogás 15 vezes maior àqueles operados com 20% de umidade.

Uma das formas de representar a quantidade de substrato inserida em um reator, ou seja, a carga orgânica, é por meio da quantidade de sólidos voláteis do substrato. Os resíduos alimentares apresentam teores de sólidos voláteis acima de 85%. Angelidaki et al. (2009) relatam que resíduos com teores de STV acima de 80% apresentam excelentes perfis de biodegradabilidade e podem ser utilizados em sistemas anaeróbios.

Com o aumento da carga orgânica a produção de biogás tende a ampliar, respeitando o limite máximo de até $6,4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, caso contrário, sem tomar os devidos cuidados, o equilíbrio do processo de digestão pode ser gravemente afetado com inibição microbiana. Alterações repentinas do tipo de substrato a ser inserido ao reator também podem levar a inibição da atividade microbiana nas fases da fermentação (MAO et al., 2015). Portanto, é fundamental que o dimensionamento do reator seja adequado aos parâmetros de entrada, como o tipo de substrato e a carga orgânica diária de alimentação.

3.4.2.4 Nutrientes e relação C:N

Os microrganismos demandam de vitaminas, macro e micronutrientes para o seu metabolismo e desenvolvimento. O crescimento dos microrganismos está condicionado a disponibilidade de nutrientes (SANTOS, 2019). Portanto, os nutrientes em níveis balanceados na mistura, influenciam positivamente o desenvolvimento dos microrganismos e, conseqüentemente, o processo de digestão anaeróbia e de produção de biogás e metano.

Os principais nutrientes para a vida dos microrganismos anaeróbios são o carbono, o nitrogênio, o fósforo e uma série de elementos minerais como enxofre, ferro, potássio, sódio, cálcio e magnésio, fornecidos principalmente pela hidrólise dos carboidratos, proteínas e lipídios (PARK, 2012). Kunz et al. (2019) relatam que as células

dos microrganismos anaeróbios contêm 12% de nitrogênio, 2% de fósforo e 1% de enxofre, em base seca.

A relação C:N adequada para o desenvolvimento dos microrganismos está contida na faixa de 20 a 30 (VERMA, 2002). A relação C:N é um índice significativo referente à capacidade de digestão e ao rendimento potencial da biomassa, e o seu valor varia em função da biomassa. O carbono é derivado de hidratos de carbono e é a principal fonte de alimentação dos microrganismos e componente principal do biogás. O nitrogênio é derivado de materiais ricos em ureia e proteínas e é responsável pela síntese das proteínas dos organismos.

Em condições de excesso de nitrogênio (baixa relação C:N), ocorre um acúmulo no meio, geralmente na forma de amônia livre (NH_3), o que provoca uma inibição no crescimento das arqueas metanogênicas. Da mesma forma, em condições de limitação da disponibilidade de nitrogênio (elevada relação C:N), o resultado é a ineficiência na formação das proteínas dos microrganismos envolvidos, que agrava as condições do metabolismo de energia da matéria, como o carbono presente, o que leva a uma ineficiência do processo, sendo necessário a inserção de nitrogênio na mistura (SGORLON et al., 2011). De forma geral, a ausência de nutrientes na mistura reduz o crescimento dos microrganismos metanogênicos, levando a uma intensa acumulação de ácidos orgânicos nos reatores anaeróbios, reduzindo assim a qualidade do biogás (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

O nitrogênio em função do pH pode se apresentar na forma de amônia livre que é tóxica para as arqueas metanogênicas, pois se difunde na membrana celular dos microrganismos. O enxofre, por sua vez, também pode causar problemas ao processo, pois causam a precipitação de nutrientes essenciais em níveis traço, como ferro e níquel (KUNZ et al., 2019).

Diversos autores relatam que inibições podem ocorrer ao se realizar a monodigestão de resíduos alimentares por longos períodos de tempo de operação (KUCZMAN et al., 2018; PERIN et al., 2020). Dentre as principais razões para a inibição, referem-se principalmente ao desbalanceamento de nutrientes, onde os elementos traço (Zn, Fe, Mo, etc.) são insuficientes e os macronutrientes (Na, K, etc.) são excessivos (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2013a; ZHANG et al., 2013d; EL-MASHAD e ZHANG, 2010).

Em contrapartida, o uso de dois ou mais substratos no processo de DA, então denominada codigestão anaeróbia, pode aproveitar a sinergia das mesclas,

compensando as carências nutricionais dos substratos para suportar o crescimento dos microrganismos (ZHANG et al., 2014; RATANATAMSKUL et al., 2015; CHEN et al., 2016). A codigestão de resíduos alimentares é desenvolvida com uma grande variedade de cosubstratos, por exemplo: resíduos alimentares com esterco bovino (BOULLAGUI et al., 2004; EL-MASHAD e ZHANG, 2010), resíduos alimentares com casca de arroz (HAIDER et al., 2015) e resíduos alimentares com palha (YONG et al., 2015). Dessa forma é possível balancear os nutrientes do meio, proporcionando maiores taxas de produção de biogás e metano.

3.4.2.5 Tempo de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é o tempo em que o substrato permanece no interior do biodigestor sob a ação dos microrganismos. Kunz et al. (2019) relatam que TRH é a razão entre o volume do biodigestor (V) e a vazão de alimentação (Q).

Maciel (2018) relata que a adoção de um TRH deve levar em conta o tempo de biodegradabilidade dos resíduos, visto que alguns resíduos exigem mais tempo para serem consumidos pelos microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia. Caso contrário, utilizando um TRH insuficiente, o resíduo passa pelo digestor sem ser degradado, gerando ineficiência no sistema.

A partir do parâmetro TRH e do tipo de substrato é possível ter conhecimento das dimensões de um reator.

3.4.2.6 Agitação da biomassa

É fundamental para uma boa cinética de conversão biológica que a biomassa esteja homogeneizada no interior do reator. Isto se deve ao aquecimento uniforme da massa de resíduos e pela facilidade na transferência de matéria, dado que as moléculas orgânicas precisam ser absorvidas pela superfície dos microrganismos e os produtos intermediários e finais devem ser transportados para os demais microrganismos (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Outro fator prejudicial que a agitação previne é a ocorrência de curtos-circuitos (área mortas) no interior do biodigestor, evitando que o substrato passe pelo reator sem o devido contato com os microrganismos.

Apenas reatores com volume menor que 50 m^3 podem operar sem agitadores. Para reatores de maior porte é fundamental que haja agitação durante todo o

processo de digestão (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008). A agitação pode ser por dispositivo mecânico, pela recirculação do conteúdo do biodigestor ou recirculação do próprio biogás gerado (BAZARA et al., 2003).

A intensidade e a duração da agitação são cruciais para o procedimento. No entanto, as informações sobre a intensidade e duração da agitação no desempenho dos biodigestores encontradas na literatura são bastante contraditórias, trazendo a necessidade de pesquisa intensiva nesse parâmetro (KARIM et al., 2005).

3.4.2.7 *Substâncias tóxicas e inibição*

O processo de digestão anaeróbia pode sofrer inibição por parte de alguns produtos gerados, mesmo de que forma limitada, durante a degradação da matéria orgânica (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008). Mesmo que os microrganismos anaeróbios se adaptem e aclimatem a um ambiente, a inibição também depende da concentração do agente inibidor e da composição do substrato. Isso se dá porque a toxicidade é relativa e depende da concentração do agente. Outro ponto importante diz respeito a acumulação gradual de tóxicos, visto que os microrganismos se adaptam, no entanto, com uma dose choque de tóxicos a inibição persiste.

Os compostos tóxicos podem ter diferentes efeitos sobre a biota de sistemas anaeróbios, podendo ter um efeito bactericida quando as bactérias não suportam a presença do contaminante, ou bacteriostático quando as bactérias conseguem se adaptar sob determinadas concentrações do contaminante tóxico e, portanto, resistindo e recuperando-se à atividade normal após um determinado tempo de resiliência (AMANI et al., 2010).

Existe uma grande variedade de substâncias tóxicas que podem ser responsáveis pela falha de sistemas anaeróbios. Kunz et al. (2019) relatam que compostos com excesso de enxofre podem causar problemas ao processo de digestão anaeróbia, em virtude da precipitação de elementos essenciais em níveis traço, como ferro, níquel, cobre e molibdênio. Os autores também destacam que íons de metais pesados (ex. Cu^{++} e Zn^{++}), íons de metais alcalinos e amônio NH_4^+ também acarretam na inibição do processo.

Bedóic et al. (2020) relatam que a amônia é um dos compostos inibitórios mais preocupantes ao se digerir os resíduos alimentares, devido principalmente a presença excessiva de proteínas (nitrogênio) na composição. Nesse sentido, o parâmetro C:N é fundamental para avaliar as condições de excesso de nitrogênio no meio, que porventura

venha a estar disponível na forma de amônia livre no meio, causando inibição. É importante diferenciar as formas de amônia disponíveis durante o processo, a primeira forma é o nitrogênio amoniacal total (NAT) que se refere a duas formas presentes na fase líquida, a amônia ($\text{NH}_3\text{-N}$) e o amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$). Já a amônia livre refere-se a forma deionizada de amônia (NH_3) que é tóxica ao processo de digestão anaeróbia.

O acúmulo dos ácidos orgânicos produzidos no primeiro estágio do processo é um dos principais causadores de instabilidades no processo. Isso ocorre devido: a) sobrecarga orgânica: aumento súbito de substrato ao reator; b) sobrecarga hidráulica: aumento da vazão de despejo a níveis que resultem na lavagem das metanogênicas e; c) sobrecarga tóxica: aumento da concentração de compostos tóxicos. Assim como variações bruscas dos fatores ambientais também podem interferir no processo, tais como no pH, temperatura, nutrientes, carga orgânica e a presença de agentes inibitórios em reatores anaeróbios (CHEN et al., 2016).

Sobretudo, a melhor forma de combater agentes tóxicos é com o uso de um agente antagônico, onde um produto tóxico é anulado na presença de outro. A exemplo, o Sódio (Na) e Potássio (K) em mistura se anulam, diminuindo o efeito tóxico de ambos. Dentre os principais agentes inibitórios, têm-se os nitratos, cianetos, fenóis, sódio, potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio amoniacal, oxigênio e metais pesados apenas quando solúveis. Contudo, a toxicidade destes componentes varia em função de sua concentração no meio (FORESTI, 1993).

Outro fator de importância é a luz. A luz não é letal aos microrganismos metanogênicos, porém, pode se tornar um problema na formação de metano, visto que a metanação deve ocorrer em ambiente completamente escuro (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

3.4.3 Operação de reatores anaeróbios

Geralmente, a partida ou repartida de reatores anaeróbios após manutenções é a etapa mais crítica do processo de digestão anaeróbia, visto que esta etapa é responsável pelo sucesso do início da atividade microbiana. Considera-se que a partida de sistemas anaeróbios é uma área que ainda necessita de pesquisa intensiva. Assim como a avaliação em conjunto com outros critérios, como diferentes formas de pré-tratamento da biomassa a fim de se investigar tecnicamente o real desempenho da partida

de reatores anaeróbios (AMANI et al., 2010).

Além disso, diversos fatores também influenciam na partida de reatores anaeróbios, como a fonte de microrganismos (inóculo) (LOPES et al., 2004) e a aclimação ao substrato. É fundamental que o inóculo apresente uma comunidade de microrganismos facultativos e metanogênicos para garantir o desempenho inicial do processo de digestão anaeróbia (AMANI et al., 2010). Da mesma forma, o desempenho inicial poderá ser impulsionado com o uso de um inóculo aclimatado às condições de operação estipuladas para o reator em partida.

Silva (2014) investigou os efeitos do uso de lodo anaeróbio e dejetos bovinos para a partida de um reator para tratar resíduos alimentares. Identificaram que o lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) apresentou o maior índice de aclimação de inóculo sobre o substrato, verificado pela produção de metano crescente já nos primeiros dias.

Utilizar inóculo da mesma natureza do substrato, permite que a fase de aclimatização seja mais ágil, além de proporcionar melhores condições para o desenvolvimento microbiano. No entanto, ainda há muitas controvérsias sobre qual o melhor inóculo para aclimatar determinado substrato, bem como a proporção ótima entre eles.

Com relação aos problemas mais frequentes na prática que possam vir a ocorrer no desenvolvimento da digestão anaeróbia, algumas causas e medidas corretivas a serem tomadas estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9. Problemas e soluções mais frequentemente encontrados na operação de biodigestores.

Parâmetro	Causa	Solução
Potencial redox $\cong 0$	Condição anóxica ou óxica	Medir oxigênio dissolvido (OD) Medir óxidos nitrosos (NOx) Verificar a atividade do inóculo
Excesso de espuma e espuma	Sobrecarga no sistema	Diminuir a carga orgânica volumétrica
Arraste de sólidos	Vazão elevada	Diminuir a vazão do sistema
Lodo com coloração cinza claro	Potencial redox fora da condição de anaerobiose	Medir OD Medir potencial redox Verificar a atividade do inóculo
Biogás não inflamável	Baixa concentração de metano (<15%)	Verificar a atividade do inóculo Diminuir a vazão de alimentação
Acúmulo de ácidos orgânicos	Inibição da metanogênese	Diminuir a vazão de alimentação

voláteis (AOV)		Verificar alterações no substrato a presença de inibidores
Escassez alcalinidade	Qualidade do substrato	Suplementar alcalinidade
pH ácido	Acúmulo de AOV	Diminuir a vazão Ajustar a alcalinidade
Temperatura abaixo das condições de operação recomendada	Falha no sistema de aquecimento	Inspeccionar o sistema de aquecimento
Súbita redução na produção de biogás	Sobrecarga ou subcarga no sistema Presença de agentes inibidores	Verificar a vazão Verificar a concentração de SV do substrato Avaliar mudanças do substrato
Elevada concentração de sólido fixo no lodo (>50%)	Característica do substrato	Descarte controlado de lodo Pré-tratamento do substrato para remoção do SF

Fonte: KUNZ et al. (2019).

Na Tabela 9 estão apresentados os principais problemas encontrados na operação de biodigestores, com suas respectivas causas e possíveis soluções.

No que diz respeito ao potencial redox, sabe-se que é um parâmetro que mensura a capacidade de uma espécie química adquirir elétrons e, desse modo, ser reduzida. Reatores anaeróbios necessitam de baixos potenciais redox (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008), tendo em vista que os microrganismos metanogênicos demandam de um potencial redox na faixa de -300 a -330 mV, ainda que nas etapas de hidrólise e acidogênese o valor do potencial varie entre +400 a -300 (KUNZ et al., 2019).

3.4.4 Codigestão anaeróbia

A codigestão anaeróbia é um método que combina o tratamento de dois ou mais tipos de substratos orgânicos passíveis de fermentação que tem por objetivo favorecer as reações bioquímicas durante o processo. A aplicação de um cosubstrato (codigestão) promove mais estabilidade ao processo se comparado a monodigestão de um tipo de resíduo. Ainda assim, a adoção da codigestão é limitada devido à complexidade operacional associada e por sofrer dos mesmos problemas que a monodigestão, tais como a inibição por amônia e desequilíbrio de nutrientes (COOK et al., 2017).

A codigestão pode promover um equilíbrio em termos de nutrientes,

principalmente na relação C:N, o que aumenta a estabilidade do processo. Além disso, o uso de um cosubstrato pode diluir a presença de agentes inibidores que poderiam cessar a atividade microbiana (EL-MASHAD e ZHANG, 2010). Conforme Jonge et al. (2020), a codigestão dos resíduos alimentares também enriquece a comunidade microbiana ativa do processo. Portanto, o uso de um ou mais cosubstratos em codigestão com os resíduos alimentares busca aprimorar intrinsecamente o rendimento do processo em termos de produção de metano, balanço de nutrientes e economias do sistema (COOK et al., 2017).

Diversos estudos vêm demonstrando os benefícios da codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com outro substrato. Zhang et al. (2013b) relatam que tanto nos reatores em batelada como nos reatores em modo de alimentação semi-contínuo, a codigestão de resíduos alimentares com esterco de gado foi benéfica e aumentou a produção de metano. Nos reatores batelada, foi possível aumentar em 41,1% a produção de metano (388 mL.gSV^{-1}) e nos reatores alimentados em modo semi-contínuo, foi possível aumentar em 55,2% (317 mL.gSV^{-1}). Os autores atribuem essa melhoria a capacidade tampão que o cosubstrato (esterco de gado) fornece aos resíduos alimentares bem como pela razão C:N, que foi de 15,8.

Perin et al. (2020) realizaram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos lignocelulósicos (aparas de grama) buscando avaliar os benefícios da mistura em termos de produção de metano e estabilidade do processo. Os autores desenvolveram o processo em dois reatores piloto de fibra de vidro de 500 L (com 400 L de volume útil) e encontraram que a substituição em 20% da carga orgânica de resíduo alimentar por resíduo lignocelulósico aprimorou a produção específica de metano (470 mL.gSV^{-1}) bem como a conversão do material orgânico, traduzida em 83% de redução no teor de sólidos voláteis.

Chen et al. (2014) desenvolveram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos lignocelulósicos (resíduos verdes), variando o percentual de cada substrato na mistura de modo a obter a melhor eficiência na geração de biogás. Foram efetuadas misturas com base no teor de sólidos voláteis dos substratos de 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 de resíduo alimentar:resíduo verde. O experimento foi desenvolvido em reatores batelada de 500 mL sob temperatura mesofílica durante 50 dias.

Os autores relatam que a monodigestão de resíduo alimentar (100:0) foi problemática devido à alta biodegradabilidade e a relativa baixa relação C:N, que podem ter proporcionado alguns potenciais inibidores no processo, principalmente nos primeiros dias, quando foi observada a produção rápida de ácidos graxos voláteis e amônia livre a

partir de proteínas. Da mesma forma, a produção de biogás a partir da monodigestão de resíduo lignocelulósico (0:100) foi bastante limitada, devido a carência de nutrientes, partida lenta dos reatores e longos tempos de retenção exigidos para a conversão da matéria orgânica recalcitrante. Por outro lado, a codigestão de resíduos alimentares com resíduos lignocelulósicos apresentou ótimos resultados em termos de produção de metano, uma vez que a técnica causou efeitos sinérgicos e complementares, que melhoraram o equilíbrio de nutrientes e diluíram os compostos inibidores (CHEN et al., 2014).

Chen et al. (2014) encontraram a produção de 409,8, 389,4, 388,8, 390,2, 324,7, 270,9 mL_{biogás}/gSV para as proporções 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 de resíduo alimentar com resíduo verde, respectivamente. A taxa de geração de biogás para 80:20 foi bastante similar a monodigestão (100:0), que pode ter sofrido inibição devido a elevada geração de AGV nos primeiros dias de experimento. Para a 60:40, 40:60 e 20:80, a produção de biogás foi bastante similar, sendo que a proporção de 40:60 foi a que gerou mais biogás (18,7%). Os autores concluem que a codigestão de resíduos verdes com resíduos alimentares pode aprimorar o tempo de digestão, reduzindo-o drasticamente.

Ratanatamskul et al. (2014) investigaram o processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares em mistura com lodo de esgoto e obtiveram reduções do potencial poluidor, em termos de carga orgânica, na ordem de 73,7% para a demanda química de oxigênio (DQO) e de 68,9% para sólidos voláteis (SV). Além disso, atingiram teores de metano na ordem de 76,8% no biogás produzido.

3.4.5 Biogás e metano

O biogás é considerado uma mescla de gases proveniente do processo de digestão anaeróbia sobre produtos e resíduos orgânicos. O principal constituinte dessa mescla de gases é o gás metano que concede características combustíveis ao biogás, com poder calorífico entre 34.000 a 43.000 kJ/m³ (BRASIL, 2020b). No entanto, o gás metano retém calor na estratosfera 25 vezes a mais que o dióxido de carbono, sendo considerado um gás precursor do efeito estufa (IPCC, 2014).

Nesse sentido, buscando atender aos critérios de sustentabilidade mundiais, a recuperação energética do biogás se torna fundamental do ponto de vista ambiental, visto que permite oxidar o metano a dióxido de carbono, além de contribuir com a ampliação da matriz energética (MACHADO, 2011).

Além do metano, o biogás também é composto por outros gases, como o dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃) e outros gases em concentrações traço. A Tabela 10 apresenta os principais constituintes do biogás e suas respectivas características.

Tabela 10. Composição e características do biogás.

Componente	Teor	Observações
CH ₄	50 – 75%	Elevado poder calorífico.
CO ₂	25 – 50%	Baixo poder calorífico;
		Modifica as propriedades antidetonação quando usado em motores;
H ₂ S	0 – 0,5%	Causa corrosão na presença de vapor d'água.
		Efeito corrosivo em estruturas metálicas;
NH ₃	0 – 0,05%	Emissão de SO ₂ e H ₂ S em combustão incompleta.
		Emissão de NO _x na combustão;
Vapor d'água	1 – 5%	Aumenta as propriedades de antidetonação.
N ₂	0 – 5%	Causa corrosão em equipamentos.
		Diminui o poder calorífico;
Siloxanos	0 – 50 mg/m ³	Aumenta as propriedades antidetonação.
		Age como abrasivo e danifica motores.

Fonte: DEUBLEIN e STEINHAUSER (2008).

Para utilização do biogás é necessário selecionar tecnologias e sistemas capazes aprimorar sua qualidade até o nível exigido pelo tipo de aproveitamento. O biogás pode ser usado para a produção de energia elétrica (CHP), energia mecânica (grupo motor gerador) e energia térmica (aquecer, secar, resfriar). Portanto, para cada tipo de uso do biogás é recomendado uma ou mais formas de refinamento, como a remoção de CO₂, água e H₂S, principalmente (PROBIOGAS, 2016). Ryckesbosch et al. (2011) relatam que o tratamento do biogás tem por intuito elevar seu valor comercial e, principalmente, energético.

O biogás também pode ser utilizado na forma *in natura*, como na queima direta em caldeiras de cogeração, fornos, estufas, onde a remoção de contaminantes não é essencial. Por outro lado, para usos mais nobres, como em células à combustível ou como gás combustível veicular, a qualidade do biogás deve atender a padrões de qualidade mais criteriosos (ZANETTE, 2009). Evidentemente, a escolha da forma de aproveitamento do biogás depende da sua composição, volume, continuidade de produção e das condições

locais da planta (PROBIOGAS, 2016).

No Brasil, conforme o art. 3 da Resolução ANP nº 8/2015, na Secção II das definições, fica estabelecido que o biogás e biometano são (BRASIL, 2015):

[...] I – Biogás: gás bruto obtido da decomposição biológica de produtos e resíduos orgânicos;

II – Biometano: biocombustível gasoso constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do Biogás. [...]

Portanto, o biogás necessita desse refinamento para atender aos requisitos do combustível comercial para que possa ser utilizado em território nacional, isso evidencia que novos processos de purificação de biogás se desenvolvam rapidamente no país (BRASIL, 2015).

Além disso, de acordo com a Resolução ANP nº 828/2020, que dispõe informações e documentos sobre a qualidade de todo tipo de combustível comercializado em território nacional, fica definido que os produtores de biometano necessitam declarar a qualidade desse combustível diariamente. Vale ressaltar que o biometano considerado nesta resolução é proveniente de estações de tratamento de esgoto e de aterros sanitários (BRASIL, 2020b).

A Tabela 11 apresenta as especificações do biometano da ANP.

Tabela 11. Especificações do biometano pela Resolução nº 685/2017 da ANP.

Características	Unidade	Limites	
		Região Norte	Demais Regiões
CH ₄	% v/v	90,0 mín	90,0 mín
O ₂	% v/v	0,8	0,8
CO ₂	% v/v	3,0	3,0
H ₂ S	mg/m ³	10	10
Poder Calorífico	kJ/m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000

Fonte: Adaptado de BRASIL (2017).

Conforme apresentado na Tabela 11, verifica-se a necessidade de refino no biogás para que atenda as especificidades do combustível comercial biometano. Para tanto, existem diversas tecnologias capazes de realizar o refino do biogás, retirar suas impurezas e elevar o poder calorífico.

A remoção do H₂S e água se faz necessária uma vez que estes componentes reduzem drasticamente a vida útil das estruturas metálicas de tubulações,

bombas, motores, entre outros. Souza e Schneider (2016) relatam que níveis de H₂S acima de 250 ppm no biogás inviabilizam seu uso em motores de conversão, devido à intensa abrasão sobre as peças metálicas e deterioração de óleos lubrificantes. Além disso, após a combustão do biogás, são liberados os óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃) que são ainda mais tóxicos que o H₂S (WEILAND, 2010).

Da mesma forma, a importância em reduzir o teor de umidade do biogás se dá pela sua condensação sob alta pressão, o que promove o desgaste das peças, bem como pela sua reação com os óxidos de enxofre resultando em ácido sulfuroso (H₂SO₃), que detém altíssimo poder corrosivo e é precursor da chuva ácida; já quanto à necessidade da retirada do CO₂ é basicamente para elevar o valor energético do biogás, visto que a sua presença causa um efeito de diluição no poder calorífico do biogás (IEA - BIOENERGY, 2001).

As tecnologias disponíveis para o refino do biogás buscam remover os componentes não combustíveis e, conseqüentemente, aumentar o poder calorífico e valor comercial do produto. O processo de purificação consiste essencialmente em duas etapas principais, na remoção dos gases não combustíveis e no enriquecimento de metano (RYCKESBOSCH et al., 2011).

Basicamente, as etapas do processo se resumem em dessulfurização (remoção do sulfeto de hidrogênio), secagem (drenagem da água) e retirada do CO₂. A dessulfurização é considerada a etapa fundamental para o aproveitamento do biogás e pode ser realizada por diferentes mecanismos, como a biodessulfurização, a lavagem química externa do biogás, a dessulfurização química interna e a dessulfurização com carvão ativado, sendo essa última a mais comercialmente utilizada. O objetivo dessa etapa é proteger todos os equipamentos envolvidos no processo da ação corrosiva do sulfeto de hidrogênio presente no biogás. A secagem do biogás se faz necessária para evitar a ocorrência de condensação da água durante o processo, garantindo assim maior segurança e eficiência ao aproveitamento energético. As técnicas de secagem podem ser realizadas por condensação, adsorção ou absorção, sendo que todas apresentam vantagens e desvantagens de acordo às necessidades de refino. A retirada do CO₂ é para que o biogás atinja maior grau de pureza (teor de metano acima de 96,5%, denominado biometano), permitindo a injeção nas redes de gás natural ou uso veicular. O CO₂ apresenta poder calorífico nulo e, portanto, a presença deste no biogás é prejudicial ao desempenho energético. A remoção do CO₂ compreende tecnologias mais avançadas e exige maior investimento frente às demais etapas, assim a escolha de determinada tecnologia deve

levar em conta alguns fatores, tais como as perdas de metano, gasto energético, disponibilidade e preço de insumos (SOUZA e SCHNEIDER, 2016).

Dessa forma, o processo de purificação do biogás abre novas possibilidades para sua aplicação, uma vez que ao atender as especificações do biometano, poderá ser injetado às redes de gás natural (GN), técnica essa que já vem sendo amplamente utilizada em diversos países. Portanto, mesmo que a purificação agregue custos à produção de biogás, ainda assim é viável, visto que o uso do biogás proporciona a redução na importação GN, além de inúmeras outras vantagens ambientais, econômicas e sociais. Do ponto de vista estratégico, fornece energia de maneira descentralizada e próxima aos pontos de geração, consiste em um combustível renovável e de baixo custo, além de reduzir drasticamente as emissões de gases poluentes (SCHUCH, 2012).

3.4.5.1 Aplicações do biogás

As principais aplicações do biogás de plantas industriais são para geração de energia elétrica, por meio da sua queima em grupo motor gerador e por meio da sua purificação, para uso do biometano como combustível veicular (MILANEZ et al., 2018). No caso das plantas domésticas, tal como o biodigestor de um pequeno produtor rural por exemplo, a principal aplicação se dá para a geração de calor através da queima do biogás (MARIANI, 2018).

Em termos de geração de energia elétrica, no Brasil encontram-se 22 unidades que geram 189.639,60 kW de energia a partir do biogás de aterros sanitários (proveniente dos RSU), 15 unidades que geram 4.741,20 kW de energia a partir do biogás de resíduos de animais, 4 unidades que geram 31.867,00 kW de energia a partir do biogás de resíduos agroindustriais e 1 unidade que gera 5.000 kW de energia a partir de resíduos florestais, totalizando 44 unidades que geram 231,25 MW de energia elétrica no país proveniente do biogás (ANEEL, 2021).

A geração de energia térmica do biogás se dá principalmente em pequenas propriedades por meio da queima do biogás, em caldeiras e aquecedores. Para uso industrial a aplicação de calor é ampla; já no caso de uso doméstico, há opções de uso como gás de cozinha e para aquecimento de água, por exemplo. Milanez et al. (2018) relatam que devido a dispersão geográfica e as características artesanais, dados sobre os projetos de geração de energia térmica através do biogás, principalmente os domésticos,

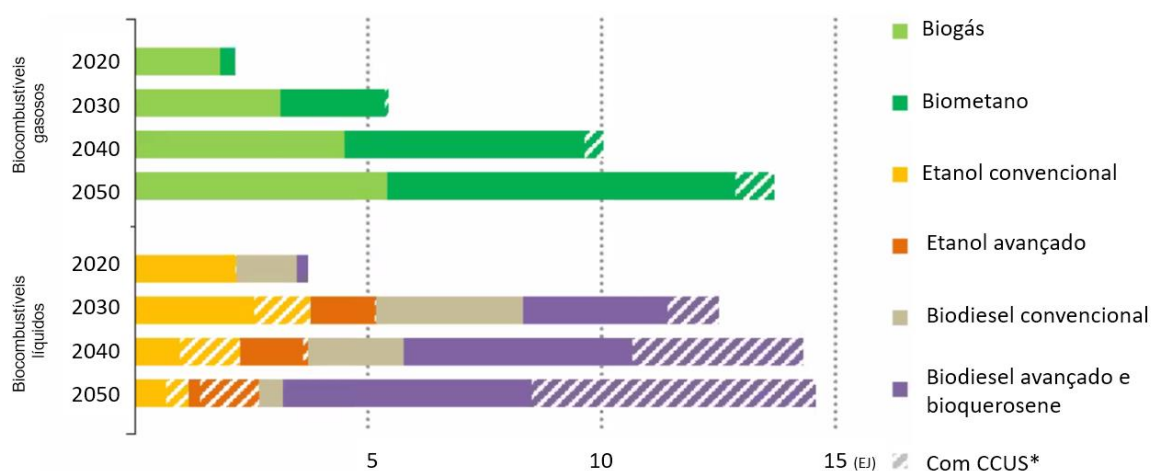
são escassos.

Com relação a geração de biometano, o combustível derivado da purificação do biogás, existe uma grande variedade de aplicações, principalmente como combustível veicular. Milanez et al. (2018) comentam que a principal aplicação seria para o atendimento das regiões que não são atendidas pela rede de gás natural veicular (GNV), devido a sua capacidade de instalação descentralizada. Isso permitiria o uso em maquinários pesados, em substituição ao diesel, com um custo mais competitivo.

Vale ressaltar que projetos de geração e aproveitamento de biogás e biometano deverão ter crescimento exponencial nos próximos anos. Um estudo realizado pela IEA – *Bioenergy* relata que a participação de biogás e biometano no fornecimento global de biocombustíveis com emissão líquida zero (net zero) deverá saltar de 1% para 90% até 2050.

A Figura 10 apresenta as estimativas referentes à expansão massiva que o biogás e biometano poderão sofrer nos próximos anos.

Figura 10. Expansão massiva dos biocombustíveis no cenário de emissões líquidas zero (*net zero*).



Fonte: Adaptado de IEA – BIOENERGY (2021).

Verifica-se, portanto, um rápido crescimento das fontes renováveis de biocombustíveis com emissões líquidas zero, dentre as quais o biogás e biometano se apresentam com participação expressiva próxima à 15 exajoules (EJ) até 2050. Da mesma forma, novas tecnologias com sequestro, armazenamento e uso de carbono (CCUS) deverão emergir até 2050.

Além disso, o Brasil tem impulsionado o uso do biometano. Em 2017, o RenovaBio foi instituído para viabilizar essa alternativa de combustível renovável visando a

sustentabilidade ambiental, potencializando a entrada do biometano na matriz energética de transporte do Brasil (BRASIL, 2017).

Portanto, do ponto de vista econômico e regulatório, de acordo com as diretrizes da Política Nacional de Biocombustíveis, instituída pela Lei nº. 13.576/2017, a tecnologia da DA para o tratamento de resíduos orgânicos como a FORSU deverá ser impulsionada no Brasil, tendo em vista que o RenovaBio objetiva aprimorar os aspectos regulatórios sobre a produção e consumo de biocombustíveis e trata com exclusividade sobre o desenvolvimento do setor do biogás no país, de modo a contribuir para a superação dos desafios técnicos e econômicos pertinentes (BRASIL, 2017). Ressalta-se que o RenovaBio tem como principal instrumento o estabelecimento de metas anuais de descarbonização (*net zero*) do setor de combustíveis até 2029, definidas pela resolução CNPE nº 15/2019.

Da mesma forma, no estado do Paraná foi aprovada a Política Estadual de Biogás e Biometano, Lei nº. 19.500/2018. O objetivo da lei é respaldar com segurança jurídica aos empreendedores do setor de biogás e biometano bem como expandir as possibilidades de negócios. Essa política fomenta a produção e consumo do biogás e biometano por meio de princípios e instrumentos de incentivos às cadeias produtivas, visando sempre à sustentabilidade (PARANÁ, 2018).

Dentre os programas previstos na Lei nº. 19.500/2018, pode-se citar a adição percentual de biometano ao gás natural canalizado no Estado do Paraná; o estabelecimento de tarifas e preços mínimos para o biometano; a aquisição de energia elétrica proveniente do biogás; a aquisição de biometano para as frotas oficiais; a criação de fundo garantidor para projetos de biogás e biometano de pequeno porte; a criação de linhas de financiamento em agências estaduais; o estabelecimento de parcerias público-privadas para o desenvolvimento da cadeia produtiva de biogás (PARANÁ, 2018).

No Paraná, em específico na região oeste, um sistema de exploração do biogás foi desenvolvido, integrando os biodigestores de produtores rurais em linhas de gasoduto de baixa pressão. O biogás gerado é conduzido para uma minicentral termelétrica (MCT), onde o biogás é convertido a eletricidade e calor para secagem de grãos. O projeto recebe o biogás de 33 produtores rurais, totalizando aproximadamente 821,8 m³/dia. Além disso, o gás metano não emitido a atmosfera, pode ser convertido, anualmente, em toneladas equivalentes de CO₂ e ser comercializado através de projetos de mecanismos de desenvolvimento limpos (MDL), elevando assim a viabilidade econômica do sistema (SCHUCH, 2012).

A Itaipu Binacional (IB) investe no desenvolvimento e na expansão da tecnologia do biogás no oeste do Paraná, Brasil. Recentemente, desenvolveu em parceria com o Centro Internacional de Energias Renováveis - CIBiogas uma Unidade de Demonstração de Biogás e Biometano em Foz do Iguaçu (PR) para tratar resíduos alimentares em codigestão com podas de grama e parte do efluente sanitário gerado pelas instalações da IB. Além de tratar os resíduos, o biogás produzido é convertido a biometano. O projeto conta com tecnologia 100% nacional e pode ser replicado em quaisquer locais do país. Devido as características recalcitrantes das podas de grama, o projeto precisou ser adaptado com uma trituradora como forma de pré-tratamento desse substrato (ITAIPU BINACIONAL, 2017).

Os resultados do projeto estão sendo bastante satisfatórios. Em 2018 foi produzido 17.458 m³ de biometano, volume suficiente para abastecer todos os 80 veículos movidos a biometano da empresa. Além disso, foram tratados 155.000 kg de resíduos, foram produzidos 48.000 L de biofertilizante e foram evitadas as emissões de 1.260 kg de gases nocivos à atmosfera (ITAIPU BINACIONAL, 2019).

3.4.5.2 Ensaio de produção específica de metano - PBM

O ensaio de potencial bioquímico de metano (PBM) (em inglês: *biochemical methane potential* – BMP), é essencial para ter conhecimento da capacidade que um substrato ou mais possuem em produzir metano.

O PBM essencialmente é um método que permite a verificação da biodegradabilidade e potencial metanogênico dos substratos orgânicos em um sistema batelada sob condições ótimas, ou seja, temperatura controlada, teor de sólidos, controle de pH, inserção de nutrientes, entre outros fatores que favorecem o desenvolvimento da microbiota responsável pela digestão anaeróbia. Os equipamentos utilizados no ensaio geralmente podem ser adaptados e vem sendo amplamente utilizado por diversos autores (LUSK, 1998; VERMA, 2002; PECORA, 2006; ZANETE, 2009; AMARAL et al., 2015).

O método consiste na inoculação de reatores que contenham uma quantidade de substrato. Após a incubação em ambiente com controle de temperatura, deve-se verificar periodicamente a produção de biogás. O ambiente interno dos reatores é mantido em anaerobiose estrita, por meio da remoção do oxigênio atmosférico com a injeção de N₂ ou outro gás inerte no interior dos frascos reatores (OWEN et al., 1979). Logo, os reatores permanecem incubados em temperatura constante por um tempo de retenção

hidráulica (TRH) mínimo de 30 dias para substratos simples e de 120 dias para substratos lignocelulósicos ou recalcitrantes, embora a norma ASTM E2170-01 recomende um TRH de 51 dias ou até que a produção de gás assuma estabilidade. A medição de metano é feita por meio do deslocamento de um líquido, ou por deslocamento de êmbolos de seringas de vidro, ou ainda por meio da medição da pressão por meio de manômetros acoplados nos reatores (ALVES, 2008).

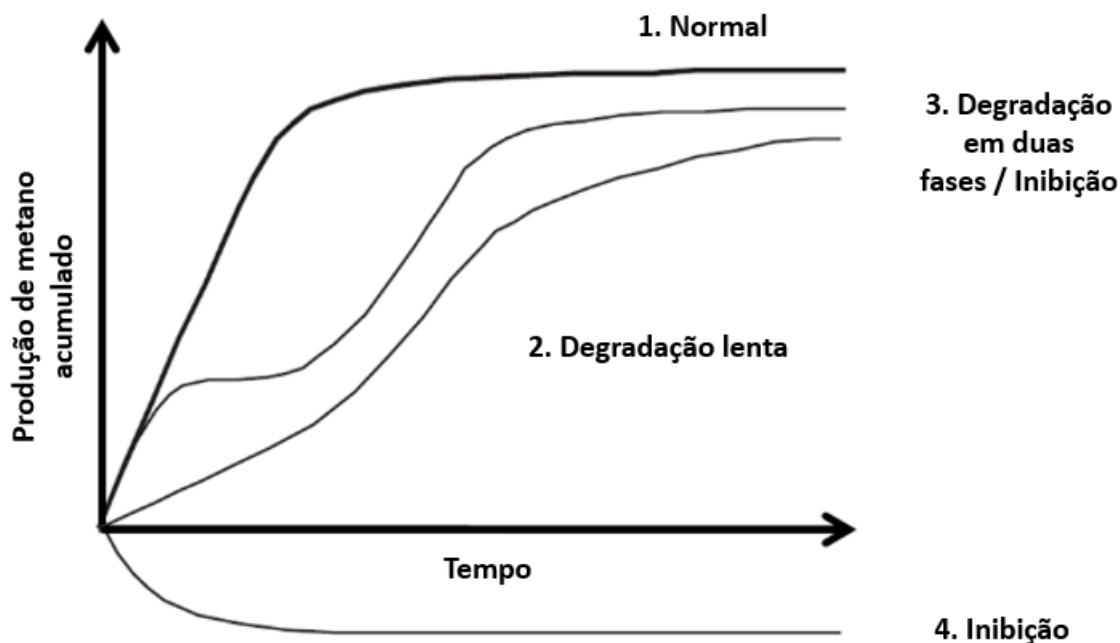
Como foi observado por Gunaseelan (2004), o TRH pode variar de acordo com as características dos substratos. O autor utilizando RFV como substrato obteve as curvas de geração de metano que representam mais de 90% do total de metano em um período de 30 a 40 dias.

De forma geral, o ensaio por ser realizado em diferentes temperaturas: 15 a 30°C (psicrofílico), 30 a 40°C (mesofílico) e de 40 a 70°C (termofílico). Vale ressaltar que é fundamental realizar esse tipo de experimento em triplicata devido à grande variabilidade dos resultados quando se estuda sistemas com organismos vivos. No entanto, as variações nas configurações do experimento PBM muitas vezes geram resultados diferenciados, que impedem comparações mais consistentes (ANGELIDAKI et al., 2009).

Todavia, o objetivo principal do ensaio é obter a produção específica de metano, usualmente, mensurando-se o volume de metano que foi possível obter a partir de uma quantidade (em peso) de sólidos voláteis reduzidos (SVr) do substrato (HAMILTON, 2012). Portanto, considerando a ampla variedade de substratos que podem ser submetidos ao ensaio PBM, pode se esperar que diferentes perfis de degradação e geração de metano sejam obtidos.

A Figura 11 apresenta as curvas que tipicamente são encontradas ao realizar o ensaio PBM.

Figura 11. Curvas típicas da produção de metano.



Fonte: Adaptado de VDI 4630 (2006).

No entanto, conforme Steinmetz et al. (2012) relatam, existem poucos estudos no Brasil que de fato se baseiem em métodos padronizados de PBM e que sejam reconhecidos internacionalmente. Ou seja, muitos autores não conduzem o experimento de modo que seus resultados sejam expressados de modo padronizado e passíveis de comparação, como em volume de metano por DQO e volume de metano por kg de substrato, por exemplo. Algumas normas padrões para o ensaio PBM são: ASTM E2170-01 (2013), DIN 38414-8 (1995), ISO 11734 (1995) e VDI 4630 (2006).

O guia VDI 4630 é de origem alemã e apresenta informações detalhadas sobre ensaios em batelada, semi-contínuo e contínuo para avaliar a produção específica de metano. Dentre as informações detalhadas do guia, ressaltam-se alguns aspectos que o procedimento de inoculação deve seguir, tais como: a) o inóculo deve conter uma concentração de SV 50% maior que de ST; b) a quantidade de inóculo não deve ser menor que a de substrato ($SV_{\text{substrato}}:SV_{\text{inóculo}} < 1$) para prevenir inibições no ensaio batelada; c) a concentração de ST não deve exceder 10%; d) a produção de biogás do substrato deve ser, no mínimo, 80% maior que a do inóculo; e) deve-se utilizar uma amostra controle em paralelo para avaliar a atividade do inóculo (VDI 4630, 2006).

Portanto, a partir de ensaios padronizados é possível comparar dados e ampliar ainda mais o portfólio de substrato obtidos por meio do ensaio PBM. Considerando

que a produção diária de biogás depende da quantidade de sólidos voláteis na carga de alimentação dos reatores, já que os SV representam parte dos sólidos totais suscetíveis a serem biodegradados e convertidos em biogás. Portanto, o método mais utilizado para representação dos resultados de geração de biogás é com base no teor de sólidos voláteis, permitindo assim verificar a viabilidade de produção de biogás a partir de determinado substrato.

A Tabela 12 apresenta o potencial bioquímico metanogênicos de diferentes resíduos (substratos).

Tabela 12. Potencial bioquímico de metano de diferentes resíduos.

Material	PBM (m³CH₄.kgSV⁻¹)	Referência
Resíduos alimentares	0,476 a 0,480	MATA-ALVAREZ et al., 1992.
Resíduos de frutas	0,180 a 0,732	GUNASELAAN, 2004.
Resíduos de vegetais	0,190 a 0,400	
Resíduos alimentares	0,350	LISSENS et al., 2004
Resíduos de cevada	0,222	NEVES et al., 2006a
Resíduos de cevada + resíduos de cozinha	0,363	
Resíduos alimentares	0,400 a 0,490	NEVES et al., 2008
Resíduos alimentares	0,479	ZHANG et al., 2011
Resíduos de suínos	0,242	
Resíduos alimentares	0,581 a 0,659	ZHANG et al., 2013a
Resíduos alimentares	0,388	ZHANG et al., 2013b
Resíduos de peixe	0,441 a 0,482	KAFLE et al., 2013
Resíduos de cervejaria	0,316	
Resíduos de pão	0,306	AMARAL, 2017
Resíduos da suinocultura	0,169 a 0,642	
Resíduos de avicultura	0,288 a 0,305	CÉ, 2019
Resíduos alimentares	0,06 a 0,420	PERIN et al., 2020
Resíduos alimentares + resíduos de jardinagem	0,140 a 0,490	
Resíduos agrícolas	0,222 - 0,298	ALMOMANI e BHOSALE, 2020

Conforme apresentado na tabela 12, verifica-se que a medida mais utilizada pelos diversos autores é o volume de metano produzido pela quantidade de sólidos voláteis dos substratos.

Pode-se observar que os resíduos alimentares apresentam um excelente resultado de PBM se comparado aos demais substratos apresentados, o que indica que este resíduo poderá gerar novas oportunidades de empreendimentos no médio prazo, visto que os resíduos alimentares são gerados em grandes quantidades nos centros urbanos e necessitam de tratamento, uma vez que a PNRS já não permite seu destino para aterros sanitários.

Portanto, o ensaio PBM se enquadra na sequência analítica de qualquer empreendimento que esteja buscando utilizar da digestão anaeróbia para a produção do biogás, uma vez que o ensaio pode ser feito mediante estudos experimentais, realizado em reatores de bancada e escala de laboratório, facilitando as análises iniciais para os investidores.

3.4.5.3 Estudos cinéticos e de sinergismo

Para entender melhor os processos de digestão e codigestão anaeróbia, foram desenvolvidos modelos cinéticos e estudos de sinergismo que permitem obter informações importantes sobre a performance do processo. A partir da aplicação destes estudos, é possível verificar os efeitos benéficos ou maléficos sobre a capacidade de produção de metano.

Os modelos cinéticos, por sua vez, possibilitam a predição da produção de metano de determinados substratos sem demandar de análises experimentais custosas e onerosas (KAFLE e CHEN, 2016). Da mesma forma, é possível entender os benefícios da mistura de substratos (codigestão) através do índice de performance da codigestão (em inglês: codigestion performance index - CPI), que avalia se ocorre sinergismo ao misturar dois ou mais substratos (EBNER et al., 2016).

Os modelos cinéticos mais utilizados atualmente são o de primeira ordem (KAFLE e CHEN, 2016), o modelo de Gompertz modificado (KAFLE et al., 2013) e o modelo de Chen e Hashimoto (CHEN e HASHIMOTO, 1978). Os modelos de primeira ordem, geralmente não são aplicáveis para substratos complexos, como os resíduos alimentares e resíduos lignocelulósicos, objeto desse estudo, ainda assim, são capazes de elucidar características importantes do processo, como o tempo da hidrólise (KAFLE e CHEN, 2016). Por outro lado, o modelo de Gompertz modificado e o modelo de Chen e Hashimoto tem apresentado mais aderência para aplicações com estudos batelada utilizando resíduos complexos (LABATUT et al., 2011).

A partir dos dados experimentais é possível obter equações cinéticas (modelos) da fermentação metanogênica, estimando os parâmetros através de métodos estatísticos. Tais parâmetros permitem comparar os diferentes arranjos experimentais através de suas respostas.

Outro aspecto importante a ser analisado em estudos experimentais de codigestão anaeróbia é o CPI, que elucidam quais são os efeitos sinérgicos e antagônicos de uma mescla de substratos (SONG et al., 2021). Labatut et al. (2011) ao avaliarem os incrementos no rendimento de metano de diferentes substratos em mono e codigestão, utilizaram o CPI de maneira satisfatória, e indicaram o método para aplicação em estudos de codigestão com resíduos complexos, como é o caso dos resíduos alimentares e resíduos lignocelulósicos.

As principais abordagens para estudo dos efeitos sinérgicos de dois ou mais substratos na produção de metano levam em conta a soma proporcional dos rendimentos experimentais de metano obtidos a partir da monodigestão dos substratos versus ao obtido pela codigestão da mistura dos substratos (DONOSO-BRAVO et al., 2019).

3.5 A SUSTENTABILIDADE NA GESTÃO DOS RESÍDUOS

A sustentabilidade na gestão dos resíduos alimentares é extremamente importante, pois a produção de alimentos é uma das principais atividades humanas que afetam o meio ambiente e o clima global. Além disso, a gestão inadequada dos resíduos alimentares pode gerar impactos negativos significativos na saúde pública, na qualidade do ar e da água, além de causar sérios problemas de higiene e sanidade.

A gestão sustentável dos resíduos alimentares busca minimizar esses impactos negativos e promover a utilização eficiente dos recursos naturais, através de práticas que valorizam a economia circular, como a redução da geração de resíduos, o reaproveitamento e a reciclagem de materiais e a utilização de tecnologias mais eficientes e limpas para o tratamento dos resíduos. Além disso, a gestão sustentável dos resíduos alimentares pode gerar benefícios econômicos, sociais e ambientais, como a redução dos custos com o tratamento e a disposição final dos resíduos, a geração de energia e a promoção da conservação dos recursos naturais (FOSTER et al., 2016).

Para alcançar a sustentabilidade no setor de resíduos, as tecnologias limpas que produzem zero resíduo bem como o impulsionamento da geração de energia

renovável de forma distribuída são fundamentais. O biometano nesse contexto apresenta um papel de relevada importância, visto que é um ativo energético originado de resíduos orgânicos (VIEIRA et al., 2021).

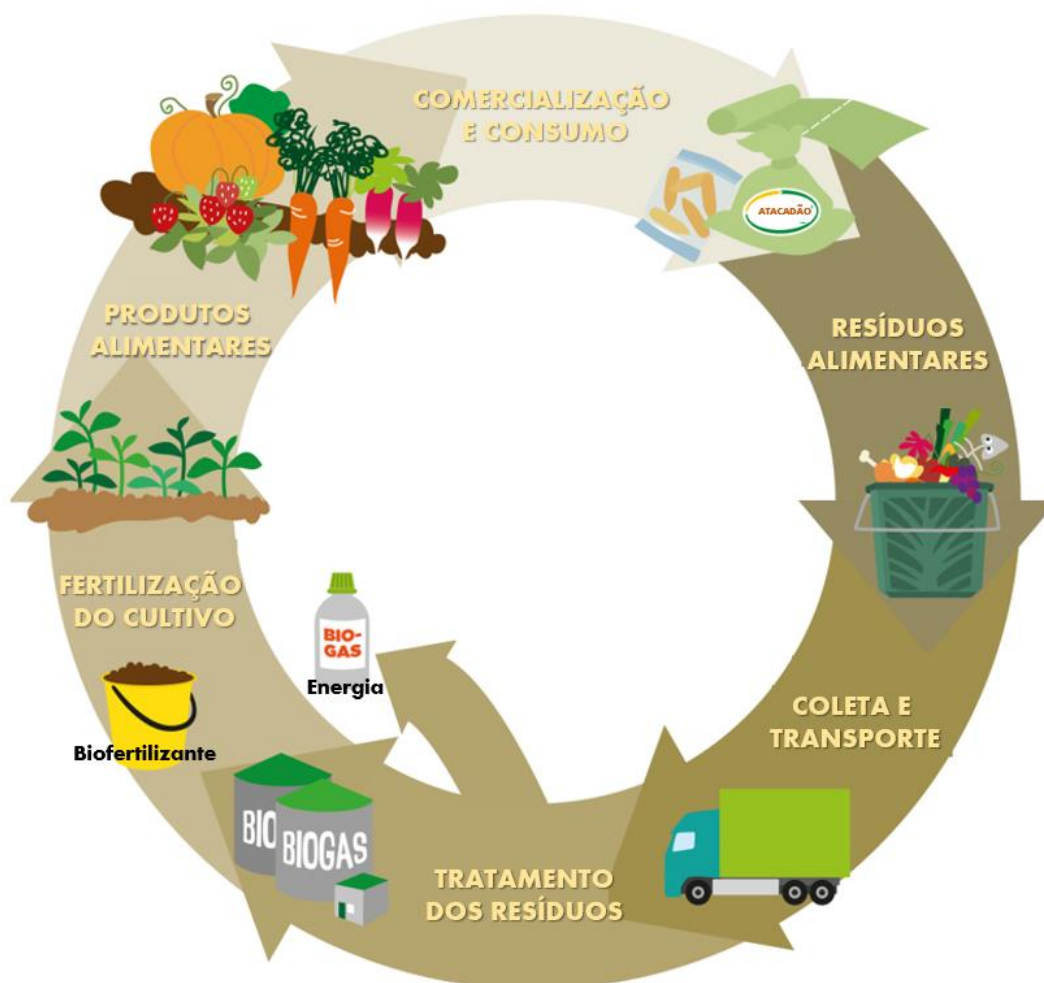
Enquanto a economia linear é um modelo primitivo baseado na extração, produção, consumo e deposição, além de catalisar o esgotamento dos recursos naturais, também é responsável pela ampla geração de resíduos e rejeitos. Isso atrelado ao incremento da produção em função do aumento populacional, compromete diretamente a sustentabilidade global (FOSTER et al., 2016). Por outro lado, a economia circular surge como uma abordagem promissora para lidar com os resíduos alimentares, pois busca criar sistemas mais eficientes e sustentáveis, em que os recursos são utilizados de forma mais racional e a produção de resíduos é minimizada.

Achinas e Euverink (2020) relatam que para uma transição eficaz da economia linear para a circular no setor de resíduos, são necessárias novas políticas e novos investimentos. Vieira et al. (2021) ainda completa que as soluções para a gestão sustentável dos resíduos alimentares demandam de objetivos globais bem definidos, equipes multidisciplinares e esforços significativos por parte dos investidores do setor.

3.5.1 Economia circular dos resíduos alimentares

A reciclagem dos resíduos alimentares são premissas básicas de uma economia circular, priorizando a redução da geração de resíduos, recuperar materiais em fim de vida e trazê-los de volta à economia com valor agregado, reduzindo os impactos ambientais. A Figura 12 ilustra o mecanismo da economia circular na gestão dos resíduos alimentares.

Figura 12. Economia circular dos resíduos alimentares por meio do biogás.



FONTE: Adaptado de BIOBAG WORLD (2023).

A Figura 12 apresenta um esquema sobre a aplicação da economia circular na gestão de resíduos alimentares por meio da digestão anaeróbia e do reuso do fertilizante. O processo inicia-se com o consumo dos alimentos, geração e coleta de resíduos alimentares, que são encaminhados para uma unidade de digestão anaeróbia (biogás). Nessa etapa, os resíduos são tratados enquanto ocorre a geração de biogás e produção de fertilizante orgânico a partir do biofertilizante gerado pelo processo. O biogás é utilizado como fonte de energia renovável, enquanto o fertilizante orgânico é reutilizado na produção agrícola, fechando o ciclo da economia circular. Essa abordagem apresenta uma alternativa promissora para a gestão sustentável de resíduos alimentares, ao mesmo tempo em que oferece uma solução para a geração de energia e a produção de fertilizantes orgânicos. Além disso, contribui para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa e para a conservação de recursos naturais, em linha com os princípios da economia circular

e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 das Nações Unidas.

3.5.2 Agenda 2030 – ODS 7 – ODS 12 – ODS 13

A gestão sustentável dos resíduos alimentares é um tema relevante para a promoção do desenvolvimento sustentável e para o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 das Nações Unidas.

Dentre os ODS que têm relação direta com esse tema, destacam-se o ODS 7 - Energia Limpa e Acessível, o ODS 12 - Consumo e Produção Sustentáveis e o ODS 13 - Ação contra a Mudança Global do Clima. O ODS 7 tem como objetivo garantir o acesso a fontes de energia renovável e sustentável para todos, enquanto o ODS 12 busca promover a produção e o consumo responsáveis, incluindo a redução do desperdício de alimentos. Já o ODS 13 visa tomar medidas urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos. Todos esses ODS estão diretamente relacionados à gestão sustentável dos resíduos alimentares, uma vez que a utilização de tecnologias e processos adequados para o tratamento e a destinação desses resíduos contribui para a redução do impacto ambiental, para a geração de energia limpa e para a promoção de um modelo de consumo e produção sustentáveis (ONU, 2015).

4. METODOLOGIA

O desenvolvimento do presente estudo consistiu em intensa pesquisa teórica, exploratória e descritiva a respeito do manejo da FORSU no Brasil, em especial dos componentes: resíduos alimentares e resíduos verdes. Participações em congressos, seminários, *webinars* e eventos relacionados aos temas: biogás, digestão anaeróbia e pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica também foram realizados de modo a obter informações relevantes. Foram discutidos os aspectos da tecnologia de digestão anaeróbia como alternativa para o tratamento destes componentes, com ênfase nas principais técnicas de favorecimento da digestibilidade de substratos. Nesse contexto, a revisão bibliográfica se deu de forma narrativa sobre as amplas modalidades de pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos.

O experimento PBM foi realizado através de 54 ensaios, que foram divididos em duas etapas sequenciais. Na primeira etapa foi determinada a concentração (m/v) de reagente (NaOH), bem como serviu para um melhor entendimento da capacidade de produção e armazenamento de biogás no interior dos reatores anaeróbios de bancada (100 mL); já para a segunda etapa, foram realizadas variações no tempo de contato do pré-tratamento com a concentração fixada de NaOH (m/v) que apresentou os melhores resultados na primeira etapa, e os reatores foram incubados com carga orgânica maior, em função da boa capacidade hermética dos reatores também observada na primeira etapa.

Ambas as etapas experimentais foram integralmente conduzidas nas dependências da Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, que se situa dentro do Parque Tecnológico da Itaipu – PTI, em Foz do Iguaçu – PR (Figura 13).

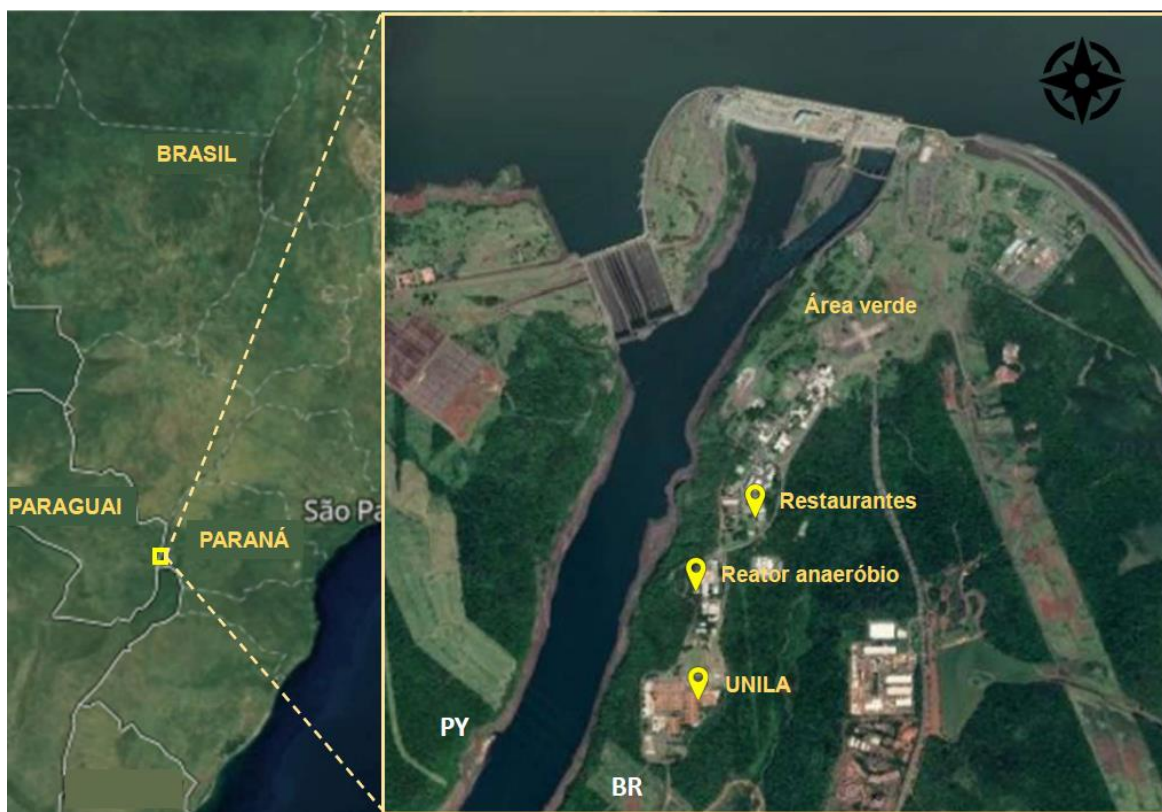
4.1 SUBSTRATO, COSUBSTRATO E INÓCULO

Todos os insumos orgânicos, ou seja, substrato, cosubstrato e inóculo foram obtidos nas proximidades dos laboratórios da Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, de modo a facilitar o transporte, manuseio e acondicionamento do material até que fossem submetidos às análises físico-químicas e microbiológicas.

A UNILA está localizada no município de Foz do Iguaçu – PR e a maioria dos seus laboratórios ficam sediados no interior da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional, especificamente no Parque Tecnológico de Itaipu, que fica na fronteira entre o Brasil (BR) e o Paraguai (PY). A Figura 13 apresenta a localização da UNILA, do restaurante que cedeu

os resíduos alimentares, do reator anaeróbio que forneceu o inóculo e da área verde onde as aparas de grama foram coletadas.

Figura 13. Localização geográfica das unidades de interesse ao estudo instaladas à margem esquerda (BR) de Itaipu Binacional.



Fonte: AUTOR (2023)³.

4.1.1 Substrato – resíduo alimentar

O substrato foi fornecido pelo Centro Internacional de Energias Renováveis, que é responsável pela coleta dos resíduos alimentares dos restaurantes localizados no interior da Itaipu Binacional, portanto, próximo dos laboratórios da UNILA, conforme demonstrado na Figura 13. Os resíduos alimentares, neste estudo referem-se as sobras de ingestão humana, e são compostos principalmente por cereais, legumes, verduras, frutos, massas, embutidos e carnes.

As amostras foram fornecidas em 3 dias distintos da semana, na segunda, quarta e sexta-feira, de modo a obter uma mistura contendo a variedade de alimentos que compõe o cardápio do restaurante, representando, portanto, a composição real do resíduo

³ Imagem extraída do website Google Earth (GOOGLE, 2021) e adaptada ao estudo.

alimentar. Os resíduos que foram coletados na segunda-feira e na quarta-feira, permaneceram acondicionados a -4 °C até que se completasse a última coleta, ou seja, na sexta-feira. Vale ressaltar que os resíduos alimentares foram fornecidos sem a presença de ossos, caroços, plásticos e outros objetos estranhos.

Os resíduos foram secos em estufa à 105 °C até estabilização do peso e triturados em um liquidificador convencional. A partir do material triturado, utilizou-se uma peneira com malha de 100 *mesh* (abertura de 0,149 mm), de modo a reduzir o tamanho das partículas. Segundo Edwiges (2017), o processo de trituração e secagem não gera efeitos significativos quanto a produção de metano, mas promove uma melhor homogeneização dos resíduos, melhorando a precisão dos testes.

Posteriormente, os resíduos alimentares foram acondicionados em recipientes herméticos de 500 g, onde permaneceram em um refrigerador a -18 °C, de modo a preservar suas características até o momento das análises físico-químicas e microbiológicas, conforme metodologia sugerida por Kuczman et al. (2018).

4.1.2 Cosubstrato – aparas de grama

As aparas de grama foram coletadas na área verde da Itaipu Binacional, conforme apresentado na Figura 13. A empresa desenvolve a manutenção das áreas verdes com frequência, como podas e aparas de grama. Preferencialmente, foi escolhida a grama próxima do local do experimento, que é composta principalmente por três tipos gramíneas: grama-da-índia (*Panicum maximum*), gramado (*Zoysia japônica*) e grama tapete de folha larga (*Axonopus compressus*).

Foram coletados cerca de 2 kg de aparas de grama logo após o processo de jardinagem nas primeiras horas do dia. Portanto, as aparas de grama continham um elevado percentual de umidade (em peso), em função das gotas de orvalho sobre as superfícies das folhas. Após a coleta, a grama foi imediatamente acondicionado em ambiente refrigerado até a realização das análises físico-químicas, não sendo realizada a pré-secagem em temperatura ambiente, conforme desenvolvido por Perin et al. (2020).

As aparas de grama contendo frações de orvalho foram secas em estufa à 105 °C até a estabilização do peso. Posteriormente, a grama foi triturada em um liquidificador convencional como forma de pré-tratamento físico e passou por uma peneira com malha de 100 *mesh* (abertura de 0,149 mm), de modo a reduzir o tamanho das partículas. As aparas de grama foram acondicionadas em recipientes herméticos de 500 g

onde permaneceram em um refrigerador a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, de modo a preservar suas características até serem submetidas às demais análises.

4.1.3 Inóculo

Optou-se por utilizar como agente inoculante o efluente de um reator anaeróbio (CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*) operando em regime contínuo de alimentação e de natureza mesofílica ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$), composto por dejetos suínos e bovinos, sendo esporadicamente alimentado com uma variedade de substratos, portanto, o inóculo detém de uma ampla comunidade microbiana capazes de biodigerir a diversidade de compostos orgânicos presentes nos resíduos alimentares e nas aparas de grama.

O inóculo recebeu diariamente, com o objetivo de alimentação, a carga orgânica volumétrica de $0,3$ a $0,5\text{ gSV.L}^{-1}$ composta por a) 30% (em SV) de grama seca como fonte de celulose; b) 25% (em SV) de leite em pó como fonte de lactose, aminoácidos, lipídeos e alguns micronutrientes; c) 30% (em SV) de ração a base de milho para suínos; e d) 15% (em SV) de óleo vegetal para o enriquecimento do substrato lipídico. Após encerrar o ciclo de alimentação do inóculo, que durou 30 dias, o inóculo permaneceu sem alimentação por 3 dias para reduzir os sólidos (STEINMETZ et al., 2016) e de modo que a contribuição na produção de biogás seja menor que 10%, assim como preconizado na norma alemã (VDI 4630, 2006).

Para realizar o experimento em questão, foram realizadas duas etapas consecutivas. Em cada uma dessas etapas, foram coletados inóculos em datas diferentes. Devido às coletas em datas distintas, os inóculos coletados apresentaram diferenças físico-químicas entre eles. Para diferenciá-los, foram atribuídas as denominações EXP 1 (para o inóculo coletado na primeira etapa) e EXP 2 (para o inóculo coletado na segunda etapa). Essa identificação é importante para entender as variações e resultados obtidos em cada uma das etapas do experimento.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

A metodologia deste estudo visa abordar os desafios encontrados na monodigestão anaeróbia de resíduos alimentares, os quais estão relacionados ao desbalanceamento de nutrientes. Para superar essa dificuldade, a codigestão de resíduos alimentares com resíduos verdes é recomendada, conforme apontado por Chen et al. (2014). Essa abordagem proporciona maior eficiência ao processo, uma vez que equilibra

a relação C:N, reduzindo os tempos de retenção ou tamanhos de reatores necessários. Nesse contexto, para suprir as carências nutricionais e fortalecer a capacidade tampão do substrato, optou-se por incluir aparas de grama como cosubstrato, visando sustentar o crescimento dos microrganismos e otimizar a produção de metano.

As amostras foram formuladas para a codigestão de resíduo alimentar com aparas de grama pré-tratada, de modo a não ultrapassar o teor de 10% de ST nos reatores, preservando a digestão anaeróbia em estado úmido, conforme recomendado por Steinmetz et al. (2016). Além disso, fixou-se a proporção de 1:1 entre o resíduo alimentar e as aparas de grama (com base nos sólidos voláteis). As relações entre o inóculo e conjunto substrato e cosubstrato variaram de acordo com o permitido pela VDI 4630 (2006) e não ultrapassou 0,5.

Na primeira etapa, para entender a capacidade dos reatores suportarem a pressão proveniente da geração de biogás, optou-se por uma relação inóculo:substrato + cosubstrato baixa, que foi fixa em 0,1. Na segunda etapa, elucidada a capacidade de vedação dos reatores, foi utilizada a relação inóculo:substrato + cosubstrato máxima sugerida pela norma alemã e preconizada na literatura (STEINMETZ et al., 2012), que foi fixa em 0,5. As Tabelas 13 e 14 apresentam as amostras formuladas na primeira e segunda etapas do experimento, respectivamente.

Tabela 13. Definição das amostras para o 1º ensaio PBM (EXP 1).

Amostras	Inóculo (gSV)	Resíduo Alimentar (gSV)	Grama e pré-tratamentos com NaOH (gSV)			
			0%	1%	3%	5%
Controle EXP 1	0,697	0,069	-	-	-	-
COD-0%	0,697	0,034	0,034	-	-	-
COD-1%	0,697	0,034	-	0,034	-	-
COD-3%	0,697	0,034	-	-	0,034	-
COD-5%	0,697	0,034	-	-	-	0,034

COD-0%: sem pré-tratamento com NaOH; COD-1%: pré-tratamento com 1% de NaOH;
COD-3%: pré-tratamento com 3% de NaOH; COD-5%: pré-tratamento com 5% de NaOH.

Fonte: AUTOR (2023).

Tabela 14. Definição das amostras para o 2º ensaio PBM (EXP 2).

Amostras	Inóculo (gSV)	Resíduo Alimentar (gSV)	Aparas de grama e pré-tratamentos com 3% de NaOH (gSV)			
			0h	12h	24h	48h
Controle EXP 2	0,947	0,4735	-	-	-	-
COD-0h	0,947	0,2367	0,2367	-	-	-
COD-12h	0,947	0,2367	-	0,2367	-	-
COD-24h	0,947	0,2367	-	-	0,2367	-
COD-48h	0,947	0,2367	-	-	-	0,2367
G-0h	0,947	-	0,4735	-	-	-
G-12h	0,947	-	-	0,4735	-	-
G-24h	0,947	-	-	-	0,4735	-
G-48h	0,947	-	-	-	-	0,4735

COD-0h: codigestão de RA com aparas de grama sem pré-tratamento; COD-12h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 12 horas; COD-24h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 24 horas; COD-48h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 48 horas; G-0h: aparas de grama sem pré-tratamento; G-12h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 12 horas; G-24h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 24 horas; G 48h: pré-tratamento com 3% de NaOH por 48 horas.

Fonte: AUTOR (2023).

Nota-se que as concentrações de sólidos voláteis do inóculo variaram nas duas etapas do experimento. Isso ocorreu em função das bateladas serem sequenciais, ou seja, o inóculo utilizado na primeira etapa não era o mesmo da segunda etapa. A primeira etapa ocorreu em setembro de 2021 e a segunda etapa em junho de 2022. Ainda assim, vale ressaltar que o substrato e cosubstrato foram coletados uma única vez, sendo a mesma amostra utilizada em ambas as etapas experimentais.

As amostras foram preparadas de modo que a mistura de resíduos, referente a relação substrato + cosubstrato:inóculo ficasse fixa. Ou seja, quando as aparas de grama foram adicionadas aos resíduos alimentares (codigestão), houve uma redução na quantidade (em peso de SV) de resíduo alimentar para compensar a entrada de sólidos voláteis provenientes das aparas de grama.

Em paralelo aos ensaios com substrato + cosubstrato, para ambas as etapas foram realizados: a) ensaio em triplicata incubado apenas com inóculo (branco), de modo a verificar a produção endógena de biogás para posterior subtração do volume de biogás gerado nos demais ensaios, e também o b) ensaio em triplicata com substrato padrão (controle positivo), utilizando celulose microcristalina (20 µm, Sigma-Aldrich), que possui produção de biogás conhecida (740 - 750 mLgSV⁻¹) e valida a atividade

metanogênica de um inóculo quando alcançada, no mínimo, 80% do potencial teórico (VDI 4630, 2006).

As demais amostras elaboradas neste estudo visaram identificar os benefícios para o desenvolvimento da codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com aparas de grama submetida à hidrólise alcalina, por meio dos resultados expressos em termos de produção de metano.

Na primeira etapa do experimento foram adicionadas aos resíduos alimentares as aparas de grama pré-tratada com a hidrólise alcalina com diferentes concentrações de NaOH, sendo elas: 1%, 3% e 5% de NaOH, conforme as amostras apresentadas na Tabela 13; já na segunda etapa do experimento, verificados os benefícios da hidrólise alcalina com 3% de NaOH, foi fixada essa concentração do reagente e realizadas variações apenas no tempo de contato, sendo eles: 12, 24 e 48 horas, conforme apresentado na Tabela 14.

Ainda que os resíduos lignocelulósicos, como as aparas de grama, apresentam baixos perfis de biodegradabilidade e volumes pouco significativos de biogás e metano (PERIN et al., 2020), na segunda etapa experimental deste estudo foram realizadas amostras para a monodigestão anaeróbia das aparas de grama submetida às hidrólises alcalinas com 3% de NaOH durante 12, 24 e 48 horas, de modo a permitir as análises de sinergismo, também conhecidas como índice de performance da codigestão (LABATUT et al., 2011).

4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As amostras de resíduos alimentares, aparas de grama e inóculo foram submetidas às análises físico-químicas e microbiológicas: pH, alcalinidade, sólidos totais e voláteis (ST e SV), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total kjeldahl (NTK), carboidratos totais, celulose, hemicelulose e lignina. Os parâmetros ST e SV foram verificados antes e depois do ensaio PBM para as amostras formuladas, de modo a entender a redução de sólidos durante as bateladas. Ambos os parâmetros foram avaliados conforme as normas apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Métodos aplicados às análises físico-químicas e microbiológicas.

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Referência
Frações sólidas e semissólidas			
pH	---	Potenciométrico	APHA (2005)
Sólidos Totais	%	Gravimétrico	APHA (2005)
Sólidos Voláteis	% ST	Gravimétrico	APHA (2005)
COT	% ST	Gravimétrico	KIEHL (2010)
NTK	% ST	Micro Kjeldahl	APHA (2005)
Alcalinidade	mgCaCO ₃ L ⁻¹	Potenciométrico	APHA (2005)
Carboidratos	% ST	Composição centesimal	IAL – 040/IV (2004)
Celulose	% ST	Método Sequencial	VAN SOEST (1994)
Hemicelulose	% ST	Método Sequencial	VAN SOEST (1994)
Lignina	% ST	Método Sequencial	VAN SOEST (1994)
Fração Gasosa			
Metano	% CH ₄	Cromatográfico	ASTM D1945 (2014)
Gás Carbônico	% CO ₂	Cromatográfico	ASTM D1945 (2014)
Biogás	mL	Manométrico	VDI 4630 (2006)

O COT foi estimado a partir da Eq. 13, que consiste na divisão do teor de SV por 1,8, conforme metodologia sugerida Kiehl (2010).

$$\text{COT} = \text{STV} / 1,8 \quad (13)$$

Onde:

COT (g.L⁻¹): Carbono orgânico total;

STV (g.L⁻¹): Sólidos totais voláteis.

Portanto, a partir dos teores obtidos para NTK e COT, foi possível determinar a relação C:N para as amostras estudadas.

As análises da celulose, hemicelulose e lignina foram desenvolvidas de acordo com a metodologia proposta por Morais et al. (2010), que ocorreu a partir da análise da fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA) e lignina em detergente ácido (LDA). Os teores de carboidratos foram obtidos através da metodologia IAL - 040/IV.

Quanto às análises dos teores de metano (CH₄) no biogás, descritas no

item 4.5.1, foram todas realizadas pelo método de cromatografia a gás (CG). A coleta das alíquotas de biogás foi realizada nos próprios reatores e seguiram imediatamente às análises no CG. A coleta do biogás foi individual para cada frasco reator no 15º dia do experimento.

4.4 PRÉ-TRATAMENTOS DAS APARAS DE GRAMA (COSUBSTRATO)

O pré-tratamento alcalino é comumente utilizado para a remoção da lignina de compostos lignocelulósicos (RODRIGUEZ et al., 2017).

As aparas de grama utilizada como cosubstrato neste estudo primeiramente foram secas em estufa a 105°C até apresentar peso constante e, posteriormente, foram trituradas em um liquidificador convencional e passaram por uma peneira com malha de 100 mesh (abertura de 0,149 mm), de modo a reduzir o tamanho das partículas e dar maior precisão aos resultados. Portanto, esse pré-tratamento físico foi realizado para todas as amostras.

Na primeira etapa do experimento, as aparas de grama foram submetidas à hidrólise alcalina com 1, 3 e 5% (m/v) de NaOH (P.A-ACS, PM 40,00) de alta pureza (+99,9%), de modo a se avaliar qual o método colabora mais positivamente para o processo de codigestão anaeróbia com os resíduos alimentares em termos de produção de biogás.

Na segunda etapa do experimento, portanto, após ser encontrada a melhor concentração de reagente na hidrólise alcalina, que foi igual a 3% de NaOH (P.A-ACS, PM 40,00), foram então realizadas variações no tempo de reação do pré-tratamento, sendo eles: 12 horas, 24 horas e 48 horas, sendo fixa a concentração de reagente a 3% de NaOH (m/v).

As eficiências dos pré-tratamentos na grama foram analisadas através do potencial de geração de metano e biogás das diferentes amostras.

4.4.1 Pré-tratamento básico com NaOH – hidrólise alcalina

Na primeira etapa do experimento, as soluções alcalinas foram preparadas com as concentrações de 1, 3 e 5% de NaOH, ou seja, pesava-se 10, 30 e 50 g de NaOH em balões volumétricos de 1 L, respectivamente, e completava-se com água deionizada até o volume de 1 L. Na segunda etapa do experimento, repetiu-se apenas o processo da

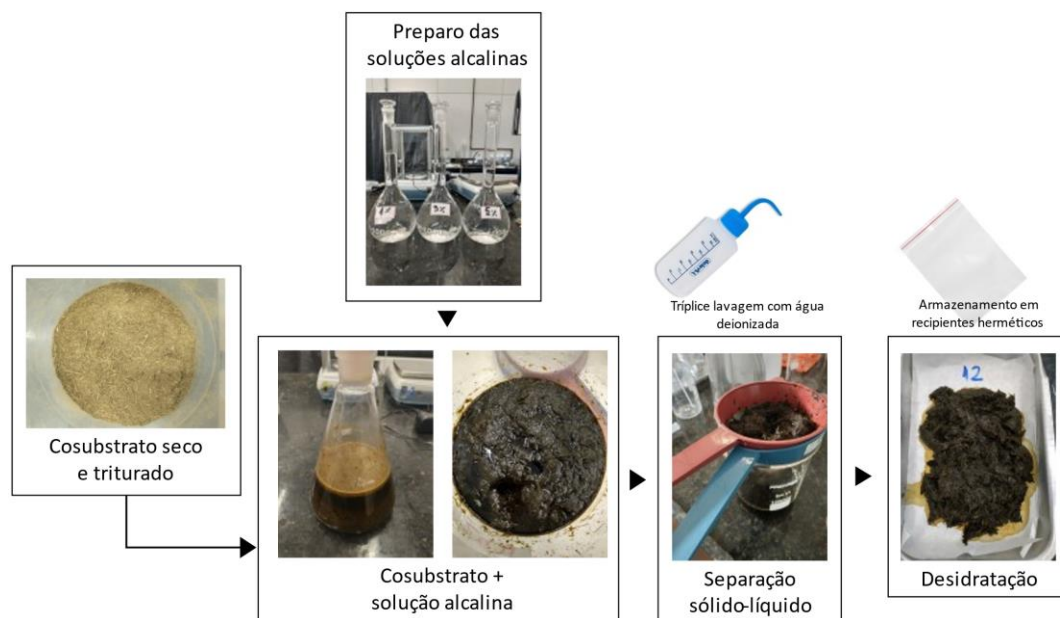
solução de 3% de NaOH. Logo, agitaram-se durante 15 minutos para total solubilização do agente alcalino e as soluções permaneceram em repouso por 24 h.

A partir do preparo das soluções, foram adicionados em um béquer a quantidade de 10 g de ST de aparas de grama secas e trituradas, completando-se com o volume de solução desejada de NaOH até 100 mL (Na primeira etapa: 1, 3 e 5% de NaOH por 12 horas; na segunda etapa: 3% de NaOH por 12, 24 e 48 horas), respeitando a concentração de sólidos da mistura $\leq 10\%$. Em ambas as etapas, as amostras permanecem em contato com a solução sob temperatura ambiente (20°C), conforme sugerido por Edwiges et al. (2019).

Após o tempo de contato entre o cosubstrato e o reagente, foi realizada a tríplice lavagem de modo a reduzir o pH, que ficou em torno de 7. Após a lavagem, o material foi novamente seco em estufa a 105°C e posteriormente acondicionados em recipientes de 500 g, em local refrigerado a 4°C até que se realizassem os ensaios de PBM.

Na Figura 14 está ilustrado o fluxograma dos pré-tratamentos realizados nas duas etapas do presente experimento.

Figura 14. Fluxograma do pré-tratamento alcalino nas aparas de grama.



Fonte: AUTOR (2023).

4.5 ENSAIOS DE PRODUÇÃO BIOQUÍMICA DE METANO - PBM

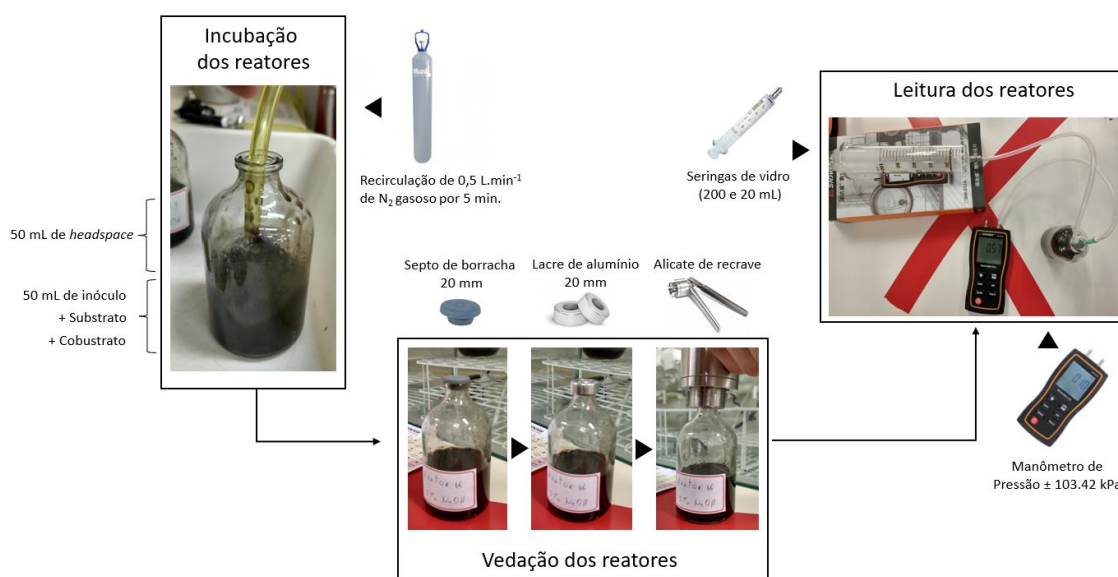
O ensaio PBM é utilizado para avaliar a digestibilidade, toxicidade

anaeróbia e potencial de geração de metano de resíduos orgânicos (OWEN et al., 1979).

Neste estudo, o ensaio PBM dos resíduos alimentares em codigestão com aparas de grama pré-tratada foi desenvolvido a partir de uma adaptação na norma alemã VDI 4630 (2006), que recomenda o uso de tubos eudiômetros para mensurar a produção de biogás. Neste estudo foi utilizado o manômetro (SNDWAY®, modelo SW-512C) para medição da pressão interna dos frascos reatores, com leitura de pressão igual a $\pm 103,42$ KPa e pressão máxima igual $\pm 206,70$ KPa com resolução de 0,01, devido a maior praticidade, tendo em vista que este dispositivo serve apenas para mensurar a produção do biogás no interior dos reatores, não interferindo no processo.

A Figura 15 apresenta a sequência esquemática da incubação dos reatores PBM, desde a recirculação do gás inerte no interior de cada reator até a mensuração da pressão interna.

Figura 15. Representação esquemática da incubação nos reatores PBM.



Fonte: AUTOR (2023).

Como pode ser observado na Figura 15, os reatores foram confeccionados em frascos de penicilina de 100 mL (volume útil de 50 mL e *headspace* de 50 mL). Após a inserção das amostras nos frascos, foi recirculado nitrogênio gasoso (N_2) no interior de cada frasco ao fluxo de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 5 minutos de modo a garantir a ausência de oxigênio (O_2) na atmosfera interna dos frascos reatores, quais foram imediatamente lacrados com septos de borracha de 20 mm e lacres de alumínio de 20 mm, por meio do alicate de recrava

específico, de modo a garantir a vedação do sistema. As mensuras diárias de pressão interna dos reatores foram realizadas através de duas agulhas, uma conectada ao manômetro de pressão e outra a uma seringa de vidro (200 e 20 mL), para realização do alívio e retirada de alíquotas de biogás para posterior análise de metano.

Para a leitura dos frascos, primeiramente era inserida a agulha do manômetro, para verificação da pressão interna do reator, anotava-se o valor (em kPa) e na sequência era inserida a agulha da seringa, de modo a retirar o biogás gerado (alívio ou purga) e novamente anotava-se o valor da pressão remanescente, para posteriormente serem utilizados nas fórmulas de conversão do volume de biogás às CNTP.

Vale ressaltar que para garantir a vedação hermética dos reatores, foram realizadas análises de vazamentos antes de se iniciar o experimento, conforme metodologia sugerida por Santos (2017). A análise de vazamento foi realizada por meio da inserção de uma determinada quantidade de ar comprimido no interior dos reatores, correspondente a pressão de 20 KPa e em seguida submergia-se o reator em um recipiente com água por 2 minutos. Durante a submersão dos reatores em água, acompanhava-se de maneira visual a ocorrência da produção de bolhas de ar proveniente dos reatores. E após o teste visual das bolhas de ar, verificava-se a pressão interna do reator que deveria ser igual a 20 KPa. Todos os testes apresentaram completa vedação do sistema.

Os reatores, portanto, foram incubados respeitando a proporção $SV_{\text{substrato}+\text{cosubstrato}}/SV_{\text{inóculo}} \leq 0,5$, conforme apresentado na Tabela 13 e Tabela 14. O volume útil de trabalhos dos reatores foi de 50 mL e para o *headspace* foi de 50 mL. Todas as amostras foram trabalhadas em triplicada de modo a garantir a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados, conforme sugerido por Angelidaki et al. (2009).

Conforme preconizado na norma VDI 4630 (2016), foi realizado o teste controle positivo para garantir a eficiência da atividade microbológica do inóculo, utilizando a celulose microcristalina (20 μm , Sigma-Aldrich/Alemanha), com valor de biogás conhecido de 740-750 NmL $\text{gSV}_{\text{substrato}}^{-1}$, que ressalva a necessidade de recuperação de biogás equivalente a 80% (ou seja, 600 NmL $\text{gSV}_{\text{substrato}}^{-1}$) para validação da atividade metanogênica do inóculo.

O ensaio foi mantido em 37 °C durante 29 dias na primeira etapa e durante 31 dias na segunda etapa e a produção de biogás foi mensurada diariamente até a estabilidade. Quando o volume de biogás gerado fosse menor que 1% do volume de biogás acumulado, era encerrado o experimento (STEINMETZ et al., 2012). Não foram realizadas agitações nos reatores durante o ensaio de PBM, visto que foi observado por Souza et al.

(2005), que não houve alterações significativas na produção de metano em seu estudo operando reatores batelada com e sem agitação por 71 dias.

Os cálculos do volume de biogás gerado nos frascos reatores do ensaio PBM foram obtidos a partir da coleta diária dos dados de temperatura, que permaneceu constante em 37 °C e da pressão interna dos reatores (kPa). Além dos dados de pressões e temperaturas atmosféricas, obtidos por meio do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Os valores de pressão interna obtidos nos frascos reatores foram convertidos para volume de metano em condições normais de pressão e temperatura (CNTP), com base na lei de gases ideais, apresentada nas Eq. 14, Eq. 15 e Eq. 16.

$$\text{Gerado entre } t + (t+1) = \frac{[PF \times VUF \times 22,41]}{[83,14 \times TF]} \times 1000 \quad (14)$$

Onde:

t (dias): tempo

PF (mbar): pressão absoluta do frasco em milibar;

VUF (L): volume de biogás gerado em litros;

TF (K): temperatura do frasco em Kelvin;

$$\text{Volume acumulado (mL)} = [\text{Gerado entre } t + (t+1)] + \text{VGA} \quad (15)$$

Onde:

t (dias): tempo;

VGA (mL): Volume acumulado de biogás do dia anterior em mililitros.

$$\text{Volume acumulado em CNTP (NmL)} = [273/TF] \times [P_{atm} - 42/760] \quad (16)$$

Onde:

TF (K): Temperatura do frasco em Kelvin;

P_{atm} (atm): Pressão atmosférica;

42/760: Pressão do vapor d'água.

Todos os cálculos foram realizados através de planilhas do Microsoft Excel®

(2019).

Para as análises de CH₄ e CO₂, o biogás de cada reator foi coletado diretamente na seringa do CG e submetido às análises da cromatografia a gás no 15º dia do experimento. Vale destacar que somente foi possível realizar as análises cromatográficas na segunda etapa do experimento, em função da não disponibilidade do equipamento na primeira etapa.

4.5.1 Cromatografia a gás

As análises dos teores de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) do biogás gerado nos reatores de bancada foram realizadas no 15º dia do experimento, apenas no EXP 2 em função de problemas de logística que ocorreram durante o EXP 1.

As alíquotas do gás foram coletadas diretamente nos reatores e os constituintes do biogás foram determinados por cromatografia gasosa em cromatógrafo (Perkin Elmer – Clarus 680) com Detector de Condutividade Térmica (TCD), coluna empacotada Plot Q, com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm. Como gás de arraste foi utilizado hélio com fluxo de 30 mL min⁻¹. A rampa de temperatura do forno foi programada para aumentar de 32 a 200°C com taxa de 10°C.min⁻¹ e tempo de espera final de 2 minutos. Foram injetados 500 µL de amostra e a temperatura do injetor foi ajustada para 200 °C. Para obter o teor de metano seco, foi considerado a concentração de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) como os gases que compõe o biogás.

4.6 ESTUDOS DE SINERGISMO

No presente estudo, a análise de sinergismo foi determinada apenas na segunda etapa do experimento (EXP 2). A análise de sinergia, ou Índice de desempenho da codigestão (CPI), é utilizada para avaliar os benefícios associados ao processo de codigestão anaeróbia utilizando dois ou mais substratos misturados, sendo > 1 efeito sinérgico e < 1 efeito antagônico, conforme a Eq. 17 (LABATUT et al., 2011; EBNER et al., 2016; SONG et al., 2021).

$$CPI_{i,n} = \frac{B_{i,n}}{B_{0i,n}} = \frac{B_{i,n}}{\sum_i^n \%SV_i B_{0,i}} \quad (17)$$

Onde:

$B_{i,n}$: PBM das misturas em codigestão ($\text{mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$);

$B_{0i,n}$: média ponderada do PBM dos substratos individuais a partir dos SV ($\text{mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$);

%SV_i: fração de SV = 1;

$B_{0,i}$: PBM das amostras em monodigestão ($\text{mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$).

4.7 ESTUDOS ESTATÍSTICOS

Os dados do PBM foram submetidos à análise de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a normalidade dos dados, a análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 5\%$) para comparações múltiplas, adotando-se o nível de confiança de 95% e o p-valor de 0,05. A distribuição normal dos dados foi verificada por meio das comparações das médias. A análise estatística foi realizada através do software Minitab 19. Os gráficos foram elaborados com o auxílio do Microsoft Excel® (2019).

Com base nos resultados experimentais de produção acumulada ($\text{mL}_{\text{CH}_4}.\text{gSV}^{-1}$) das diferentes amostras estudadas, foram aplicados os modelos matemáticos mais aplicados com base na literatura, sendo eles: modelo cinético de primeira ordem e modelo de Gompertz modificado. O modelo de primeira ordem (KAFLE e CHEN, 2016) foi aplicado assumindo que a hidrólise é a etapa limitante do processo de digestão anaeróbia, conforme Eq. 18.

$$G(t) = G_0 \cdot (1 - e^{(-K.t)}) \quad (18)$$

Onde:

$G(t)$: produção acumulada de metano em t dias ($\text{mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$);

G_0 : potencial de produção de metano do substrato ($\text{mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$);

K : constante de taxa produção de metano (d^{-1})

t : tempo de digestão (d)

O modelo de Gompertz modificado (GOMPertz, 1825; LAY, LI e NOIKE, 1996; KAFLE et al., 2013) foi aplicado assumindo que a atividade microbiana é proporcional a produção de metano, conforme Eq. 19.

$$G(t) = G_0 \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{\max} \cdot e}{G_0} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (19)$$

Onde:

G(t): produção acumulada de metano em t dias (mL CH₄.gSV⁻¹);

G₀: potencial de produção de metano do substrato (mL CH₄.gSV⁻¹);

R_{max}: taxa máxima de produção de metano (mL CH₄.gSV⁻¹);

λ: fase *lag* (dias);

t: tempo (dias);

e: exp (1) = 2.7183.

Para todos os modelos cinéticos aplicados no presente estudo, os parâmetros foram determinados usando modelos de regressão não linear calculados pela função 'Solver' do Microsoft Excel® (2019). O coeficiente de determinação (R²) e o erro quadrático médio (RMSE) foram usados para avaliar os indicadores estatísticos dos modelos cinéticos, conforme apresentado na Eq. 20.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n}} \quad (20)$$

Onde:

n: número de pares de dados;

i: i-ésimo valor;

O: rendimento de metano observado (mL CH₄.gSV⁻¹);

P: rendimento de metano predito (mL CH₄.gSV⁻¹).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O experimento foi dividido em duas etapas sequenciais, conforme detalhado no item 4 deste estudo. Vale ressaltar que o substrato e o cosubstrato foram coletados em quantidade suficiente para as duas etapas, sendo utilizado, portanto, exatamente o mesmo material em ambas as etapas experimentais. Apenas as caracterizações físico-químicas do inóculo estão apresentados de forma distinta, em função da coleta ter sido realizada em dois períodos diferentes (setembro/21 e maio/22).

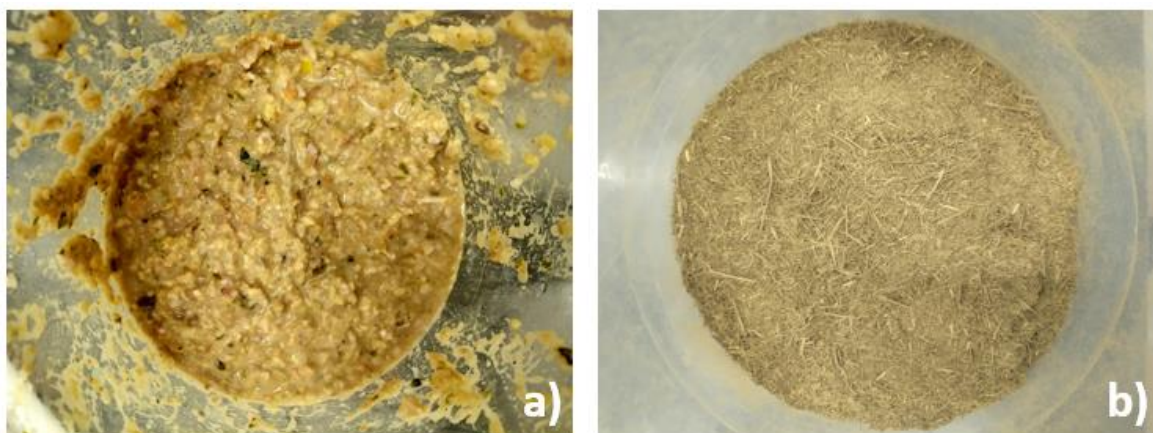
5.1 CARACTERIZAÇÕES DO SUBSTRATO, COSUBSTRATO E INÓCULOS

O resíduo alimentar foi coletado em 24 de maio de 2021 às 05h00 PM Brasil (UTC-3), na Unidade de Demonstração de Biogás e Biometano da Itaipu Binacional que é responsável por coletar e tratar o resíduo alimentar dos restaurantes internos da IB. O substrato, portanto, já estava triturado e isento de ossos, guardanapos, plásticos e outras impurezas.

As aparas de grama foram coletadas na área verde de Itaipu Binacional em 25 de maio de 2021 às 09h00 AM Brasil (UTC-3), logo após o processo de jardinagem, que conferiu um elevado teor de umidade por conta da presença do orvalho na superfície das folhas.

A Figura 16 apresenta o a) resíduo alimentar e b) aparas de grama seca e triturada.

Figura 16. Substrato e cosubstrato: a) resíduo alimentar e b) aparas de grama seca e triturada.



Fonte: AUTOR (2023).

O inóculo, por sua vez, fornecido pelo Centro Internacional de Energias

Renováveis, é proveniente de um reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) operado sob condições mesofílicas em regime de alimentação controlado, seguindo as recomendações da norma VDI 4630 (2006). As coletas ocorreram em 13 de setembro de 2021 às 09h00 AM Brasil (UTC-3) para a primeira etapa do experimento e em 20 de maio de 2022 às 14h00 PM Brasil (UTC-3) para a segunda etapa do experimento. Portanto, as caracterizações do inóculos estão apresentadas como Inóculo EXP 1 (primeira etapa do experimento) e Inóculo EXP 2 (segunda etapa do experimento).

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas do substrato, cosubstrato, codigestão e inóculos EXP 1 e EXP 2.

Tabela 16. Caracterizações físico-químicas do substrato, cosubstrato, codigestão e inóculos.

Parâmetro	Substrato	Cosubstrato	Codigestão	Inóculo**	
	RA	Gramas	RA + Gramas	EXP 1	EXP 2
ST* (g.kg ⁻¹)	171,12	301,90	216,02	34,40	30,71
SV* (g.kg ⁻¹)	150,86	255,29	186,65	33,95	18,94
STV (%)	88,17	84,56	86,40	98,69	61,69
DQO* (mg O ₂ .L ⁻¹)	1.183,51	596,13	778,50	430,69	418,11
pH	5,96	N.D.	5,99	7,81	7,96
COT* (g.kg ⁻¹)	83,11	141,83	103,69	18,86	10,52
NTK* (g.kg ⁻¹)	23,1	14,2	19,4	N.D.	N.D.
C:N	21,21	33,10	24,74	N.D.	N.D.
Carboidratos (%ST)	46,86	24,87	34,44	N.D.	N.D.
Celulose (%ST)	N.D.	51,47	N.D.	N.D.	N.D.
Hemicelulose (%ST)	N.D.	14,80	N.D.	N.D.	N.D.
Lignina (%ST)	N.D.	10,72	N.D.	N.D.	N.D.
FOS/TAC	N.D.	N.D.	N.D.	0,11	0,18

ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; DQO: demanda química de oxigênio; COT: carbono orgânico total; NTK: nitrogênio total kjeldahl; FOS: ácidos orgânicos voláteis; TAC: carbono inorgânico total; N.D.: não determinado.

*b.u.: base úmida.

**dados apresentados em g.L⁻¹

Fonte: AUTOR (2023).

5.1.1 Umidade, sólidos e carga orgânica

Nos resultados apresentados para o inóculo, especificadamente os parâmetros ST, SV, DQO e COT, utilizou-se a unidade de medida g.L^{-1} , em virtude da natureza líquida do material. As caracterizações de FOS e TAC para o substrato e cosubstrato não foram realizadas, tendo em vista que esses parâmetros têm por objetivo fornecer informações referentes à qualidade (estabilidade) de inóculos.

A partir dos dados apresentados na Tabela 16 é possível verificar o teor de sólidos do substrato, cujo resíduo alimentar apresentou os teores percentuais de $17,12 \pm 0,12\%$ de ST e $15,08 \pm 0,01\%$ de SV, resultando no teor de STV de $88,17 \pm 0,72\%$. Com relação ao cosubstrato, as aparas de grama apresentaram os teores de $30,20 \pm 0,44\%$ para ST, $25,53 \pm 0,45\%$ para SV e $84,56 \pm 0,86\%$ para STV.

Portanto, é verificada uma quantidade de material orgânico significativa na composição dos resíduos alimentares e das aparas de grama, evidenciado pelo elevado teor de STV, $88,17$ e $84,56\%$, respectivamente, parâmetro que diz respeito a quantidade de sólidos totais do material que é de fato orgânica, ou seja, a fração que pode ser consumida pelos microrganismos anaeróbios durante o metabolismo. Angelidaki et al. (2009) relatam que materiais com teores de STV acima de 80% apresentam perfis ótimos de biodegradabilidade e podem ser aplicados em processos anaeróbios.

Chen et al. (2014) relatam que o teor de ST é um importante parâmetro para processos de digestão anaeróbia (DA), que pode subdividir em dois tipos principais de processo: digestão anaeróbia em estado líquido, que opera com teores de ST entre $0,5$ e 15% e digestão anaeróbia em estado sólido, que opera com teores de ST entre 15 e 40% . Entretanto, ainda que os resíduos alimentares ($17,12\%$) e a grama ($30,20\%$) apresentem percentuais superiores a 15% , o processo é considerado digestão anaeróbia em estado líquido, tendo em vista que ao misturá-los com o inóculo, esse percentual reduz drasticamente em função do maior volume de inóculo utilizado nos ensaios, que apresentou teores de ST de $3,48 \pm 0,01\%$ para o EXP 1 e de $3,05 \pm 0,80\%$ para o EXP 2. As amostras preparadas para os experimentos 1 e 2 apresentaram teores de ST variando entre $3,79\%$ e $4,28\%$.

Kuczman et al. (2018) encontraram os teores de $15,28\%$ de ST, $13,02\%$ de SV e $85,21\%$ para STV para os resíduos alimentares de um restaurante popular do sul do Brasil, localizado na mesma região do presente estudo. Zhang et al. (2013b) obtiveram os teores de $23,1 \pm 0,3\%$ de ST, $21,0 \pm 0,3\%$ de SV e de 100% de STV para os resíduos

alimentares de um restaurante universitário de Pequim, China. Chen et al. (2014) encontraram valores de $26,9 \pm 0,3\%$ para ST, $25,2 \pm 0,3\%$ para SV e $93,6 \pm 0,5$ para STV para os resíduos alimentares provenientes de um restaurante universitário de Zhejiang, China. Neves et al. (2006b) encontraram os valores de 238 mg.g^{-1} para ST e de 214 mg.g^{-1} para SV para os resíduos de cozinha de uma universidade de Braga, Portugal.

Vale ressaltar que para cada região do mundo, existem diferenças significativas quanto a culinária e hábitos alimentares, portanto, variações podem ser encontradas no que diz respeito a composição dos resíduos alimentares. Ainda assim, é verificado que o parâmetro STV é bastante próximo aos valores encontrados na literatura, e isso evidencia a elevada fração orgânica presente nos resíduos alimentares.

Com relação as aparas de grama, Chen et al. (2014) encontraram valores bastante superiores aos deste estudo para os teores de ST e SV de aparas de grama e folhas de árvores (resíduos verdes) da Universidade de Zhejiang, China, representados pelos valores de $86,8 \pm 0,3\%$ para ST, $74,3 \pm 0,9\%$ para SV e $85,7 \pm 1,2\%$ para STV. Vale destacar que os autores realizaram a pré-secagem natural da grama em temperatura ambiente por 48 horas antes de submeter às análises físico-químicas, isso reduziu o teor de orvalho presente na superfície das folhas e aparas de grama, diferentemente do presente estudo, que submeteu as aparas de grama com orvalho (ou seja, mais umidade) às análises físico-químicas.

Da mesma forma, Perin et al. (2020) também obtiveram valores superiores ao deste estudo para ST e SV, analisando aparas de grama da área verde da Universidade Estadual de Londrina, Paraná, Brasil. Os valores foram de 93% para ST, 84% para SV e 90% para STV. Os autores também realizaram a pré-secagem do material durante 5 dias em temperatura ambiente.

Portanto, é possível justificar essa divergência nos teores de ST e de SV, visto que as aparas de grama do presente estudo foram coletadas na área verde (Figura 11) logo após o processo de jardinagem e foram imediatamente preservadas, não sendo realizada a pré-secagem em temperatura ambiente do material antes das caracterizações físico-químicas, como os autores fizeram (CHEN et al., 2014; PERIN et al., 2020).

De qualquer forma, a umidade referente as gotas de orvalho não influenciaram nos demais ensaios desta pesquisa, pois o material foi desidratado para posterior submissão aos pré-tratamentos e análises de PBM, ficando apenas para os valores de ST e SV apresentados em base úmida essa divergência. Por outro lado, para os valores obtidos para STV que despreza os valores de umidade do resíduo, é verificado que

estão bastante próximos aos encontrados por Chen et al. (2014) e Perin et al. (2020).

O valor encontrado de $84,56 \pm 0,85\%$ para STV encontra-se no limite mínimo favorável ($>80\%$) para que ocorra uma degradação microbiológica anaeróbica eficiente, uma vez que o valor está acima de 80% (ANGELIDAKI et al., 2009). Ainda assim, devido às características recalcitrantes das aparas de grama *in natura*, elucidadas através do teor de lignina ($10,72\%_{ST}$), existem controvérsias sobre a sua aplicabilidade e viabilidade como substrato no processo de digestão anaeróbia (MENON e RAO, 2012).

Os inóculos EXP 1 e EXP 2 apresentaram as seguintes concentrações de sólidos, respectivamente: $3,48 \pm 0,36\%$ e $3,05 \pm 0,80\%$ para ST, $3,44 \pm 0,37\%$ e $1,87 \pm 0,06\%$ para SV e de $98,69 \pm 0,12\%$ e $61,69\%$ para STV. Naturalmente, o inóculo apresenta uma baixa concentração de sólidos, devido a ação das bactérias e microrganismos que já degradaram uma parcela significativa dos sólidos durante o seu metabolismo. Nesse contexto, ocorre um acréscimo da umidade em decorrência da redução dos sólidos, visto que o processo microbiológico anaeróbio converte a matéria orgânica em metano, dióxido de carbono e água (CHERNICHARO, 2007; PITK et al., 2013) além de outros gases em concentrações traço (KAINTHOLA et al, 2019).

Em relação aos SV dos inóculos, verifica-se que existe uma diferença de $1,57\%$ entre as concentrações do EXP 1 e do EXP 2. Em função do inóculo ter sido fornecido pelo Centro Internacional de Energias Renováveis, não é possível justificar essa diferença, mas o Centro baseia a sua metodologia na norma VDI 4630 (2006) e tem acreditação da norma ISO 17025:2017 (ABNT, 2017).

Quando comparados com dados da literatura, é possível verificar que os teores de ST, SV e STV dos inóculos EXP 1 e EXP 2 estão dentro do range praticado por outros pesquisadores. Chen et al. (2014) utilizaram o inóculo proveniente de um digestor anaeróbico mesofílico que apresentou concentrações superiores as deste estudo, sendo de $13,6 \pm 0,2\%$ para ST, de $6,4 \pm 0,1$ para SV e de $47,1 \pm 0,2$ para STV. Perin et al. (2020) utilizaram o inóculo de um Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF) de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), com as concentrações muito próximas as deste estudo, sendo $3,84\%$ para ST, $2,3\%$ para SV e de $59,9\%$ para STV.

Vale ressaltar que o valor de SV do inóculo é de fundamental importância para estudos de PBM, uma vez que a partir desse valor é calculada a quantidade de substrato e cosubstrato que devem ser inseridas em cada reator para o ensaio PBM (STEINMETZ et al., 2012).

A DQO, por sua vez, é um parâmetro utilizado apenas para avaliar a carga

de poluição de resíduos, onde ocorre uma superestimativa em função da oxidação química dos compostos orgânicos. O parâmetro expressa os seus resultados em termos de quantidade de oxigênio (O_2) necessária para oxidação dos contaminantes (matéria orgânica). No presente estudo, a DQO apresentou os seguintes valores para substrato, cosubstrato, codigestão e inóculos EXP 1 e EXP 2, respectivamente: $1.183,51 \pm 402,30$, $596,13 \pm 126,23$, $778,50 \pm 15,99$, $430,69 \pm 3,86$ e $474,74 \pm 22,46$ mg $O_2.L^{-1}$. Esses valores indicam o potencial poluidor, principalmente para o resíduo alimentar.

Gueri (2017) em seu estudo encontrou valores de DQO para resíduos alimentares de um restaurante popular localizado no Paraná, Brasil, na faixa de 99,45 a 101,01 g $O_2.L^{-1}$. Ratanatamskul et al. (2014) obtiveram a DQO de 232,80 mg $O_2.L^{-1}$, para resíduos alimentares de um restaurante universitário de Bangkok, Tailândia. Conforme relatado anteriormente, é comum encontrar valores de parâmetros divergentes em se tratando de resíduo alimentar, devido aos hábitos alimentares de cada país, tendo em vista que existem variações na composição dos resíduos.

Por outro lado, é possível reduzir drasticamente os valores de DQO quando submetido ao processo de digestão anaeróbia, como desenvolvido por Kuczman et al. (2018), que realizaram a digestão anaeróbia de resíduo alimentar (DQO de 129,8 g $O_2.L^{-1}$) em um reator tipo CSTR e modo de alimentação semi-contínuo, onde obtiveram reduções de 82,3% para a DQO, resultando no valor de 21,8 g $O_2.L^{-1}$. Não foram estudadas as reduções do parâmetro DQO em função de eventuais intercorrências que ocorreram com os equipamentos do laboratório da UNILA.

A DQO das aparas de grama pré-tratada foram inferiores ao encontrado por Edwiges et al. (2019), que submeteram a grama aos pré-tratamentos com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10%, e obtiveram os resultados de DQO de 1.908 ± 34 , 2.336 ± 57 e 2.457 ± 60 mg $O_2.L^{-1}$, respectivamente, onde se observa um aumento na DQO de acordo com o acréscimo de reagente no pré-tratamento. Também não foram realizadas análises de DQO para as amostras de aparas de grama pré-tratadas com NaOH.

A DQO dos inóculos EXP 1 e EXP 2 utilizados no presente estudo ($430,69 \pm 3,86$ e $474,74 \pm 22,46$ mg $O_2.L^{-1}$, respectivamente) foi muito semelhante aos resultados obtidos por Zou et al. (2020), que encontraram o valor de 473,4 mg $O_2.L^{-1}$ para a DQO solúvel de um inóculo proveniente do decantador secundário da ETE de Shenzhen, China. Existem grandes variações para o parâmetro DQO de inóculos, uma vez que a sua origem é bastante variada.

5.1.2 pH e alcalinidade

Com relação aos valores de pH apresentados na Tabela 16, verifica-se que os resíduos alimentares se apresentaram ligeiramente ácidos, com o pH de 5,96. Para o processo de digestão anaeróbia, diversos autores recomendam que o pH esteja contido entre 6,3 a 7,8, em virtude da inibição metanogênica que pode ocorrer com pH fora dessa faixa (LEMA e MÉNDEZ, 1997; CHERNICHARO, 2007). Aquino e Chernicharo (2005) relatam que os microrganismos operantes na digestão anaeróbia são subaproveitados quando o pH se encontra fora da faixa ideal, podendo até sofrer severa inibição em decorrência de valores demasiadamente ácidos ou básicos.

Zhang et al. (2013b) também obtiveram valores ácidos para o pH dos resíduos alimentares de um restaurante universitário, entre 4,1 e 4,4. Já para o inóculo proveniente de um reator tipo CSTR operando com resíduos alimentares, os autores encontraram o valor de 7,5. Da mesma forma, no presente estudo o inóculo apresentou o pH de 7,8, dentro da faixa desejada para o processo de digestão anaeróbia. Prabhu et al. (2021) relatam que o valor ótimo de pH para a digestão anaeróbia de resíduos alimentares encontra-se exatamente ao valor de 7,034.

Kuczman et al. (2018) encontraram o valor de pH para resíduos alimentares de um restaurante popular na faixa de 5,98, bastante próximo ao deste estudo. Ainda assim, logo após o processo de digestão anaeróbia, o pH dos autores ficou entre 7,9 e 8,01. Portanto, verifica-se que o pH do substrato do presente estudo pode ser submetido ao processo de digestão anaeróbia, uma vez que será diluído juntamente com o inóculo, o qual apresentou pH dentro da faixa desejada.

Com relação aos parâmetros FOS e TAC, bastante utilizados na Alemanha, são análogos à relação AGV e alcalinidade (AV/AT) no que diz respeito a uma análise de baixo custo para verificação do equilíbrio microbiológico e estabilidade do processo de digestão anaeróbia (VOß et al., 2009), ou seja, também dispõe informações valiosas sobre a qualidade do inóculo.

O parâmetro TAC, carbono total inorgânico, serve para avaliar a capacidade tampão do inóculo, usualmente apresentado em $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ enquanto o parâmetro FOS representa o teor de ácidos graxos voláteis (também denominado AGV) do inóculo, apresentado em $\text{mg CH}_3\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$ (VOß et al., 2009). Através da relação destes parâmetros é possível verificar possíveis inibições entre outros problemas no inóculo ou

durante o processo de digestão anaeróbia, antes que ocorram alterações no pH (TUNES, 2017).

No presente estudo, a relação FOS/TAC obtida foi de 0,11 e 0,18 para os inóculos EXP 1 e EXP 2, respectivamente, e são valores dentro da faixa considerada estável para processos anaeróbios. Assim como obtido por Tunes (2007), que encontrou os valores de 0,157 - 0,195 para o efluente de reator UASB operando com vinhaça. Voß et al. (2009) indicam que os valores de FOS/TAC se apresentam na faixa de 0,15 a 0,45 para que o processo de digestão anaeróbia ocorra de maneira plena.

5.1.3 Relação C:N

A partir das concentrações de COT e NTK obtidas para o substrato, cosubstrato e inóculo, foi possível calcular a relação C:N, que é um importante parâmetro para avaliar substratos para a digestão anaeróbia, uma vez que permite entender como o substrato fornecerá energia para o metabolismo dos microrganismos ao mesmo tempo em que sustenta o crescimento microbiano. Os valores recomendados são entre 20 a 30 (VERMA, 2002).

O presente estudo resultou em relações C:N de 21 para os resíduos alimentares, de 33 para as aparas de grama, de 24,74 para a mistura de resíduos alimentares com aparas de grama (sem pré-tratamento). Zhanget al. (2014) relatam que o desempenho da digestão anaeróbia é afetado pela relação C:N, onde uma relação ótima, contida entre 20 a 30, sugere que haverá nutrientes suficientes para suportar o crescimento dos microrganismos bem como para fornecer energia para seu metabolismo. Wang et al. (2012) encontraram a melhor produção de biogás quando a relação C:N foi de 27,2. Os autores realizaram diferentes misturas de resíduo alimentar, com esterco de aves e palhada de trigo. Além disso, os autores relatam que as relações C:N contidas em 25 a 30 apresentaram ótima performance no processo de digestão anaeróbia, promovendo o pH estável e mantendo baixas as concentrações de NAT e amônia livre (NH_3).

Portanto, no presente estudo, a relação C:N de 25 obtida para as amostras em codigestão está exatamente na faixa considerada ideal para processos de digestão anaeróbia (KUCZMAN et al., 2018; WANT et al., 2020). Por outro lado, os resíduos alimentares isoladamente apresentam o valor de 21, que é inferior ao considerado ideal e, portanto, a codigestão com as aparas de grama na proporção de 50% (m/m) praticada no presente estudo pode ter contribuído com a performance do processo de produção de

metano.

Zhang et al. (2011) encontraram a relação C:N de 13,2 para resíduos alimentares de uma cantina universitária em Yogin, Coreia. Shamurad et al. (2020) encontraram a relação C:N de apenas 13,6 para os resíduos alimentares (produção sintética) e para balancear o parâmetro, os autores optaram por utilizar um tipo de gramínea (palha de trigo) em codigestão, que apresentou uma relação C:N de 81,3.

Chen et al. (2014) verificaram que a amostra com proporção de 40:60 (resíduo alimentar:resíduo verde) foi a que apresentou os melhores resultados de geração de metano, em função da sinergia da mistura que elevou a relação C:N, partindo de 14,4 (100:0 - monodigestão de resíduo alimentar) para 15,8, quando houve a aplicação de 60% (v/v) de aparas de grama na amostra. Vale destacar que no presente estudo também foi observado um aumento na relação C:N (24,74) nas amostras formuladas para a codigestão anaeróbia (50% m/m de aparas de grama), muito próxima a razão que apresentou os melhores resultados obtidos por Chen et al. (2014).

Neves et al. (2006b) encontraram o valor de 13 mgN-NH₄.g⁻¹ para os resíduos de cozinha e 98 mgN-NH₄.g⁻¹ para resíduos de cevada, um material lignocelulósico, que conseqüentemente elevou a relação C:N das mesclas para os ensaios de codigestão anaeróbia.

5.1.4 Carboidratos e determinações bromatológicas

Os teores de carboidratos para os resíduos alimentares, aparas de grama e a mistura para codigestão apresentados na Tabela 16, elucidam a quantidade de açúcares disponíveis para os microrganismos. O valor obtido de 46,86% para os resíduos alimentares é significativamente elevado, o que era esperado em função da sua finalidade na alimentação humana. Zhang et al. (2011) encontraram o teor de carboidratos de 61,9% para os resíduos alimentares. Li et al. (2010) obtiveram o teor de carboidratos de 55,2% para os resíduos alimentares. Zhang et al. (2014) relatam que os carboidratos são rapidamente hidrolisados por bactérias fermentativas em moléculas menores e substratos orgânicos solúveis (por exemplo, ácidos graxos, glucoses e aminoácidos), que por sua vez são rapidamente consumidos pelos microrganismos subsequentes do processo de digestão anaeróbia.

Os teores de carboidratos de 24,87 e 34,44% para as aparas de grama e

codigestão, respectivamente, também se apresentaram relativamente elevados, o que pode ter contribuído para uma rápida hidrólise e conversão aos açúcares de cadeia menor. Por outro lado, os teores de lipídeos (não verificados neste estudo) impactam mais significativamente na produção de metano do que os carboidratos, podendo gerar até três vezes mais (ZHANG et al., 2014).

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina, avaliados apenas para as aparas de grama, apresentaram os respectivos valores: 51,47, 14,80 e 10,72%. Tais parâmetros são fundamentais para avaliar as características de biomassas lignocelulósicas. Apenas para conhecimento, Chen et al. (2014) obtiveram os valores de 32,1, 23,7 e 14,1% para a celulose, hemicelulose e lignina dos resíduos verdes (aparas de grama e podas de árvores) utilizados no seu experimento PBM em codigestão com resíduos alimentares. Wang et al. (2019b) obtiveram valores de 42,6% para celulose, 34,6% para a hemicelulose e de 6,5% para a lignina das suas amostras de aparas de grama.

Portanto, ainda que exista uma ampla diversidade de gramíneas e resíduos verdes, a lignina sempre estará presente em quantidades expressivas. Vale ressaltar que a deslignificação é o parâmetro comumente utilizado na análise de eficiência de pré-tratamentos alcalinos (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al., 2019).

5.2 ENSAIOS DE PRODUÇÃO BIOQUÍMICA DE METANO

O ensaio de produção bioquímica de metano seguiu a norma VDI 4630 (2006), de modo a facilitar a replicabilidade do estudo e dar amparo para as comparações com outros estudos. Conforme relatado anteriormente, o ensaio PBM foi dividido em duas etapas sequenciais (EXP 1 e EXP 2), de modo a obter a melhor configuração do pré-tratamento alcalino com NaOH nas aparas de grama.

No primeiro experimento a duração foi de 29 dias e no segundo experimento foi de 31 dias. Em ambos os ensaios quando foi observada uma geração de biogás menor que 1% do total gerado, o experimento foi encerrado (STEINMETZ et al., 2012). Todos os volumes gerados, portanto, estão normalizados às CNTP e apresentados em NmL (mililitros normalizados).

Conforme recomenda a norma VDI 4630 (2006), também foi realizado o ensaio controle positivo nas duas etapas experimentais, que utiliza o substrato padrão celulose microcristalina de alta pureza (20 µm, Sigma-Aldrich/Alemanha), de modo a verificar se há atividade satisfatória no inóculo através do ensaio de atividade metanogênica

específica (AME). Os ensaios para o controle positivo foram realizados em triplicata, resultando no EXP 1 uma produção de biogás de $625,44 \pm 21,49 \text{ NmL.gSV}^{-1}$, igual a 85% de recuperação do potencial teórico do substrato e, no EXP 2 uma produção de biogás de $643,22 \pm 18,78 \text{ NmL.gSV}^{-1}$, igual a 86% de recuperação do potencial teórico do substrato. Portanto, foi validada a atividade microbiológica dos inóculos EXP 1 e EXP 2 para os demais ensaios PBM.

Vale ressaltar que a produção de biogás proveniente dos inóculos ($134,52 \pm 8,31$ no EXP 1 e $31,14 \pm 2,99 \text{ NmL.gSV}^{-1}$ no EXP 2) foram subtraídas dos respectivos valores de PBM das amostras de cada etapa e o potencial de produção de biogás foi calculado de acordo com a quantidade de sólidos voláteis inseridos em cada reator (SV adicionado). Dessa forma é possível obter a produção líquida de biogás dos ensaios, uma vez que se subtrai a produção endógena, referente a produção de biogás proveniente de frações remanescentes de material orgânico presentes no inóculo (NEVES et al., 2008).

5.2.1 Valores de PBM, pH, redução de sólidos e efeitos de sinergia

Nas Tabela 17 e Tabela 18 estão apresentados os resultados obtidos ao final dos experimentos EXP 1 e EXP 2. No EXP 2 foi possível calcular o efeito de sinergismo da codigestão em função do PBM das aparas de grama terem sido determinados separadamente (monodigestão) e em paralelo aos ensaios de codigestão.

Tabela 17. Valores PBM, pH e percentuais de redução de SV do EXP 1.

Amostra	pH	PBM (NmL. gSV ⁻¹)	Redução (%SV)	T90 (d)
Inóculo EXP 1	7,81	$134,52 \pm 11,75$	20,01	24
Controle EXP 1	8,08	$427,06 \pm 129,54^a$	27,08	21
COD-0%	8,13	$339,48 \pm 37,86^a$	30,53	21
COD-1%	8,05	$258,39 \pm 31,92^a$	20,18	17
COD-3%	8,00	$418,70 \pm 84,20^a$	21,86	16
COD-5%	8,06	$384,94 \pm 13,56^a$	23,77	20

Letras minúsculas iguais indicam que não há diferenças significativas entre as médias dos grupos.
FONTE: AUTOR (2023).

Tabela 18. Valores PBM, pH, percentuais de metano, redução de SV, T90 e efeito de sinergismo do EXP 2.

Amostra	pH	PBM	Metano	Redução	T90	Efeito
		(NmL. gSV ⁻¹)	(%)	(%SV)	(d)	(%)
Inóculo EXP 2	7,96	31,14 ± 2,99	25	42,69	24	N.D.
Controle EXP 2	8,02	329,16 ± 72,02 ^{ab}	69	28,06	15	N.D.
COD-0h	8,01	253,95 ± 75,00 ^{ab}	60	26,52	17	-11
COD-12h	8,08	250,84 ± 28,30 ^{ab}	64	29,41	16	6
COD-24h	8,00	192,62 ± 82,72 ^{ab}	64	29,59	17	27
COD-48h	8,03	189,62 ± 30,90 ^{ab}	66	41,82	17	10
G-0h	8,01	128,19 ± 31,35 ^{ab}	48	15,73	22	N.D.
G-12h	8,04	204,47 ± 50,81 ^{ab}	57	40,25	17	N.D.
G-24h	8,03	194,99 ± 94,59 ^{ab}	59	33,82	14	N.D.
G-48h	8,06	94,54 ± 20,04 ^b	61	35,58	22	N.D.

Letras minúsculas iguais indicam que não há diferenças significativas entre as médias dos grupos.
 FONTE: AUTOR (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 17 e Tabela 18, é possível verificar que os valores de pH para todas as amostras ficaram ligeiramente básicos, ainda assim, próximos do limite considerado aceitável para a produção de metano, visto que a ação metanogênica pode ocorrer na faixa de 6,5 a 8,5, tendo como faixa ótima de 7,0 a 8,0 (WEILAND, 2010). O processo de digestão anaeróbia sofre severa inibição com o pH abaixo de 6 ou acima de 8,5 (AQUINO e CHERNICHARO, 2007), o que não foi observado no presente estudo.

Morales-polo et al. (2021) ressaltam que o aumento no pH em sistemas batelada ocorre em função do consumo do hidrogênio (H₂) formado nas etapas iniciais do processo (acidogênese), que geralmente ilustram picos de produção de biogás nos primeiros dias. A evolução do pH, portanto, pode representar uma boa atividade metanogênica nos reatores anaeróbios

Gueri et al. (2018) nas suas caracterizações físico-químicas após o ensaio PBM dos resíduos alimentares, obtiveram o pH de 8,26, muito próximo ao do presente estudo. É possível justificar o pH básico devido às reações que ocorrem em função do armazenamento do biogás no *headspace* dos frascos reatores (batelada), onde há uma fração de CO₂ e esse gás pode se solubilizar na fase líquida (SCHIRMER et al., 2014), promovendo a formação de bicarbonatos, que por sua vez, promovem um aumento na alcalinidade e no pH (VON SPERLING, 2005).

Lisboa e Lansing (2013) encontraram valores de pH neutros ao final do experimento PBM, na faixa de 7,07 a 7,27, realizando a codigestão anaeróbia de resíduos

alimentares com esterco de bovino leiteiro. Chen et al. (2014), por outro lado, obtiveram pH superiores aos encontrados neste estudo. Os autores desenvolveram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos verdes, variando as proporções da mistura, e ao final do ensaio de PBM, obtiveram os pHs dentro da faixa de 8,34 a 8,39. Em ambas as situações, os autores não verificaram inibições em decorrência do pH.

Ainda com base nas Tabelas 17 e 18, verifica-se que para todos os ensaios de codigestão (COD), tanto no EXP 1 quanto no EXP 2, ocorreu uma redução no valor do PBM das amostras em relação aos Controles EXP 1 e EXP 2. Isso se deu pela maior fração (em peso) de resíduos alimentares incubados nos reatores controle, uma vez que quando foram realizadas as amostras para os ensaios de codigestão (relação 1:1 de resíduo alimentar com aparas de grama), ocorreu uma redução de 50% (em peso de SV) de resíduo alimentar inserido em cada reator, qual foi suprida com a mesma quantidade em peso de SV de aparas de grama, justamente para manter a relação inóculo:substrato + cosubstrato fixa em 0,1 no EXP 1 e em 0,5 no EXP 2.

Chen et al. (2014) comentam que devido à alta biodegradabilidade dos resíduos alimentares, em função dos excelentes teores de umidade (ZHANG et al., 2014) os valores dos ensaios PBM de fato se apresentam altos. Todavia, existe uma preocupação em se utilizar unicamente os resíduos alimentares em processos de digestão anaeróbia (monodigestão) por longos períodos de detenção, devido à baixa relação C:N que pode promover diversos agentes inibidores, como a rápida geração de ácidos graxos voláteis (AGV) no início do processo (decaimento do pH) e a geração de amônia livre proveniente das proteínas. Da mesma forma, a monodigestão de resíduos lignocelulósicos, como é o caso das aparas de gramas, apresenta diversos desafios técnicos, como os baixos teores de nutrientes no reator, hidrólise lenta (recalcitrância) e longos períodos de retenção.

É importante ressaltar que os resíduos alimentares têm uma tendência natural a acidificação, devido a rápida taxa de hidrólise no início do processo de digestão que libera ácidos orgânicos em abundância (ANDRADE, 2018). No entanto, esse problema não foi observado no presente estudo, visto que a capacidade tampão proveniente do inóculo EXP 1 (relação FOS/TAC de 0,11) e inóculo EXP 2 (relação FOS/TAC de 0,18) foram suficientes para manter o pH em níveis próximos da neutralidade e, portanto, favorável ao desenvolvimento dos microrganismos atuantes na digestão anaeróbia, pois os valores estão muito próximos do limite considerado ideal, que é de 0,1 a 0,5 (SANCHÉZ et al., 2005).

No EXP 1, as amostras de codigestão com aparas de grama COD-0%,

COD-1%, COD-3% e COD-5% apresentaram, respectivamente, os PBM 21%, 39%, 2% e 10% menores se comparados ao Controle EXP 1. Dessa forma foi verificado que a amostra COD-3% apresentou o melhor resultado e mais próximo ao obtido pelo Controle EXP 1, denotando que houve aprimoramento na performance do processo nessas condições, quais então foram fixadas (3% de NaOH) para o EXP 2. No EXP 2, por sua vez, as amostras de codigestão com aparas de grama COD-0h, COD-12h, COD-24h e COD-48h apresentaram, respectivamente, os PBM 23%, 24%, 41% e 42% menores se comparados ao Controle EXP 2.

Chen et al. (2014) realizaram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos verdes sem pré-tratamento em diferentes proporções (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100) e obtiveram os seguintes PBM: $326,4 \pm 30,7$, $305,9 \pm 7,2$, $284,6 \pm 10,0$, $272,1 \pm 26,6$, $211,2 \pm 9,1$ e $164,6 \pm 4,8$ mL.gSV⁻¹, respectivamente. Os autores destacam que de acordo com o aumento da proporção de resíduos verdes (aparas de grama) na mistura com os resíduos alimentares, ocorre uma redução no valor do PBM das amostras (em média 49,6%), como foi também observado no presente estudo. Isso ocorre devido às características recalcitrantes presente nas aparas da grama (sem pré-tratamento), que dificultam a atividade microbiana e enzimática na conversão da matéria orgânica em biogás (EDWIGES et al., 2019).

Contudo, os autores verificaram através da análise de sinergismo (LABATUT et al., 2011) que as amostras de codigestão apresentaram um acréscimo na taxa de produção de metano, sendo a amostra com proporção de 40:60 de resíduo alimentar com resíduo verde correspondente a um aumento de 18,7%. Os autores também ressaltam que a adição de resíduo verde em codigestão com resíduo alimentar pode reduzir drasticamente o TRH do processo.

Perin et al. (2020) observaram que a codigestão de resíduos alimentares com resíduos verdes (podas de árvores e aparas de grama) em reatores de escala piloto de 500 L em modo de alimentação contínua foram positivas, proporcionando mais controle sobre os parâmetros chave do processo, como o pH, alcalinidade e AGV durante a codigestão anaeróbia se comparado a monodigestão anaeróbia de resíduo alimentar.

Edwiges et al. (2019) encontraram resultados semelhantes ao desenvolverem a codigestão anaeróbia de RFV com resíduos de jardinagem (aparas de grama). Os autores verificaram o PBM menor das aparas de grama (285 ± 29 L_N.kgSV⁻¹) em comparação ao PBM dos RFV (514 ± 16 L_N.kgSV⁻¹) e destacam que a natureza lignocelulósica das aparas de grama, de fato, promove menores valores de PBM.

Alino (2020) realizou a codigestão de resíduos de frutas e verduras (RFV) com resíduos de aparas de grama (RAG) pré-tratada com NaOH nas concentrações de 1% (RAGP 1%), 3% (RAGP 3%) e 5% (RAGP 5%) por 12 horas, obtiveram os seguintes PBM (valores expressos em $L_N.kgSV^{-1}$): 486,0 \pm 4,0 para RAG, 959,0 \pm 11,0 para RFV, 555,0 \pm 17,0 para RAGP 1%, 553,0 \pm 17,0 para RAGP 3% e 564,0 \pm 8,0 para RAGP 5%. Semelhantemente ao presente estudo, o autor também verificou uma redução no PBM ao realizar a codigestão de RFV com RAG, por outro lado, quando ocorreu o pré-tratamento alcalino com NaOH a 1, 3 e 5%, foi verificado o aumento no PBM das amostras de 15, 13 e 16%, respectivamente, quando comparadas a amostras de RAG sem pré-tratamento.

Ainda que ocorra uma redução no valor do PBM das amostras em codigestão com aparas de grama, essa é considerada uma excelente estratégia para elevar as taxas de degradação da matéria orgânica, devido principalmente pelas sinergias e efeitos complementares que aprimoram o balanço de nutrientes e diluem os compostos inibitórios. Vale ressaltar que nos ensaios de codigestão com aparas de grama pré-tratada, foi possível obter maiores reduções de sólidos voláteis, principalmente na etapa experimental 2 (Tabela 18). Pei et al. (2014) também encontraram maiores reduções dos sólidos (ST e SV) após o pré-tratamento alcalino com NaOH, justificando esse ótimo resultado aos benefícios proporcionados à jusante do processo de fermentação (*downstream*).

No presente estudo, foram verificados os aumentos de 23 e 13% no valor do PBM após a realização do pré-tratamento alcalino com NaOH em 3 e 5%, respectivamente. Portanto, é possível afirmar que o pré-tratamento com 3% de NaOH gerou melhores condições para o desenvolvimento dos microrganismos envolvidos no processo, uma vez que ocorreu a produção de biogás 23% maior se comparado ao COD-0%. No entanto, quando foi aplicado o pré-tratamento com NaOH a 1% (COD-1%), um efeito negativo foi observado, que reduziu em 24% o valor do PBM se comparado ao COD-0%. Nesse caso, pode-se sugerir que o pré-tratamento com 1% de NaOH não foi capaz de promover a designificação das aparas de grama. Da mesma forma, o pré-tratamento COD-5% que apresentou o PBM menor que o COD-3%, torna evidente que o pré-tratamento com 3% de NaOH foi o mais eficiente, uma vez que utilizou menor quantidade de reagente e promoveu os melhores resultados. Portanto, justifica-se a melhor configuração do EXP 1 quando a concentração de NaOH foi de 3%, que foi fixada para os ensaios do EXP 2.

Na segunda etapa experimental as amostras de codigestão com aparas de grama pré-tratada apresentaram valores de PBM inferiores ao ensaio sem pré-tratamento

(COD-0h). Ainda assim, por meio da análise de sinergismo (LABATUT, ANGENET e SCOTT, 2011), é possível verificar efeitos positivos de 6, 27 e 10% para as amostras COD-12h, COD-24h e COD-48h, respectivamente, enquanto a amostra COD-0h apresentou um efeito adverso de -11%. Portanto, ficam evidenciados os benefícios da codigestão anaeróbia com aparas de grama pré-tradada com 3% NaOH. Nesse caso, a amostra que apresentou o melhor efeito de sinergismo foi a COD-24h.

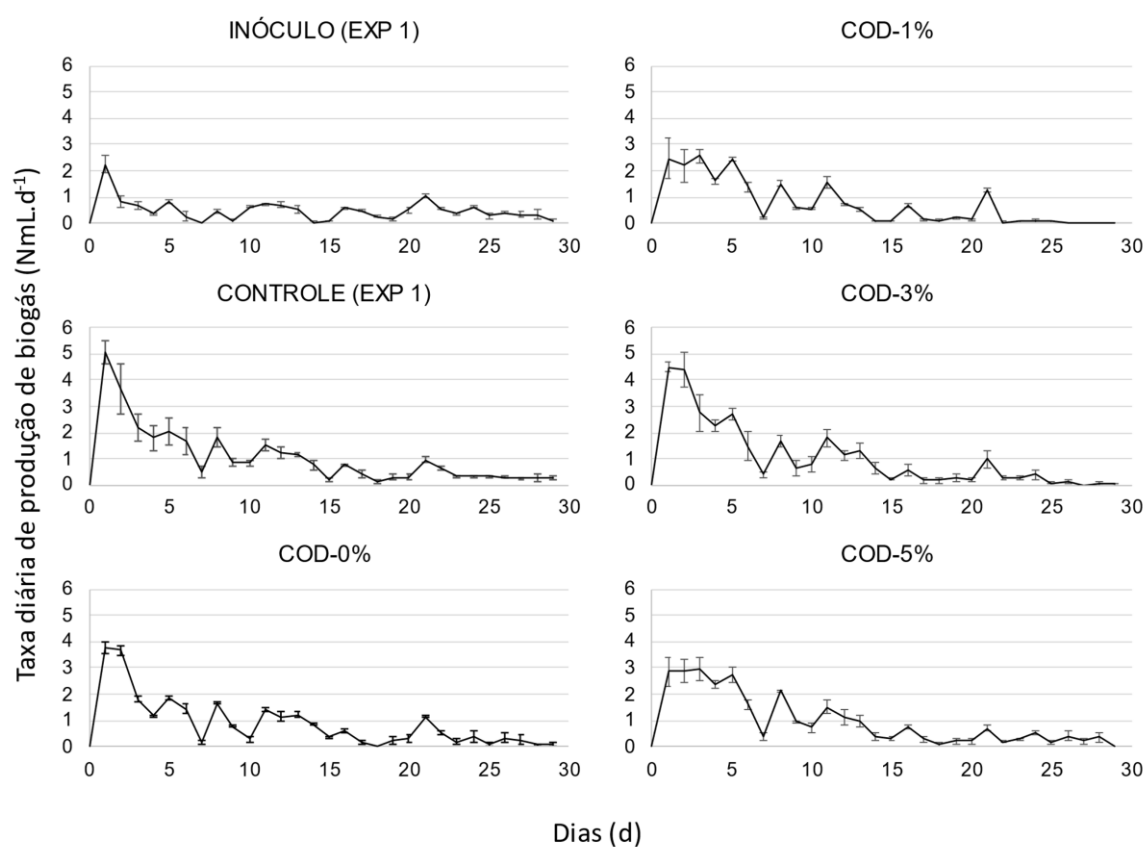
Neves et al. (2006b) relatam que o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos com álcali saponifica os ésteres de ácido galático associados às cadeias de xilano, que resulta na quebra da reticulação e nos aumentos da capacidade de intumescimento e dos tamanhos dos poros, promovendo melhor difusividade. Dessa forma, as enzimas hidrolíticas tem seu acesso facilitado ao substrato, e as bactérias acidogênicas podem fermentar a lignocelulose já no início do processo.

Edwiges et al. (2019) também encontraram os melhores resultados de PBM quando os resíduos de jardinagem (aparas de grama) foram pré-tratados com a hidrólise alcalina com 3% de NaOH em temperatura ambiente (20°C) durante 12 horas. Em seu estudo, o resultado de PBM para a amostra pré-tratada com 3% de NaOH foi de $458 \pm 8 \text{ LN.kgSV}^{-1}$, o que representou um incremento de 42% na produção de biogás se comparado ao ensaio controle (sem pré-tratamento), que foi de $323 \pm 6 \text{ LN.kgSV}^{-1}$.

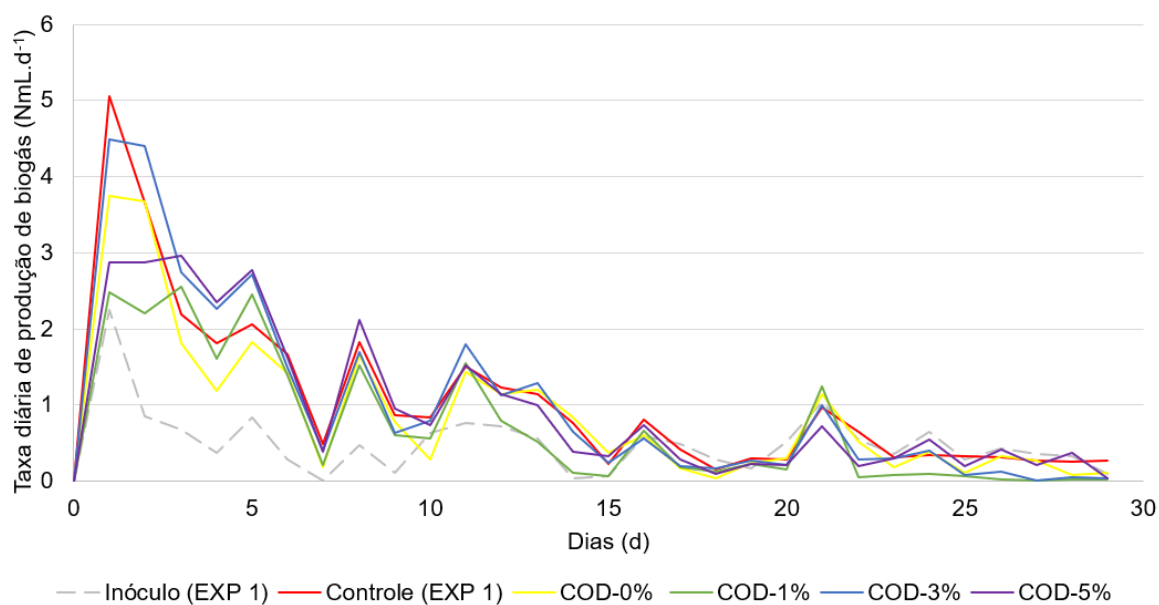
5.2.2 Taxas diárias de produção de biogás dos ensaios PBM.

Abaixo estão discutidos os gráficos do ensaio PBM do EXP 1 e do EXP 2 de forma conjunta. Vale lembrar que as etapas foram realizadas em datas distintas, onde a quantidade de material orgânico (gSV) inserido em cada reator foi diferente bem como os inóculos utilizados, conforme explicado no item 4.2, justificando assim a diferença dos valores de PBM, que estão apresentados no eixo das ordenadas dos gráficos.

Nas Figuras 17 e 18 estão apresentadas as taxas de produção de biogás ao longo da primeira etapa experimental (EXP 1) com o desvio padrão e nas Figuras 19 e 20 estão apresentadas as taxas de produção de biogás ao longo da segunda etapa experimental (EXP 2) com o desvio padrão.

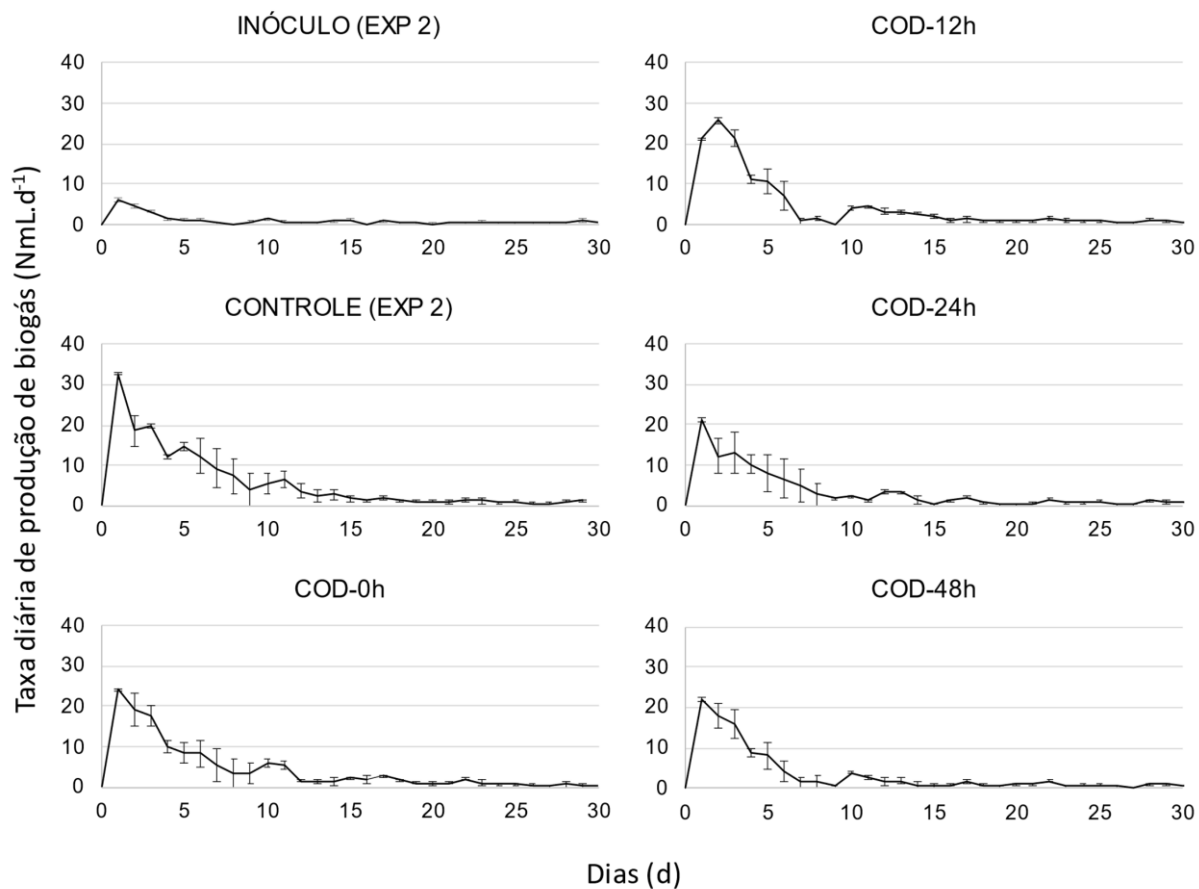
Figura 17. Taxa de produção diária de biogás do EXP 1.

Fonte: AUTOR (2023).

Figura 18. Comparativo entre as taxas de produção de biogás do EXP 1.

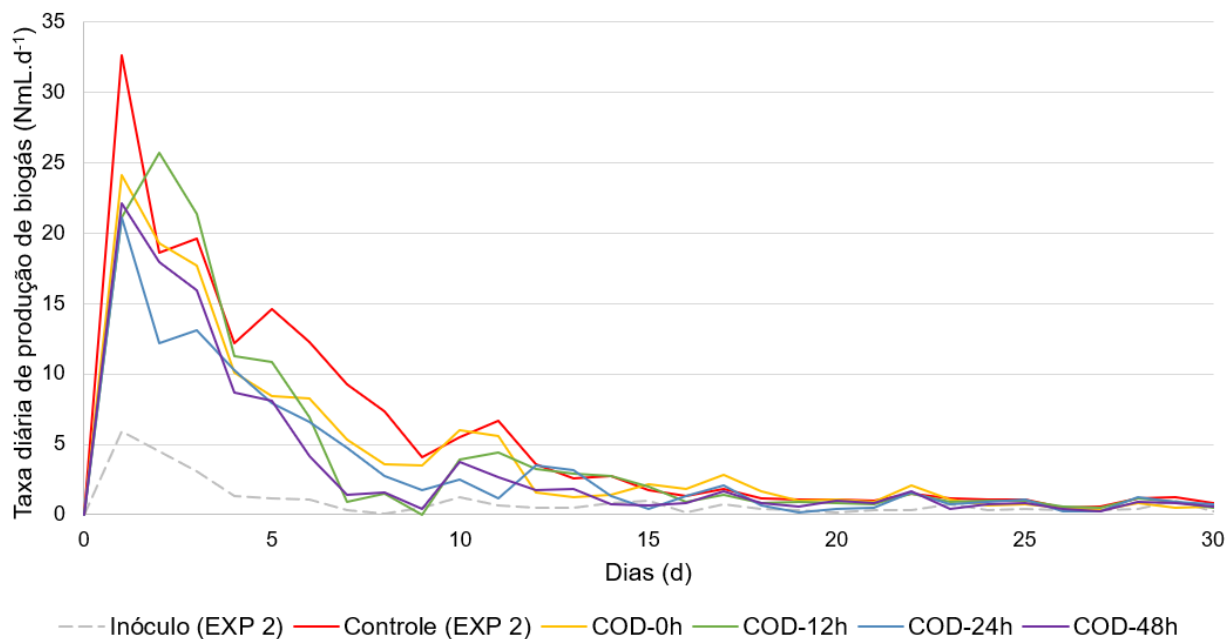
Fonte: AUTOR (2023).

Figura 19. Taxa de produção diária de biogás do EXP 2.



Fonte: AUTOR (2023).

Figura 20. Comparativo entre as taxas de produção de biogás do EXP 2.



Fonte: AUTOR (2023).

Por meio das Figuras 17 e 19, é possível observar que para todas as amostras as curvas de produção diária de biogás apresentaram um comportamento bastante semelhante ($p < 0,05$). Os picos de produção de biogás ocorreram logo nos primeiros 5 dias e a partir do 25º dia, reduções significativas foram observadas referente à produção diária de biogás, resultando em variações 1% menores se comparado ao total de biogás gerado para cada amostra. Portanto, do 25º ao 30º dia dos experimentos, quando foi confirmada essa variação constante e inferior à 1% na produção diária de biogás, o ensaio PBM foi encerrado, conforme é preconizado na norma VDI 4630 (2006).

O pico de produção nos primeiros dias do experimento ocorre em virtude da presença de compostos solúveis facilmente biodegradáveis, que são rapidamente consumidos pelos microrganismos e convertidos em biogás. Da mesma forma, no final do experimento quando ocorre uma menor disponibilidade de material orgânico nos frascos reatores, naturalmente é verificada uma redução na produção diária de biogás (VON SPERLING, 1996).

Chen et al. (2014) ao realizarem codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos verdes de acordo com a norma VDI 4630 (2006), também encontraram picos de produção de biogás no primeiro dia do experimento, e indicaram esse comportamento a rápida aclimatação dos microrganismos (inóculo) ao substrato e cosubstrato.

O mesmo padrão foi observado por Alino (2020), que encontrou picos de produção de biogás logo nos primeiro 5 dias do ensaio PBM e observaram reduções significativas após o 20º dia. O autor verificou a produção diária de biogás de resíduos de frutas e vegetais em codigestão com aparas de grama pré-tratada com NaOH nas proporções de 1, 3 e 5% sob condições mesofílicas (37°C) durante 12 horas, e apontaram a rápida produção de biogás no início do experimento em função da quantidade de matéria orgânica prontamente disponível para degradação.

Gueri et al. (2018) também encontraram o pico de produção de biogás antes do 5º dia do ensaio PBM de resíduos alimentares de um restaurante popular sob condições mesofílicas (30°C). Os autores explicam que o pico de produção de biogás nos primeiros dias se dá devido às condições de anaerobiose do meio, em virtude da recirculação do gás inerte (N₂) em cada reator, que fornece as condições ótimas para o desenvolvimento dos microrganismos. Da mesma forma, os autores verificaram uma redução considerável na produção diária de biogás a partir do 20º dia, que praticamente cessou.

Morales-polo et al. (2021) observaram o mesmo comportamento, onde obtiveram as maiores taxas de produção de biogás até o 16º dia da digestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras com e sem pré-tratamento. Os autores desenvolveram o ensaio PBM de acordo com a norma ISO 11734:1999 (UNE-EN, 1999).

Vale destacar que as taxas de produção de biogás das amostras COD-1% e COD-5% no início do experimento foram irrisórias se comparadas a taxa do Inóculo EXP 1, o que pode denotar uma possível inibição do processo. Quanto ao pré-tratamento com 5% de NaOH, destacam que a elevada carga do reagente, entre 5 a 9% de NaOH (MULLER, 2019), pode ocasionar toxicidade aos microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia devido a função dos íons Na^+ , além de gerar dificuldades para o descarte final desse efluente. Por outro lado, a amostra COD-1%, que utilizou apenas 1% de NaOH no pré-tratamento, também apresentou um comportamento negativo na taxa de produção diária de biogás no início do ensaio PBM. Isso pode ter ocorrido em função da ineficiência do pré-tratamento com a baixa concentração deste reagente, uma vez que a taxa se apresentou muito semelhante da amostra COD-0%, quando não houve pré-tratamento do cosubstrato, conforme apresentado na Figura 16.

Por outro lado, na Figura 17 pode ser observado um aumento nas taxas de produção de biogás na amostra COD-3% se comparada a COD-0%. Em média, nos 5 primeiros dias, houve um aumento na taxa de produção de biogás de 46%. Tal comportamento se manteve nos 5 dias seguintes, resultando em taxas de produção de biogás 57% maiores comparado ao COD-0%. Nesse sentido, é possível afirmar a eficiência do pré-tratamento nestas condições, tendo em vista os acréscimos na taxa de produção de biogás (LABATUT et al., 2011).

Já na Figura 19, quando a concentração de NaOH foi fixada em 3% e apenas variou o tempo de contato no pré-tratamento (EXP 2), é possível observar que as taxas de produção de biogás das amostras (COD-12h, COD-24h e COD-48h) se mantiveram equivalentes ou até mesmo superiores as taxas das amostras COD-0h (sem pré-tratamento) e Inóculo EXP 2.

Nas Figuras 18 e 20, observando os perfis de produção de biogás das amostras Controle EXP 1 e Controle EXP 2 (monodigestão de resíduo alimentar) juntamente com as amostras COD-0% e COD-0h (codigestão de resíduo alimentar com aparas de grama sem pré-tratamento), é verificada uma redução no pico de produção de biogás. Isso se dá em virtude da redução da quantidade (em peso de SV) de resíduos alimentares inseridos nos reatores, que foram suplementados com a mesma quantidade

(em peso de SV) de aparas de grama sem pré-tratamento. Nesse contexto, deve-se levar em conta a composição dos resíduos alimentares, que apresentam elevados teores de carboidratos (46,86%), o que torna evidente uma maior produção de biogás já nos primeiros dias de experimento, uma vez que tais componentes são mais facilmente digeríveis se comparados aos compostos lignocelulósicos presentes nas aparas de grama (KAINTHOLA et al, 2019).

Portanto, era esperada uma redução no teor de matéria orgânica prontamente disponível aos microrganismos, devido as características recalcitrantes presentes na composição lignocelulósica das aparas de grama, dado pelo teor de lignina de 10,72%, que dificultou a ação enzimática e microbiana e resultou em menores taxas de produção de biogás nos primeiros dias do ensaio PBM (HERRERO, 2019).

Nos 5 primeiros dias, em média, as taxas de produção da amostra COD-0% foram 17% inferiores ao Controle EXP 1 e da amostra COD-0h foram 18% inferiores ao Controle EXP 2. Portanto, fica nítido que a recalcitrância das aparas de grama (sem pré-tratamento) reduzem as taxas de geração de biogás. Vale ressaltar que no 15º dia do experimento EXP 1, a amostra COD-0% apresentou uma taxa de produção 71% maior que o Controle EXP 1, denotando uma possível atividade tardia das enzimas extracelulares, responsáveis por hidrolisar os açúcares das cadeias lignocelulósicas para os microrganismos (ARIUNBAATAR et al., 2014).

Edwiges et al. (2019) também observaram picos de produção de biogás atrasados para as amostras que não foram submetidas ao pré-tratamento alcalino com NaOH. Os autores justificaram o atraso ao elevado teor de lignocelulose que continham nas aparas de grama. Vale ressaltar que as aparas de grama do presente estudo foram obtidas no mesmo local em que Edwiges et al. (2019) coletaram, no Parque Tecnológico de Itaipu (PTI).

Quando as aparas de grama foram pré-tratadas com 1 e 5% de NaOH no EXP 1, as taxas de produção se apresentaram menores que a amostra COD-0% (sem pré-tratamento), evidenciando a ineficiência do pré-tratamento nestas concentrações. Portanto, a partir desse resultado optou-se por fixar a concentração em 3% de NaOH para a segunda etapa do experimento.

Ainda que do 10º ao 15º dia do experimento 1, a amostra COD-3% tenha apresentado a taxa de produção menor que a do COD-0%, uma vez que nesse período o COD-0% apresentou a maior taxa de produção em função da hidrólise tardia das cadeias lignocelulósicas, é possível justificar que o pré-tratamento alcalino com 3% de NaOH

colaborou para as taxas de hidrólise de um modo geral, facilitando o acesso dos microrganismos às cadeias celulósicas e hemiceluloses da grama já nos primeiros dias do experimento, ou seja, elevando a eficiência do processo de codigestão anaeróbia (BRUINSMA, 2015).

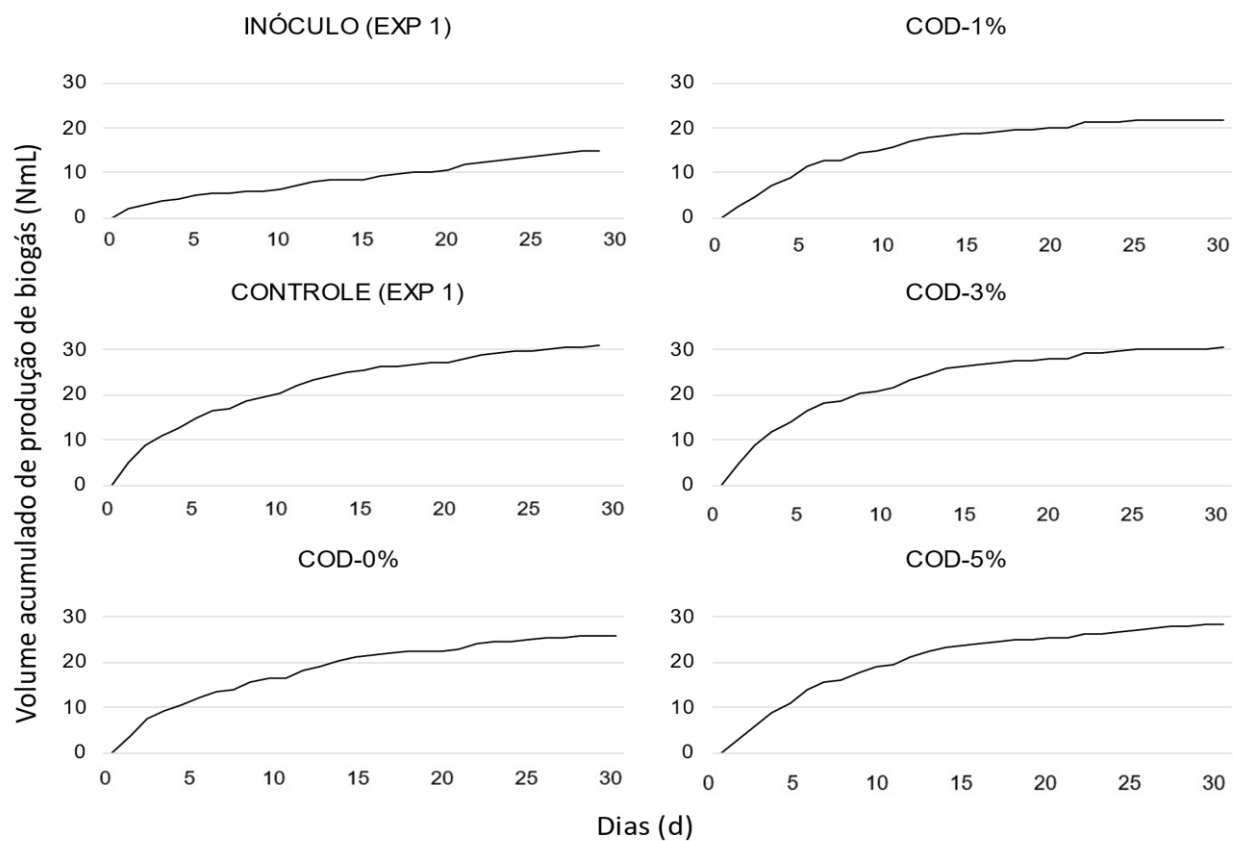
Já no experimento 2, foi verificada uma taxa de produção maior quando as aparas de grama foram pré-tratadas com 3% de NaOH durante apenas 12 horas. As taxas de produção foram, em média, 10% superiores a amostra COD-0h. As amostras pré-tratadas durante 24 e 48 horas foram respectivamente, em média, 8 e 10% menores se comparadas a amostra COD-0h. Isso evidencia que o menor tempo de contato (12 horas) entre as aparas de grama e o reagente durante o pré-tratamento foi suficiente para obter um excelente resultado para o processo.

Outro detalhe interessante que pode ser observado na Figura 20, é que a amostra COD-12h apresentar um pico de geração de biogás bastante semelhante ao da amostra Controle EXP 2, que continha uma maior quantidade de SV (em peso) de resíduos alimentares, que são altamente biodegradáveis e favorecem os elevados picos de produção de biogás. Nesse caso, fica explícito que os açúcares das aparas de grama foram disponibilizados rapidamente aos microrganismos envolvidos no processo de codigestão anaeróbia promovendo uma produção de biogás mais acentuada já no início do processo que interfere diretamente no TRH do processo de digestão anaeróbia (KAINTHOLA et al, 2019).

5.2.3 Curvas acumuladas de produção de biogás dos ensaios PBM.

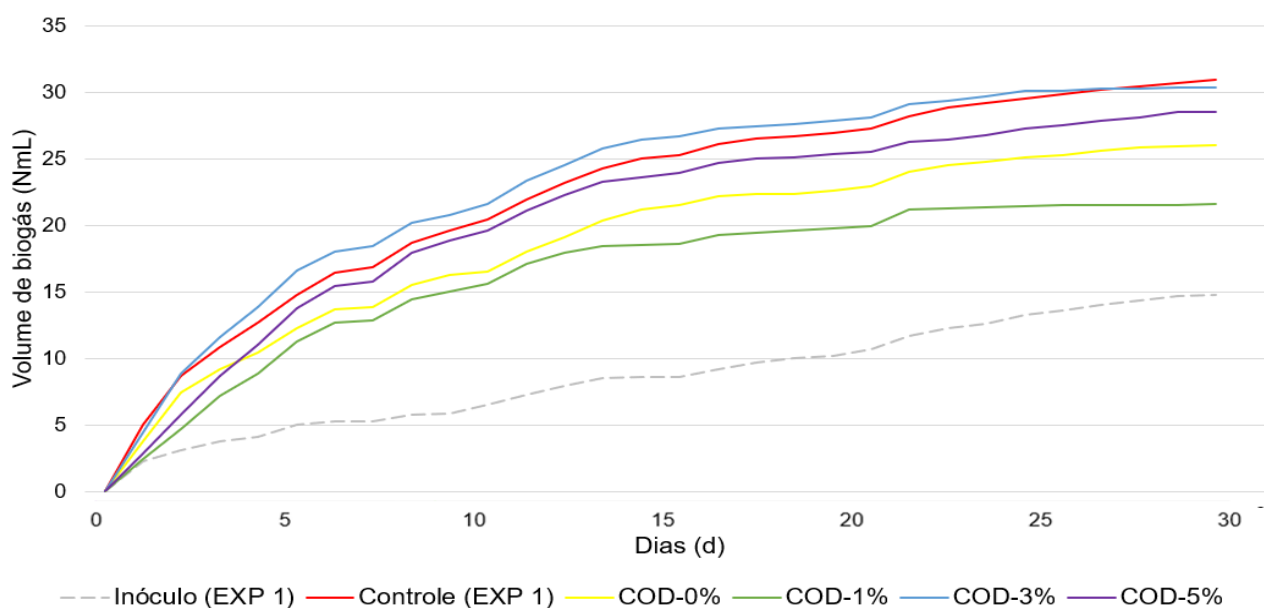
As Figuras 21 e 22 mostram as curvas de produção acumulada de biogás da primeira etapa experimental (EXP 1) e as Figuras 23 e 24 apresentam as curvas de produção acumulada de biogás da segunda etapa experimental (EXP 2).

Figura 21. Produção acumulada de biogás do EXP 1.

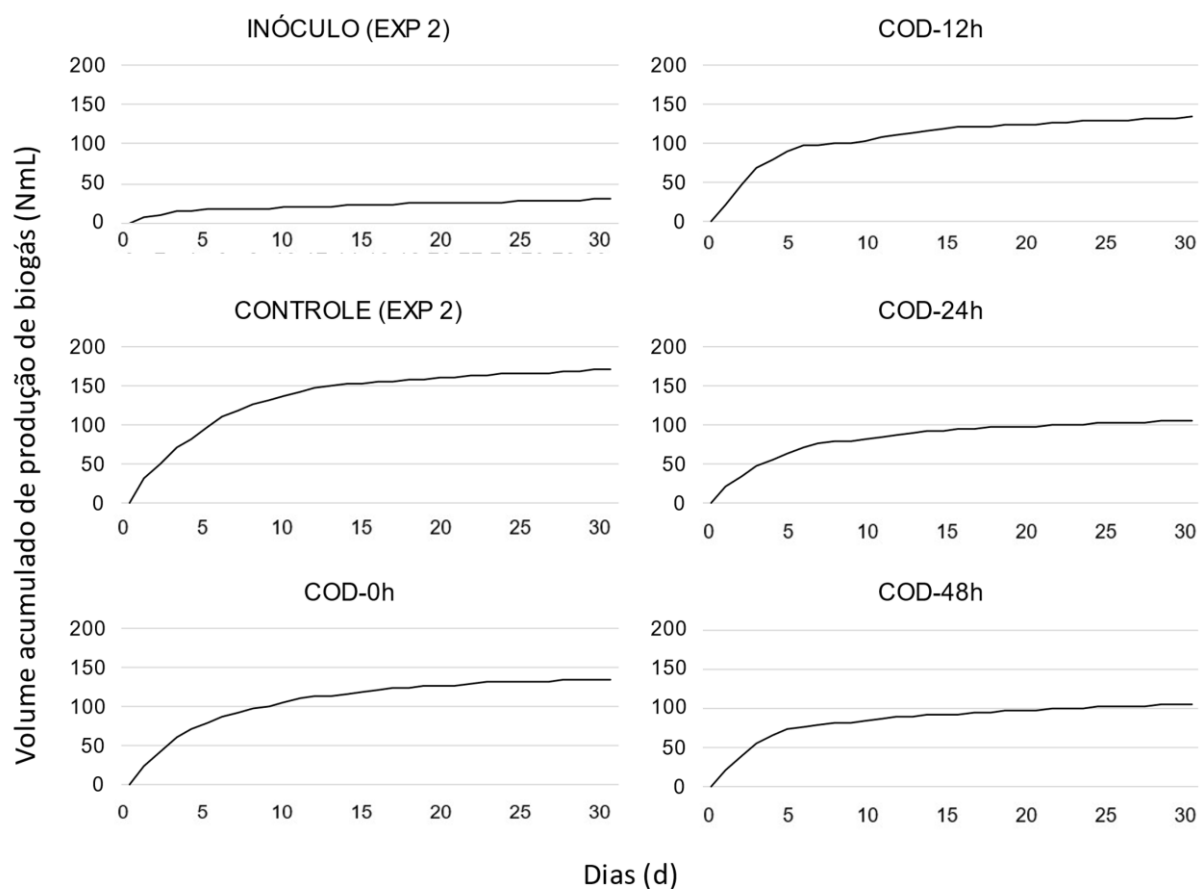


Fonte: AUTOR (2023).

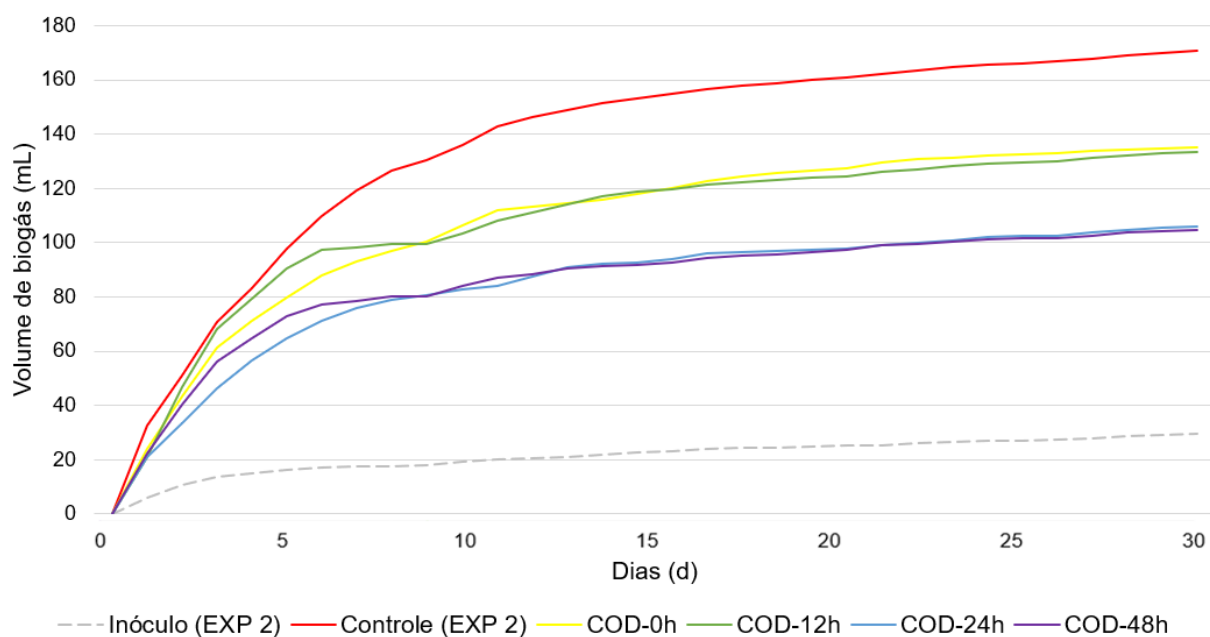
Figura 22. Comparativo entre as curvas de produção acumulada do EXP 1.



Fonte: AUTOR (2023).

Figura 23. Produção acumulada de biogás do EXP 2.

Fonte: AUTOR (2023).

Figura 24. Comparativo entre as curvas de produção acumulada do EXP 2.

Fonte: AUTOR (2023).

Através das Figuras 21 e 23, nota-se que imediatamente após a incubação dos frascos reatores (dia 1), as curvas de produção de biogás iniciaram com uma rápida inclinação e ao longo do experimento, por volta do 20 ao 25º dia, as curvas assumiram a estabilidade. Portanto, é possível afirmar que não ocorreram inibições severas no processo, uma vez que quando ocorrem inibições, as curvas assumem um comportamento oscilante, onde podem existir inclinações positivas tardias ao longo da curva acumulada ou até mesmo, valores negativos de produção de biogás, o que ocasionaria uma inclinação negativa na curva de produção acumulada. A Figura 11 ilustra adequadamente uma curva de produção acumulada que sofreu inibição.

Na primeira etapa experimental, 50% do total de biogás produzido (T_{50}) foi obtido nos dias 6º, 6º, 5º, 5º e 6º para os ensaios Controle EXP 1, COD-0%, COD-1%, COD-3% e COD-5%, respectivamente. Na EXP 2, o T_{50} foi obtido nos dias 5º, 4º, 3º, 4º e 3º para os ensaios Controle EXP 2, COD-0h, COD-12h, COD-24h e COD-48h, respectivamente. É interessante observar que em todos os casos em que ocorreu o pré-tratamento com NaOH, a produção de 50% de biogás foi atingida mais rapidamente. Isso comprova que o pré-tratamento de fato proporcionou melhores condições para o acesso ao material orgânico biodegradável das aparas de grama por parte dos microrganismos e enzimas extracelulares (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Neves et al. (2008) obtiveram o T_{50} das amostras de resíduo alimentar sintético, com excesso de carboidratos (d) no dia 6º, resultados muito próximos aos Controle EXP 1 e EXP 2. Os autores destacam que os resíduos alimentares apresentam ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) na sua composição, que pode limitar a velocidade global de reação. Portanto, é possível afirmar que a codigestão com aparas de grama submetidas ao pré-tratamento alcalino pode proporcionar menores TRH para a codigestão anaeróbia com resíduos alimentares (CHEN et al., 2014), tendo em vista uma maior produção de biogás em menor tempo (GUNASEELAN, 2004). Contudo, o parâmetro T_{50} ainda é pouco usado para avaliar a eficiência de estudos de digestão anaeróbia. O parâmetro mais utilizado para essa finalidade é a produção técnica de biogás (T_{90}), que representa o tempo necessário para se obter 90% da produção total de biogás (GUNASEELAN, 2004).

Através do parâmetro T_{90} , é reforçada essa justificativa, uma vez que o COD-0% alcançou a apenas no 21º dia do EXP 1; já os ensaios com aparas de grama pré-tratada com 1, 3 e 5% de NaOH, obtiveram o T_{90} nos dias 17º, 16º e 20º, respectivamente. Outro ponto positivo para a concentração de 3% de NaOH. Na segunda etapa experimental,

quando foi mantida a concentração de 3% e variou-se o tempo, o T_{90} para as amostras COD-0h, COD-12h, COD-24h e COD-48h foram nos dias 17^o, 16^o, 17^o e 17^o, respectivamente. Nesse aspecto, a amostra COD-12h apresentou a obtenção do T_{90} mais rapidamente, elucidando novamente que com menor tempo de contato do reagente com o cosubstrato é possível obter os melhores resultados.

Isso também foi observado com Alino (2020), que realizou a codigestão de resíduos de frutas e verduras com aparas de grama e obteve reduções para o T_{90} de 18 dias (amostra sem pré-tratamento) para 14, 8 e 12 dias, submetendo as aparas de grama aos pré-tratamentos com 1, 3 e 5% de NaOH durante 12 horas, respectivamente. Verifica-se, portanto, que o pré-tratamento com 3% de NaOH durante 12 horas é possível obter uma redução no T_{90} , o que implica diretamente no TRH do processo de digestão anaeróbia (KAFLE e CHEN, 2016). Vale ressaltar que o parâmetro TRH não pode ser muito curto, pois em sistemas de estágio único, os microrganismos de crescimento lento (ex. metanogênicos) podem ser lavados para fora do reator (RATANATAMSKUL et al., 2014).

Edwiges et al. (2019) encontraram reduções no T_{90} para as amostras de codigestão anaeróbia de RFV com resíduos de jardinagem (aparas de grama) sem pré-tratamento e pré-tratada com NaOH a 1%, 3% e 5% durante 12 horas, realizando o ensaio PBM de acordo com a norma VDI 4630 (2006). Os resultados de T_{90} para o ensaio Controle (sem pré-tratamento) foi de 14 dias, para os pré-tratamentos com 1% de NaOH foi de 8 dias, com 3% de NaOH foi de 11 dias e para ensaio com 5% de NaOH foi de 21 dias. Nesse caso, verifica-se um aumento do T_{90} de acordo com o aumento da concentração da solução de NaOH. Ainda assim, os autores relatam que com a aplicação do pré-tratamento com NaOH a 3% durante 12 horas, foi possível reduzir o valor parâmetro T_{90} de 14 para 11 dias, evidenciando que a solução alcalina foi capaz de quebrar os compostos lignocelulósicos. Os autores ainda relatam que em quantidades acima de 3% de NaOH, inibições podem vir a ocorrer (EDWIGES et al., 2019).

Gunaseelan et al. (2004) ao realizar o PBM de diferentes amostras de RFV variando sua composição em termos de celulose, proteína, lipídeos e carboidratos, verificaram que o T_{90} foi obtido apenas entre os dias 40 e 50 de fermentação. Ou seja, a aplicação do cosubstrato (aparas de grama) pode reduzir drasticamente o TRH de resíduos alimentares. No presente estudo, o T_{90} dos resíduos alimentares foi, em média, de 18 dias.

Muller (2019) comenta que o pré-tratamento alcalino com NaOH é capaz de provocar um enfraquecimento na estrutura fibrosa, reduzindo a força de parte das ligações da lignina com a celulose e as hemiceluloses. Portanto, é elevada a

biodegradabilidade dos compostos lignocelulósicos, visto que aumenta o tamanho dos poros, liberando o acesso para as bactérias fermentarem, promovendo benefícios para a produção de biogás. E quando as aparas de grama pré-tratadas são utilizadas como suplemento nutricional na codigestão anaeróbia com resíduos alimentares, ficam evidentes os benefícios gerados por meio da redução no parâmetro T_{90} bem como pelos efeitos sinérgicos observados.

5.2.4 Efeitos do pré-tratamento alcalino com NaOH nas aparas de grama.

A biomassa lignocelulósica apresenta diversas barreiras quanto a sua utilização em processos de digestão anaeróbia, em função da sua composição que consiste majoritariamente em celulose, hemiceluloses e lignina, quais estão fortemente conectadas entre si na parede celular, promovendo elevada resistência à abrasão biológica e enzimática que, conseqüentemente, torna a taxa de hidrólise lenta e reduz a eficiência global do processo de fermentação (SAWATDEENARUNAT et al., 2015).

Portanto, ainda que a monodigestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos sem pré-tratamento não seja interessante do ponto de vista econômico, nesse estudo foram realizados os ensaios PBM de amostras contendo apenas aparas de grama com e sem pré-tratamento, respeitando a proporção de 0,5 entre o inóculo e o cosubstrato (peso em SV equivalente ao Controle EXP 2), de modo a possibilitar a avaliação dos efeitos sinérgicos para a codigestão anaeróbia com resíduos alimentares (LABATUT, ANGENET e SCOTT, 2011) bem como para entender como o pré-tratamento alcalino com NaOH aprimorou a digestibilidade destes resíduos. Vale ressaltar que os ensaios PBM das aparas em monodigestão foram realizados apenas na segunda etapa experimental (EXP 2).

A Tabela 19 apresenta o incremento no PBM das aparas de grama após serem submetidas ao pré-tratamento alcalino com NaOH, bem como os teores de metano e as reduções de sólidos voláteis.

Tabela 19. Incremento do valor de PBM e de metano, reduções de SV das aparas de grama.

Amostra	Incremento (%PBM)	Metano (%CH₄)	Redução (%SV)
G-0h	-	48	15,73
G-12h	59,50	57	40,25
G-24h	52,11	59	33,82
G-48h	-26,25	61	35,58

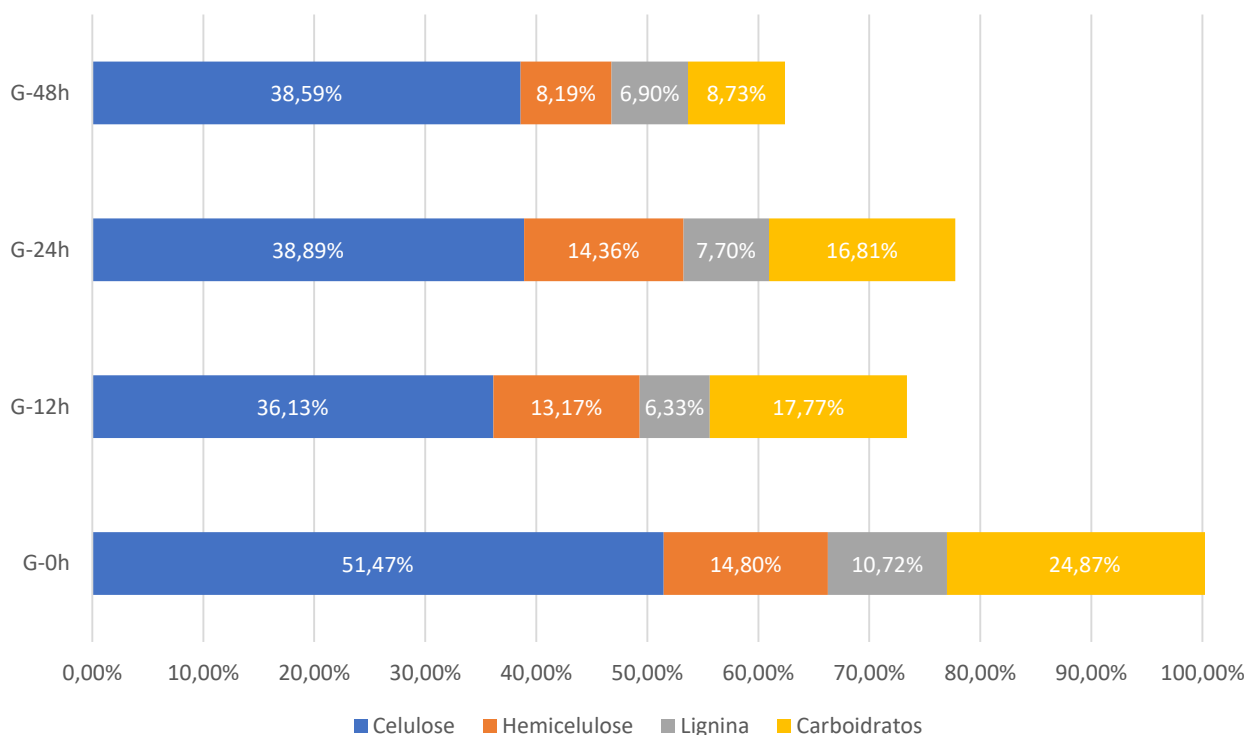
Fonte: AUTOR (2023).

Verifica-se através da Tabela 19 que a amostra G-12h apresentou o melhor resultado em relação ao incremento do valor do PBM e a redução de sólidos voláteis. Da mesma forma, os teores de metano das amostras pré-tratadas com NaOH se apresentaram muito próximos e superiores ao teor de metano da amostra de aparas de grama sem pré-tratamento.

Chen et al. (2020) também encontraram valores de PBM superiores quando as amostras de resíduos de palhada de trigo foram pré-tratadas com 0,1 mol/L de NaOH (*wet state*). Os autores relataram que em todos os casos em que ocorreu um pré-tratamento, tanto ácido quanto alcalino, foi possível obter biogás com mais velocidade se comparados as amostras controle (sem pré-tratamento). Isso ocorreu em função do pré-tratamento facilitar o acesso aos açúcares da lignocelulose resultante da destruição da composição refratária, bem como da hidrólise gradual das hemiceluloses e celulose.

O incremento no valor do PBM e a maior redução de SV das amostras pré-tratadas com NaOH em comparação com o Controle também foi observado por Zhang et al. (2013d), que indicam que a biodegradabilidade do substrato foi aprimorada a partir do pré-tratamento, promovendo melhores condições para o processo. Estes fatos ainda podem ser observados na Figura 25, que apresenta os teores de celulose, hemicelulose, lignina e carboidratos das aparas de grama.

Figura 25. Teores de celulose, hemicelulose, lignina e carboidratos das aparas de grama.



Fonte: AUTOR (2023).

Por meio da Figura 25, verificam-se que os respectivos teores de celulose, hemicelulose e lignina aos valores de 51,47, 14,8 e 10,72% para as aparas de grama sem pré-tratamento (G-0h) correspondem com dados obtidos na literatura. Os resultados obtidos por Chen et al. (2014) para amostras de resíduos verdes apresentaram os valores de 32,1%, 23,7% e 14,1% para a celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Wang et al. (2019b) também obtiveram valores próximos, sendo de 42,6% para celulose, 34,6% para a hemicelulose e de 6,5% para a lignina das suas amostras de aparas de grama. Quando ao teor de 24,87% de carboidratos e as reduções causadas de acordo com o pré-tratamento alcalino com NaOH, fato que também foi observado por Salehian et al. (2013), onde os autores explicam que de acordo com o tempo de exposição do pré-tratamento alcalino a porosidade aumenta em função da quebra das ligações cruzadas ésteres entre hemiceluloses, celulose e lignina, e isso pode resultar na decomposição dos polissacarídeos dissolvidos e formação de grupo finais estáveis (reações de descamação) que podem afetar negativamente o rendimento na bioconversão.

As reduções dos teores de celulose das aparas de grama foram de 29,80%, 24,44% e 25,02% para as amostras pré-tratadas com 3% de NaOH durante 12, 24 e 48h, respectivamente. Para os teores de hemiceluloses, houve uma redução irrisória com os

pré-tratamentos durante 12 e 24h, apenas o pré-tratamento durante 48h permitiu uma redução de 44,66%. Quanto aos teores de lignina, onde o pré-tratamento químico alcalino tem mais efetividade na remoção (XIE et al., 2011; SALEHIAN et al., 2013), foram verificadas reduções significativas, de 40,95% para a amostra G-12h, de 28,17% para a amostras G-24h e de 35,63% para a amostras G-48h.

Portanto, o pré-tratamento alcalino foi eficiente na deslignificação das aparas de grama. Montgomery e Bochmann (2014) comentam que o pré-tratamento alcalino causa o inchaço na biomassa, promovendo a solubilização total ou parcial da lignina. Kaur et al. (2020) ainda reforçam que além do inchaço da biomassa, em paralelo é aumentada a área interna, diminuindo o grau de polimerização e separação entre as ligações carboidratos-lignina. De maneira mais específica, o pré-tratamento com álcali promove a saponificação dos ésteres de ácido urônico associados com as cadeias de xilana biomassa, levando ao aumento da capacidade de intumescimento e do tamanho dos poros, melhorando a difusividade das enzimas hidrolíticas e facilitando as interações enzimáticas na etapa de fermentação da biomassa pré-tratada (NEVES et al., 2006a).

Por outro lado, também foram verificadas reduções nos teores de carboidratos das aparas de grama, que foram progressivas de acordo com o tempo do pré-tratamento, sendo elas: 28,55% para 12h, 32,41% para 24h e 64,90% para 48h. Portanto, quanto maior o tempo de contato do reagente com as aparas de grama, maiores são as perdas de carboidratos, que são componentes de interesse na digestão anaeróbia, uma vez que são facilmente consumidos e convertidos em metano (ZHANG et al., 2011). Essa redução era esperada, dado que a própria celulose e as hemicelulose são compostas por carboidratos, evidenciando a remoção destes componentes. Ainda assim, foi verificado que o pré-tratamento por 48h não gerou resultados satisfatórios, em função da baixa deslignificação e a agressiva redução das hemiceluloses e carboidratos, se comparados ao pré-tratamento durante 12h.

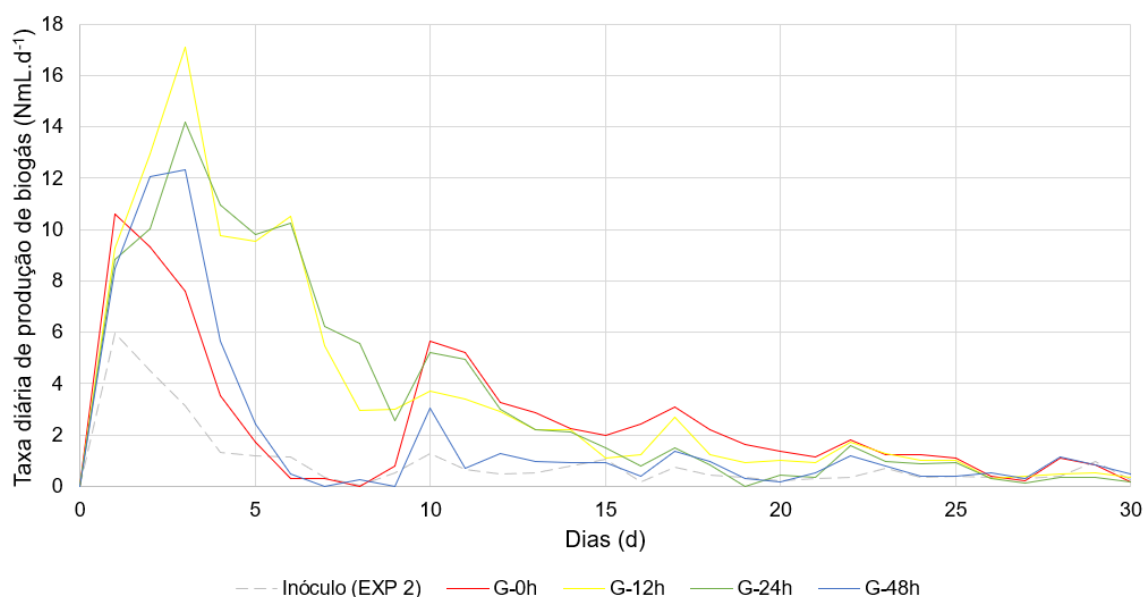
Nesse sentido, o tempo de contato de 12h, além de promover uma maior deslignificação das aparas de grama (40,95%), foi a amostra que apresentou a menor perda de carboidratos (28,55%), o maior incremento no valor do PBM (59,50%) e na redução de SV (40,25%), denotando assim a melhor eficiência entre os tempos de contatos que foram estudados.

Os parâmetros FDN e FDA, também apresentaram reduções significativas, principalmente o FDN, que partiu de 79,62% para 43,64, 43,79 e 46,18% quando as aparas de grama foram pré-tratadas por 12, 24 e 48 horas, respectivamente. Outro parâmetro

interessante para medir a eficiência de um pré-tratamento é o grau de solubilização (não verificado neste estudo), que segundo Jankovičová et al. (2022) o pré-tratamento alcalino com NaOH apresenta um grau de solubilização muito mais rápido e superior as demais modalidades de pré-tratamento químico.

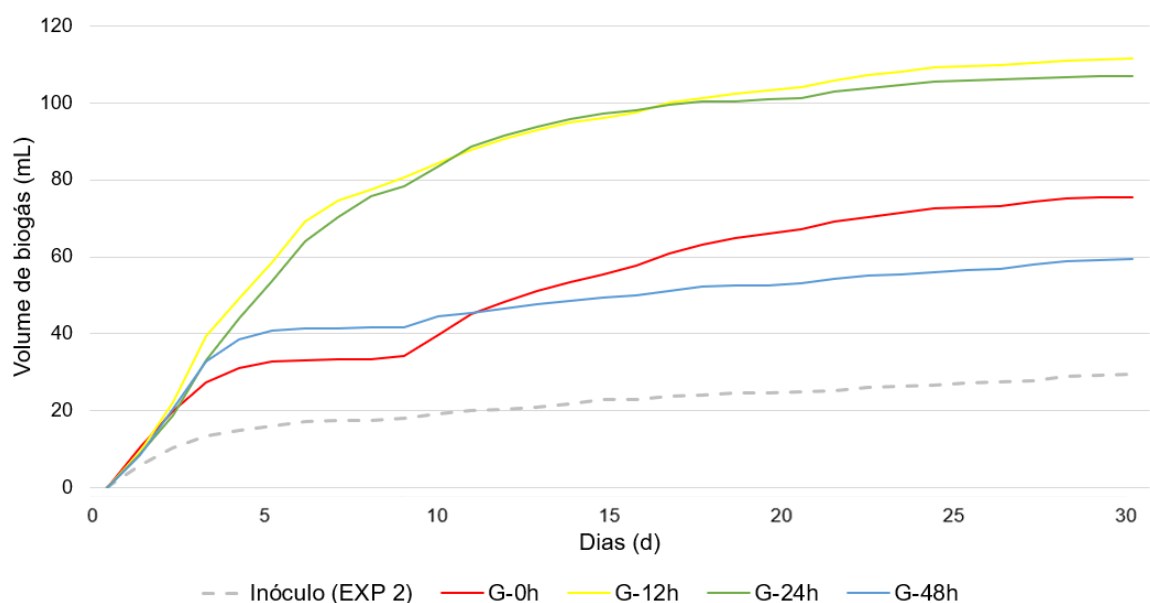
As Figuras 26 e 27 apresentam as taxas e as curvas acumuladas de produção de biogás das aparas de grama em monodigestão.

Figura 26. Comparativo entre as taxas de produção de biogás das aparas de grama.



Fonte: AUTOR (2023).

Figura 27. Comparativo entre as curvas de produção acumulada das aparas de grama.



Fonte: AUTOR (2023).

Através da Figura 26, pode-se observar o pico de geração de biogás nos primeiros 5 dias de experimento muito superior para a amostra pré-tratada durante 12h (G-12h). Novamente, isso ressalta que os açúcares das aparas de grama foram rapidamente disponibilizados já no início do processo, permitindo a bioconversão mais rápida na etapa da fermentação, diferentemente do que foi observado na amostra controle (G-0h), quando não ocorreu o pré-tratamento. Na amostra G-0h é verificado um pico de geração de biogás tardio (10º dia), denotando a baixa eficiência das enzimas extracelulares de hidrolisar os açúcares da biomassa lignocelulósica. Além disso, na Figura 27 é possível verificar rendimentos maiores na produção de biogás para as amostras pré-tratadas durante 12h e 24h, que produziram 59,50% e 52,11% a mais de biogás se comparadas a amostra G-0h.

5.2.5 Modelos cinéticos de primeira ordem e Gompertz modificado

A aplicação de modelos cinéticos promove uma melhor compreensão dos processos biológicos anaeróbios e permite a otimização da produção de metano, bem como possibilita a verificação de interferências oriundas das condições ambientais e operacionais dos biorreatores (GHASIMI et al., 2018). Em outras palavras, são ferramentas fundamentais para o desenvolvimento de estratégias de gestão de resíduos orgânicos, que visam a obtenção de biogás como fonte de energia renovável.

Os modelos cinéticos desenvolvidos neste estudo apresentaram ajustes satisfatórios aos dados experimentais. O modelo de primeira ordem apresentou 85% dos coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,9 e 100% dos erros quadráticos médio (RMSE) abaixo de 7,0. O modelo de Gompertz modificado apresentou 69% dos R^2 acima de 0,9 e 85% dos RMSE abaixo de 7,0. O R^2 é uma medida estatística que varia de 0 a 1, onde 1 indica um ajuste perfeito do modelo cinético aos dados experimentais; já o RSME é a medida da diferença entre os valores preditos e os valores experimentais, ou seja, indica o erro e deve ser o mais próximo de zero podendo variar entre 10 e 20% da média da produção de gás, que neste estudo fica entre 18,69 e 32,71.

O modelo de primeira ordem assume que a taxa de produção de metano é diretamente proporcional à concentração de substrato, que é determinada pela constante de degradação de primeira ordem (ANGELIDAKI et al., 2009). É um modelo relativamente fácil de usar e interpretar, sendo útil para entender a degradação inicial do substrato em um processo anaeróbio. Entretanto, ele não leva em consideração a inibição do substrato ou outros fatores que podem afetar a taxa de produção de metano. Por outro lado, o modelo

de Gompertz modificado é uma abordagem mais complexa que leva em consideração a inibição do substrato e outras influências na taxa de produção de metano, incluindo a etapa de adaptação microbiana ao substrato. É mais difícil de interpretar que o modelo de primeira ordem, uma vez que assume que a taxa de produção de metano diminui com o tempo, com base nas constantes de decaimento da concentração do substrato, de rendimento máximo de metano e da taxa de produção de metano (LI et al., 2019). Requer mais dados experimentais para um bom ajuste do modelo e em experimentos batelada, o modelo apresenta as características do parâmetro *lag-phase* um tanto incertas. Pois a mesma quantidade de inóculo é inserida nos reatores gera resultados muito semelhantes, ainda assim, pode apresentar variações de acordo com o teor de umidade dos materiais (LAY, LI e NOIKE, 1996).

Ressalta-se que ambos os modelos vêm sendo amplamente utilizados para melhor entender o processo de codigestão anaeróbia de resíduos alimentares e resíduos lignocelulósicos (ZHANG et al., 2017; WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2020). Na Tabela 20 estão apresentados os parâmetros do modelo cinético de primeira ordem.

Tabela 20. Lista dos parâmetros resposta do modelo cinético de primeira ordem.

AMOSTRAS	PBM experimento (NmL)	PRIMEIRA ORDEM					
		k (1/d)	PBM predito (NmL)	Dif.* (%)	R ²	RMSE	
EXP 1	COD-0%	26,07	0,11	26,64	0,98	0,98	0,78
	COD-1%	21,61	0,13	22,21	0,97	0,99	0,37
	COD-3%	30,43	0,14	30,68	0,99	0,99	0,69
	COD-5%	28,57	0,12	28,94	0,99	0,99	0,41
EXP 2	COD-0h	134,9	0,17	131,83	1,02	0,98	3,18
	COD-12h	133,5	0,21	127,20	1,05	0,96	4,90
	COD-24h	105,9	0,19	101,53	1,04	0,98	2,65
	COD-48h	104,5	0,23	98,81	1,06	0,96	3,87
	G-0h	75,4	0,08	83,80	0,90	0,95	3,94
	G-12h	111,5	0,14	111,17	1,00	0,99	2,27
	G-24h	107,1	0,14	108,93	0,98	0,99	2,47

G-48h	59,5	0,21	54,65	1,09	0,90	3,49
-------	------	------	-------	------	------	------

Fonte: AUTOR (2023).

A apresentação dos dados na Tabela 20 esta dívida em 3 grupos, sendo eles: a) EXP 1 – codigestão: referente as amostras da primeira etapa experimental, quando variou apenas a concentração de reagente NaOH (1, 3 e 5%) e manteve-se o tempo de contato constante em 12 horas, b) EXP 2 – codigestão: referente a segunda etapa experimental, quando fixou a concentração em 3% de NaOH e variou o tempo de contato em 12, 24 e 48h e c) EXP 2 – monodigestão: que diz respeito a monodigestão das aparas de grama sem pré-tratamento e pré-tratadas com 3% de NaOH durante 12, 24 e 48 horas.

Através do parâmetro constante de velocidade específica (k), que indica a taxa de conversão do substrato em metano por unidade de tempo (hora). Em geral, uma constante k alta indica que a reação de produção de metano ocorre em ritmo rápido, o que é desejável para maximizar a produção de metano num curto espaço de tempo, entretanto, pode reduzir a estabilidade do processo. Por outro lado, uma constante k baixa, indica uma reação mais lenta, o que pode ser vantajoso em termos de estabilidade (ANGELIDAKI et al., 2009).

No presente estudo, foram encontrados os valores da constante k entre $0,08 \text{ d}^{-1}$ e $0,23 \text{ d}^{-1}$, muito próximos aos de Zhang et al. (2019), que encontraram valores de k entre $0,01 \text{ d}^{-1}$ e $0,2 \text{ d}^{-1}$ em sua pesquisa com resíduos alimentares. Por outro lado, Møller et al. (2004) encontraram valores k bem menores realizando a digestão anaeróbia de gramíneas, entre $0,025 \text{ d}^{-1}$ a $0,067 \text{ d}^{-1}$, isso indica que a biodegradabilidade desse substrato é limitada pela sua recalcitrância, levando a baixa taxa de conversão do substrato a metano. Zhang et al. (2014) obtiveram valores entre $0,013 \text{ d}^{-1}$ e $0,030 \text{ d}^{-1}$ utilizando o mesmo substrato. Zhang et al. (2015) realizaram a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com resíduos celulósicos e obtiveram valores k variando entre $0,066 \text{ d}^{-1}$ e $0,146 \text{ d}^{-1}$. Zhang et al. (2018) conseguiu elevar drasticamente os valores k utilizando o pré-tratamento alcalino com NaOH, chegando a $0,14 \text{ d}^{-1}$ a $0,28 \text{ d}^{-1}$.

A constante k mais alta do EXP 1 ($0,14 \text{ d}^{-1}$) foi observada na amostra pré-tratada com 3% de NaOH, enquanto a constante k mais baixa ($0,11 \text{ d}^{-1}$) foi observada na amostra sem pré-tratamento alcalino. Isso sugere que a adição de uma quantidade adequada de NaOH pode melhorar a taxa de produção de biogás a partir do cosubstrato de grama pré-tratada. Observa-se que a constante k , no EXP 2, atinge o valor máximo de $0,23 \text{ d}^{-1}$ após 48 horas de reação. Isso sugere que um tempo de reação mais longo pode ser benéfico para maximizar a produção de biogás a partir do substrato de grama pré-

tratada com 3% de NaOH.

Portanto, baseando-se na linearidade do modelo de primeira ordem, que sugere que a disponibilidade de substrato é equivalente a produção de metano, pode-se relatar que houve a presença de mais materiais facilmente degradáveis disponíveis para a conversão dos microrganismos, denotando que os pré-tratamentos nas condições de 3% de concentração de NaOH durante o EXP 1 e durante 48 horas no EXP 2, foram os mais eficientes na solubilização dos açúcares das estruturas lignocelulósicas das aparas de grama. Vale destacar que a COD-12h ($0,21 \text{ d}^{-1}$) apresentou a taxa muito próxima a taxa do COD-48h ($0,23 \text{ d}^{-1}$), demonstrando que o pré-tratamento com 3% de NaOH durante um tempo 4 vezes menor (12 horas) é suficiente para se obter uma taxa de conversão equivalente.

Tais informações corroboram com o que foi encontrado durante os estudos experimentais, que demonstraram as maiores produções de metano nas amostras COD-3% e COD-12h. Além disso, verifica-se que em todos os ensaios de codigestão e monodigestão, quando as aparas de grama foram submetidas ao pré-tratamento alcalino com NaOH, a constante k foi maior do que a dos ensaios sem pré-tratamento (0% e 0h). Segundo Wang et al. (2019c), o pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos com NaOH resulta em uma maior produção de biogás, devido ao aumento da solubilidade e da disponibilidade do substrato para a ação da microbiota anaeróbia

Com base na diferença do valor predito (Dif. %), que é a relação da estimativa da produção de metano e da produção de metano experimental, notam-se que os valores preditos não excederam $\pm 10\%$ de diferença dos dados experimentais, o que indica a excelente acurácia e precisão do modelo, sustentado pelo ótimo ajuste, que permite dizer que o modelo é confiável e seria possível realizar a sua aplicação para estudos de escala industrial. No entanto, é importante notar que o tratamento alcalino também pode ter outros efeitos, como a alteração do pH e a liberação de compostos tóxicos, que podem afetar negativamente o desempenho do processo de digestão anaeróbia. Além disso, o tratamento alcalino pode aumentar os custos de operação e manutenção, devido à necessidade de monitorar cuidadosamente o pH e controlar a adição de NaOH. Portanto, é necessário avaliar cuidadosamente os benefícios e riscos do tratamento alcalino antes de aplicá-lo em escala industrial, como através de outros modelos cinéticos que gerem informações mais específicas sobre os processos bioquímicos inerentes.

Na Tabela 21 estão apresentados os parâmetros do modelo de Gompertz modificado.

Tabela 21. Lista dos parâmetros resposta do modelo de Gompertz modificado.

AMOSTRAS		PBM experimento (NmL)	GOMPERTZ MODIFICADO					
			R _{máx} (NmL)	λ (d)	PBM predito (NmL)	Dif.* (%)	R ²	RMSE
EXP 1	COD-0%	26,07	1,98	0	24,89	1,05	0,95	1,46
	COD-1%	21,61	1,93	0	20,99	1,03	0,98	0,84
	COD-3%	30,43	1,99	0	30,36	1,00	0,82	3,14
	COD-5%	28,57	2,33	0	27,11	1,05	0,98	1,07
EXP 2	COD-0h	134,9	15,16	0	127,56	1,06	0,94	7,11
	COD-12h	133,5	18,12	0	123,45	1,08	0,91	8,00
	COD-24h	105,9	12,56	0	98,45	1,08	0,94	5,35
	COD-48h	104,5	15,59	0	96,28	1,09	0,90	6,18
	G-0h	75,4	4,33	0	75,96	0,99	0,93	5,10
	G-12h	111,5	10,66	0	106,15	1,05	0,97	4,49
	G-24h	107,1	10,18	0	104,22	1,03	0,99	2,38
	G-48h	59,5	8,46	0	52,68	1,13	0,84	4,71

Fonte: AUTOR (2023).

A apresentação dos dados na Tabela 21 também está dividida em 3 grupos, sendo eles: a) EXP 1 – codigestão, b) EXP 2 – codigestão e, c) EXP 2 – monodigestão das aparas de grama. Da mesma forma que no modelo de primeira ordem, as diferenças do PBM predito com o PBM experimental foram mínimas, em média 5% acima dos valores obtidos experimentalmente.

Dentre os demais parâmetros do modelo de Gompertz modificado, destaca-se a máxima taxa de produção de metano (R_{máx}), que representa a velocidade máxima da taxa de produção de metano. Alguns estudos têm apontado que o valor de R_{máx} pode variar em função das características do substrato utilizado, tais como a composição e a relação C:N (ZHANG et al., 2017; LI et al., 2019).

Além disso, outro parâmetro importante do modelo é o tempo de latência

(λ), que representa o tempo necessário para que a produção de metano comece a aumentar após o início do processo de biodigestão. Esse parâmetro também pode variar em função do tipo de substrato utilizado (ZHANG et al., 2018; WANG et al., 2019a). O tempo de latência no modelo de Gompertz modificado representa o tempo necessário para a adaptação inicial da microbiota anaeróbia ao substrato, antes do início da produção de metano. É importante ressaltar que este parâmetro nem sempre é observado em experimentos de digestão anaeróbia, podendo apresentar valor próximo a zero. Este resultado pode estar relacionado à composição do substrato utilizado e às condições de operação do sistema, como a presença de microrganismos adaptados ao substrato ou a utilização de inoculantes. Portanto, a ausência do tempo de latência não indica necessariamente que a microbiota não precisou se adaptar ao substrato, mas sim que este período foi muito curto para ser detectado pelo modelo (FERNÁNDEZ e PÉREZ, 2019).

Verifica-se no presente estudo que o parâmetro fase *lag* foi zero em todos os ensaios, devido ao inóculo ter sido preparado e aclimatado às características do substrato e cosubstrato, conforme recomenda a norma VDI 4630 (2006), além da presença de carboidratos, proteínas e lipídeos no RA. Dessa forma, pode-se afirmar que a produção de metano iniciou logo após a incubação dos biorreatores de bancada, em função da presença dos microrganismos capazes de converter a matéria orgânica em metano.

O parâmetro $R_{m\acute{a}x}$ é uma constante que determina taxa máxima de produção de metano, onde um valor alto resulta numa taxa mais rápida e um valor baixo indica que a taxa de produção de metano ocorrerá mais lentamente. As constantes $R_{m\acute{a}x}$ mais altas encontradas no EXP 1 e no EXP 2 foram, respectivamente, as COD-5% (2,33) e a COD-12h (18,12). Já para o ensaio de monodigestão foi a G-12h (10,66). Nesse contexto, a COD-3% apresentou a segunda melhor performance, mas todos os ensaios do EXP 1 foram muito próximos o que pode denotar uma eficiência similar.

Edwiges et al. (2019) encontraram as taxas máximas de produção de metano variando entre 16,8 e 186,5 $LCH_4.kgSV^{-1}$, e os autores comentam que os maiores valores para $R_{m\acute{a}x}$ foram encontrados quando os resíduos de frutas e verduras foram codigeridos com aparas de grama pré-tratadas com NaOH, da mesma forma que os menores valores para a fase lag, exceto para o pré-tratamento com 5% de NaOH que gerou efeitos inibitórios. SILVA et al. (2021) encontraram o $R_{m\acute{a}x}$ para uma variedade de resíduos orgânicos entre 2,19 a 7,37 $NmL.gSV^{-1}$, destacando que o modelo de Gompertz modificado apresentou um excelente ajuste.

Vale destacar que variações significativas entre os parâmetros constante

de velocidade específica (k) e $R_{\text{máx}}$ podem ser encontradas nos diferentes estudos, uma vez que se incluem as diferenças experimentais, natureza dos substratos e outros detalhes inseridos nas equações dos modelos.

A grande diferença dos valores de k com $R_{\text{máx}}$ é que o modelo de primeira ordem não leva em consideração todos os fatores que afetam a produção de metano, enquanto o modelo de Gompertz incorpora mais informações sobre as interações entre as variáveis dos sistemas. Com relação a comparações com outros autores, também é dificultosa devido as variações de temperatura, pH, tempo de reação, concentração de nutrientes, entre outros. Essas condições afetam diretamente os parâmetros resposta dos modelos cinéticos.

Em geral, é importante avaliar cuidadosamente os resultados e as condições experimentais utilizadas para extrair informações valiosas sobre o processo de produção de metano através de modelos cinéticos.

6. CONCLUSÃO

Conclui-se com base nos resultados obtidos neste estudo que a codigestão anaeróbia de resíduos alimentares com aparas de grama pré-tratadas com NaOH na proporção de 50% (com base em massa seca) na mistura é uma estratégia eficiente para a geração de metano. É importante destacar que a monodigestão anaeróbia de resíduo alimentar é dificultosa, em função da baixa relação C:N e do baixo teor de nutrientes, que podem afetar a severamente a qualidade do biogás, com menor quantidade de metano na mistura. Nesse sentido, a inclusão das aparas de grama pré-tratadas em 50% na mistura com resíduos alimentares tornam a solução viável com a entrada de nutrientes, em especial de carbono, que enriquece a relação C:N e melhora a eficiência geral do processo em termos de geração de metano.

O pré-tratamento alcalino das aparas de grama com NaOH na concentração de 3% durante 12 horas foi a condição que proporcionou os melhores resultados, uma vez reduziu o teor de lignina das aparas de grama em 3,82%, aumentou a produção de biogás, em média, 23% maior se comparado a amostra sem pré-tratamento, e reduziu o tempo de retenção hidráulica em 20%, evidenciado pelos resultados experimentais e estatísticos obtidos. Ainda assim, o pré-tratamento alcalino pode aumentar os custos de operação e manutenção, devido à necessidade de monitorar frequentemente o pH e controlar a adição de NaOH. Portanto, é necessário avaliar cuidadosamente os benefícios e riscos do pré-tratamento alcalino antes de aplicá-lo em escala industrial.

A utilização de modelos cinéticos se mostrou altamente vantajosa na previsão dos valores de produção de metano em nosso estudo. Observamos que, entre os modelos testados, o modelo de primeira ordem se destacou como o mais eficiente em descrever o processo de produção de metano. Suas previsões se aproximaram significativamente dos valores observados, indicando uma excelente capacidade de ajuste aos dados experimentais. A simplicidade e a acurácia desse modelo o tornam uma ferramenta valiosa para a previsão e o controle da produção de metano em sistemas biológicos, possibilitando o aprimoramento de estratégias e otimização de processos.

O reaproveitamento dos resíduos alimentares e das aparas de grama por meio da codigestão anaeróbia pode promover uma redução significativa nas emissões dos gases de efeito estufa, apresentando-se como uma alternativa sustentável para o setor de resíduos que, sobretudo, produz energia renovável.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004. Resíduos sólidos - Classificação. 2º ed. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORAS TÉCNICAS. ISO 17025. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 3 ed. 2017. 22 p.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZAS PÚBLICAS E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, São Paulo. 2019.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZAS PÚBLICAS E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, São Paulo. 2020.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZAS PÚBLICAS E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, São Paulo. 2022.

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVEREINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. Engineering. v. 3, p. 299–307, 2017.

ALINO, J. H. L. Codigestão de resíduos de aparas de grama, resíduos de frutas e vegetais e esgoto sanitário: Efeito do pré-tratamento e recirculação do digestato. 2020. 84p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica do Paraná, Medianeira - PR, 2020.

ALMOMANI, F.; BHOSALE, R. Enhancing the production of biogas through anaerobic co-digestion of agricultural waste and chemical pre-treatments. Chemosphere, v. 255, p. 126805, 2020.

ALVES, E. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; COSTA Jr., O. F. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. Revista Liberato, v. 16, n. 26, p 101-220, 2015.

ALVES, I.R. de F. S. Análise Experimental do Potencial de Geração de Biogás em Resíduos

Sólidos Urbanos. 2008. 134f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Pernambuco - UFP, Recife - PE, 2008.

AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T.R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - a review. *Environmental Reviews*, n. 18, p. 255-278, 2010.

AMARAL, A. C.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; TAPPARO, D.; BORTOLINI, J.; TAVARES, M. H. F. Recuperação energética através da produção de metano via digestão anaeróbia de cama de frango de corte. In: *International Symposium on Emissions of Gas and Dust from Livestock*, 2015, Florianópolis, Anais... Santa Catarina: Florianópolis, 2015. p. 1 - 4.

AMARAL, A. C. do. Digestão anaeróbia de dejetos suíno: potencial bioquímico de metano e a influência de estratégias operacionais. 2017. 66 p. Tese (doutorado) - Programa de pós-graduação em engenharia agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2017.

AMBYE-JENSEN, M.; JOHANSEN, K. S.; DIDION, T.; KÁDÁR, Z.; SCHMIDT, J. E.; MEYER, A. S. Ensiling as biological pretreatment of grass (*Festulolium Hykor*): The effect of composition, dry matter, and inocula on cellulose convertibility. *Biomass and Bioenergy*, v. 58, p. 303–12, 2013.

ANDRADE, M. M. de M. Parâmetros operacionais da digestão anaeróbia de resíduos de alimentos para fins energéticos. 2018. 96p. Tese (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, PE, 2018.

ANEEL. Matriz de energia elétrica. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br/siga>>. Acesso em: 17 mar. 2021.

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*, v.59. n.5, p. 927-934, 2009.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21^o ed. Washington. 2005.

APPELS, L.; ASSCHEB, A. V.; WILLEMSB, K.; DEGRÈVEA, J.; IMPEA, J. V.; DEWIL, R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 5, p. 4124–4130, 2011.

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

ARA, E. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and municipal sludge with and without microwave pre-treatment. 181p. Thesis (Master of Applied Sciences in Environmental Engineering). Ottawa-Carleton Institute for Environmental Engineering. University of Ottawa, Ottawa/CA, 2012.

ARIUNBAATAR, J.; PANICO, A.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, v. 123, p. 143-156, 2014.

ASSUMPÇÃO, S. M. N. de. Pré-tratamento químico combinado do bagaço de cana visando a produção de etanol de segunda geração. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2015.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E2170-01. Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions (Withdrawn 2013). American Society for Testing and Materials. 5 p. 2013.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1945-14: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ATELGE, M. R.; ATABANI, A. E.; BANU, J. R.; KRISA, D.; KAYA, M.; ESKICIOGLU, C.; KUMAR, G.; LEE, C.; YILDIZ, Y. S.; UNALAN, S.; MOHANASUNDARAM, R. DUMAN, F. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel*, v. 270, 117494, 2020.

BALAT, M.; BALAT, H., OZ, C. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p.551-573, 2008.

BAZARA, X.; GALIMANY, F.; TORRES, R. Digestión anaerobia en el tratamiento de efluentes y lodos residuales. *Tecnología del Agua.*, n. 233, p. 34-46, 2003.

BASTOS, J. A.; ALINO, J. H. L. Influência do pré-tratamento termoquímico de grama na produção de biogás. 2017. 58p. Monografia (TCC) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica do Paraná, Medianeira - PR, 2017.

BAUER, A.; BÖSCH, P.; FRIEDL, A.; AMON, T. Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production. *Journal of Biotechnology*, v. 142, p. 50–55, 2009.

BAUER, A.; LIZASOAIN, J.; THEURETZBACHER, F.; AGGER, J. W.; RINCÓN, M.; MENARDO, S.; et al. Steam explosion pretreatment for enhancing biogas production of late harvested hay. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 403–10, 2014.

BEDOÍĆ, R.; ŠPEHAR, A.; PULJKO, J.; ČUČEK, L.; ÓOSIĆ, B.; PUKŠEC, T.; et al. Opportunities and challenges: Experimental and kinetic analysis of anaerobic co-digestion of food waste and rendering industry streams for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 130, p. 109951, 2020.

BIOBAG WORLD. EU Report Concludes Bioplastics Play Important Role in Circular Economy. Disponível em: <<https://biobagworld.com/blog/eu-report-concludes-bioplastics-play-important-role-circular-economy/>>. Acesso em: 27 mar. 2023.

BOCHMANN, G.; HERFELLNER, T.; SUSANTO, F.; KREUTER, F.; PESTA, G. Application

of enzymes in anaerobic digestion. *Water Science Technology*, v. 56, n. 10, p. 29-35, 2007.

BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A. Catalytic Strategies for Converting Lignocellulosic Carbohydrates to Fuels and Chemicals. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, p. 61–102, 2013.

BOUALLAGUI, H.; HAOUARI, O.; TOUHAMI, Y.; CHEICKH, R. B.; MAROUANI, L.; HAMD, M. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 2143-2148, 2004.

BRASIL. Decreto nº 10.936, de 12 de janeiro de 2022. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da União*, Brasília, jan., 2022a.

BRASIL. Decreto nº 11.043, de 11 de abril de 2022. Aprova o Plano Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da União*, Brasília, abr., 2022b.

BRASIL, Instrução Normativa nº 61 de 08 de julho de 2020a. *Diário Oficial da União*, Brasília, fev., 2020. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura.

BRASIL, Lei nº. 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, fev., 1998.

BRASIL. Lei nº. 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, ago., 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Versão Preliminar 2012. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 17 dez. 2020.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução nº 8 de 30 de janeiro de 2015. Dispõe sobre o Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. Diário Oficial da União, Brasília, 2015.

BRASIL. Lei nº. 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, dez., 2017.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução nº 828 de 01 de setembro de 2020b. Diário Oficial da União, Brasília, 2020. Dispõe sobre as informações constantes dos documentos da qualidade e o envio dos dados da qualidade dos combustíveis produzidos no território nacional ou importados e dá outras providências.

BROWN, L. M.; HAWKINS, G. M.; DORAN-PETERSON, J.; LOVE, J.; BRYANT, J. A. Ethanol Production from Renewable Lignocellulosic Biomass. In: LOVE, J.; BRYANT, J. A. Biofuels and Bioenergy. Chichester Wiley Blackwell: 1 ed. 2017. p. 89-104.

BRUINSMA, E. Avaliação de pré-tratamento termoquímico de cama de frango para produção de biogás. 2015. 42p. TCC (graduação) - Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Cerro Largo - RS, 2015.

CABBAL, V.; BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. Waste management, v. 33, n. 7, p. 1626–1632, 2013.

CARRILLO, F.; COLOM, X.; SUÑOL, J. J.; SAURINA, J. Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibers. European Polymer Journal, v. 40, n. 9, p. 2229-2234, 2004.

CÉ, A. Caracterização da cama de peru visando gerenciamento e produção de biogás. 2019. 61p. Dissertação (mestrado) - Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisto Beltrão, PR, 2019.

CESARO, A.; BELGIORNO, V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, p. 931-936, 2013.

CESARO, A.; VELTEN, S.; BELGIORNO, V.; KUCHTA, K. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. *Journal of Cleaner Production*, v. 74, p. 119-124, 2014.

CHANG, S. Lime pretreatment of lignocellulosic biomass. 309p. (Tese de doutorado) Texas A&M University, 1999.

CHEN, G.; LIU, G.; YAN, B.; SHAN, R.; WANG, J.; LI, T.; WU, W. Experimental study of co-digestion of food waste and tall fescue for biogas production. *Renewable Energy*, v. 88, p. 273-279, 2016.

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*, v. 154, p. 215–21, 2014.

CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, A, G. Kinetics of methane fermentation. United States: n.8 p.269, 1978. Web. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/6534841>>. Acesso em: 13 de set. 22.

CHEN, Y.; YANG, H.; ZOU, H.; SUN, T.; LI, M.; ZHAI, J.; HE, Q.; GU, L.; TANG, W. Z. Effects of acid/alkali pretreatments on lignocellulosic biomass mono-digestion and its co-digestion with waste activated sludge. *Journal of Cleaner Production*, v. 277, 123998, 2020.

CHENG, X. Y.; LIU, C. Z. Enhanced biogas production from herbal-extraction process residues by microwave-assisted alkaline pretreatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, n. 1, p. 127-131, 2010.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, v. 5, n. 2, 380 p., 2007.

COOK, S. M.; SKERLOS, S. J.; RASKIN, L.; LOVE, N. G. A stability assessment tool for

anaerobic codigestion. *Water Research*, v. 112, p. 19–28, 2017.

COSTA, A. G.; PINHEIRO, F. G. C.; PINHEIRO, G. C.; SANTOS, A. B. dos; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção de biocombustível: revisão. *Revista DAE*, v. 194, n. 1, 2014.

DAI, X.; LI, X.; ZHANG, D.; CHEN, Y.; DAI, L. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 323-330, 2016.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

DEWAR, W. A.; MCDONALD, P.; WHITTENBURY, R. The hydrolysis of grass hemicelluloses during ensilage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 14, n. 6, p. 411–7, 1963.

DIN 38414-8. 1985 Determination of the amenability to anaerobic digestion (S8). German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge. Sludge and sediments (group S). Deutsches Institut für Normung (Germany Institut for Normative), 6 p.

DONOSO-BRAVO, A.; ORTEGA, V.; BOSSCHE, H. V.; OLIVARES, D. Addressing the synergy determination in anaerobic co-digestion and the inoculum activity impact on BMP test. *Water Science & Technology*, v. 80, n. 2, p. 387-396, 2019.

EBNER, J. H.; LABATUT, R. A.; LODGE, J. F. S.; WILLIAMSON, A. A.; TRABOLD, T. A. Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Management*, v. 52, p. 286-294, 2016

EDWIGES, T.; BASTOS, J. A.; ALINO, J. H. L.; D'AVILA, L.; FRARE, L. M.; SOMER, J. S. Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, 103495, 2019.

EDWIGES, T. Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento. 2017. 81 p. Tese (doutorado) - Programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel - PR, 2017.

ELLIOTT, A.; MAHMOOD, T. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research*, v. 41, p. 4271-4286, 2007.

EL-MASHAD, H. M.; ZHANG, R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 11, p. 4021–4028, 2010.

FANG, Z. et al. *Biofuels and Biorefineries 6. Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*. Singapore: Springer, 2016.

FENG, R. Z.; ZAIDI, A. A.; ZHANG, K.; SHI, Y. Optimization of microwave pretreatment for biogas enhancement through anaerobic digestion of microalgal biomass. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, v. 63, n. 1, p. 65-72, 2019.

FERNÁNDEZ, N.; PÉREZ, M. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: Influence of inoculum and substrate concentration on start-up and performance. *Journal of Environmental Management*, v. 251, 109574, 2019.

FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), *Bioresource Technology*. v. 99, n. 14, p. 6075-6080, 2008.

FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R.F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). *Eclética química*, v. 31, n. 3, p. 47, 52, 2006.

FONTANELI, R.S.; SANTOS, H.P.; FONTANELI, R.S. *FORAGEIRAS PARA INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA-FLORESTA NA REGIÃO SUL-BRASILEIRA*. Brasília: Embrapa. 2 ed., 544p. 2012.

FORESTI, E. *Notas da aula de Processos e Operações em Tratamento de Resíduos SHS-*

705. Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos. 1993.

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. Anais... Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. ISSN: 2359-1048- Dez 2016

FRANÇA, R. G.; RUARO, É. C. R. Diagnóstico da disposição final de resíduos sólidos urbanos na região da Associação dos Municípios do Alto Irani (AMAI), Santa Catarina. *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 14, n. 6, p. 2191-2197, 2009.

GHASIMI, P.; HOSSEINI, M.; GANJIDUST, H. Modeling of anaerobic digestion process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 728-743, 2018.

GOEL, R.; YASUI, H.; SHIBAYAMA, C. High-performance closed loop anaerobic digestion using pre/post sludge ozonation. *Water Science Technology*, v. 47, n. 12, p. 261–267, 2003.

GOMES, M. M. Produção de biogás a partir de bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com ácido cítrico diluído. 2019. 215p. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, Uberlândia, MG, 2019.

GOMPERTZ, B. On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies. In a letter to Francis Baily, Esq. *F. R. S. &c. Phil. Trans. R. Soc. Lond*, v. 115, p. 513–583, 1825.

GONZALES, H. V.; TAKYU, K., SAKASHITA, H.; NAKANO, Y.; NISHIHIMA, W.; OKADA, M. Biological solubilization and mineralization as novel approach for the pretreatment of food waste. *Chemosphere*, v. 58, p. 57-63, 2005.

GOOGLE. Google earth website. Disponível em: <<https://satellite-map.gosur.com/pt/google-earth/>>. Acesso em 25 mar 2021.

GRIGATTI, M.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Evolution of organic matter from sewage sludge

and garden trimming during composting. *Bioresource Technology*. v. 91 n. 2, p. 163–169, 2004.

GRIMBERG, S. J.; HILDERBRANDT, D.; KINNUNEN, M.; ROGERS, S. Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester - Assessment of variable loadings on system performance. *Bioresource Technology*, v. 178, p. 226-9, 2015.

GUERI, M. V. D.; ARANGO, V. V.; FRIGO, J. P.; BECKER, M. R.; FURTADO, A. C. Biomassa vegetal: pré-tratamentos e codigestão anaeróbia. In: FURTADO, A. C.; BOTTON, J. P.; ALMEIDA, H. C. (org.). *Fundamentos da biodigestão anaeróbia: conceitos e processos*. 1 ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020, p. 57-82.

GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M. de; KUCZMAN, O.; SCHIRMER, W. N.; BURATTO, W. G.; RIBEIRO, C. B.; et al. Digestão Anaeróbia De Resíduos Alimentares Utilizando Ensaio Bmp. *BIOFIX Scientific Journal*, v. 3, n. 1, p. 8-16, 2018.

GUERI, M. V. D. Avaliação do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares em reatores batelada e semi-contínuo. 2017. 97p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel - PR, 2017.

GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 4, p. 389–99, 2004.

HAIDER, M. R.; ZESHAN; YOUSAF, S.; MALIK, R. N.; VISVANATHAN, C. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ration on biogas production. *Bioresource Technology*, v. 190, p. 451-457, 2015.

HAMILTON, D. W. Anaerobic digestion of animal manures: methane production potential of wastes materials. Oklahoma State University: Division of Agricultural Sciences and Natural Resources: BAE-1762. 2012, USA. 2012.

HE, Y.; PANG, Y.; LIU, Y.; LI, X.; WANG, K. Physicochemical characterization of rice straw

pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. *Energy Fuels*, v. 22, p. 2775–2781, 2008.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J. U.; LIRA, I. O. H. de; CRUZ-SANTOS, M. M.; SAUCEDO-LUEVANOS, A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, F.; BALAGURUSAMY, N. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges and opportunities. *Applied Science*, v. 9, n. 18, p. 3721-3759, 2019.

HERRERO, C. B. Co-armazenamento de grama e resíduos de frutas e vegetais como estratégia de pré-tratamento para aumentar a produção de biogás de resíduos lignocelulósicos. 2019. 47p. Monografia (TCC) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira - PR, 2019.

HERRMANN, C.; HEIERMANN, M.; IDLER, C. Effects of ensiling, solage additives and storage period on methane formation of biogas crops. *Bioresource Technology*, v. 103, p. 5153-5161, 2011.

HOEVE, M. TEN; BRUUN, S.; JENSEN, L. S.; CHRISTENSEN, T. H.; SCHEUTZ, C. Life cycle assessment of garden waste management options including long-term emissions after land application. *Waste Management*, v. 86, p. 54–66, 2019.

HUILIÑIR, C.; PINTO-VILLEGAS, P.; CASTILLO, A.; MONTALVO, S.; GUERRERO, L. Biochemical methane potential from sewage sludge: effect of an aerobic pretreatment and fly ash addition as source of trace elements. *Waste Management*, v. 64, p. 140–148, 2017.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4a Edição. CIP - Brasil, São Paulo, p. 1032, 2004.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

IEA - BIOENERGY. Biogás upgrading and utilization. Report of Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. International Energy Agency Technology Environment, Culham, Oxfordshire - UK. 2001. 20p.

IEA - BIOENERGY. What does net-zero emissions by 2050 mean for bioenergy and land use. Disponível em: <<https://www.iea.org/articles/what-does-net-zero-emissions-by-2050-mean-for-bioenergy-and-land-use>>. Acesso em 29 nov 2021.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/>>. Acesso em 10 ago 2022.

IPCC. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Bruckner T., I.A. Bashmakov, Y. Mulugetta, H. Chum, A. de la Vega Navarro, J. Edmonds, A. Faaij, B. Fungtammasan, A. Garg, E. Hertwich, D. Honnery, D. Infield, M. Kainuma, S. Khennas, S. Kim, H.B. Nimir, K. Riahi, N. Strachan, R. Wisser, and X. Zhang, 2014: Energy Systems. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

ISO 11734. 1995 Evaluation of “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge – Method by measurement of the biogas production. International Organization for Standardization, 14 p.

ITAIPU BINACIONAL. Itaipu prova ser viável a replicação de planta de biogás para todo o país. Foz do Iguaçu: Itaipu Binacional. 2017. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/sala-de-imprensa/noticia/itaipu-prova-ser-viavel-replicacao-de-planta-de-biogas-para-todo-o-pais>>. Acesso em 16 mar 2021

ITAIPU BINACIONAL. Veículos a biometano de Itaipu deram o equivalente a cinco voltas no planeta em 2018. Foz do Iguaçu: Itaipu Binacional. 2019. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/sala-de-imprensa/noticia/veiculos-biometano-de-itaipu-deram-o->

equivalente-cinco-voltas-no-planeta-em>. Acesso em 16 mar 2021.

JACKSON, M. G. Review article: the alkali treatment of straws. *Animal Feed Science and Technology*, v. 2, n. 2, p. 105-130, 1977.

JANKOVIČOVÁ, B.; HUTŇAN, M.; CZÖLDEROVÁ, M. N.; HENCELOVÁ, K.; IMREOVÁ, Z. Comparison of acid and alkaline pre-treatment of lignocellulosic material for biogas production. *Plant, Soil and Environment*, v. 68, n. 4, p. 195-204, 2022.

JONGE, N. de; DAVIDSSON, Å.; LA COUR JANSEN, J.; NIELSEN, J. L. Characterisation of microbial communities for improved management of anaerobic digestion of food waste. *Waste Management*, v. 117, p. 124–35, 2020.

KAFLE, G. K.; CHEN, L. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management*, v. 48, p. 492 – 502, 2016.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H.; SUNG, K. I.; Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 326-336, 2013.

KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A.S.; GOUD, V.V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. *Process Biochemistry*, v. 84, p. 81-90, 2019.

KARIM, K.; HOFFMANN, R.; KLASSON, T.; AL-DAHMAN, M.H. Anaerobic digestion of animal waste: Waste strength versus impact of mixing. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 96, p.1771-1781, 2005.

KASPRZYCKA, A.; LALAK-KAŃCZUGOWSKA, J.; TYS, J. *Flammulina velutipes* treatment of non-sterile tall wheat grass for enhancing biodegradability and methane production. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 660–664, 2018.

KAUR, M.; NEETU, VERMA, Y. P.; CHAUHAN, S. Effect of chemical pretreatment of

sugarcane bagasse on biogas production. *Materialstoday: proceedings*, v. 21, p. 1937-1942, 2020.

KHOR, W. C.; RABAEY, K.; VERVAEREN, H. Low temperature calcium hydroxide treatment enhances anaerobic methane production from (extruded) biomass. *Bioresource Technology*, v. 176, p. 181–8, 2015.

KIEHL, E. J. *Novos Fertilizantes Orgânicos*. 1ª ed. Piracicaba: Degaspari, 2010, 248 p.

KIIPPER, P. G. Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolen tannophilus*. 2009. 100p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência Biológicas, Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B.; AHRING, B. K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 66, p. 10-26, 2004.

KUCZMAN, O.; GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M de.; SCHIRMER, W. N.; ALVES, H. J.; SECCO, D.; BURATTO, W. G.; BASTOS, C. B.; HERNANDES, F. B. Food waste anaerobic digestion of a popular restaurant in Southern Brazil. *Journal of Cleaner Production*, v. 196, p. 382-389, 2018.

KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. E. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 17, p. 3948-3962, 2009.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209p.

KUO, W.; CHENG, K. Use of respirometer in evaluation of process and toxicity of termophilic anaerobic digestion for treating kitchen waste, *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1805–1811, 2007.

LABATUT, R. A.; ANGENENT, L. T.; SCOTT, N. R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2255-2264, 2011.

LAY, J. J.; LI, Y. Y.; NOIKE, T. Effect of moisture content and chemical nature on methane fermentation characteristics of municipal solid wastes. *Journal of Environmental Science & Engineering*, n. 552/VII-1, v. 1996, p. 101-108, 1996.

LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R. J. Tratamientos biológicos anaerobios. *Contaminación e ingeniería ambiental*, v. 3, p. 505-538, 1997.

LI, L.; KONG, X.; YANG, F.; LI, D.; YUAN, Z.; SUN, Y. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 166, n. 5, p. 1183–91, 2012.

LI, R. P.; WANG, K. S.; LI, X. J.; PANG, Y. Z. Characteristic and anaerobic digestion performances of kitchen wastes. *Renewable Energy*, v. 28, p. 76-80, 2010.

LI, Y.; WANG, L.; HE, Q.; TIAN, B.; XU, K.; LI, X. Modeling the methane production of anaerobic digestion of rice straw using a modified Gompertz model. *Energy Science & Engineering*, v. 7, n. 5, p. 2061-2073, 2019.

LI, X.; LI, L.; ZHENG, M.; FU, G.; LAR, J.S. Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy Fuels*, v. 23, p. 4635-4639, 2009.

LIEW, L. N.; SHI, J.; LI, Y. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8828–8834, 2011.

LIM, S. J.; FOX, P. A kinetic evaluation of anaerobic treatment of swine wastewater at two temperatures in a temperate climate zone. *Bioresource Technology, Amsterdam*, v. 102, n.4, p.3724-3729, 2011.

LISBOA, M. S.; LANSING, S. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. *Waste Management*, v. 33, n. 12, p. 2664–9, 2013.

LISSENS, G.; THOMSEN, A. B.; DE BAERE, L.; VERSTRAETE, W.; AHRING, B. K. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 12, p. 3418–3424, 2004.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresource Technology*, v. 94, n. 3, p. 261–266, 2004.

LORENCINI, P. Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio. 2013. 74p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo - USP, Ribeirão Preto, 2013.

LUSK, P. Methane Recovery from Animal Manures: A Current Opportunities Casebook. 3rd Edition. NREL/SR-25145. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. Work performed by Resource Development Associates, Washington, DC. 1998.

MA, J.; DUONG, T. H.; SMITS, M.; VERSTRATE, W.; CARBALLA, M.; Enhanced biomethanization of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 592-9, 2011.

MACHADO, L. L. N. Aspectos técnicos relacionados à geração de energia elétrica a partir do lodo de esgoto. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2011.

MACIEL, F. J.; JUCÁ, J. F. T. Evaluation of landfill gas production and emissions in a MSW large-scale experimental cell in Brazil. *Waste Management*, v.31, n.05, p.966–977, 2011.

MACIEL, T. T. B. A. F. R. A. A. L. P. Co-digestão anaeróbia dos dejetos de ovinos com

diferentes níveis de inclusão de resíduo líquido de incubatório. 2018. 46p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Zootecnia. Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2018.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 540-555, 2015.

MARIANI, L. Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil. Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil. 2018. 144 p. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2018.

MATA-ALVAREZ, J.; LLABRÉS, P.; CECCHI, F.; PAVAN, P. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: experimental study. *Bioresource Technology*, v. 39, p. 39-48, 1992.

MEIRA, A. M. de. Gestão de resíduos da arborização urbana. 2010. 179p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo - USP, Piracicaba - SP, 2010.

MENDES, T. D.; PACHECO, F. B. T.; CARVALHO, F. B. P.; NAKAI, D. K.; RODRIGUES, D. S.; MACHADO, C. M. M.; AYRES, M. Avaliação de diferentes pré-tratamentos para desconstrução da biomassa lignocelulósica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19., 2012, Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro: Búzios, 2012. p. 1 – 9.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemical & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

MILANEZ, A. Y.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. da. S.; SOUZA, J. A. P. de.; LEMOS, M. L. F. Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas. *BNDES Setorial*, v. 47, p. 221-276, 2018.

MØLLER, H. B.; SOMMER, S. G.; AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw

and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 5, p. 485-495, 2004.

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

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. 1ª ed. Campina Grande: Embrapa Algodão / Documentos 236, 2010. 54p.

MORALES-POLO, C.; REVUELTA-ARAMBURU, M.; HUESO-KORTEKAAS, K. Enhancing energy recovery in form of biogas from vegetable and fruit wholesale markets by-products and wastes with pretreatments. *Plants*, v. 10, n. 7, 1298, 2021.

MORI, N. R. Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamentos e conversão biotecnológica não convencionais. 2015. 199p. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo - USP, Lorena - SP, 2015.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Feature of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MULLER, R. Pré-tratamento alcalino da cama de bovinocultura leiteira para produção de biogás. 2019. 79 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2019.

MUSTAFA, A. M.; POULSEN, T. G.; XIA, Y.; SHENG, K. Combinations of fungal and milling pretreatments for enhancing rice straw biogas production during solid-state anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 224, p. 174–82, 2017.

NAH, I. W.; YW, HAWANG, K-Y.; SONG, W. K. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Resources*, v. 34, p. 2362-8, 2000.

NEVES, L.; GONÇALO, E.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures. *Waste Management*, v. 28, n. 6, p. 965–72, 2008.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R., ALVES, M.M. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Management* v. 26, n. 2, p. 176–181, 2006a.

NEVES, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Enhancement of methane production from barley waste. *Biomass & Bioenergy*, v. 30, p. 599-603, 2006b.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 6, p. 1957–1962, 2009.

NIZAMI, A. S.; OROZCO, A.; GROMM, E.; DIETERICH, B.; MURPHY, J. D. How much gas can we get from grass? *Applied Fuel*, v. 92, p. 783-790, 2012.

NIZAMI, A-S.; KORRES, N. E.; MURPHY, J. D. Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane. *Environmental Science Technology*, v. 43, n. 22, p. 8496–8508, 2009.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. 2013. 109p. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo – USP, Piracicaba, 2013.

OLIVEIRA, M. M. Estudo da inclusão de compartimentos em reatores modelo canadense. 2012. 119p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, 2012.

ONU - Organização das Nações Unidas. (2015). Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. New York: ONU. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 27 mar. 2023.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY, J. B.; YOUNG, L. Y.; McCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, v. 13, n. 6, p. 485–492, 1979

PAES, R.F.C. Caracterização do chorume produzido no aterro da Muribeca - PE. 2003. 150p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

PALMEIRAS, L. P. S.; MAGATON, A. S.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto. *Quimica Nova*, v. 33, n. 7, p. 1569-1571, 2010.

PANAGIOTOPOULOS, I. A.; BAKKER, R. R.; BUDDE, M. A. W.; VRIJE, T. de; CLAASSEN, P. A. M.; KOUKIOS, E. G. Fermentative hydrogen production from pretreated biomass: a comparative study. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, p. 6331-6338, 2011.

PARANÁ. Lei Estadual nº 19.500 de 21 de maio de 2018. Dispõe sobre a Política Estadual do Biogás e Biometano e adota outras providências. *Diário Oficial do Estado do Paraná*. Curitiba, 22 mai. 2018.

PARK, S.; LI, Y. Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. *Bioresource technology*, v. 111, p. 42-48, 2012.

PASCUAL, A. La producción de biogás a partir de residuos ganaderos. 2010. 82 slides. Disponível em: <<http://www.slideshare.net/ainiappt/la-produccion-de-biogs-a-partir-de-residuos-ganaderos>>. Acesso em 29 Jan. 2021

PECORA, V. Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso. 2006. 152p. Dissertação (Mestrado) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN,

X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. *Bioresources*, v. 9, n. 3, p. 5073-5087, 2014.

PELLISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, v. 21, n. 1, p. 417-432, 2014.

PENG, L.; BAO, M.; WANG, Q.; WANG, F.; SU, H. The anaerobic digestion of biologically and physicochemical pretreated oily wastewater. *Bioresource Technology*, v. 151, p. 236-43, 2014.

PERIN, J. K. H.; BORTH, P. L. B.; TORRECILHAS, A. R.; CUNHA, L. S. da; KURODA, E. K.; FERNANDES, F. Optimization of methane production parameters during anaerobic co-digestion of food waste and garden waste. *Journal of Cleaner Production*, v. 272, p. 123-130, 2020.

PEROVANO, T. G; FORMIGONI, L. P. A. Geração de energia a partir de subprodutos do tratamento de esgotos sanitários. 2011. 101f. TCC (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade do Espírito Santo, Vitória - ES. 2011.

PITK, P.; KAPARAJU, P.; PALATSI, J; AFFES, R.; VILU, R. Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations. *Bioresource Technology*. v. 134, p. 227-232, 2013.

PRABHU, A. V.; RAJA, S. A.; AVINASH, A.; PUGAZHENDHI, A. Parametric optimization of biogas potential in anaerobic co-digestion of biomass wastes. *Fuel*, v. 288, n. 15, 119574, 2021.

PROBIOGÁS. Biometano como combustível veicular. Coletânea de publicações do PROBIOGÁS. Série Desenvolvimento do Mercado de Biogás. 1a Edição. Ministério das Cidades, Brasília, p.101, 2016.

QIAO, W.; YAN, X.; YE, J.; SUN, TY.; WANG, W.; ZHANG, Z. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renewable Energy*,

v. 36, n. 12, p. 3313–3318, 2011.

RABELO, N. de M. L.; ALVES, T. C. U. Avaliação do percentual de resto-ingestão e sobra alimentar em uma unidade de alimentação e nutricional institucional. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 10, n. 1, p. 2039-2052, 2016.

RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. 447p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 2010.

RATANATAMSKUL, C.; ONNUM, G.; YAMAMOTO, K. A prototype single-stage anaerobic digester for co-digestion of food waste and sewage sludge from high-rise building for on-site biogas production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 95, p. 176-180, 2014.

RATANATAMSKUL, C.; WATTANAYOMMANAPORN, O.; YAMAMOTO, K. An on-site prototype two-stage anaerobic digester for co-digestion of food waste and sewage sludge for biogas production from high-rise building. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 102, p. 143-148, 2015.

RISBERG, K.; SUN, L.; LEVÉN, L.; HORN, S. J.; SCHNÜRER, A. Biogas production from wheat straw and manure - Impact of pretreatment and process operating parameters. *Bioresource Technology*, v. 149, p. 232-237, 2013.

RODRIGUEZ, C.; ALASWAD, D.; BENYOUNIS, K. Y.; OLABI, A. G. Pretreatment techniques used in biogas production from grass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 68, p. 1193-1204, 2017.

ROSSI, E. de. Pré-tratamentos físico-químicos e digestão anaeróbia da palha de sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* L. Moench). 2019. 125p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Cascavel, PR, 2019.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature*, v. 454, n. 7206, p. 841–5, 2008.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 1633-1645, 2011.

SALEHIAN, P.; KARIMI, K.; ZILOUEI, H.; JEIHANIPOUR, A. Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment. *Fuel*, v. 106, p. 484-489, 2013.

SALMAN, C. A.; SCHWEDE, S.; THORIN, E.; YAN, J. Process simulation and comparison of biological conversion of syngas and hydrogen in biogas plants. *E3S Web of Conferences*, v. 22, 00151, 2017.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary up flow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 96, n. 3, p. 335-344, 2005.

SANTOS, T. do N. Biodigestão anaeróbia de palma forrageira, vinhaça e resíduos alimentares para produção de biogás. 2017. 180 p. Tese (doutorado) - Programa de pós graduação em tecnologias energéticas e nucleares. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Recife - PE, 2017.

SANTOS, L. A. dos. Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas. 2019. 186 p. Tese (doutorado) - Programa de pós-graduação em engenharia civil. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Recife - PE, 2019.

SARROUH, B. F.; JOVER, J.; GONZÁLEZ, E. Estudio de la hidrólisis del bagazo con ácido sulfúrico concentrado utilizando dos variantes de una sola etapa y una sola etapa modificada para la obtencion de etanol y análisis técnico-econômico de dicho proceso. *Rev. Ingenieria e Investigación*, 25, 3, 34-38, 2005.

SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.; KHANAL, S. K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenger and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 178, p. 178-186, 2015.

SCHIRMER, W. N.; JUCÁ, J. F. T.; SCHULER, A. R. P.; HOLANDA, S.; JESUS, L. L. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) Landfill: 102 evaluation in refuse of different ages. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 2, p. 373-384, 2014.

SCHNEIDER, F. Review of food waste prevention on an international level. *Waste and Resource Management*, v. 166, n. 4, p. 189-203, 2013.

SCHUCH, S.L. Condomínio de agroenergia: potencial de disseminação na atividade agropecuária. 2012. 41p. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2012.

SGORLON, J. G.; RIZK, M. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. *Acta Scientiarum Technology*, v. 33, n. 4, p. 421-421, 2011.

SHAHRIARI, H.; WARITH, M.; HAMODA, M.; KENNEDY, K. Evaluation of single vs. staged mesophilic anaerobic digestion of kitchen waste with and without micro-wave pretreatment. *Journal of Environment Management*, v.125, p. 74-84, 2013.

SHAMURADA, B.; SALLISA, P.; PETROPOULOSA, E.; TABRAIZA, S.; OSPINAA, C.; LEARYA, P.; DOLFINGA, J.; GRAYB, N. Stable biogas production from single-stage anaerobic digestion of food waste. *Applied Energy*, v. 263, p. 114609, 2020.

SHARMA, P.; AGRAWAL, D. P.; KOTLIA, B. S.; GUPTA, S. K.; BRISLEY, J. Environmental magnetism of lake sedimentation in Kumaon Himalayas. *National Institute of Science of India*, v. 54, n. 4, p. 595-6604, 1988.

SILVA, G.A. Estimativa da geração de biogás no aterro sanitário metropolitano de João Pessoa através do teste BMP. 2012. 128p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba - UFP, Paraíba, 2012.

SILVA, M.C.P. Avaliação de lodo anaeróbio e dejetos bovinos como potenciais inóculos para partida de digestores anaeróbios de resíduos alimentares. 2014. 115p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2014.

SILVA, T. A. L. Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. 2017. 70p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis. Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, MG, 2017.

SILVA, T. H. L.; dos SANTOS, L. A.; OLIVEIRA, C. R. de M.; PORTO, T. S.; JUCÁ, J. F. T.; SANTOS, A. F. de M. S. Determination of methane generation potential and evaluation of kinetic models in poultry wastes. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 32, 101936, 2021.

SILVA, W. R. Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais. 2009. 201p. Tese (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa - PB, 2009.

SIQUEIRA, T. M. O. de; ASSAD, M. L. R. C. L. Compostagem de resíduos sólidos urbanos no estado de São Paulo (Brasil). *Ambiente & Sociedade*, v. 18, n. 4, p. 243-264, 2015.

SONG, Y.; ENG, S.; CHEN, G.; YAN, B.; ZHANG, Y.; TAO, J.; LI, Y.; LI, J. Co-digestion of garden waste, food waste, and tofu residue: Effects of mixing ratio on methane production and microbial community structure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 105901, 2021.

SOUZA, de M.; SCHNEIDER, A. H. Oportunidade da cadeia produtiva de biogás para o estado do Paraná. In: SCHNEIDER, A. H. (coord.) *Observatórios Sistema Fiep - SENAI*. Curitiba/PR, 2016. 73p.

SOUZA, F. M.; VIANA, E.; JAEGER, J. M. S.; CANDIANI, G.; SIMÕES, A. F.; FONSECA FILHO, H. Influência do inóculo na codigestão anaeróbia de resíduos alimentares e grama. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v. 11, n. 1, p. 146-156, 2020.

STAMATELATOU, K.; ANTONOPOULOU, G.; NTAIKOU, I.; LYBERATOS, G. The effect of physical, chemical and biological pretreatments of biomass on its anaerobic digestibility and biogas production. In: MUDHOO, A. Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion. Massachusetts: Scrivener Publishing LCC, 2012. p. 55-90.

STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A.; AMARAL, A. C. DO; SAORES, HUGO, M.; SCHMIDT, T.; WEDWITSCHKA, H. Suggested method for mesophilic inoculum acclimation to BMP assay. In: XI Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia, 2012, La Habana, Cuba. Anais... La Habana: IWA, p. 1-8. 2012.

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*, v. 219, p. 21–28, 2016.

SUN, Y.; CHENG, J.; Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, v. 83. p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, D., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. McGraw-Hill Companies, Inc.: New York, N.Y., 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. New York: Mcgraw- Hill, 1993. 978p.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; RODRIGUES, M. I.; MENEGALLIA, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: characterization and cytotoxicity assessment. *Food Hydrocolloids*, v. 75, p. 192-201, 2018.

TORECI, I.; KENNEDY, K. J.; DROSTE, R. L. Effect of high temperature microwave

thickened waste-activated sludge pretreatment on distribution and digestion of soluble organic matter. *Environmental. Engineer Science*, v. 26, n. 5, p. 981–991, 2009.

TUNES, C. R. Produção de biogás a partir da digestão anaeróbica de efluentes orgânicos em reator UASB. 2017. 75p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Tocantins - UFT, Gurupi - TO, 2017.

UNE-EN ISO 11734:1999 Water Quality—Evaluation of the “Ultimate” Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge—Method by Measurement of the Biogas Production. ISO 11734:1995. 1999. Disponível em:<<https://www.iso.org/standard/19656.html>>. Acesso em 23 nov. 2021.

VAN ELK, A. G. H. P. Redução de emissões na disposição final. Rio de Janeiro: IBAM, 2007.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos. Um manual para regiões de clima quente. São Paulo, SP: Mc. Graw Hill, 1994. 199p.

VAN SOEST, P. J. Nutritional ecology of the ruminant. Ithaca: Cornell University, 2 ed., 476 p. 1994.

VASCONCELOS, S. M. Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com ácido fosfórico diluído para aplicação em biorrefinarias. 2012. 184f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2012.

VAVOURAKI, A. I.; ANGELIS, E. M.; KORNAROS, M. Optimization of thermo-chemical hydrolysis of kitchen wastes. *Waste Management*, v. 33, p. 740-5, 2013.

VDI 4630. Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests. Verein Deutscher Ingenieure (Germany Association of Engineers), 96 p. 2006.

VERMA, S. Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes. 2002. 50p. Dissertação (M.Sc em Earth Resources Engineering). New York: Columbia University, 2002.

VIANA, E.; SCHULZ, H. E.; ALBUQUERQUE, R.; NORONHA, A. B. Resíduos alimentares do lixo domiciliar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 1, p. 203-211, 2006.

VIEIRA, L. M.; BARCELLOS, M. D. de, ARAUJO, G. P. de, ERIKSSON, M.; DORA, M.; MATZEMBACHER, D. E. Food waste: challenges and opportunities in sustainable operations. *Journal of Business Management*, v. 61, n. 5, 2021.

VITOR, C. C. Estudo de pré-tratamento da biomassa e da interação enzimática por meio de técnicas espectroscópicas e de microscopia óptica de alta resolução. 2013. 94 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física Aplicada. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2013.

VON SPERLING, M. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p.

VOß E.; WEICHHREBE D.; ROSENWINKEL, K. H. FOS/TAC-Deduction, Methods, Application and Significance, Internationale Wissenschaftskonferenz, Biogas Science 2009 – science meets practice, LfL-Bayern, 2-4, 2009.

WANG, D.; XIN, Y.; SHI, H.; AI, P.; YU, L.; LI, X.; Chen, S. Closing ammonia loop in efficient biogas production: recycling ammonia pretreatment of wheat straw. *Biosystems Engineering*, v. 180, p. 182–190, 2019a.

WANG, F.; HIDAKA, T.; TSUMORI, J. Enhancement of anaerobic digestion of shredded grass by co-digestion with sewage sludge and hyperthermophilic pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 169, p. 299–306, 2014.

WANG, L.; HUANG, Y.; XU, F.; ZHANG, W.; LI, Y.; ZHANG, Y. Kinetic modeling of methane production from the co-digestion of chicken manure and coffee husks. *Waste Management*, v. 72, p. 380-388, 2018.

WANG, S.; TAO, X.; ZHANG, G.; ZHANG, P.; WANG, H.; YE, J.; LI, F.; ZHANG, Q.; NABI, M. Benefit of solid-liquid separation on volatile fatty acid production from grass clipping with ultrasound-calcium hydroxide pretreatment, *Bioresource Technology*, v. 274, p. 97–104, 2019b.

WANG, X.; FENG, Y.; REN, N.; WANG, L.; LEE, D. J. Comparative study of methane production from anaerobic digestion of rice straw with and without NaOH pretreatment. *Bioresource technology*, v. 276, p. 1-7, 2019c.

WANG, X; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co- digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresource Technology*, v. 120, p. 78 – 83, 2012.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol Biotechnol*, v. 85, p. 849-860, 2010.

WEN, B.; YUAN, X.; LI, Q. X.; LIU, J.; REN, J.; WANG, X.; et al. Comparison and evaluation of concurrent saccharification and anaerobic digestion of Napier grass after pretreatment by three microbial consortia. *Bioresource Technology*, v. 175, p. 102–11, 2015.

WOON, K. S.; LO, I. M. C. A proposed framework of food waste collection and recycling for renewable biogas fuel production in Honk Kong. *Waste Management*, v. 47, p. 3-10, 2016.

XIE, S.; FROST, J. P.; LAWLOR, P. G.; WU, G.; ZHAN, X. Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 8748-8755, 2011.

XU, C.; SHI, W.; HONG, J.; ZHANG, F.; CHEN, W. Life cycle assessment of food waste-based biogas generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 169-177, 2015.

YAHYA, M.; CHEN, Y. W.; LEE, H. V.; HASSAN, W. H. W. Reuse of Selected Lignocellulosic and for the Fabrication of Nanocellulose via Ni(II)-Catalyzed Hydrolysis Approach: A Comparative Study. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 2, p. 2825-2844, 2018.

YOKOTA, S.; IIZUKA, K.; ISHIGURI, F.; ABE, Z.; YOSHIZAWA, N. Ozone-dioxane delignification from the cell walls of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa* Endl.). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 8, p. 140-144, 2006.

YONG, Z.; DONG, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. *Renewable Energy*, v. 78, p. 527-530, 2015.

ZAGO, V. C. P.; BARROS, R. T. de V. Gestão dos resíduos sólidos orgânicos urbanos no Brasil: do ordenamento jurídico à realidade. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 21, p. 219-228, 2018.

ZANDONADI, H. S.; MAURÍCIO, A. A. Avaliação do índice de resto-ingesta, de refeições consumidas por trabalhadores da construção civil no município de Cuiabá, MT. *Revista Higiene Alimentar*. São Paulo, v.26, n. 206/207, p. 64-70, 2012.

ZANETTE, A. L. Potencial do aproveitamento energético do biogás no Brasil. 2009. 105 f. Dissertação (Mestre em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

ZHANG, C.; GAO, J.; YU, L.; ZHANG, M.; LIU, Y.; XU, H. Comparison of kinetic models for co-digestion of food waste and corn straw. *Bioresource Technology*, v. 312, p. 123634, 2020.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 383-392, 2014.

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresource Technology*, v. 145, p. 10-13, 2013a.

ZHANG, C.; SU, H.; TAN, T.; ZHANG, D.; WANG, L.; LI, Y. Co-digestion of food waste and paper waste: Effect of waste ratio and organic loading rate on methane yield and degradation efficiency. *Bioresource Technology*, v. 196, p. 458-464, 2015.

ZHANG, C.; XIAO, G.; PENG, L.; SU, H.; TAN, T. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresource Technology*, v. 129, p. 170–6, 2013b.

ZHANG, C.; LI, J.; LIU, C.; LIU, X.; WANG, J.; LI, S.; FAN, G.; ZHANG, L. Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion. *Bioresource Technology*, v. 149, p. 353-358, 2013c.

ZHANG, C.; ZHANG, R.; ZHOU, Y.; ZHANG, P.; SUI, Q.; YAN, Z. Co-digestion of food waste and corn straw: Evaluation of the methane production potential and kinetics. *Energy Conversion and Management*, v. 140, p. 80-89, 2017.

ZHANG, L.; LEEB, Y-W.; JAHNGA, D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 8, p. 5048–5059, 2011.

ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; HARTMAN, K.; WANG, F.; LIU, G.; CHOATE, C.; GAMBLE, P. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 929-935, 2007.

ZHANG, J.; ZHANG, L.; REN, C.; FU, Q.; LIU, Y. Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge using a combined thermal-alkaline pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 350, p. 618-627, 2018.

ZHANG, Z.; ZHANG, L.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; LIANG, Y.; WEI, L. Pilot-scale operation of enhanced anaerobic digestion of nutrient-deficient municipal sludge by ultrasonic pretreatment and co-digestion of kitchen garbage. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 1-2, p. 73-78, 2013c.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; TIAN, Y.; LU, X. Anaerobic digestion of food waste: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, v. 237, 117736, 2019.

ZOU, X.; YANG, R.; ZHOU, X.; CAO, G.; ZHU, R.; OUYANG, F. Effects of mixed alkali-thermal pretreatment on anaerobic digestion performance of waste activated sludge. *Journal of Cleaner Production*, v. 259, 120940, 2020.